

Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin  
Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi

Ramis KILIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz – 2014

Investigation of Supercapacitor Properties of Poly(1,5-diaminonaphthalene) Films  
Synthesized by Different Electrochemical Methods

Ramis Kılıç

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

July -2014

Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin  
Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi

Ramis KILIÇ

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

Danışman: Doç. Dr. Evrim Hür

Temmuz – 2014

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ramis Kılıç'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi” 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** : Doç. Dr. Saliha ILICAN

**Üye** : Doç. Dr. Turgay TAY

**Üye** : Doç. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Arzu PINARBAŞI

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Poli(1,5-diaminonaftalin) filmleri 0,1 M monomer ve 1,0 M hidroklorik asit çözeltisi kullanılarak dönüşümlü votametri (CV), kronopotansiyometri (CP) ve kronoamperometri gibi farklı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyine başarıyla sentezlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM); CV (PGE/1,5-PDAN(CV)), CA (PGE/1,5-PDAN(CA)) ve CP (PGE/1,5-PDAN(CP)) teknikleriyle 1,5-PDAN kaplanan PGE elektrotlarının yüzey morfolojilerini incelemeye kullanılmıştır. Elektrokimyasal hesaplamalar için CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleri 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş, elektrotların süperkapasitör uygulamaları için kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Elektrokimyasal hesaplamaların sonuçları karşılaştırıldığında, PGE/1,5-PDAN(CA) elektrotunun diğer elektrotlara göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek spesifik kapasitansa rağmen PGE/1,5-PDAN(CA) elektrotu uzun şarj-deşarj kararlılığı diğer elektrotlara göre daha düşüktür. Ayrıca galvanostatik şarj-deşarj hesaplamalarına göre elektrotlar, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahiptirler. Sonuç olarak elektrotların süperkapasitör alt malzemeleri olarak gelecek vaat eden malzemeler oldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: 1,5-diaminonaftalin, kalem grafit elektrot, süperkapasitör, enerji depolama

## SUMMARY

Poly(1,5-diaminonaphthalane) (1,5-PDAN) films have been successfully synthesized on pencil graphite electrode (PGE) from aqueous solution of 0.1 M monomer and 1.0 M hydrochloric acid by different electrochemical techniques which are cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and chronopotentiometry (CP). Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) has been used to analyze the surface morphologies of 1,5-PDAN coated PGE by CV (PGE/1,5-PDAN(CV)), CA (PGE/1,5-PDAN(CA)) and CP (PGE/1,5-PDAN(CP)). Electrochemical measurements have been performed to evaluate usability of the electrodes for supercapacitors using CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge methods in 1.0 M HClO<sub>4</sub>. When compared the results of electrochemical measurements, it is concluded that PGE/1,5-PDAN(CA) has higher specific capacitance than other electrodes. Despite having high specific capacitance, long term charge-discharge cycling stability of PGE/1,5-PDAN(CA) is lower than that of other electrodes. Additionally, electrodes exhibit high power and energy density, according to galvanostatic charge-discharge measurements. In conclusion, it can be said that electrodes are promising materials for supercapacitors.

Keywords: 1,5-diaminonaphthalane, pencil graphite electrode, supercapacitor, energy storage

## TEŞEKKÜR

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

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

Tezimin gerek deneysel gerek yazım aşamasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım değerli arkadaşım Andaç ARSLAN'a, her zaman manevi destekleri ile yanımda olan arkadaşım Deniz UĞURAĞ'a ve yine gerek deneysel gerek yazım aşamasında her zaman manevi destekleri ile yanımda olan bütün arkadaşlarım, özellikle de kardeşim Salih KILIÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında ve hayatımın her döneminde bana gösterdikleri anlayış ve maddi manevi desteklerinden dolayı, her şeyin en iyisini hak eden aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şükranlarımı belirtmek amacıyla bu tez çalışması canım aileme ithaf edilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Kapasitörler .....	3
2.2. Süperkapasitörler ve Çalışma Prensipleri .....	5
2.3. Süperkapasitörlerin Türleri .....	9
2.3.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler.....	10
2.3.2. Pseudokapasitörler .....	12
<u>2.3.2.1. Yüzey bileşikleriyle pseudokapasitörler</u> .....	13
<u>2.3.2.2. Metal oksit temelli süperkapasitörler</u> .....	13
<u>2.3.2.3. İndirgenme-yükseltgenme ile kapasitans</u> .....	13
2.3.4. Hibrit kapasitörler .....	14
2.3.5. İletken polimer temelli süperkapasitörler .....	14
2.4. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları .....	15
2.5. İletken Polimerlerin Tarihi.....	17
2.6. İletken Polimerler.....	18
2.7. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi .....	21
2.7.1. Bant teorisi .....	22
2.7.2. İletkenlik mekanizmasında yük taşıyıcılar .....	25



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.7.3. Katkılama işlemi(Doping).....	26
2.7.4. Soliton, polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu .....	29
2.7.5. Atlama (Hopping) Olayı.....	31
2.8. İletken Polimerlerin Sentezi .....	32
2.8.1. Kimyasal yöntem.....	33
2.8.2. Elektrokimyasal yöntem.....	34
2.9. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Mekanizması .....	37
2.10. Elektriksel ve Mekanik Özellikleri .....	38
2.11. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları .....	39
2.12. Poli(1,5-diaminonaftalin).....	42
2.13. Kalem Grafit Elektrot.....	44
<b>3. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER .....</b>	<b>46</b>
3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	46
3.2. Kronopotansiyometri (CP).....	54
3.3. Kronoamperometri (CA).....	56
3.4. Potansiyostatik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi .....	58
3.5. Galvanostatik Şarj Deşarj .....	60
3.6. Tekrarlanan Kronopotansiyometri .....	62
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	63
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>65</b>
4.1. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler .....	65
4.2. Çalışmada Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar .....	65
4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....	66
4.4. 1,5-PDAN Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi.....	67

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.5. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Elektrokimyasal Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi .....	68
4.5.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları .....	68
4.5.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları .....	68
4.5.3. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları.....	68
4.5.4. Tekrarlanan kronopotansiyometri çalışmaları.....	69
4.6. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri .....	69
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>	<b>70</b>
5.1. 1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP)'in Sulu Ortamda Kalem Grafit Elektrot yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi .....	70
5.2. 1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP)'in Elektrotların Elektrokimyasal Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi .....	73
5.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları .....	74
5.2.1.1. <u>Ektrotların farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları</u> .....	74
5.2.1.2. Polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılığı.....	80
5.2.3. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları .....	82
5.2.4. Elelektriksel eşdeğer devre .....	84
5.2.5. Galvanostatik şarjdeşarj çalışmaları.....	85
5.2.6. Tekrarlanan kronopotansiyometri çalışmaları .....	87
5.3. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların ve PGE Elektrodun Morfolojileri .....	90
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>92</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>94</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Basit kapasitör şekli .....	4
2.2. Elektrokimyasal kapasitörün yapısı .....	6
2.3. Elektrokimyasal kapasitörlerde yük birikimi .....	7
2.4. Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği .....	7
2.5. Helmholtz modeli .....	10
2.6. Gouy ve Chapman modeli .....	11
2.7. Gouy-Chapman-Stern modeli .....	12
2.8. Bazı iletken polimerlerin yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c)Polifuran d)Polipirol e) Polifenilen f) Polianilin g) Polikarbazol .....	19
2.9. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması .....	20
2.10. Konjüge polimerlerin yapısı a) Poliasetilen b) Politiyofen .....	21
2.11. Metaller, Yarı İletkenler ve Yalıtkanlar Arasındaki Farkı Gösteren Band Diyagramı .....	23
2.12. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi .....	24
2.13. Polipiroldeki Yük Dağılımı ve Enerji Bandlarının Görünümü .....	26
2.14. İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi	27
2.15. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu .....	30
2.16. Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton çifti yapılarının ve bant yapılarındaki değişimin gösterimi .....	30
2.17. Hopping olayının gösterimi. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması .....	32
2.18. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.	38
2.19. Poli(1,5-diaminonaftalin)'in kimyasal yapısı .....	42
2.20. 1,5-diaminonaftalin'in polimerleşme mekanizması .....	43
3.1. Dönüşümlü voltametri yönteminde gerilimin zamanla değişimi.....	46
3.2. Tarama hızıyla doğrusal taramalı voltametrde akım – potansiyel eğrilerinde akımın değişimi .....	48
3.3. Pik akımının tarama hızı ile değişimi .....	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.4. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s.....	52
3.5. (a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve (b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı.....	53
3.6. Kronopotasiyometriye göre a) uygulanan akımın zaman bağlı grafiği b) gerilime verilen tepki .....	55
3.7. Uygulana akımla O'dan R'ye indirgenme sonucu, $\tau$ ye bağlı konsantrasyon mesafe grafiği .....	56
3.8. Kronoamperometride (a) potansiyel-zaman ve (b) akım-zaman ilişkisi .....	57
3.9. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği .....	60
3.10. Galvanostatik şarj-deşarj da uygulanan akıma karşı potansiyel değişimi .....	61
3.11. Galvanostatik şarj-deşarj yönteminden elde edilen grafik .....	62
3.12. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı .....	63
4.1. Elektrokimyasal hücre .....	65
4.2. Kalem grafit elektrot .....	66
4.3. Elektrokimyasal deney düzeneği .....	67
5.1. 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs <sup>-1</sup> ; Döngü sayısı: 15).....	70
5.2. 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde sentezlenmesine ait akım-zaman grafiği (Süre: 300 s; Gerilim: +0,50 V).....	72
5.3. 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde sentezlenmesine ait gerilim-zaman grafiği (Süre: 300 s; Gerilim: +1 mA).....	73

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4. a) 1,5-PDAN(CV) b) 1,5-PDAN(CA) ve c) 1,5-PDAN(CP) filmlerinin 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen tek döngülü dönüşümlü voltamogramları .....	75
5.5. a) 1,5/PDAN(CV), b) 1,5/PDAN(CA) ve c) 1,5/PDAN(CP) filmlerinin 1,0 M HClO <sub>4</sub> 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 .....	77
5.6. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızına göre değişimleri .....	79
5.7. a)PGE/1,5-PDAN(CA), b)PGE/1,5-PDAN(CP) ve c)PGE/1,5-PDAN(CV)'un 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisindeki kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramlar (Gerilim aralığı: -0,10 - +1,00 V; Tarama hızı: 50 mVs <sup>-1</sup> ; Döngü sayısı: 500) ...	81
5.8. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) e PGE'un 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisindeki empedans ölçümlerden elde edilen Nyquist graifkleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir .	83
5.9. Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan eşdeğer devre modeli .....	84
5.10. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profilleri. Küçük ilave grafik: PGE'un 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profili .....	86
5.11. a) PGE/1,5-PDAN(CV), b) PGE/1,5-PDAN(CA), c) PGE/1,5-PDAN(CP) ve d) PGE elektrotlarının 1,0 M HClO <sub>4</sub> çözeltisindeki 1000 döngülük şarjdeşarj testlerinin ilk 5 (---) ve son 5 (---) şarj-deşarj döngüleri .....	88
5.12. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE elektrotlarının 1000 döngü şarj-deşarj sonrasında döngüsayısına karşın gerilim değerleri .....	89

- 5.13.** a)PGE, b)PGE/1,5-PDAN(CV), c)PGE/1,5-PDAN(CA) ve d)PGE/1,5-PDAN(CP)'un SEM görüntüleri. e) PGE, f) PGE/1,5-PDAN(CV), g) PGE/1,5-PDAN(CA) ve h) PGE/1,5-PDAN(CP)'un 1000 döngülük şarj-deşarj testleri sonrasında alınan SEM görüntüleri ..... 91

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı tipik dielektrik malzemelerin göreceli geçirgenlik değerleri .....	5
2.2. Bataryaların, elektrostatik kapasitörlerin ve süperkapasitörlerin birbiri ile karşılaştırılması .....	9
2.3. Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları.....	16
2.4. Bazı İletken Polimerlerin İletkenlikleri .....	24
2.5. Katkı edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri .....	28
2.6. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri .....	35
2.7. Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları .....	36
5.1. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devreden hesaplanmış parametre değerleri.....	85
5.2. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un galvanostatik şarj-deşarj yöntemi ile elde edilen Spesifik kapasitans, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri .....	87

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\mu$	Taşıyıcı hareketliliği
$\mu\text{F}$	Mikrofarad
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$\text{Å}$	Angström
$A$	Yüzey alanı
$C$	Kapasitans
$C_0$	Çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi
$C_{\text{LF}}$	Düşük frekans kapasitansı
$\text{cm}$	Santimetre
$C_s$	Spesifik kapasitans
$C_{\text{sc}}$	Yük tabaka kapasitansı
$D$	Difüzyon katsayısı
DC	Doğru akım
$d$	Elektrotlar arasındaki mesafe
$E_0$	Yasak enerji aralığı
$E^0$	Standart potansiyel
$E$	Elektrodun gerilimi
$\epsilon_0$	Boşluğun geçirgenliği
$e$	Elektronik yük
$E_{pa}$	Anodik pik gerilimi
$E_{pk}$	Katodik pik gerilimi
$\text{eV}$	Elektronvolt
$F$	Farad
$g$	Gram
Hz	Hertz
$I$	Akım



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
IR	Akım-direnç kaybı
$I_p$	Pik akımı
$I_{pa}$	Anodik pik akımı
$I_{pk}$	Katodik pik akımı
K	Kelvin
km	Kilometre
kWh	Kilovat saat
M	Molar
$m^3$	Metreküp
$m^2$	Metrekare
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	Evrensel gaz sabiti
s	Saniye
S	Siemens
T	Sıcaklık
$t$	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

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

### Simgeler

$\Delta I_{p_a}$	Anodik pik akımları arasındaki akım farkı
$\Delta V$	Gerilim farkı
$\Theta$	Faz açısı
$\sigma$	Elektriksel iletkenlik
$\Omega$	Ohm
$v$	Tarama hızı

### Açıklama

### Kısaltmalar

1,5-DAN	1,5-diaminonaftalin
AC	Alternatif akım
ACN	Asetonitril
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür
Al	Alüminyum
AlCl <sub>3</sub>	Alüminyum klorür
As	Arsenik
AsF <sub>5</sub>	Arsenik pentaflorür
Au	Altın
CdSe	Kadmiyum selenoid
CuCl <sub>2</sub>	Bakır klorür
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Perklorat iyonu
CO <sub>2</sub>	Karbon dioksit
CPE	Karbon pasta elektrot (Carbon paste electrode)
CV	Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry)
DKM	Diklorometan
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical impedance spectroscopy)
et al.	ve diğerleri

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Fe	Demir
FeCl <sub>3</sub>	Demir(III)klorür
GaAs	Galyum arsenik
GaP	Galyum fosfat
GCE	Camsı karbon elektrot (Glassy carbon electrode)
Ge	Germanyum
H <sub>2</sub>	Hidrojen
HClO <sub>4</sub>	Perklorik asit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
I <sub>2</sub>	İyot
IrO <sub>2</sub>	İridyum oksit
ITO	İndiyum kalay oksit (İndium tin oxide)
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Potasyum dikromat
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat
KCl	Potasyum klorür
KIO <sub>3</sub>	Potasyum iyodat
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
LSV	Doğrusal taramalı voltametri
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Amonyum persülfat
OCP	Açık devre potansiyeli (Open-circuit potential)
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
Pb	Kurşun
Pfu	Polifuran
PK	Propilen karbonat
Pt	Platin
PGE	Kalem grafit elektrot (Pencil graphite electrode)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
PGE/1,5-PDAN(CV)	CV yöntemiyle 1,5-diaminonaftalin kaplanmış kalem ucu elektrot
PGE/1,5-PDAN(CA)	CA yöntemiyle 1,5-diaminonaftalin kaplanmış kalem ucu elektrot
PGE/1,5-PDAN(CP)	CP yöntemiyle 1,5-diaminonaftalin kaplanmış kalem ucu elektrot
PE	Polietilen
PLEDs	Polimerik ışın yayan diyotlar
PPP	poli(p-fenilen)
PPy	Polipirol
Pt	Platin
PTh	Politiyofen
Ru	Rutenyum
RuO <sub>2</sub>	Rutenyum oksit
Sb	Antimon
SCE	Doğgun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
(SN) <sub>x</sub>	Politiazil
SnO <sub>2</sub>	Kalay oksit
SPCE	Perde baskılı karbon elektrot (Screen printed carbon electrode)
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp (Single-walled carbon nanotube)
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
vs.	Vesaire

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte mobil cihazların artması, petrol kaynaklarındaki azalma ve artan karbondioksit salınımı nedeniyle daha çevreci ve akılcı enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç doğmuştur.

Mobil teknolojide kullanılan pillerin uzun şarj deşarj süreleri, çevrim ömürlerinin kısa olması ve çevreye olan zararları nedeniyle bunlara alternatif olarak kısa sürede şarj deşarj sürelerine sahip ve çevre dostu olmalarından dolayı gözler süperkapasitörler üzerine çevrilmiştir.

Süperkapasitörler yüksek özgül güce sahip sistemler olup, geniş güç yelpazeleri ve yüksek enerji değerleri ile ulaşımda ve çeşitli uygulamalarda yakıt hücreleri ve pillerin alternatifi konumundadırlar. Son 10 yılda yapılan araştırmalar, yüksek güç uygulamalarında pillerle rekabet edebilecek, kapasitesinden ödün vermeden, yüksek spesifik enerji sunan süperkapasitörlerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır (Mastragostino, 2010).

Karbon temelli süperkapasitörler düşük fiyat, yüksek çevrim ömürleri, geniş sıcaklık çalışma aralıkları ve kullanım kolaylıkları ile dikkatleri üzerine çekmiştir (Dominique Villers, et al., 2003). Araştırmacılar, iletken polimerlerin yükseltgenme reaksiyonlarındaki ek kapasitansı kullanarak karbon bazlı süperkapasitörler oluşturmuşlardır. Bu süperkapasitörler karbon bazlı süperkapasitörlere göre daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlamaktadır (Heeger, et al. 2001; Jang, et al., 2002).

Bu çalışmada, iletken polimer ve karbon malzemeler kullanılarak yüksek spesifik kapasitans ve yük yoğunluğuna sahip, soy metallerle hazırlanan süperkapasitörlere göre daha ucuz ve uzun kullanım ömrüne sahip ve çevreye daha az

zararlı süperkapasitör aktif malzemelerin farklı elektrokimyasal yöntemler kullanarak sentezi hedeflenmiştir.

Bu hedef için, ilk olarak; 1,5-diaminonaftalin (1,5-PDAN) ucuz bir karbon malzeme olan kalem grafit elektrot yüzeyinde, dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry, CV), kronopotansiyometri (Chronopotentiometry, CP) ve kronoamperometri (Chronoamperometry, CA) yöntemleriyle 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 aynı çözelti içerisinde farklı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve süperkapasitör özelliklerinin araştırılmasında monomer içermeyen çözelti kullanılmıştır. Filmlerin sentez yöntemine göre enerji depolama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için CV yöntemi kullanılırken, kapasitif özelliklerin belirlenmesinde CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) ve galvanostatik şarj deşarj (Galvanostatic charge-discharge) yöntemleri kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasını belli bölümlerde inceleyecek olursak en başta kapasitörler, süperkapasitörler ve iletkenpolimerlerle ilgili genel bilgilerin bulunduğu ilk bölüm daha sonra deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemler hakkında bilgiler ve son olarakta deneysel çalışmalar ve sonuçlarını içeren bölümlerden oluşmaktadır.

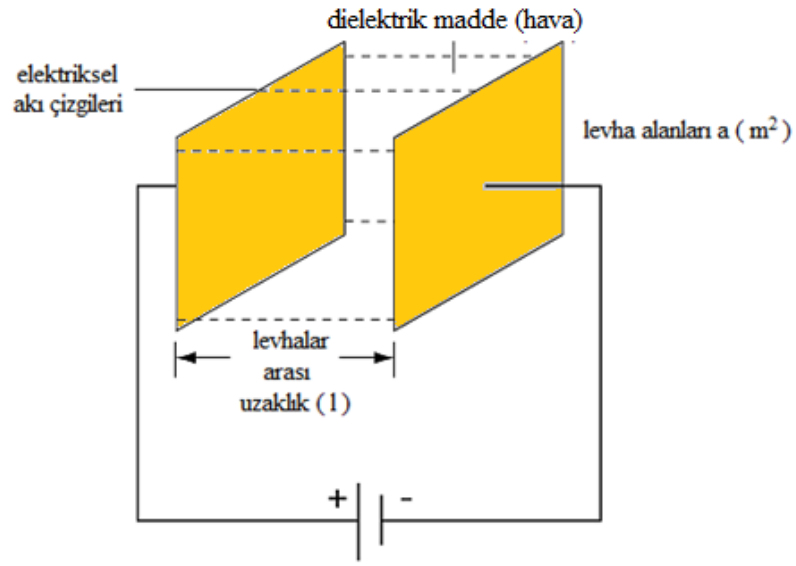
## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Kapasitörler

Kapasitör, elektronların kutuplaşarak elektriksel yükü elektrik alanın içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan temel elektrik ve elektronik devre elemanıdır. Kullanıldığı sektöre göre kapasite, kondansatör, sığa gibi isimlerle anılan kapasitörler, 18. yüzyılda icat edilerek, geliştirilmeye başlanmış ve günümüzde teknolojinin ilerlemesinde büyük önemi olan elektrik-elektronik dallarının en vazgeçilmez unsurlarından biri haline gelmiştir.

Kapasitör, elektrik alanı biçiminde enerjiyi depolayan pasif bir elemandır. Basit bir kapasitör Şekil 2.1'de görüldüğü gibi bir dielektrik malzeme ile ayrılan paralel bir çift iletken levhadan meydana gelir. Dielektrik malzeme, malzemedeki elektrik dipollerinin yüklenmesi veya kalıcılığının bir sonucu olarak kapasiteyi arttıran bir yalıtandır. Doğru akımı (DC) kesinlikle kapasite boyunca akmaz, buna karşılık yükler, kapasitörün bir ucundan iletken devrenin diğer ucuna, bir elektrik alanı kurarak, yer değiştirir. Yükün yer değiştirmesi sonucu, cihaz akım anlık olarak görülür ve yer değiştirme akımı adını alır. Bununla birlikte birleşik alan yaklaşımı, elektrostatik sistemlerin davranışını iyi bir şekilde ifade eder. Şekil 2.1, boşluk tarafından ayrılan iki paralel iletken metal levhayı göstermektedir. Ters işaretli bir potansiyel fark, eşit şiddette yük oluşana kadar uygulanır.



**Şekil 2.1.** Basit kapasitör şekli

Elektrostatik sistem için, akı genel ifadesi izleyen eşitlikte verilmiştir;

$$Q = \epsilon_0 a V / l$$

Burada “Q” toplam yük, C (coulomb), “ $\epsilon_0$ ” boşluğun geçirgenliği, (Farad S/m), yani alan karakteristiği, “a” levhaların kesit alanı ( $m^2$ ), “l” levhalar arası mesafe, m, “V” uygulanan potansiyel fark, V ( $\epsilon_0 a / l$ ) ise sistemin kapasitesi olarak adlandırılır. Genellikle C ile gösterilir ve birimi Farad (F)’tır. Böylece;

$$Q = CV$$

Farad (F) çok büyük bir değer olduğundan, yaygın olarak mikrofarad ( $\mu F$ ) veya pikofarad (pF) olarak ifade edilir.

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

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



Eğer levhalar boşluktan farklı bir diğer yalıtkan ortam tarafından ayrılırsa, farklı geçirgenliğe sahip dielektrik ortam olarak adlandırılır. Gerçekleşen geçirgenlik, bu dielektrik malzemenin göreceli geçirgenliği ve boşluğun geçirgenliği ile ilişkilidir, sembolik gösterimi,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

Burada  $\varepsilon_r$  dielektriğin göreceli geçirgenliğidir. Yaygın olarak kullanılan dielektrik malzemelerin bazılarının göreceli geçirgenlik değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Bazı tipik dielektrik malzemelerin göreceli geçirgenlik değerleri

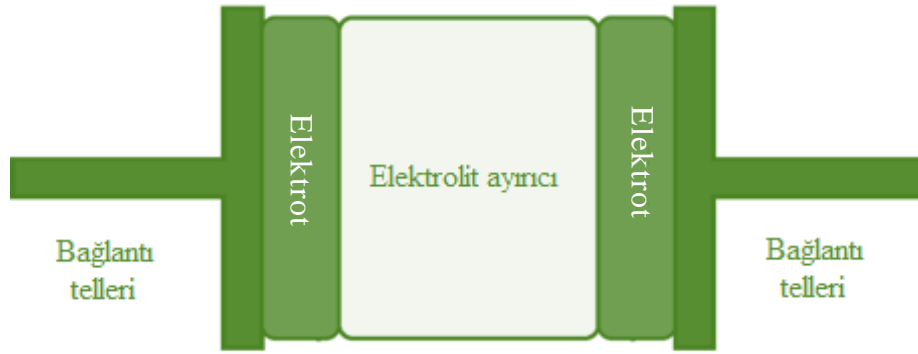
Malzeme	Göreceli geçirgenlik
Hava	1
Kâğıt	2-2,5
Porselen	6-7
Mika	3-7

## 2.2. Süperkapasitörler ve Çalışma Prensipleri

Süperkapasitörler, temelde kapasitörler gibi davranan fakat yüksek enerji ve güç yoğunluğu bakımından kapasitörlerden ayrılan enerji depolama sistemleridir. Bunun sonucunda elektrokimyasal kapasitör, süperkapasitör ya da ultrakapasitör diye bilinen bu yeni tip enerji depolama sistemleri çok yoğun bir araştırma konusudur. Süperkapasitörlerin, pil ve kapasitörlerin kullanılmadığı yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için bir alternatif olarak, kullanılmaları önemlerini arttırmaktadır (Ren, et al., 1995; Ferraris, et al., 1998a; Laforgue, et al., 1999; Ferraris,

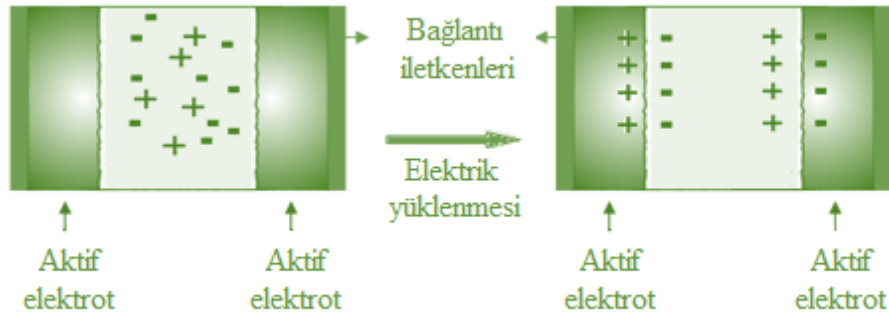
et al., 1998b; Ren, et al., 1995; Bonnefoi, et al., 1999; Song, et al., 1999; Ferraris, et al., 1998b Laforgue, et al., 1999).

Süperkapasitörler çalışma prensipleri bakımından geleneksel kapasitörler ile benzerlik gösterir. Klasik kapasitörlerin çok özel halleridir (Kalafat, 2010). Elektrikli cihaz uygulamalarında kullanılan ilk enerji depolama sistemlerinden biridir. Süperkapasitör, batarya gibi davranan bir kapasitördür denebilir.



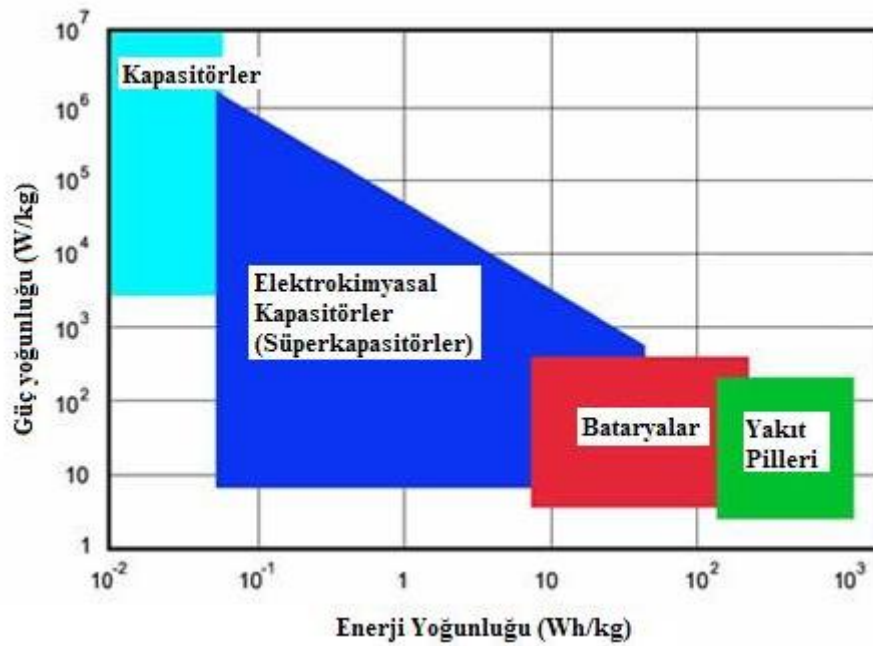
**Şekil 2.2.** Elektrokimyasal kapasitörün yapısı.

Süperkapasitörler çalışma prensibi olarak kapasitörlere benzeselerde kapasitörlerde yük birikimi yalnızca levha yüzeyinde gerçekleşirken süperkapasitörlerde yük birimi elektrot ve elektrolit ayırıcı yüzeyleri arasında gerçekleşmektedir. Şekil 2.3'ten de görülebileceği gibi, süperkapasitörlerin çalışma prensibi elektrot ve elektroliti ayıran yüzeyler arasında oluşan elektriksel çifte tabakaya dayanır (Bispo-Fonseca, et al., 2005). Bu sayede süperkapasitörler sıradan kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşabilmektedir (Vix-Guterl, et al., 2005).



Şekil 2.3. Süperkapasitörlerde yük birikimi.

Enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunun grafiğe geçirilmesiyle elde edilen Ragone grafiği Şekil 2.4'te verilmiştir (Conway, 1999; Simon and Gogotsi, 2008).



Şekil 2.4. Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği.

Ragone grafiği ne kadar enerjinin depolanabileceğine (düşey eksen) karşın, bu enerjinin ne kadar sürede aktarılabilceğini (dikey eksen) gösteren grafikdir ([http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone\\_chart](http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_chart)). Ragone grafiği incelendiğinde yakıt pilleri ve bataryalar; yüksek enerjiye ancak sınırlı güç yoğunluğunda sahipken, süperkapasitörlerin; yüksek güç yoğunluğunda, düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülür. Lityum iyon pilleri ve ileri ikincil bataryaların yavaş güç aktarımına sahip olması, yeni uygulamalar yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip sistemler gerektirdiği için bu işlev süperkapasitörlere verilmiştir (Erdinç, vd., 2009). Güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu skalasında süperkapasitörler; bataryalar ve elektrolitik kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadır (Kötz and Carlen, 2000).

Çizelge 2.2’de bataryalar ile süperkapasitörler arasındaki temel farklılıkları özetlemektedir. Çizelge 2.2’den görülebileceği üzere, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrostatik kapasitörlerden 10 kat daha yüksektir. Buna ilaveten süperkapasitörler bataryalarla karşılaştırıldığında yüksek güç yoğunluğu, kısa şarj-deşarj süresi, yüksek şarj-deşarj verimliliği ve uzun çevrim ömrüne sahiptir (Pandolfo and Hollenkamp, 2006; Zhang, et al., 2009).

**Çizelge 2.2.** Bataryaların, elektrostatik kapasitörlerin ve süperkapasitörlerin birbiri ile karşılaştırılması.

	<b>Batarya</b>	<b>Elektrostatik Kapasitör</b>	<b>Süperkapasitör</b>
<b>Deşarj Süresi</b>	0,3-3 s	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ s	0,3-30 s
<b>Şarj Süresi</b>	1-5 s	$10^{-6}$ - $10^{-3}$ s	0,3-30 s
<b>Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)</b>	10-100	<0,1	1-10
<b>Spesifik Gücü (W/kg)</b>	50-200	>10,000	≈1000
<b>Şarj-deşarj Verimliliği</b>	0,7-0,85	≈1	0,85-0,98
<b>Döngü Sayısı</b>	500-2000	>500.000	>100.000

Süperkapasitörler elektrik yükünü depolama mekanizmaları bataryalarla karşılaştırıldığında sadece elektrodun tamamında değil de, elektrotların yüzeyinde depoladıklarından bataryalara göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu özelliklerinin yanında şarj-deşarj verimliliği yüksek olduğundan, yüksek spesifik güç sağlayabilirler (Lota, et al., 2008). Süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılan materyallerin indirgenme-yükseltgenme (redox) özelliği göstermesinden dolayı, süperkapasitörlerin şarj-deşarj ömürleri oldukça iyidir (Zhang, et al., 2009).

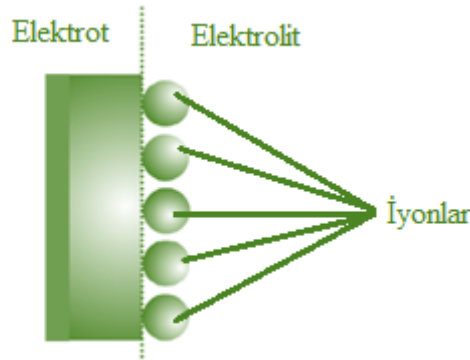
### 2.3. Süperkapasitörlerin Türleri

Süperkapasitörler elektrik depolama mekanizmalarına göre; Elektriksel çift tabaka kapasitörler, Pseudokapasitörler ve Hibrit kapasitörler olmak üzere üç ana başlıkta toplanabilirler (Arslan, 2012).

### 2.3.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörler, enerji depolama mekanizması olarak iletken bir yapı olan elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki temas yüzeyleri arasında elektronik ve elektrolitik yüklerin ayrılması esasına dayanır. Elektrostatik bir depolanma olan bu olayın sonucu olarak yapının açıklanması için bazı modeller öne sürülmüştür (Frackowiak, 2001; Qu, 2002).

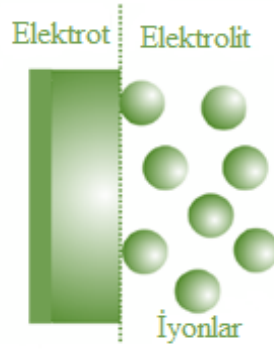
İlk model Helmholtz tarafından 1879 yılında öne sürülmüştür. Helmholtz yüklü ikili tabakanın nasıl davrandığını aydınlatmaya çalışmıştır. Fakat öne sürdüğü modelde elektrolit yoğunluğunu açıklayamadığı yani absorblanan türlerin elektrotla olan etkileşimini ihmal etmesinden dolayı modeli eksik kalmaktadır. Bu model Şekil 2.5'ten görülebileceği gibi yüklü bir elektrot ve yüklü bir elektrolit tabakanın biraraya gelmesiyle oluşmaktadır (Barıştıran, 2007 ).



Şekil 2.5. Helmholtz modeli.

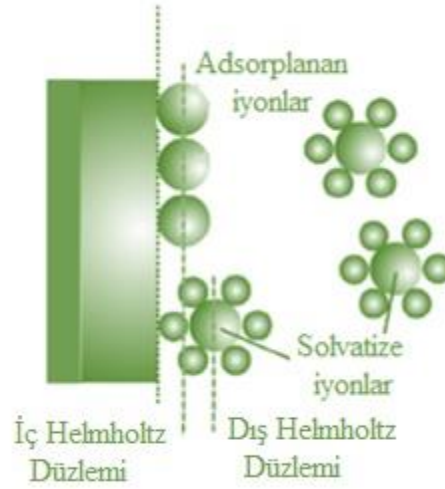
Helmholtz'un modeli daha sonra 1913 yılında Gouy ve Chapman tarafından bir takım düzeltmelerle tekrar gözden geçirilmiştir. Bu yeni modele göre, iyonlar hem termal hem de elektrolit çözelti konsantrasyonu olarak elektriksel çift tabakanın kapasitansını etkilemekteydi. Gouy ve Chapman bu çalışmayla Helmholtz'un aksine iyonların boyutlarının, serbest hareketinin göz ardı edilemeyeceğini öne sürmüştür.

Gouy ve Chapman'ın iyonların serbest hareket ettiği modeli Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



**Şekil 2.6.** Gouy ve Chapman modeli.

Gouy ve Chapman modeli daha sonra Stern tarafından güncellenerek günümüzde kabul gören model olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu model hem Gouy-Chapman difüzyon modelini hem de Helmholtz modelini kullanarak oluşturulmuş bir sentez modelidir. Model, Gouy-Chapman-Stern modeli olarak adlandırılmaktadır. Bu model iyonların belirli bir büyüklükte olabileceğini ve bu iyonların yük merkezlerinde bulunabileceğini ortaya koyar. Stern bu modeli iki bölüme ayırarak açıklamıştır; elektrot yüzeyine yakın iyonların sık olarak bulunduğu birinci bölüm, çözelti (elektrolit) içlerine doğru devam eden iyonların difüzyonunun gerçekleştiği kısım ikinci bölümdür. Şekil 2.7'de, elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmholtz Düzlemi (IHP) ve elektrot yüzeyinden çözelti içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) görülmektedir (Conway, 1999).



**Şekil 2.7.** Gouy-Chapman-Stern modeli.

### 2.3.2. Pseudokapasitörler

Çift tabakada yüklerin ayrılmasıyla oluşan kapasitansın yanında elektrot yüzeydeki iyonların yükseltgenip indirgenmesiyle oluşan ilave kapasitans değeri pseudo (yalancı-sahte) kapasitans olarak adlandırılmaktadır. Bu kapasitans değerinin oluşması uygulanan akım değerine bağlı olarak değişir. Ayrıca bu ek kapasitans elektrot yüzeyine iyonların absorplanması sonucu da oluşabilir (Arbizzani, et al., 1996).

Pseudokapasitörlerin elektrot yüzeylerinde oluşan üç tür indirgenme-yükseltgenme süreci vardır. Bunlardan ilki Pt ya da Au yüzeyinde hidrojen ( $H_2$ ) ya da kurşunun (Pb) absorpsiyonu gibi tersinir süreçlerdir. İkincisi rutenyum oksit ( $RuO_2$ ) ve  $IrO_2$  gibi geçiş metal oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Ve son olarak iletken polimer temelli elektrotlarda elektrokimyasal katkılama ve katkının uzaklaşması ile oluşan tersinir süreçlerdir (Conway, 1999).



### **2.3.2.1. Yüzey bileşikleri ile pseudokapasitörler**

Pseudokapasitörlerde tersinir indirgenme-yükseltgenme 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<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonu (Will and Knorr, 1960) ve Au üzerinde Pb adsorpsiyonudur (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

### **2.3.2.2 Metal oksit temelli süperkapasitörler**

Pseudokapasitörlerin elektrotları için en yaygın kullanılan materyal Pt metalinin oksitleridir. Oksit film uzun döngüler süresinde rutenyum (Ru) üzerinde oluşur (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002; Hadzi-Jordanov, et al., 1975). Yapının yükü, RuO<sub>2</sub> elektrodu üzerinde elektriksel çift tabaka kapasitansı ve oksit filmdeki Ru yükseltgenmesinin derecesi ile ilişkili olarak indirgenme-yükseltgenme ile depolanır (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

### **2.3.2.3. İndirgenme-yükseltgenme ile kapasitans**

Elektrot materyalleri üzerinde oluşan hızlı ve geri dönüşümlü karakterisitik potansiyellere sahip indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları yalancı pseudokapasitans değerleri oluşturur. Yüzeyde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları elektrotun kapasitans değerlerine katkı sağlar. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonuyla oluşan pseudokapasitans normalinden 10 kat daha büyükken, elektriksel çifte tabakayla oluşan ise normalden 100 kat daha büyüktür (Malcolm, 2004).

“yükseltgen + ze<sup>-</sup> → indirgen” şeklinde bir reaktant ve bir indirgeyici içeren bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunda, potansiyel, E, Nernst denklemi ile verilir. Eşitlikte gösterildiği gibi;

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Burada  $E^0$  standart potansiyel, R evrensel gaz sabiti, T sıcaklık, F faraday sabiti ve Q ise [ürünler / girenler] olarak tanımlanır (Fan, 2006).

#### 2.3.4. Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler karbon ve metal oksit malzemeler kullanılarak hazırlanırlar. Hibrit kapasitör yapımında iki elektrot için de aktif karbonun kullanılması kapasitörün potansiyel aralığında değişikliklerin yapılmasına imkân verir. Pozitif elektrotlarda gerçekleşen bütün süreçler alkali pillere benzemektedir. Bu kapasitörlerin ömrü bozulmanın görüldüğü pozitif elektrotla belirlenir. Genellikle hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi elektriksel çift tabaka kapasitörlerinkinden daha büyük, pillerden daha küçüktür (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

#### 2.3.5. İletken polimer temelli süperkapasitörler

Süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan malzememeler ulaşılabilir literatür taramasına göre; karbon malzemeler, metal oksitler, iletken polimerler ve bu malzemelerin kompozitleri olmak üzere dört ana grupta toplanabilmektedir (Mastragostino, et al., 2001; Frackowiak and Beguin, 2001).

Özellikle son yıllarda iletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Bunun sebebi iletken polimerlerin diğer karbon ve metal oksit temelli yapılara karşın bir dizi avantaj sağlamasındandır. İletken polimerler hızlı bir şekilde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu verebildikleri için iyi birer pseudokapasitif malzeme özelliği gösterdiklerinden kapasitif bir yanıt vermektedirler. Bu da süperkapasitörlerin oldukça yüksek spesifik enerji değerlerine çıkmalarına olanak sağlar (Snook, et al., 2011).

Ayrıca iletken polimerlerin süperkapasitör aktif malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmasındaki diğer etkenler maddi ve çevresel etkenlerdir. Karbon temelli malzemeler ve metal oksitler çok iyi spesifik kapasitans ve yük yoğunluğuna sahiptirler (Long, et al., 1999; Zhang and Jow, 1996; Frackowiak, et al., 2001).

İletken polimerler sentez açısından bakıldığında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebildiğinden metal oksitler ve karbon malzemelere göre daha avantajlıdır (Ivin, et al., 2007). Küçük yüzeylerin kaplanması gibi hassasiyet gerektiren durumlarda elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen iletken polimerler büyük önem taşır. Bu yüzden metal oksitler ve karbon malzemeler 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).

#### **2.4. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları**

Süperkapasitörlerin ilk örnekleri 1957 yılında General elektrik tarafından patentlenmiş, fakat kullanıma sunulmamıştır. Daha sonra kullanılan ilk örnek 1978 yılında NEC tarafından patentlenen bu kapasitör 5 m<sup>3</sup> ve daha altı boyutlardaki cihazlarda kullanıma uygun olmasının yanında 5 V gerilim ve 1 F'tan yüksek kapasitans değerlerine ulaşabilmekteydi. Bu kapasitör bilgisayarlarda veri kaybını önlemek amaçlı kullanılmıştır. Süperkapasitörler 1990'ların başına kadar çok fazla gelişme göstermese de, tasarımcılar kapasitörlerin hücre tasarımı üzerinde durmuşlardır. Ayrıca çalışma prensiplerinin doğru ve alternatif akımla ilgili işlevlerini araştırmışlardır (Miller, 2007; Razoumov, 2001).

1990'ların başında Moskova'da bir şirket olan ESMA kapasitörlerde asimetrik dizayn olarak adlandırdıkları bir yapı geliştirmişler ve bunu tamamı elektrikli bir otobüsün güç sağlayıcısı olarak kullanmışlardır (Razoumov, 2001). Şarj süresi yarım saat ve mesafe olarak 15 km ile sınırlandırılmış bir kullanım alanı ile zamanının ilerisindeydi. Kullanılan süperkapasitörler 8 kWh enerji depolayabilmekteydi. Benzer

bir çözüm de 2010 yılında Şangay’da kullanılmaya başlanmıştır. Bu otobüsler duraklar arasında sürekli şarj olmaktadır ve şarj süresi yalnızca 20 s’dir.

Anlık enerji salınımı gereken fotoğraf makinesi flaşlarının çalışması için gerekli olan cihazlarda kullanılan devre elemanları da süperkapasitörlerdir. Flaşa bağlanmış olan süperkapasitör önce pil tarafından doldurulur ardından çekim anında devreye girerek depolanmış yüksek enerji bir anda flaşa iletilmiş olur. Böylece anlık olarak yüksek ışık elde edilmektedir. Flaşın birikmiş enerjisi bir anda harcaması süperkapasitörler sayesinde ve süperkapasitörün aniden deşarj olabilme yeteneği flaşın ışığının parlak olmasını sağlar.

Ani salınım gerektirmeyen LED aydınlatmalı el fenerlerinde de süperkapasitörler kullanılır. Şarj edilirken bu fenerin endüstriyel bir örneği güneş enerjisiyle bir saate USB ile 90 s’de şarj olabilmekte ve iki saatlik bir kullanım sunmaktadır (Beguin, et al., 2013).

Yukarıdaki örneklerden de anlaşılacağı gibi süperkapasitörler uygulama alanlarına göre farklılık göstermektedir. Çizelge 2.3 süperkapasitörlerin kullanım alanlarına göre düşük ve yüksek gerilim gerektiren cihazları sınıflandırmaktadır (Mastragostino, et al., 2001).

**Çizelge 2.3.** Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları.

<b>Düşük Gerilim (&lt;10 V)</b>	<b>Yüksek Gerilim (&gt;10 V)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• CMOS devrelerinde, VCR’lar da, CD player’ler de, video kameralarında, radyo saatlerinde, bilgisayarlarda hafıza koruması,</li> <li>• Güvenlik alarm sistemlerindeki, uzaktan algılama aletlerindeki ve duman detektörlerindeki UPS</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UPS, motor ateşleme, ses şiddetlendirilmesi, elektrikli arabalar, mekanik hareketlendiriciler, güneş enerjisi araçları, taşımacılık, infra-yapı elemanları, askeri ve uzay pazarı alanları</li> </ul>

Dünyadaki artan karbondioksit salınımı birçok otomobil üreticisini elektrikli hibrit veya sıfır CO<sub>2</sub> salımlı araçlar geliştirmeye itmiştir. Önemli üreticilerden Volvo bataryaların enerji depolamak için çok eski teknolojiler olduğunu söylemiş ve enerji depolamada süperkapasitörlere yönelmişlerdir. Karbon fiber ve polimer temelli bu süperkapasitörlerin gövde elemanı olarak da kullanılabilmesi, ek bir ağırlığa sebep olan batarya bölmesine olan ihtiyacı ortadan kaldırmıştır (<http://www.automag.com/volvo-geleneksel-pilleri-gecmiste-birakiyor/>).

## 2.5. İletken Polimerlerin Tarihi

İletken polimerler, günümüzde büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin, biosensor teknolojisi, enerji korunumu ve depolaması ilaç ve enzim faaliyetleri gibi çeşitli alanlarda kullanımı vardır.

Szarvasy tarafından ilk polimer sentezi elektrokimyasal polimerizasyon metodu kullanılarak 1900 yılında yapılmıştır. Fakat bu çalışmalar yeterince ilgi görmedi. Rembold'un 1947 yılında doktora tezinde metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu incelemesine kadar elektrokimyasal polimerizasyon günümüzdeki kadar yaygın bir kullanıma sahip değildi (Rembold, 1947). Bu çalışmalardan sonra 1900'lerin ortalarında bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970'lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini, yükseltgeyici katkılarla arttırdı (Shirakawa et al., 1974). Günümüz açısından önemli sayılabilecek bir çalışma ise polipirol (PPy) üzerinde yapılmıştır. Pirolün ilk elektrokimyasal polimerizasyonu 1968 yılında Bocchi tarafından gerçekleştirildi (Bocchi et al., 1968). Bocchi "pirol siyahı" maddeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde elde etti. Daha sonra 1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm filmler hazırlandı (Diaz et al., 1979). Son yıllarda PPy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenliğine sahip olarak hazırlanabilmektedir. Polimerlerin iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesinin bir diğer yolu da kopolimerizasyondur. Stanke polimetilmetakrilat üzerine pirolün aşılması ile oluşan yeni bir kopolimer sentezledi (Toppare ve ark., 1993). Metilmetakrilat ve 2-(N-

pirol) etilmetakrilat komonomerlerini pirol üzerine  $FeCl_3$  yükseltgenini aşilayarak kopolimerini sentezlemeyi basardılar (Toppare ve ark. 1995). MacDiamid iletken polimerler konusunda önemli bir çalışmasıyla Nobel ödülü almıştır (Shirakawa, et al., 1977; [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/))

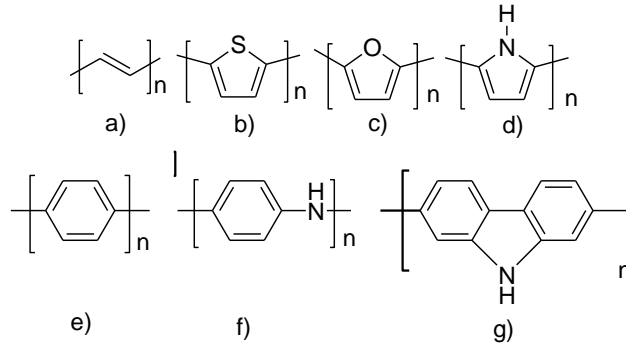
## 2.6. İletken Polimerler

Polimerler birçok monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir (Saçak, 2006). Polimerler genel olarak yalıtkan maddeler olarak düşünülmüş ve elektriği iletmedikleri varsayılmıştır (Stokheim, 1986). İletken polimerlerin keşfinden sonra özellikle 1975 yılında sentezlenen, metalik iletkenliğe sahip olan ve 0,29 K'de süper iletken özellik gösteren politiazil  $(SN)_x$  ile elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır (Shirakawa, et al., 1977; Chiang, et al., 1977). Bunun ardından yeni polimerlerin sentezlenmesi ve sentezlenen polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak ağırlık verilen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka, et al., 2005).

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki farklı yolla sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal sentezin, elektrot üzerine direkt olarak ve saf polimerle elde edilebilme gibi birçok bakımdan kimyasal senteze göre avantajı bulunur. Buna rağmen elektrokimyasal yolla hazırlanan polimerin molekül ağırlığını ve polimer dağılımını kontrol etmek zordur. Bu sebeple 1985-1990 arasındaki çalışmalarda elektrokimyasal sentezin optimizasyon çalışmaları önem kazanmıştır (Roncali, et al., 1989 ve 1990).

İletken polimerler, genellikle “sentetik metal” olarak bilinen konjuge sistemlerdir ve  $\pi$ -orbital sistemine sahiptirler (Gerard, et al., 2002, Arslan, 2012). Polimerlerin metalik iletkenlik gösterebilmesi polimer örgüsünde, elektronların zincir

boyunca taşınmasını sağlayan uygun yolların var olması ile gerçekleşir. Bu koşulu ana zincirdeki konjuge çiftli bağlar sağlar (Saçak, 2006). Bunun sayesinde iletken polimerler, diğer polimerlerden farklı olarak elektrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler. En basit yapı Şekil 2.8’de gösterilen, tek ve çiftli bağların ard arda gelmesi koşulunu sağlayan poliasetilen (PA)’dır, bununla birlikte günümüzde yaygın olarak kullanılan polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerlere de yer verilmiştir. Kolay üretilebilir olmaları, ucuz ve teknolojik açıdan önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim insanlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır (Cesur, 2008).

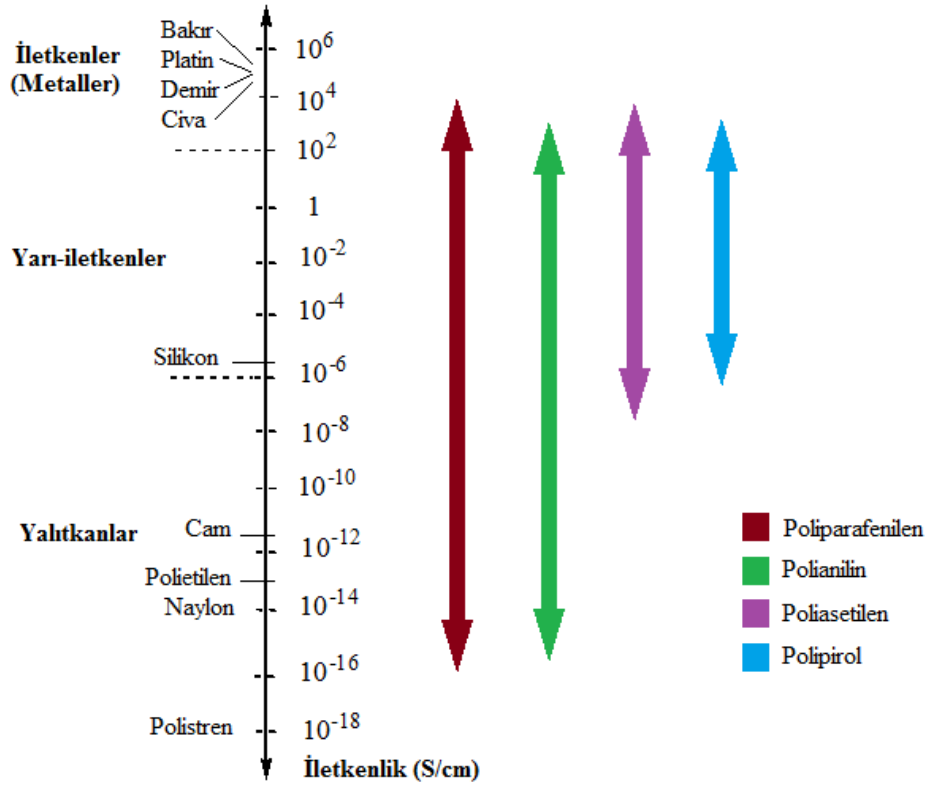


**Şekil 2.8.** Bazı iletken polimerlerin yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c) Polifuran d) Polipirol e) Polifenilen f) Polianilin g) Polikarbazol

Bütün iletken polimerlerdeki ortak özellikler göz önüne alındığında, tümünün polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge  $\pi$ -sistemi) içermektedir. Fakat polimerik materyalin iletkenlik göstermesi için sadece konjugasyon yeterli değildir. Konjugasyona ek olarak, ekstra elektron taşıyan ya da elektronca fakir yük taşıyıcılarının polimere enjekte edilmesi gerekir. Bu işlem daha sonra anlatımda yer verilecek olan katkılama (doping) işlemi ile yapılır.

Metaller yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahip malzemelerdir, fakat koroziftirler. İletken polimerlerin korozyona karşı gösterdiği

direnç, kolay işlenebilmeleri, esnek yapıları ve hafiflikleri nedeniyle metallere alternatif malzemeler olmuşlardır. Aynı zamanda anorganik yarı iletken maddelere (Si, Ge, As, Sb, CdSe, GaAs, GaP gibi) göre bazı avantajları vardır. Metalik (anorganik) yapıdaki yarı iletkenler kırılma özelliği gösterdikleri gibi saflaştırılmaları ve işlenmeleri de güçtür. İletken polimerler hafifliklerinin yanı sıra elektrokimyasal olarak tersinir davranış da gösterirler (Cesur, 2008). Şekil 2.9'de iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması yapılmıştır ve iletken polimerlerin iletkenliğinin geniş bir aralığa yayıldığı görülmüştür (Karban, 2005).



**Şekil 2.9.** İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.

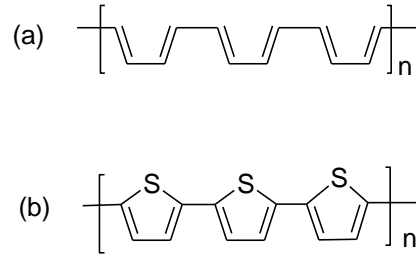
İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabaka halinde elde edilebilmeleri gibi artlarından dolayı kullanım alanları günden güne artmaktadır. Bunlara birkaç



örnek verecek olursak, korozyon önleyici malzeme, kapasitör, anti statik kaplama malzemesi, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine izin veren dekoratif camlardaki kullanımları verilebilir.

## 2.7. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

İletken polimerlerin temel yapılarında polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlar (konjuge  $\pi$ -sistemi) içerir. Bu özelliğin gözelenebileceği en temel örnekler Şekil 2.10'da gösterilen poliasetilen (CH)<sub>x</sub> ve politiyofendir.



**Şekil 2.10.** Konjüğe polimerlerin yapısı a) Poliasetilen b) Politiyofen

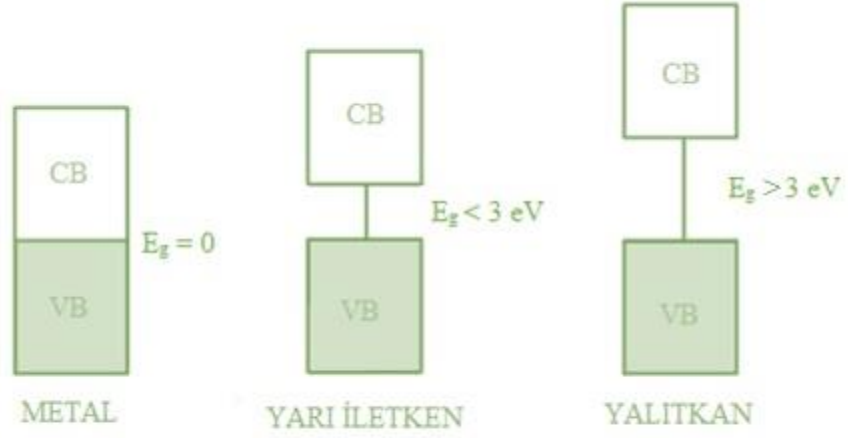
İletken polimerlerin iletkenliği açıklanırken dört faktörden bahsedilir.

1. Bant Teorisi
2. Katkılama (Doping) Olayı
3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Oluşumları
4. Atlama (Hopping) Olayı (Çiftçi, D., 2012)

### 2.7.1. Bant teorisi

İletken polimerler; metallerin iletkenlik özelliklerinin polimerlerin mekanik özellikleri ile bir araya gelerek iletkenlikleri metallerle yarı iletkenler arasında olan polimerlerin iletkenlikleri elektronların madde içerisinde bir noktadan başka bir noktaya serbestçe hareket etmesi ile açıklanabilir. Elektronlar belli bir enerji düzeyinden hareket ederler ancak bu enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerji ye sahip olmaları gereklidir.

Elektriksel iletkenlik; elektrolitik ve elektronik olmak üzere ikiye ayrılır. İletkenlik iyonlar sayesinde sağlanıyorsa elektrolitik, elektronlar sayesinde sağlanıyorsa elektronik iletkenlik olarak isimlendirilir. İletkenlik birimi  $\text{Scm}^{-1}$  'dir. Metallerin gösterdiği iletkenlik türü elektronik iletkenliktir ve bant teorisi ile açıklanmaktadır. Bu teorinin temeli dolu ve boş bantlar arasındaki enerji farkına dayanır. Bantlar arası boşluğun büyüklüğüne göre taşınacak elektronun geçişi kolaylaşır veya zorlaşır. Şekil 2.11'te gösterildiği gibi elektronların dolu banttı boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarıiletken ve iletken özellik gösterirler. Bant teorisi iletken polimerlerin de iletim mekanizmasını aydınlatmakta kullanılmaktadır.



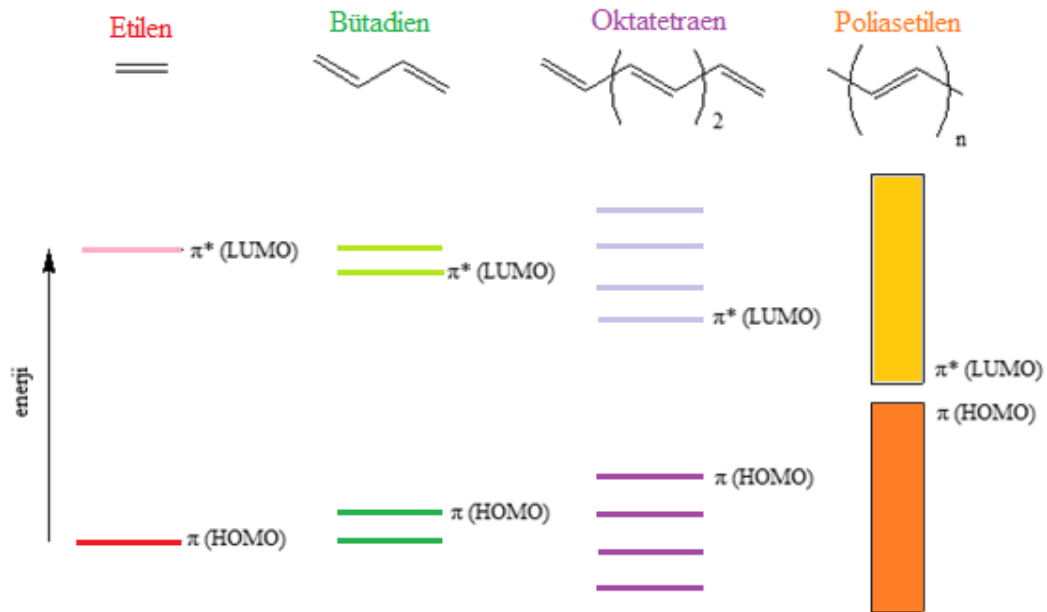
**Şekil 2.11.** Metaller, Yarıiletkenler ve Yalıtkanlar arasındaki farkı gösteren bant diyagramı (Cihaner, 2004).

Bant teorisinde elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik bandı (Valence Band, VB) ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletim bandı (Conduction Band, CB) denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye eşik enerjisi ( $E_g$ ) adı verilmektedir. Eğer bir maddenin enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olamadıklarından madde yalıtkan özellik gösterir. Yarı iletkenlerde ise bant eşik enerjisi yalıtkanlara göre daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve bant içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Yarıiletkenlerde iletim bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu 1 – 4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki ışımanın enerjisine karşılık gelir, bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir (Blasse ve Grabmaier, 1994). Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri çizelge 2.4’ de görülmektedir.

**Çizelge 2.4.** Bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri

Polimerler	İletkenlik S/cm
Poliasetilen	$10^3-10^5$
Polipirol	100
Politiyofen	100
Polianilin	10
Polietilen	1000

Metallerde ise değerlik bandı ile üstündeki iletim bandı üst üste geldiği için elektronlar kolayca hareket edebildiğinden iletkenlik sağlanmış olur. İletken polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Konjüge polimerlerin bant yapısı,  $\pi$  orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur. Bu teorinin, konjüge polimerlere uygulanışı, Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



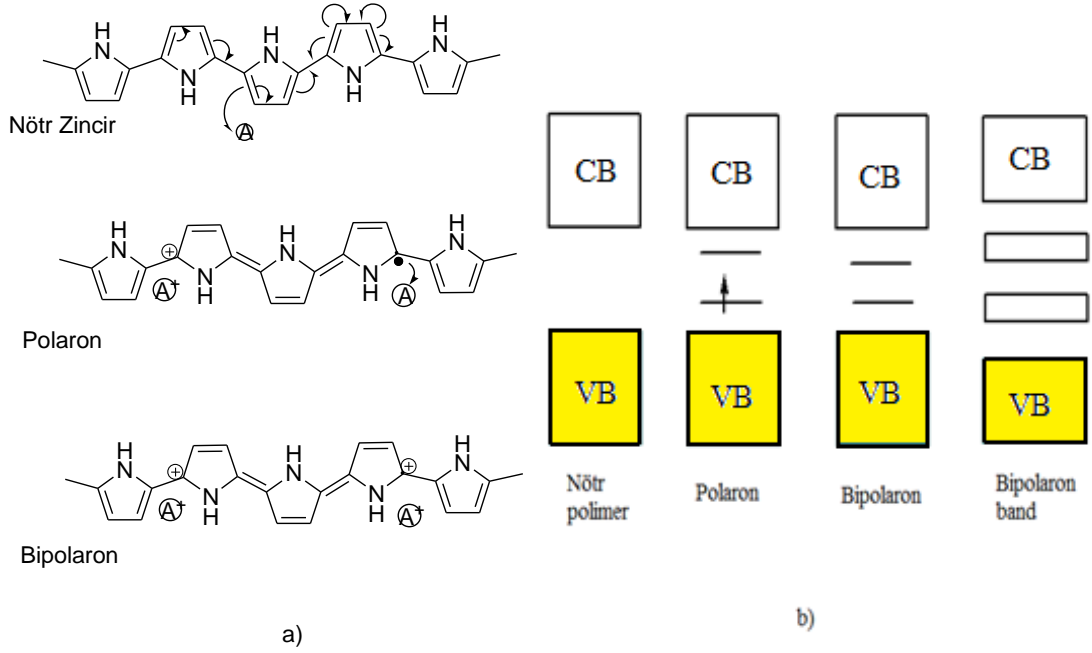
**Şekil 2.12.** İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.

Şekil 2.12'den de görülebileceği gibi ana zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletken özellik gösterebilirler (Saçak, 2006). 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).

### 2.7.2. İletkenlik mekanizmasında yük taşıyıcılar

Konjuge polimerlerin iletkenlik mekanizması, polimer zinciri üzerindeki yüklerin hareketlerine dayanır. Yük taşıyıcılar, pozitif ise  $-p$  tipi ya da negatif ise  $-n$  tipi olmak üzere sırasıyla polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar.  $-n$  tipi taşıyıcılarla,  $-p$  tipi taşıyıcılar aynı işlevi görürler. Şekil 2.13'te polipirolün  $-p$ -tipi taşıyıcılarla yükseltgenmesi açıklanmıştır.

Polipirolde yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir. Polipirol polimer zinciri  $-p$  tipi katkıyla yükseltgendiğinde, elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur. Elektronötrallığın sürdürülmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difuze olur. Polimer zinciri üzerinde ikinci bir polaronun meydana gelmesi ile bipolaron oluşarak, polimerin yükseltgenmesi devam eder. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğunu azalır. Benzer durum polimer indirgendiğinde de ( $-n$  tipi doping) gerçekleşir ancak burada enerji düzeyleri iletkenlik bandının altındadır (Baudoin ve ark. 1989, Çiftçi, D., 2012). Polaronlar ve bipolaronlar, bir elektrik alanında polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve bu nedenle elektriği iletirler.



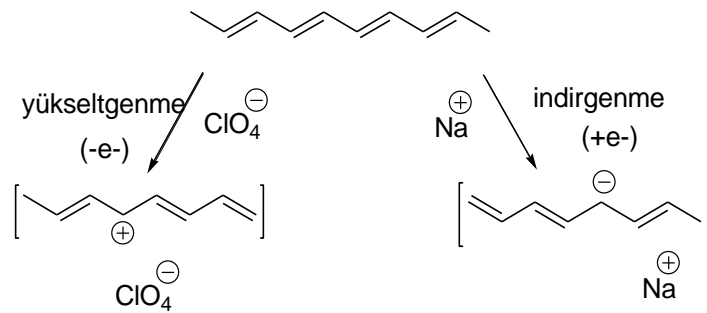
**Şekil 2.13.** Polipiroldeki a) Yük Dağılımı ve b) Enerji Bandlarının Görünümü (Mcquade, 2000).

### 2.7.3. Katkılama işlemi (Doping)

Konjuge bir polimerin iletkenliği, yalıtkanlık veya yarı iletkenlik değerlerinden ( $10^{-10} - 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ), metalik iletkenlik değerlerine ( $1 - 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ) kadar arttırılabilir. Polimer iletkenliğinin arttırılması, katkı olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Polimerin yükseltgenme ya da indirgenme ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine katkılama denir. Kullanılan molekül ya da atoma ise katkı adı verilir. Shirakawa ve arkadaşları dop edilmemiş yarı iletken olan poliasetileni katkılayarak iletkenliğini  $10^7$  ve  $10^8$  kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır (Shirakawa, 1977).

Katkılama yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerin değerlik kabuğundaki elektronlar, yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale getirilir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü

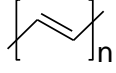

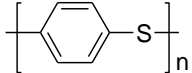
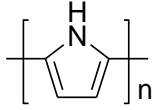
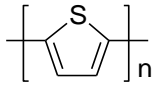
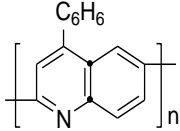
katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkı olarak isimlendirilir. Katkılama işlemi sırasında katkı moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, katkı molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin polimer atomları ile yer değiştirmesi söz konusu değildir, bu moleküller yalnızca elektronların enerji bandlarından geçişlerine yardımcı olurlar (Turaç, 2010). Buna örnek olarak Şekil 2.14'da poliasetilen (PA) katkılanması gösterilmektedir.



**Şekil 2.14.** İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi.

Katkı yapan ya da yaptırılan maddeler güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen özellik gösterir. Bunlar kolay iyonlaşan inorganik tuzlar veya bileşikler, nötralmoleküller, organik katkılar ve polimerik katkılar olabilirler (Randriamahazaka, et al., 2005). İletken polimerlerin kararlılığında katkıların yapısı önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle katkılandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal katkısı oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen)  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  ile katkılandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar (Cambra, et al., 2003). İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile artırılabilir. Çizelge 2.5' de çeşitli kimyasal maddelerle katkılanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Katkı edilmiş bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.

Polimer	Yapısal formül	Katkı	İletkenlik ( $\text{Scm}^{-1}$ )
Poliasetilen		( $\text{I}_2, \text{Br}_2\text{Li}, \text{AsF}_5, \text{Na}$ )	$10^4$
Poli-p-fenilen		( $\text{AsF}_5, \text{Li}, \text{K}$ )	$10^3$
Polifenilen sülfür		( $\text{AsF}_5$ )	1
Polipirol		( $\text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ )	$500 - 7,5 \times 10^3$
Politiyofen		( $\text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-, \text{FeCl}_4^-$ )	$10^3$
Poli(fenil- kinolin)		(sodyumnaftalür)	50

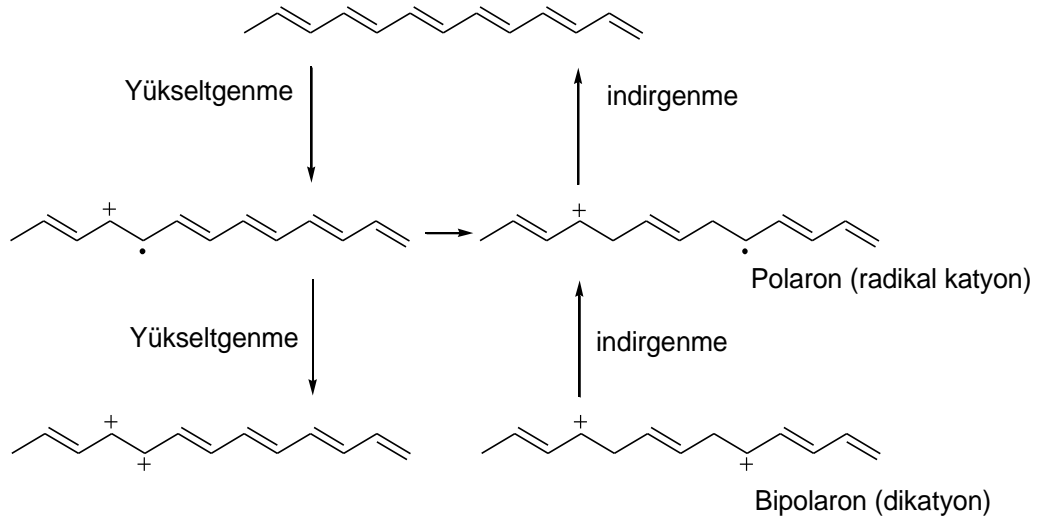
Polimerde katkılama işlemi, polimer zincirinde konjugasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur (Turaç, 2010). Soliton türü hata merkezlerinde, elektron aktarımı zincir boyunca olurken bipolaronik hatalar bir zincir üzerinden diğerine atlamaktadır. Sonuç olarak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



#### 2.7.4. Soliton, polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu

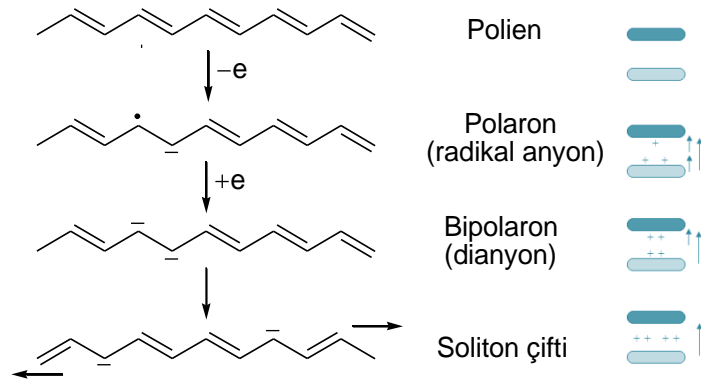
İletken polimerler konjuge çift bağlara sahip oldukları için polimer sistemi üzerinde oluşan herhangi bir hata tüm sistemi etkilemektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal katkılama sonucu oluşan bu hata merkezlerine “soliton” veya “polaron” denmektedir. Katkılama sonucu ilk olarak polimer yapısındaki çift bağın kırılması gerçekleşir. Bu olay sonucu polimer zincirine elektron verilmesi gerçekleşebilir.

Katkılama sonucu oluşan kusurlar polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılan kusurlar Şekil 2.15 ve Şekil 2.16’da görülmektedir (Varol, 2012). Polaron yapısı, katkılama sonucu polimerden bir elektron alınmasıyla gerçekleşir (Saçak, 2006). Polarondan ikinci bir elektronun koparılmasıyla bipolaronlar oluşur. Katkı maddesinin derişiminin arttırılmasıyla polaron ve bipolaronların hızla hareket etmeleri sağlanabilmektedir. Katkılama ile serbest radikale sahip ve zincir boyunca kararlı formları olan; soliton denilen hata merkezleri de oluşabilmektedir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, polimer zincirinde yer alan solitonun kendisine yakın zincirdeki yüklü polaronla etkileşen elektronun zincirdeki kusurlu yere atlaması sonucu sağlanmaktadır (Özaslan, 2004; Uzun, 2006; Varol, 2012).



**Şekil 2.15.** Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Kutaniş, 2002).

PA doymamış zincirler arasında iki farklı ve eşit enerjili rezonans seviyelerine sahip tek polimerdir. Şekil 2.16’da cis-trans PA, trans-trans PA’ye izomerleşmesi sırasında oluşan konformasyonel değişikliklere ait yapı görülmektedir.



**Şekil 2.16.** Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton çifti yapılarının ve bant yapılarındaki değişimin gösterimi.

Örneğin, polimere katkılama ile eklenen bir elektron iletim bandına geçemez fakat, bant boşluğu içinde Şekil 2.16’de ki gibi ara bir elektronik seviye oluşturur.

Burada oluşan indirgenme ürünü bir polarondur. Polarona bir elektron daha eklenmesi ile yapı çiftleşmemiş elektron içeren bipolarona dönüşür. Fakat bant içindeki enerji seviyeleri elektronların iletim bandına geçişini kolaylaştırmaktadır. Polimerin yükseltgenmesiyle değerlik bandından bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani bir pozitif polaron, daha ileri yükseltgenme işlemi ile de pozitif bipolaron oluşturmak üzere birbirlerini etkiler. Bu durumda iki radikalın birleşmesi ile yeni bir  $\pi$ -bağı oluşmaktadır. Oluşan  $\pi$ -bağı enerji bakımından iki radikal katyonun bağlarından daha kararludur. Bipolarondaki pozitif yüklerin hareketliliklerinin yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaron yapısı olduğu açıklanmıştır (Patil, et al., 1988).

Solitonlar, iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Şekil 2.16'de görüldüğü gibi Solitonun enerji seviyesi bant aralığının ortasında yer almaktadır. Örneğin, sistemde bir elektronun değerlik bandından iletim bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekiyken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir (Cowie, 1991).

Katkılanmış PA'de solitonların akım taşıyıcı görevi yaptıkları belirtilmiştir. Şekil 2.16'de gösterildiği gibi bir polaron boşluğun ortasındaki enerji seviyesinde daha düşük enerjide iki negatif solitona ayrılmaktadır. Bu durumda akım, yüklü solitonlar ile taşınabilmekte ve hatalı kısımlar zincir boyunca hareket etmektedirler.

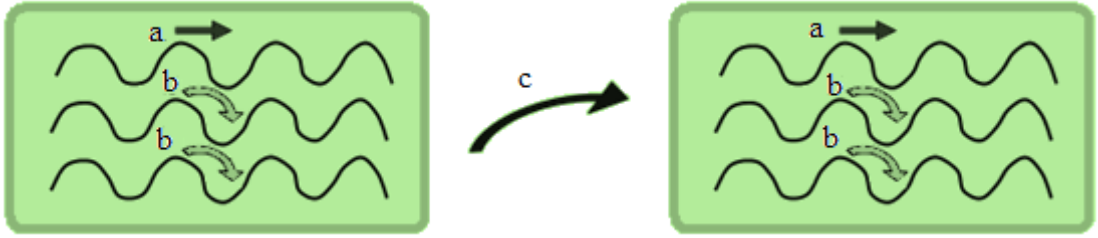
### 2.7.5. Atlama (Hopping) olayı

Son dönemde yapılan araştırmalar polimerlerin yalnızca elektrik akımını uzun konjuge zincirler sayesinde taşımadığını gözler önüne sermişti. Konjuge zincirlerin yanında farklı polimer zincirleri üzerindeki yük taşıyıcıların bir molekülden diğerine atladığı gözlemlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) denilmektedir. Bu olay, polimer zinciri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme ile iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişi ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır (Çiftçi, 2012).

- a) Zincir boyunca yük transferi
- b) Zincirler arası yük transferi
- c) Bloklar arası yük transferi.

Şekil 2.17’de bu üç farklı iletim gösterilmiştir. Zincir boyunca yük transferi polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası transfer polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincir ile diğer zincirler arasında elektronların taşınması ile de meydana gelir.



**Şekil 2.17.** Hopping olayının gösterimi. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Polimer blokları arasında yükün taşınması.

## 2.8. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezinde pek çok yöntem kullanılmakla birlikte, hepsinde en önemli nokta  $\pi$ -elektron konjügasyonunun artırılmasıdır. Bu yöntemler;

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon

- Emülsiyon polimerizasyon
- Metatez polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu
- Katıhal polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu
- Piroliz
- Çözünür precursor polimerizasyonu

İletken polimerlerin sentezinde, kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren polietilen (PE) oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) (PPP) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında  $\pi$ -konjugasyonunun uzatılması çok önemlidir (Turaç, 2010). İletken polimerlerin sentezinde en yaygın kullanılan yöntemler, kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyondur. Ancak bunlar dışındaki iletken polimer sentez yöntemleri zaman alıcıdır ve pahalı reaktifler gerektirir (Kumar and Scharma, 1998).

### 2.8.1. Kimyasal yöntem

Bu yöntemin; diğer iletken polimer sentez yöntemlerine göre avantajı fazla miktarda polimer elde edilebilmesidir. Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yalıtkan polimerler elde edilerek, kimyasal veya elektrokimyasal işlemlerle bu polimerler katkılanarak iletken hale getirilirler. Bu yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülerek bir katalizör eşliğinde yükseltgenme veya indirgenme ajanı kullanılarak polimer sentezlenir. Kimyasal yöntemde uygun katkı maddesi veya katalizör kullanılması önemlidir (Bereket ve ark., 2005). Polianilin farklı tuzlar  $[(NH_4)_2S_2O_8, K_2Cr_2O_7, KIO_3, FeCl_3, KMnO_4]$  kullanılarak sentezlendiğinde, elde edilen polimerlerin farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür (Cao et al., 1989). Konjuge polimerlerin

tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Poli(p-fenilen) sentezinde de katkı olarak  $\text{CuCl}_2$  ve katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$  kullanıldığında elektriksel iletkenlik göstermemesine karşın katkı olarak  $\text{AsF}_5$  veya Li kullanıldığında  $0,3-500 \text{ Scm}^{-1}$  arasında değişen iletkenlik gösterdiği görülmüştür (Toshima, 1995). Pirool'ün  $\text{FeCl}_3$  metanol ortamında kimyasal polimerizasyonu ile yaklaşık  $200 \text{ Scm}^{-1}$  iletkenlik gösteren polimer sentezlenmiştir (Machide, 1989).

### 2.8.2. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi yapılırken, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle birlikte polimerleşme hücre sine konularak elektrolit yüzeyinde veya çözeltilde polimer elde edilmektedir. Polimerler, yükseltgenmiş hallerinde, iletken olarak elde edilirler. Bunun yanında filmlerin kalınlık ve yapısı sentez süresince kontrol edilmektedir (Schopf and Kossmehl, 1997).

Elektrokimyasal yöntem elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi kolay olduğundan ve ek bir saflaştırma işlemi gerektirmediğinden dolayı diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Ayrıca katkılama için ek ikinci bir işleme gerek duyulmayan bir yöntemdir. Elektrokimyasal yöntem kullanılarak polipirool, politiyofen, polianilin gibi iletken polimerler sentezlenebilir (Kumar and Scharma, 1998). Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 2.7' de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan, 1999).

**Çizelge 2.6.** Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.

<b>Monomer</b>	<b>Yükseltgenme potansiyeli (V)(SCE)</b>
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 polimerizasyon işleminde polimerleşme hücresi genellikle, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu içeren üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile voltamogramı alınarak monomerin yükseltgenme gerilimi ve akımı belirlenerek uygun sabit akım veya sabit gerilimde polimerleşmesi gerçekleştirilmektedir. Burada en önemli nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde destek elektrolit veya elektrotlarla reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikalik anyon veya katyon zinciri büyüyerek iletken polimer zincirlerini oluştururlar (Borole ve ark., 2002).

Çalışma elektrotları çalışmanın amacı, kullanılan monomer çeşidi, ya da elde edilecek olan polimerin kararlılığına göre seçilir. Elektrokimyasal yöntemle polimerler indirgenme ve yükseltgenme yoluyla oluşturulduklarından kullanılan elektrotların tepkime vermemesi önemlidir. Örneğin korozyon çalışmaları için genellikle çelik elektrot kullanılırken, spektrokimyasal (SPEL) analizlerde şeffaflığından dolayı ITO elektrot olarak kullanılır. Bunların yanında kararlı elektrotlar istendiğinde karbon, altın (Au) ve platin (Pt) gibi soy metaller kullanılır. Referans elektrot olarak ise yaygın

olarak Ag tel, Ag/AgCl ve standart kalomel elektrot (SCE) kullanılır. Karşıt elektrot olarak genellikle Pt tel kullanılır. Buradaki temel nokta karşıt elektrot yüzeyinin çalışma elektroduna oranla büyük olmasıdır.

Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, ortamda monomer dışında çözücü ve destek elektrolit de bulunur. Elektrolitik ortamın doğru bir şekilde seçilmesi polimerizasyonun gerçekleşmesi, elde edilen polimerin elektrot yüzeyinde kararlılığı gibi sebeplerden dolayı önemlidir. Yüksek dielektrik sabiti ( $\epsilon=37$ ) ve çizelge 3.4'ten görülebileceği gibi geniş potansiyel aralığı sebebiyle, asetonitril (ACN) oldukça sık kullanılan bir çözücüdür. Sıkça kullanılan diğer çözücüler ise dimetil formamit ( $\epsilon=37$ ), diklorometan (DKM) ( $\epsilon=9$ ), tetrahidrofuran ( $\epsilon=7$ ), etanol ( $\epsilon=24$ ), benzonitril ( $\epsilon=25$ ), propilen karbonattır ( $\epsilon=64$ ). Bazı çözücüler karışımlar şeklinde kullanılır. Mesela, bu çözücüler içerisinde ACN ve DKM çoğu zaman karışım şeklinde kullanılır. Bunun yanı sıra, bazı durumlarda çözücü ortamında suyun az miktarda bulunması tercih edilirken (örneğin pirol'ün polimerizasyonu sırasında), bazı durumlarda ise hiç bulunmaması tercih edilir (tiyofenin polimerizasyonu sırasında) (Wise, 1998).

**Çizelge 2.7.** Sıkça kullanılan çözücülerin çalışma aralıkları (Wise, 1998).

<b>Çözücü</b>	<b>Yaklaşık çalışma aralığı (V) SCE'a karşı</b>
Asetonitril (ASN)	2,7 - -3,2
Dimetil formamit (DMF)	2,0 - -1,8
Propilen karbonat (PK)	2,0 - -2,0
Diklorometan	1,8 - -1,7
Su	1,1 - -0,8



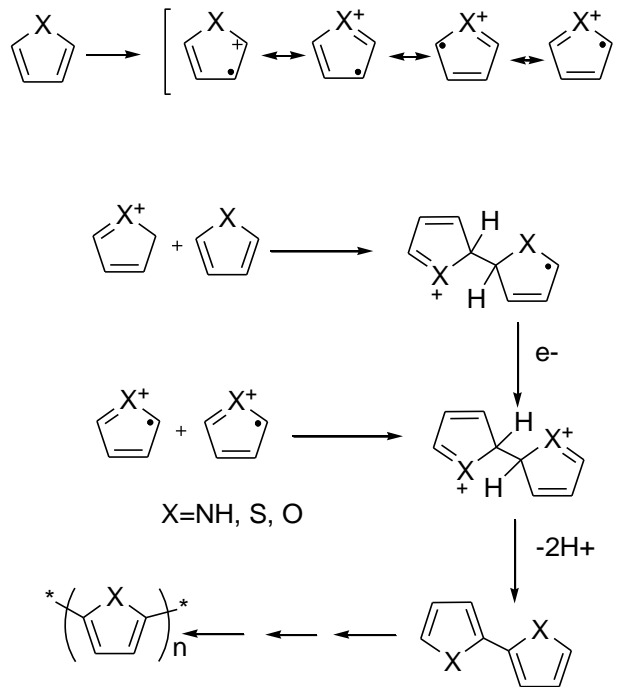
Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır:

- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşabilmektedir.
- Homojen filmler elde edilebilmektedir.
- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- İstenen iyon ile polimer katkılama, film oluşumu ile aynı zamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir.
- Saflaştırma işlemlerine gerek duyulmamaktadır.
- Kopolimer ve aş kopolimerleri elde edilebilmektedir.

## 2.9. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Mekanizması

Tiyofen, pirol, furan, selenofen gibi heterohalkalıların anodik bağlanma yoluyla elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması Şekil 2.18’de verilmiştir. İlk basamakta, monomer yükseltgenerek radikal katyon halini alır. Elektron-transfer reaksiyonu, monomerin çözültiden çalışma elektroduna difüzyonu ile karşılaştırıldığında daha hızlı olması nedeniyle, meydana gelen yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi çevresinde kalırlar. İkinci basamak, iki farklı bağlanmanın gerçekleşebilmesinden dolayı biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da hetero halkalı monomere radikal katyonun ilave edilmesi ile ilerler. Bu basamak radikal-radikal bağlanması, iki radikalın bağlanarak, önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi gibi karmaşık bir basamaktır. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir. Uygulanan potansiyel sayesinde dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikallik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde sürdürülmüş olur. İkinci bir reaksiyon olarak radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikallik katyon, monomer ile tepkimeye girerek diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer meydana getirir. Oluşan bu

dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın bu şekilde sürmesi ile de polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme sonlanır (Pagani, et al., 1993). Elektrokimyasal polimerizasyon, bu örneklere benzer bir mekanizma ile ilerler (Şekil 2.18).



**Şekil 2.18.** Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.

## 2.10. İletken Polimerlerin Elektriksel ve Mekanik Özellikleri

Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), 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  $\mu$  ise taşıyıcı hareketliliğini göstermektedir.

İletken polimerlerin, potansiyel olarak elektriksel ve mekaniksel özelliklerin eşsiz kombinasyonuna sahip olmaları, onları özellikle ilgi çekici kılmıştır. Bununla birlikte, bu tür polimerlerin elektriksel ve mekaniksel özelliklerinin her ikisi de bozulmalar ve yapısal düzensizliklerden dolayı halen sınırlıdır. İletken polimer araştırmalarının hedefi kendiliğinden var olan özelliklerin keşfedilmesi ve değişik uygulama alanları için çeşitli malzemelerin geliştirilmesidir (Arslan, 2012; Heeger, 1989).

## 2.11. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Akademik çevrelerin ve ticari firmalar 1980'lerde iletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler sonucu, iletken polimerlerin kullanımına olan ilgileri artmıştır. İletken polimerler farklı elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler.

Poliasetilen hem anyonik hem de katyonik olarak katkılanabilen bir polimerdir ve doldurulabilir pillerde elektrolit malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra polisetilenin kararlılığının havanın oksijeninden etkilenmesi ve katkılama sonucunda termal kararlılığının da azalmasından dolayı poliasetilen pillerin atmosferik ortamda oksijenden etkilenerk bozunduğu belirlenmiştir. Doldurulabilir piller için elektrolit malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedir (Malhotra, et al., 1986).

İletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılabilirler. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanılan materyallerdir (Toppare, 2003).

İletken polimerler, elektrokimyasal yöntemlerle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenebildikleri gibi inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, nedeniyle çok sayıda modifiye elektrotlar hazırlanmasına olanak sağlar (Atılğan vd., 2010).

İletken polimer temelli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki gaz ya da iyonun seçimi için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır (Hwang, et al., 1993). Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç, iletkenlik gibi özellikleri takip edilmiştir. Ayrıca pH'nın etkisi bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine etkilediği gözlenmiş ve üç elektrotlu bir sistemde incelenerek bir pH sensörü olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir (Alva and Phadle, 1994). Yine benzer bir kullanım da gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Doğan, vd.,1993).

Korozyon bütün metallerin ortak sorunudur ve metallerin tamamını etkileyerek, önlem alınmadığında ekonomik açıdan olumsuz etkiler doğurur (Brumbaugh, 1999). İletken polimerler korozyonu önlemede yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. Polianilin korozyondan korunmada kullanılan iletken polimerlerden en önemlisidir. Polianilin hibrit organik ve inorganik filmlerinin, klorür içeren çözeltide çeliği korozyona karşı koruduğu bulunmuştur. Bir çelik tabakaya 20µm kalınlığında kaplanan polianilin, oksijen ve suyun varlığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası oluşumunu katalizlediği görülmüştür (Yılmaz, 2008; Hür, 2005).

İletken polimerler katkılındığında iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanılmaktadır (Akhtar et al. 1988). Son yıllarda iletken polimerler diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanıldıklarından dolayı ticari uygulama alanları bulunmaktadır. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan

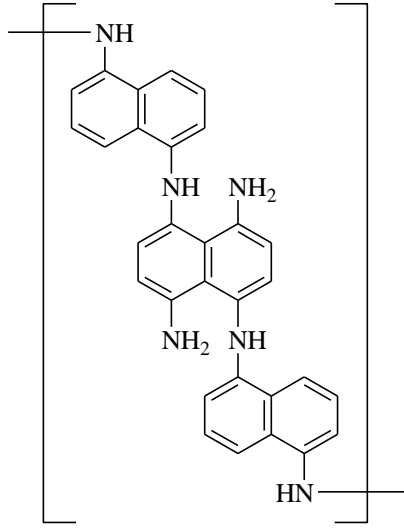
kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Bu konuyla ilgili olarak, PANi ve mikroelektronik aletlerden yararlanarak bir kimyasal transistör elde etmiştir (Paul, et al., 1985).

İletken ve yarı iletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de optoelektrik devre elemanlarından LED (Light Emitting diyote-Işık yayan diyot)'lerin yapımında kullanılmalarıdır. Kısa ve orta mesafeli fiber iletişimde kullanılan LED'lerde, yüksek elektro ışımaya (elektrik alan uygulanması sonucunda ışık yayma) kapasitesi ve prosese kolay girebilme özellikleri nedeniyle poli(fenilenvinilen) polimerinden yararlanılmaktadır (Aydın, 2007).

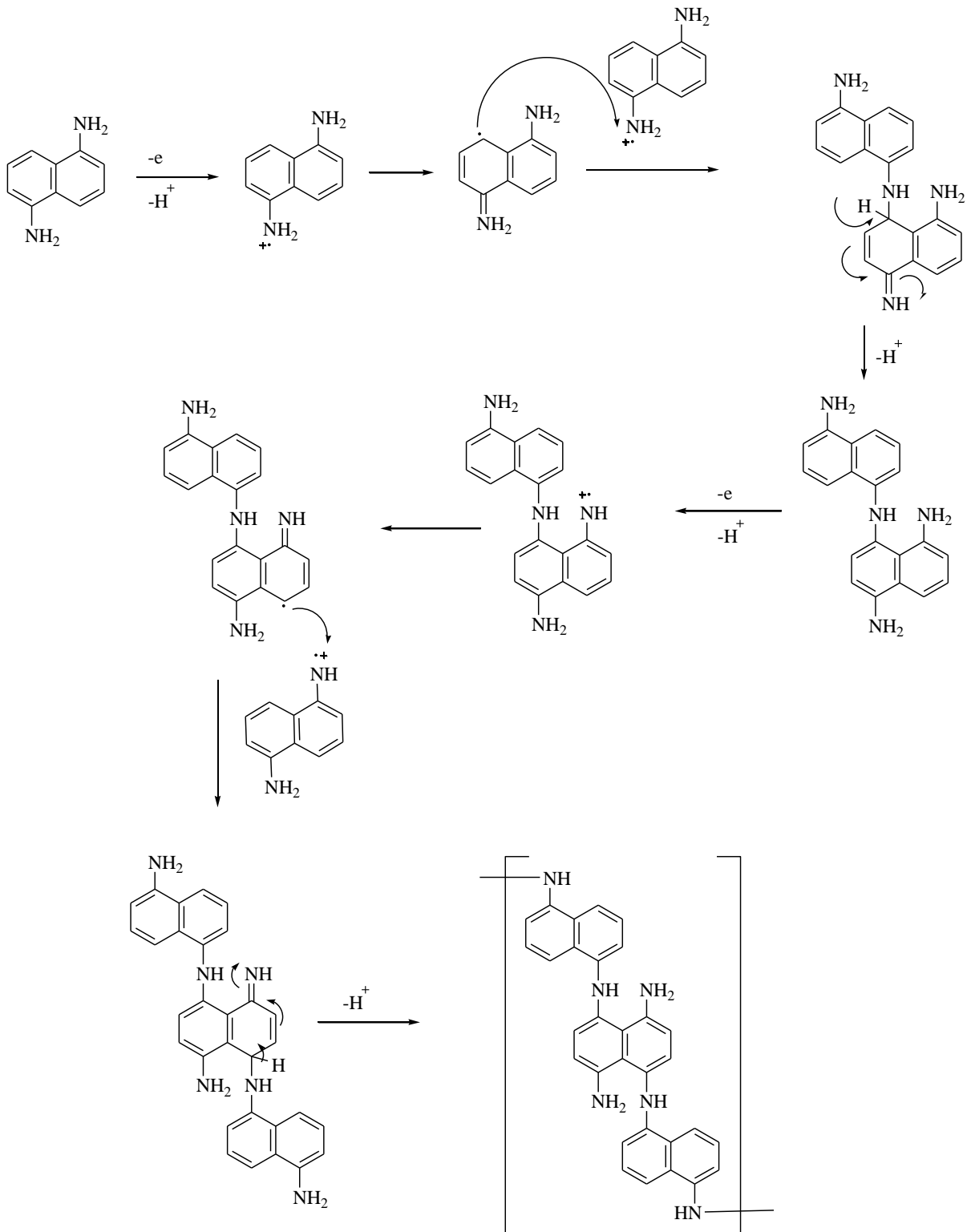
Son yıllarda iletken polimerler güneş pilleri aktif malzemesi olarak kullanılmaya başlamıştır. Dördüncü kuşak güneş pilleri olarak da adlandırılan katmanlı güneş pilleri, polimerlerle nanoparçacıkların karıştırılmasıyla elde edilen tabakaların üst üste yığılmasıyla oluşturulmaktadır. Güneş pilleri, PLEDs (Polimerik ışık yayan diyotlar) 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 arttırılmaktadır (Stokheim, et al., 1982).

## 2.12. Poli 1,5-diaminonaphthlene (1,5-PDAN)

Kimyasal yapısı Şekil 2.19’da verilen 1,5-PDAN, yapısında iki tane  $\text{NH}_2$  grubu içeren iletkenlik özelliği gösteren bir polimerdir. Yüksek redoks aktifliği ve elektrokromik özelliklere sahip olmasından dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Jackowska, et al., 1995; Zhang, et al., 2012). 1,5-PDAN’ın elektrokimyasal sentez mekanizması Şekil 2.20’de görülmektedir.



Şekil 2.19. poli(1,5-diaminonaftalin)’in kimyasal yapısı.



Şekil 2.20. 1,5-diaminonafthalin'in polimerleşme mekanizması.

### 2.13. Kalem grafit elektrot

Karbon elektrotlar ve benzer yapıdaki 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 yararlanır. Kalem uçları, doğal grafitin kil ve balmumu karışımı içerisine dispersiyonu (dağılması) ve ardından ısıl işlem 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 perde baskılı karbon elektrot (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. Literatür 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



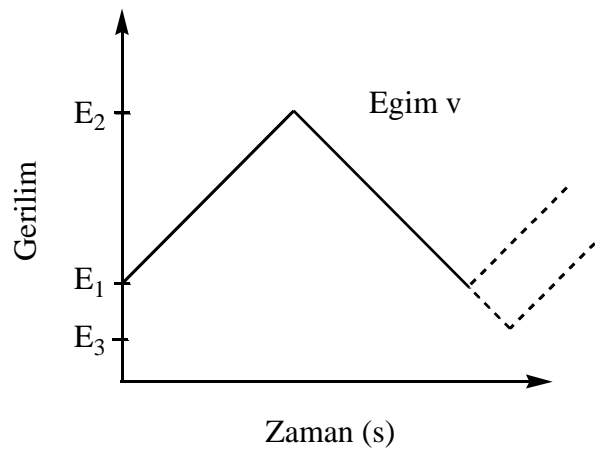
hibridizasyon çalışması (Fojta, et al., 2003) ve sıvı kromatografisinde elektrokimyasal dedektör olarak fenol ve klorofenol analizi (Jin, et al., 2002), PGE'unun kullanıldığı araştırmalara örnek olarak verilebilir. Kalem ucunun sertlik ve siyahlığı ticari olarak grafit ve kil oranlarının ve sıcaklığının 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).

## BÖLÜM 3

### ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

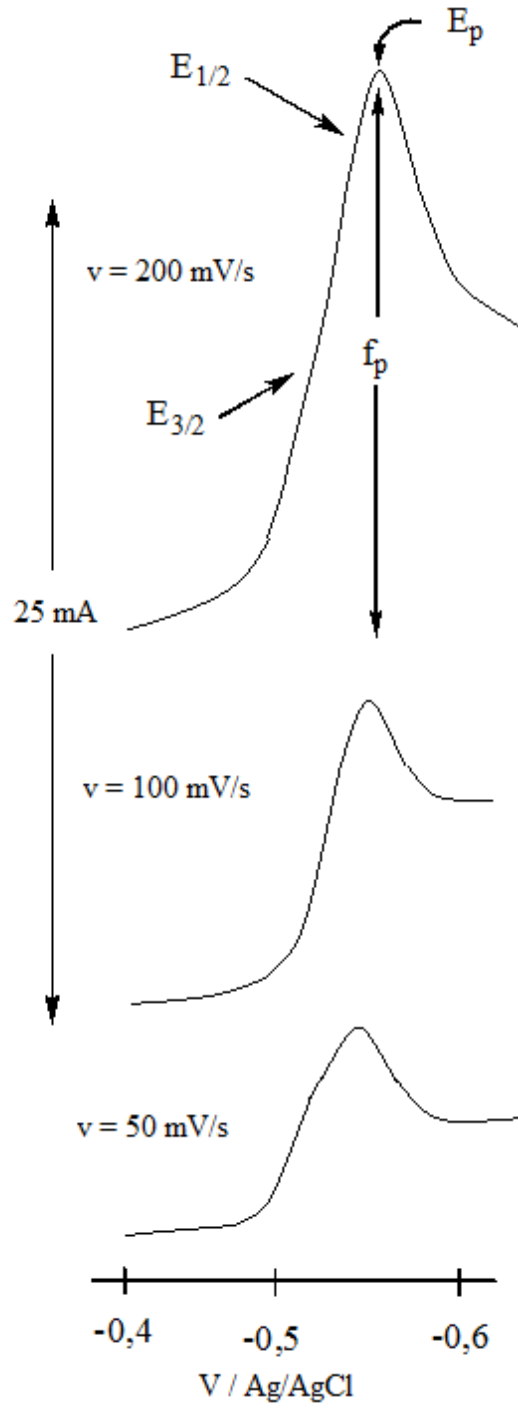
#### 3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu teknikte gerilim, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Gerilim zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 3.1’de verilmiştir. Potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılırsa metod doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV). Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel  $E_1$ ’de sonuçlanabileceği gibi farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada buna karşılık yükseltgenme oluşacaktır. LSV analitik çalışmalar için uygun bir metottur. Fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, absorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda CV tekniği daha çok kullanılmaktadır (Çekirdek, 2005).



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri yönteminde gerilimin zamanla değişimi.

Elektroda hızlı bir gerilim taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Gerilim negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından, difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar. Bu açıklamalar asılı duran cıva elektrotta alınan doğrusal taramalı voltamogramın pik şeklinde olacağını göstermektedir (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Tarama hızıyla doğrusal taramalı voltametri de akım – potansiyel eğrilerinde akımın değişimi.

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama art 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 (Arslan., 2012).

Tersinir bir elektrot tepkimesinde elektrot reaksiyonu,  $O + ne^- \rightarrow R$  şeklin de ise ve başlangıçta çözültide yalnız O maddesi bulunuyor, ayrıca elektronaktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmuyor ve elektrot yüzeyinde absorpsiyon olayı meydana gelmiyor ise  $i - E$  grafiği pik şeklinde gözlenir ve tarama hızı arttıkça pik yüksekliği artar. Dönüşümlü voltametrde akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli  $E_p$  olarak adlandırılır. Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından  $E_o$  değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada anodik pik oluşacaktır. Ters tarama esnasında  $E_o$  değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sifira gidecektir. Ancak deney sırasında yüzeyde oluşan R, çözültiye doğru difüzleneceğinden ters tarama akımı katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır (Çekirdek, 2005).

Tersinir  $O + ne^- \rightarrow R$  reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 3.3'te verilmiştir. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir.

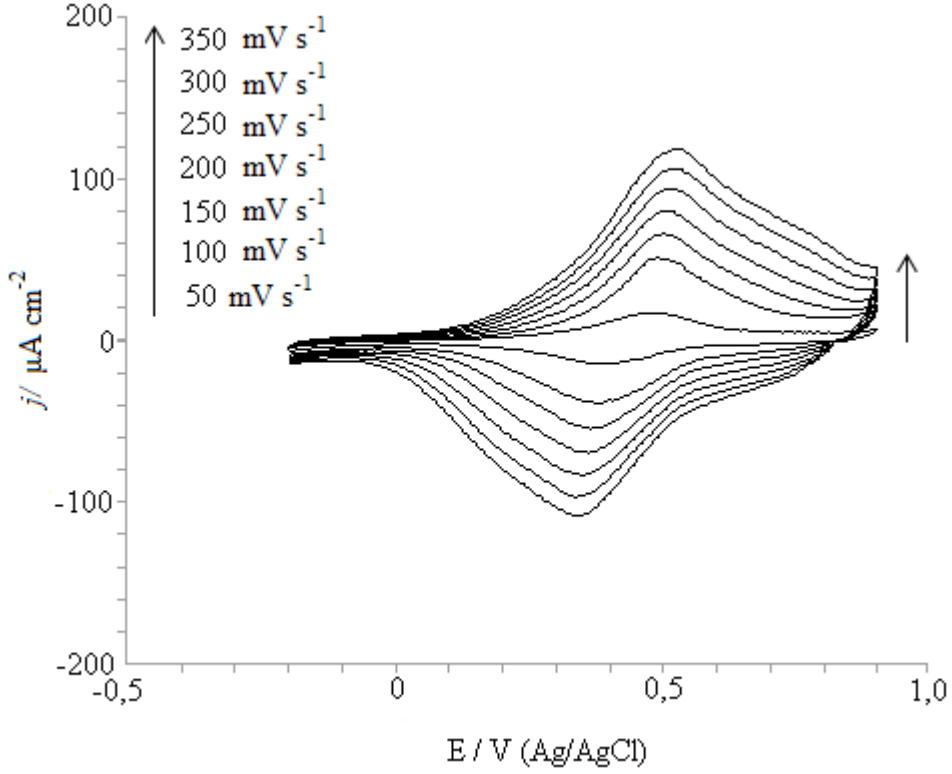
$$(i_p) = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_o v^{1/2}$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları;  $i_p$ : Pik akımı, Amper,  $D_o$ : O türünün difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $v$ : Tarama hızı, V/s,  $C_o$ : O türünün ana çözelti konsantrasyonu,  $\text{molcm}^{-3}$  şeklindedir.

CV tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir. Bu kriterler şunlardır:

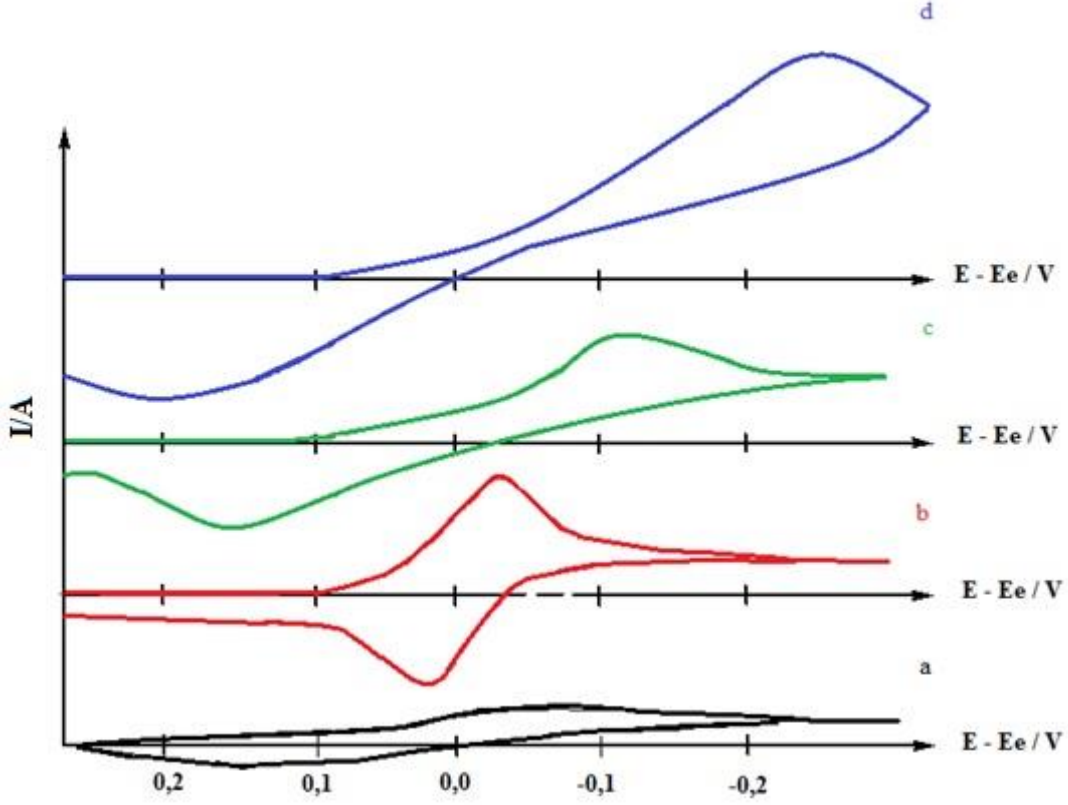
- $I_p - v^{1/2}$  grafiği doğrusal olmalıdır.
- $E_{pa} - E_{pk} = 59/n$  mV veya  $E_p - E_p/2 = 57/n$  mV olmalıdır.
- $E_p$ , tarama hızı ile değişmemelidir.
- $I_{pa} / I_{pk} = 1$  olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
- $E_p$ 'ten daha negatif potansiyellerde akım,  $t^{-1/2}$  ile orantılı olmalıdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Şekil 3.3 tersinir bir sistemin davranışını göstermektedir. Bu şekilden artan tarama hızı ile pik akımının arttığı ve pik potansiyelinin değişmediği görülmektedir (Greef, et al., 1990).



**Şekil 3.3.** Pik akımının tarama hızı ile değişimi.

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (Şekil 3.4). Tersinmez elektron aktarım reaksiyonlarında standart hız sabiti tersinir reaksiyonlara göre daha küçüktür. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmemektedir. Anodik pik gözlenmeyişi her zaman sistemin tersinmez olduğunu ispat etmez. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir reaksiyon varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir (Wang, 2000).



**Şekil 3.4.** Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması.  $v$ ; a)  $0,13 \text{ Vs}^{-1}$ , b)  $1,3 \text{ Vs}^{-1}$ , c)  $4 \text{ Vs}^{-1}$ , d)  $13 \text{ Vs}^{-1}$

Dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun tanınma kriterleri,

- Anodik pik gözlenmez.
- $I_{pk}$ , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
- $E_{pk}$  kayması tarama hızındaki 10 kat artmada  $30/\alpha n\alpha$  kadardır.
- $|E_p - E_p/2| = 48/(\alpha n\alpha) \text{ mV}$ 'dur (Greef, et al., 1990).

CV yöntemi elektrot sisteminin elektrokimyasal kapasitansı hakkında önemli bilgiler vermektedir ([http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry)). Elektrodun kapasitansı aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir:



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

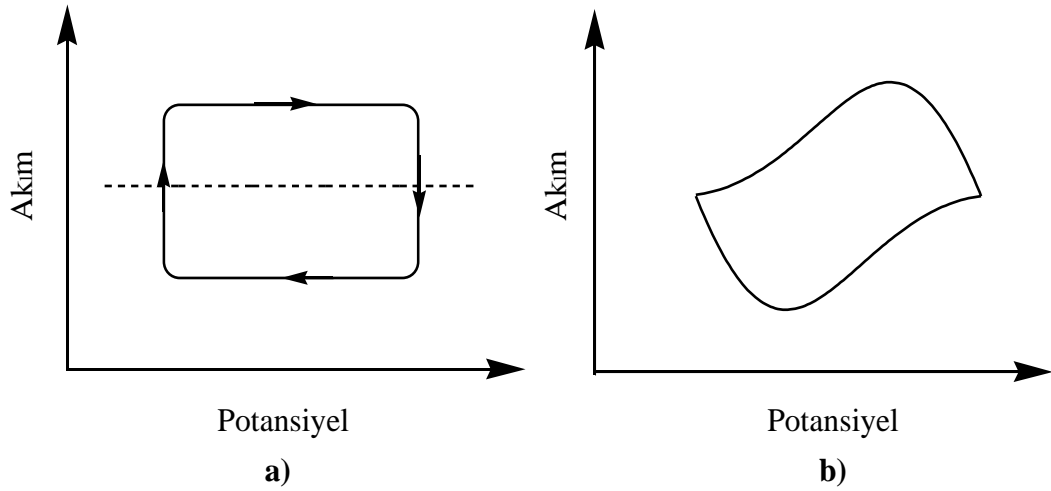
$$C = (I \times \Delta t)/\Delta V$$

Yukarıdaki eşitlikte; “Q” yükü, “t” zamanı, “V” potansiyeli, “I” 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 ağırlığına bölünmesiyle elde edilir.

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

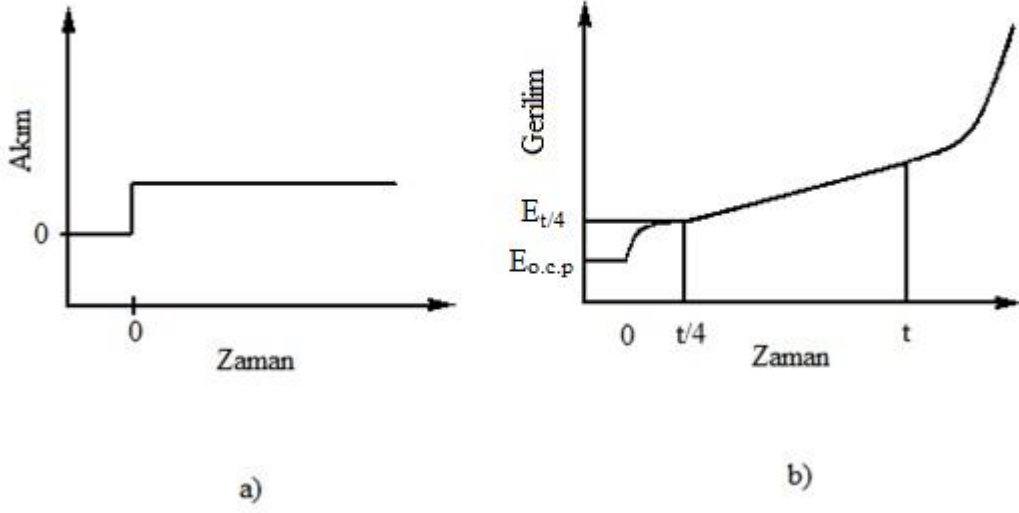


**Şekil 3.5.** a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı.

İdeal EDLCs'in Şekil 3.5 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 3.5 b). Faradayik reaksiyonlar sonucunda tersinir redoks pikleri oluşmaktadır ve akım potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Frackowiak and Beguin, 2001).

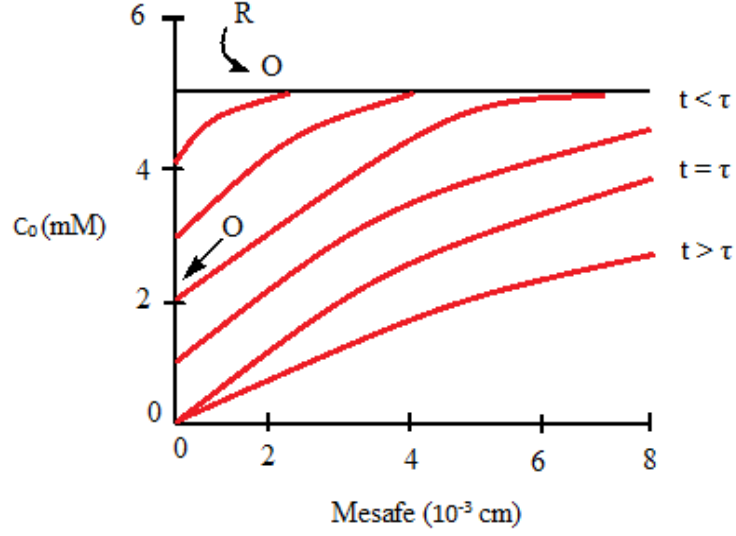
### 3.2. Kronopotansiyometri (CP)

Kronopotansiyometri (CP) en temel sabit akım deneyidir. CP'de sabit bir akım elektrokimyasal hücre yardımıyla uygulanır ve buna karşın potansiyelindeki değişme izlenir. Uygulanan akımın zamana karşı grafiği Şekil 3.6 a'da gösterilmiştir. Uygulana akım sonucunda, zamanın türevi şeklinde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları oluşur. Elektron transfer reaksiyon  $O + ne^- \rightarrow R$  şeklinde düşünüldüğünde, akım uygulanmadan önce elektrot yüzeyindeki O derişimi çözeltiyle aynı miktardadır. Şekil 3.6 b'de gösterilen  $E_{o.c.p}$  açık devre potansiyeli ya da dinlenme potansiyeli olarak tanımlanır akım uygulanmasıyla birlikte O yükseltgenenerek R'yi oluşturur bu da elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonunu düşürür. Bu işlem için uygulana gerilim maddenin indirgenme-yükseltgenme gerilimine yakındır ve Nerst eşitliğine bağlıdır.



**Şekil 3.6.** Kronopotasiyometriye göre a) uygulanan akımın zaman bağılı grafiği b) gerilime verilen tepki.

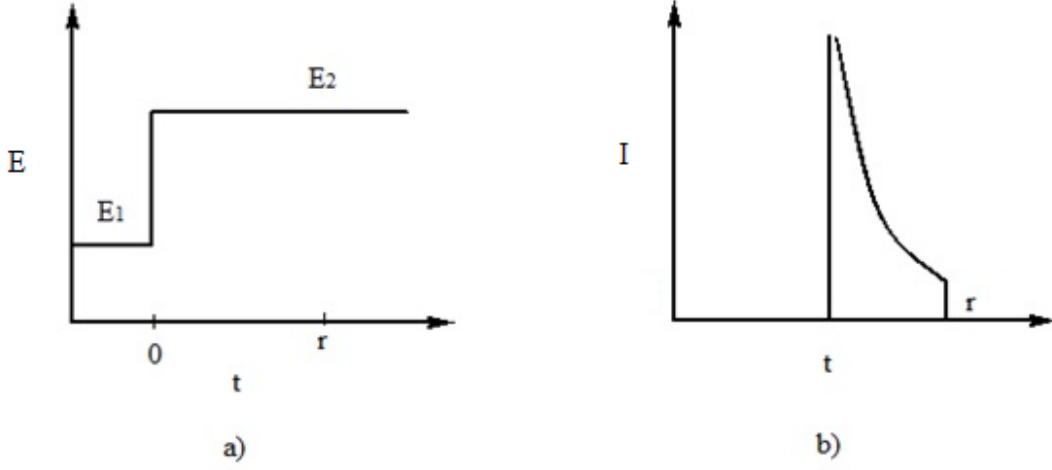
O derişiminin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonunun sıfıra inmesi  $\tau$  zamanı ile ifade edilirse. Şekil 3.7'de  $\tau$  zamana bağılı elektrot yüzeyindeki madde konsantrasyonları gösterilmiştir.



**Şekil 3.7.** Uygulana akımla O'dan R'ye indirgenme sonucu,  $\tau$  ye bağlı konsantrasyon mesafe grafiği (<http://www.currentseparations.com/issues/18-4> ).

### 3.3. Kronoamperometri (CA)

Bu yöntem, çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrodu gerilimin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır. Başlangıçta çözeltide O maddesinin olduğu ve  $O + ne^- \rightarrow R$  reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı  $E_1$  potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrotun potansiyeli  $E_2$ 'ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyelde  $E_2$  gerilimi seçilir. Potansiyel  $E_2$  de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır (Şekil 3.8). Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir (Çekirdek, 2005).



Şekil 3.8. Kronoamperometride a) potansiyel–zaman ve b) akım-zaman ilişkisi.

$$I = \frac{nFD^{1/2}Co}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım  $t^{-1/2}$  ile doğru orantılı olarak değişir. I değerleri  $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir.

Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

- Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
- Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
- Elektrotta bir absorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

### 3.4. Potansiyostatik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Potansiyostatik EIS yöntemi elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanistik olarak doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle korozyon, pil sistemleri, 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 olanak 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 gerilim 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 bu yasanın genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen AC'nin gerilim ve frekansı ile ilişkilidir (Bard and Faulkner, 2001). Buna göre;

$$E = -jX_c I$$

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),  $Z_{im}$  (sanal veya kapasitif bileşen)dir.  $\omega$ , 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 ( $\theta$ ) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

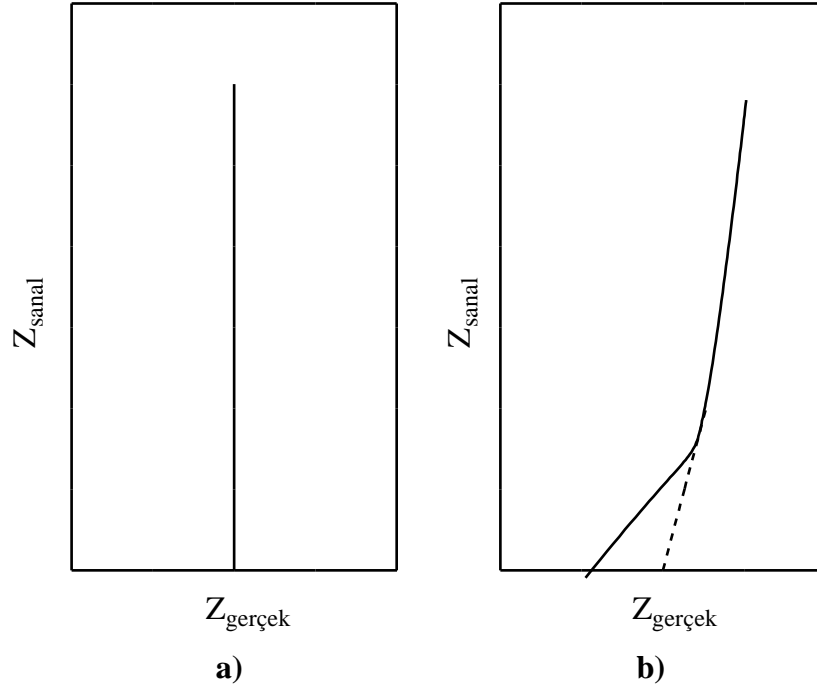
$$\tan \theta = Z_{im}/Z_{real}$$

Bu kapasitif ve rezistif bileşenler arasındaki faz açısı sadece dirençten oluşan sistemlerde  $0^\circ$ , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde  $90^\circ$  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 3.9.** İdeal bir a) kapasitör ve b) süperkapasitörün Nyquist grafiği (Kötz and Carlen'den, 2000).

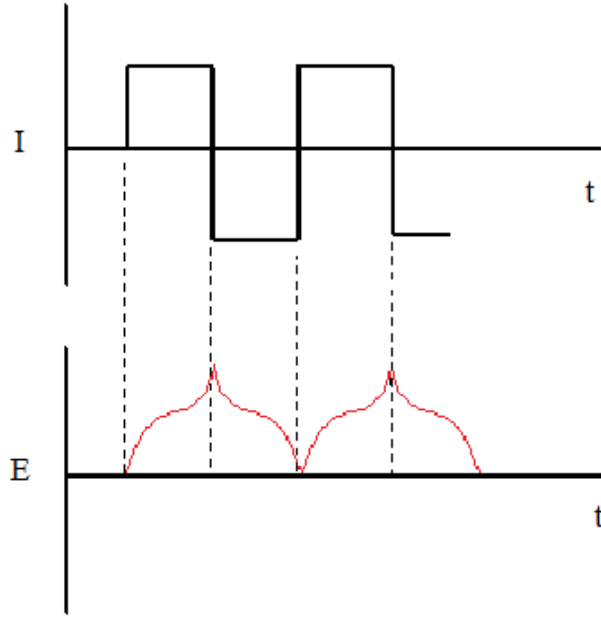
Şekil 3.9 a)'da gösterildiği gibi ideal bir kapasitörün empedans sonuçları empedans diyagramının  $Z_{\text{im}}$  eksenini boyunca doğrusaldır. Şekil 3.9 b)'den süperkapasitörler de elektroaktif tabakanın içindeki elektrolitin difüzyon direnci nedeniyle eğimli bir çizgi ortaya çıkmaktadır (An, et al., 2001).

### 3.5. Galvanostatik Şarj Deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi temelinde kronopotansiyometrik bir yöntemdir. Yöntem de kronopotansiyometri gibi sabit bir akım uygulanır fakat elde edilen grafik referans elektrota göre potansiyeldeki değişimin zamana karşı bir fonksiyonudur. Elektroda ilk potansiyel uygulandığında elektrot yüzeyindeki reaktantın dışarı atılmasından dolayı IR (akım-direnç kaybı) düşüşü gözlenir.

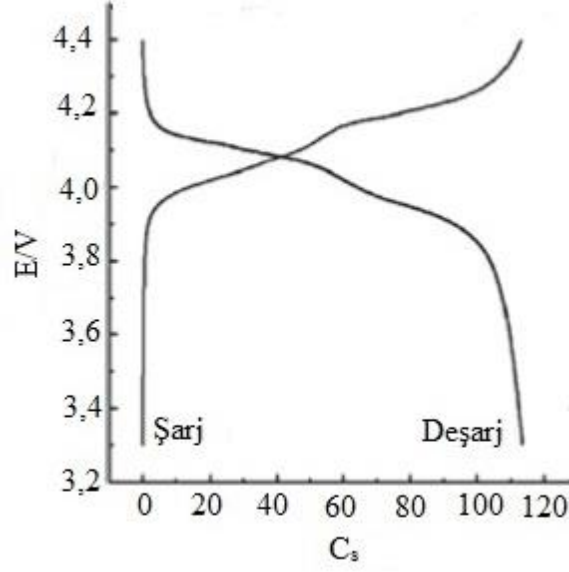


Yöntemde uygulanan akım zamanla değişebilir ama mümkün olduğunca sabit tutulmalıdır. Katodik ve anodik yönde akım değişimleriyle dönüşümlü kronopotansiyometri yani galvanostatik şarj-deşarj yöntemi oluşturulur Şekil 3.10'da galvanostatik şarj-deşarj da uygulanan akıma karşı potansiyel değişimini göstermektedir (Pyun, et al., 2012).



**Şekil 3.10.** Galvanostatik şarj-deşarj da uygulanan akıma karşı potansiyel değişimi.

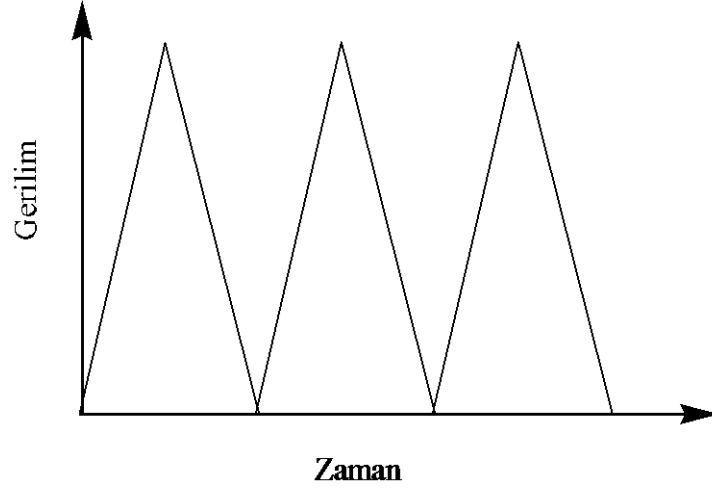
Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi, süperkapasitör hücresinin spesifik kapasitansı ve şarj-deşarj kararlılığı hakkında bilgiler edinmemize yardımcı olur. Şekil 3.11 tipik bir galvanostatik şarj-deşarj yöntemiyle elde edilen grafiği göstermektedir (Pyun, et al., 2012).



**Şekil 3.11.** Galvanostatik şarj-deşarj yönteminden elde edilen grafik.

### 3.6. Tekrarlanan Kronopotansiyometri

Süperkapasitörlerin kapasitans özelliklerini incelemekte kullanılan bir diğer yöntem de şarj-deşarj yöntemidir. Şarj-deşarj elektrotlara tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemiyle uygulanmıştır. Bu yöntemde elektrodun sabit şarj ve deşarj hızında potansiyelinin zamanla değişimi incelenmektedir. Şekil 3.12’de ideal bir süperkapasitörün şarj esnasındaki gerilim-zaman davranışı, deşarj esnasındaki gerilim-zaman davranışının ayna görüntüsüdür (Arslan, 2012; Zhou, et al., 2004).



**Şekil 3.12.** 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,  $\Delta V$  gerilim farkı,  $A$  elektrot yüzey alanını,  $t$  isedeşarj süresini göstermektedir (Gupta and Miura, 2005).

### 3.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Malzeme araştırmalarında en çok kullanılan cihazlardan bir tanesi taramalı elektron mikroskobudur (SEM). Bunun nedeni, numune hazırlama işleminin çok kolay olması, hatta bazı numunelerin ön bir hazırlığa gerek duyulmadan görüntülerin alınabilmesidir. Modern SEM'ler de boyutları birkaç cm'ye ulaşan numuneler incelenmektedir. Ayrıca SEM'lerle hem parlatılmış hem de pürüzlü yüzeylerde net

görüntüler alınabilir. SEM ile birlikte enerji – dispersif- x ışınları detektörü kullanılarak, numune üzerindeki küçük parçacıkların kimyasal analizleri yapılabilir. Sınırlayıcı bir takım faktörlere rağmen SEM analiz yöntemleri, malzemeler hakkında önemli bilgiler verir.

Taramalı elektron mikroskobu elektronları kullanarak görüntü oluşturan güçlü bir mikroskoptur. Yüksek büyütmede iyi olan derinliği çözünürlüğü birkaç nm'ye kadar ulaşmakta ve 10x – 300000x arasında büyütmede çalışabilmektedir (Fahlman, 2007). Oluşan görüntüler gri skalalı görüntülerdir. SEM'ler optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır (Hayat, 1959).

Optik kolon kısmında; elektron demeti kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimde uyardığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekle, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için bobinler yer almaktadır. Görüntü sistemi de, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranına senkronize eden manyetik bobinler bulunmaktadır (Hearle et al., 1972).

Görüntüyü oluşturmak için elektron tabancası ısıtılmış bir katot, tek delikli bir kurşun levha ve anottan ibarettir. Topraklama yapılmış anot; katottan 1 kv pozitifdir. Elektronlar anoda yönlendirilir ve bir SEM kolonuna girer. Elektronlarca oluşturulan ışık demeti elektromanyetik bobinlerce odaklandırılır. Genellikle mercekler kullanılır ve daha sonra hızlı bir şekilde numunenin içinde ileri ve geri incelenir. İnceleme diğer bobinlerce kontrol edilir. Işık demetinin tüm yolu bakım altında tutulur ve böylece elektronlar hava molekülleri ile etkileşmez. Organik numuneler genellikle ince bir altın tabaka ile kaplanır (Elieyioğlu., 2005).

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda Aldrich Chemical Company'den sağlanan % 97 saflıkta 1,5-diaminonaftalin (1,5-DAN) kullanılmıştır. Monomerler deneylerden önce fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılarak azot atmosferinde karanlıkta saklanmıştır. Polimerizasyon işlemi için çözücü olarak saf su ve yükseltgeyici olarak % 70 saflıktaki Fuluka'dan alınan perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ) kullanılmıştır.

#### 4.2. 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 4.1'de elektrokimyasal çalışma hücresi görülebilir.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal hücre.

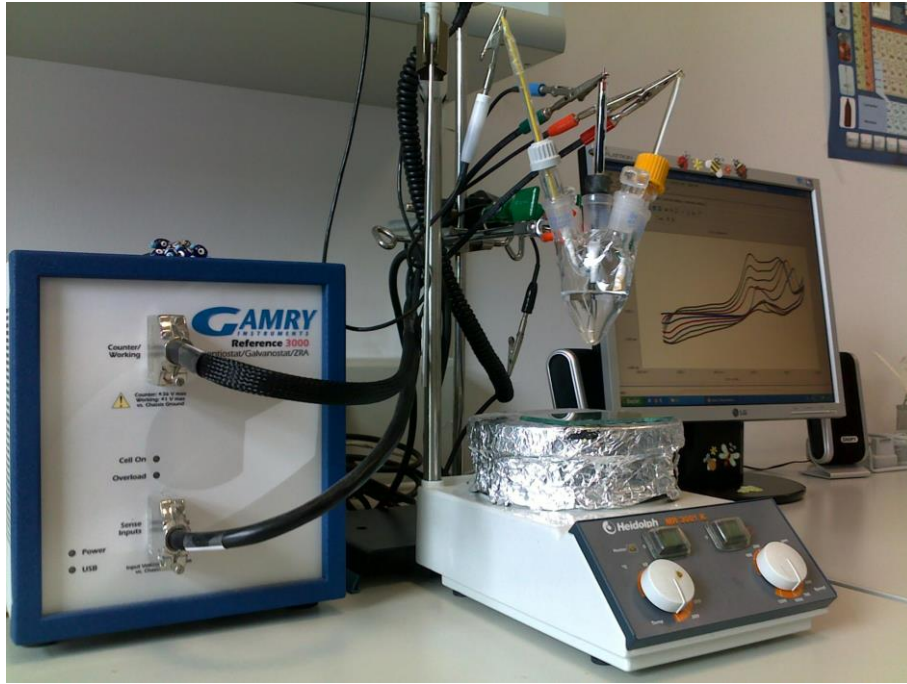
**Elektrotlar:** Çalışma elektrodu olarak Şekil 4.2’de görülen 0,5 TOMBO HB ucu PGE olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu, 1:1 etanol/aseton çözeltisi içerisinde Bandelin Sonarex marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Elektrot 0,16 cm<sup>2</sup>’lik yüzey alanı çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine daldırılmıştır. Karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılırken, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 mol dm<sup>-3</sup> doymuş KCl) elektrot kullanılmıştır. Çalışmalarda verilen tüm gerilim değerleri, bu referans elektroda göredir. Tüm çalışmalar 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.2.** Kalem grafit elektrot.

### 4.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal sentez ve kapasitör çalışmaları “Gamry instruments reference 3000 potentiostat/galvanostat/ZRA system (Wilmington,USA)” ile yapılarak, elde edilen sonuçlar bilgisayarda kayıt edilmiştir (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3.** Elektrokimyasal deney düzeneği.

Elektrotların yüzey morfoloji analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi'nde bulunan "Zeiss" marka "Ultra Plus" model "Field Emission Scanning Electron Microscope" cihazı ile yapılmıştır.

#### **4.4. 1,5-PDAN Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi**

1,5-PDAN filmleri üç farklı elektrokimyasal yöntem kullanılarak (CV, CA ve CP) 0,1 M 1,5-DAN içeren 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. CV yöntemi -0,10 ile +1,0 V gerilim aralığında, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 15 döngü olarak gerçekleştirilmiştir. CA ve CP yöntemleri ise sırasıyla +0,50 V sabit gerilim ve +1 mA sabit akımın 300 s süre uygulanması ile uygulanmıştır. Elektrokimyasal sentezin ardından, polimer filmi ile kaplı elektrotlar (PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)) çözelti ortamından çıkarılarak, monomer kalıntılardan arındırılarak vakumda kurutulmuştur.

#### **4.5. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Elektrokimyasal Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi**

Hazırlanan elektrotların enerji depolama özellikleri 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde dört farklı yöntem kullanılarak araştırılmıştır.

##### **4.5.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları**

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un elektrokimyasal davranışları, -0,10 ve +1,0 V gerilim aralığında farklı tarama hızlarında (5, 20, 30, 40, 50, 100 ve 150 mVs<sup>-1</sup>) tek döngülü voltamogramları alınarak incelenmiştir. Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme akım değerleri kullanılarak, elektrotların farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, polimer kaplı elektrotlar 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında -0,1 ve 1,0 V gerilim aralığında 500 döngü boyunca CV yöntemi uygulanarak test edilmiştir.

##### **4.5.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları**

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un EIS çalışmaları, deneylerden önce ölçülen açık devre potansiyellerinin (Open circuit potential, OCP) 10<sup>5</sup> ile 10<sup>-2</sup> frekans aralığında ve 10 mV genlik (amplitude) uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden elde edilen Bode eğrilerindeki Z'' değerleri kullanılarak elektrotların düşük frekanstaki (10<sup>-2</sup> Hz) spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

##### **4.5.3. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları**

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri ikili elektrot sistemi kullanılarak -0,10 ve +1,0 V



potansiyel aralığı ve  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  akım yoğunluğunda tek döngünün alınması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafiklerinden, elektrotların spesifik kapasitans, spesifik enerji (Specific Energy, SE) ve spesifik güç (Specific Power, SP) değerleri hesaplanmıştır.

#### **4.5.4. Tekrarlanan kronopotansiyometri çalışmaları**

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un şarj-deşarj kararlılıkları tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi kullanılarak  $\pm 2 \text{ mA}$  akımın 1000 döngü boyunca elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.6. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri**

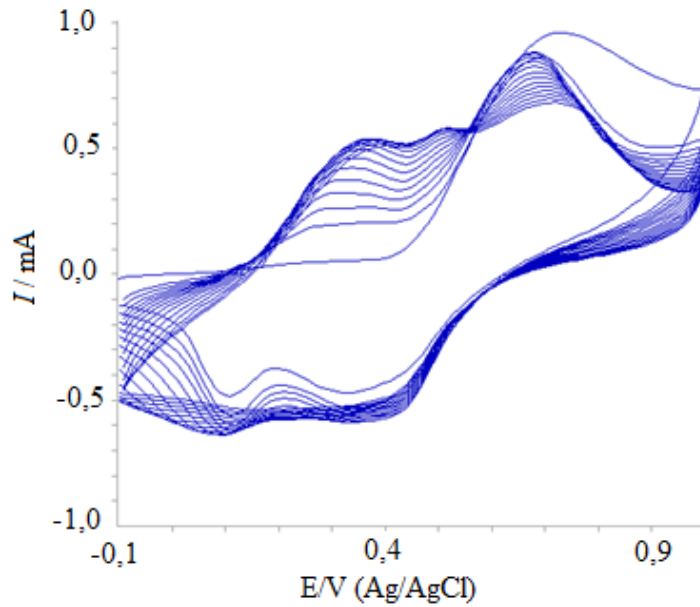
PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLAR

#### 5.1. 1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP)'in Sulu Ortamda Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

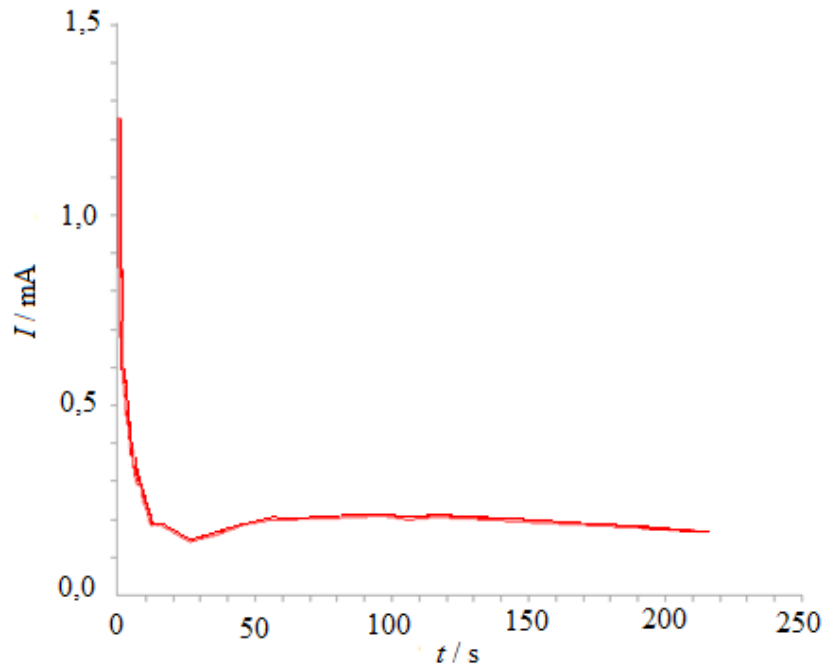
1,5-DAN(CV)'in CV yöntemi ile elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M 1,5-DAN içeren 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1,5-PDAN(CV) filmi -0,10 ile +1,0 V gerilim aralığında, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı uygulanarak, ard arda 15 döngü ile PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. 1,5-PDAN(CV) filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.1'de görülmektedir.



**Şekil 5.1.** 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 100 mVs<sup>-1</sup>; Döngü sayısı: 15).

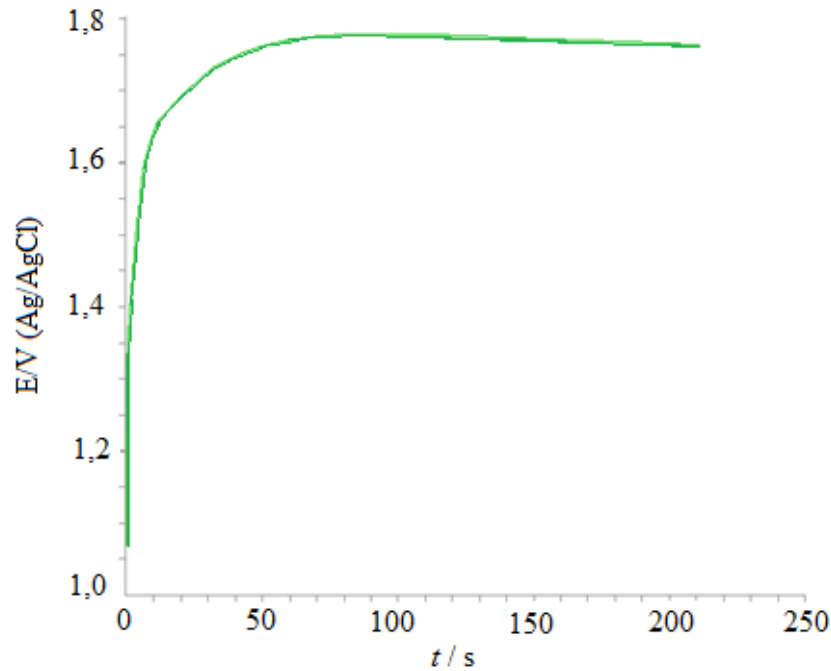
Şekil 5.1’de verilen voltamogramın ilk döngüsünde monomerin yükseltgenmesine ait olan +0,73 V civarında görülen ilk pikin döngü sayısı arttıkça gerilim değerinin katodik yöne kaydığı, akım değerinin ise artan döngü sayısı ile azaldığı görülmektedir. Birinci döngüden sonra, 1,5-PDAN(CV) filminin polimerizasyonuna ait yükseltgenme piklerinin +0,39 ve +0,51 V civarında, bu piklere karşılık gelen indirgenme piklerinin ise +0,13 ve +0,41 V civarında oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca, bu yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Bu sonuçlar 1,5-DAN monomerinin PGE üzerinde CV yöntemi ile polimerleştiğini göstermektedir (Pham, et al., 1998).

1,5-PDAN(CA)’in PGE üzerine CA yöntemiyle elektrokimyasal sentezi, +0,50 V sabit gerilimin 300 s uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2, 1,5-PDAN(CA)’in PGE yüzeyinde sentezine ait akım-zaman eğrisini göstermektedir. Şekil 5.2’den görüleceği üzere 0 ile 26 s zaman aralığında akım azalmaktadır. Akımda azalma 1,5-DAN(CA)’in PGE yüzeyine absorpsiyonundan dolayı çift tabakanın yüklenmesi ile ilgilidir. Ayrıca, akım değerinin 26 ile 50 s zaman aralığında artış gösterdiği ve 50. s’den sonra sabitlendiği görülmektedir. Bu sonuçlar 1,5-PDAN(CA) filminin PGE üzerinde CA yöntemi ile sentezlendiğini göstermektedir (Zhou, et al., 2008).



**Şekil 5.2.** 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde sentezlenmesine ait akım-zaman grafiği (Süre: 300 s; Gerilim: +0,50 V).

1,5-PDAN(CP)'in PGE üzerine CP yöntemiyle elektrokimyasal sentezi, +1 mA sabit akımın 300 s uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. 1,5-PDAN(CP)'in büyümesine ait gerilim-zaman grafiği Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde ilk 10 s'de gerilim değerinin +1,07 ile +1,66 V değerleri arasında arttığı ve +1,78 V civarında sabitlendiği görülmektedir. Bu sonuçlar 1,5-PDAN(CP) filminin PGE üzerinde CP yöntemi ile sentezlendiğini göstermektedir (Ocampo, et al., 2006).



**Şekil 5.3.** 0,1 M 1,5-diaminonaftalin'in 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde sentezlenmesine ait gerilim-zaman grafiği (Süre: 300 s; Gerilim: +1 mA).

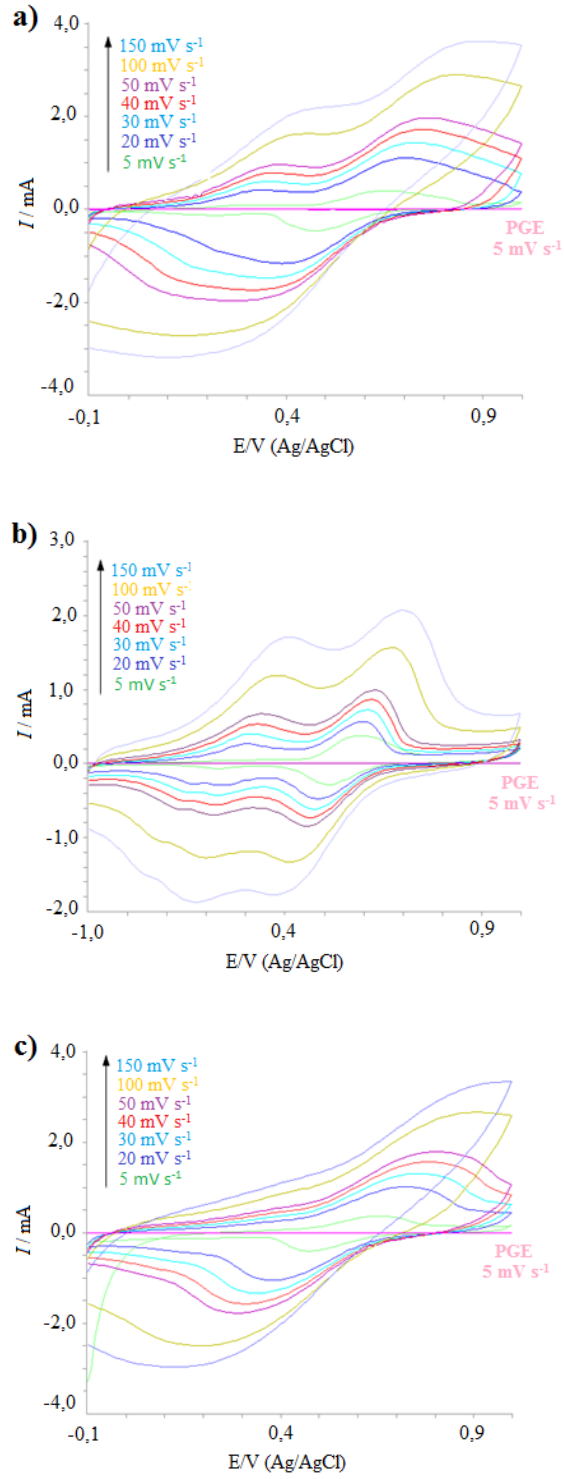
## 5.2. 1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP)'in Elektrotların Elektrokimyasal Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılan PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un elektrokimyasal enerji depolama özellikleri 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde CV, EIS, galvanostatik şarj-deşarj ve RCP yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. CV yöntemi ile elektrotların farklı tarama hızlarındaki tek döngü davranışları ve elektrokimyasal kararlılıkları test edilirken, EIS yöntemi ile elektrotların farklı frekanslardaki davranışları karakterize edilmiştir. Elektrotların şarj-deşarj davranışları ve kararlılıkları ise sırasıyla galvanostatik şarj-deşarj ve RCP yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

## **5.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları**

### **5.2.1.1. Elektrotların farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları**

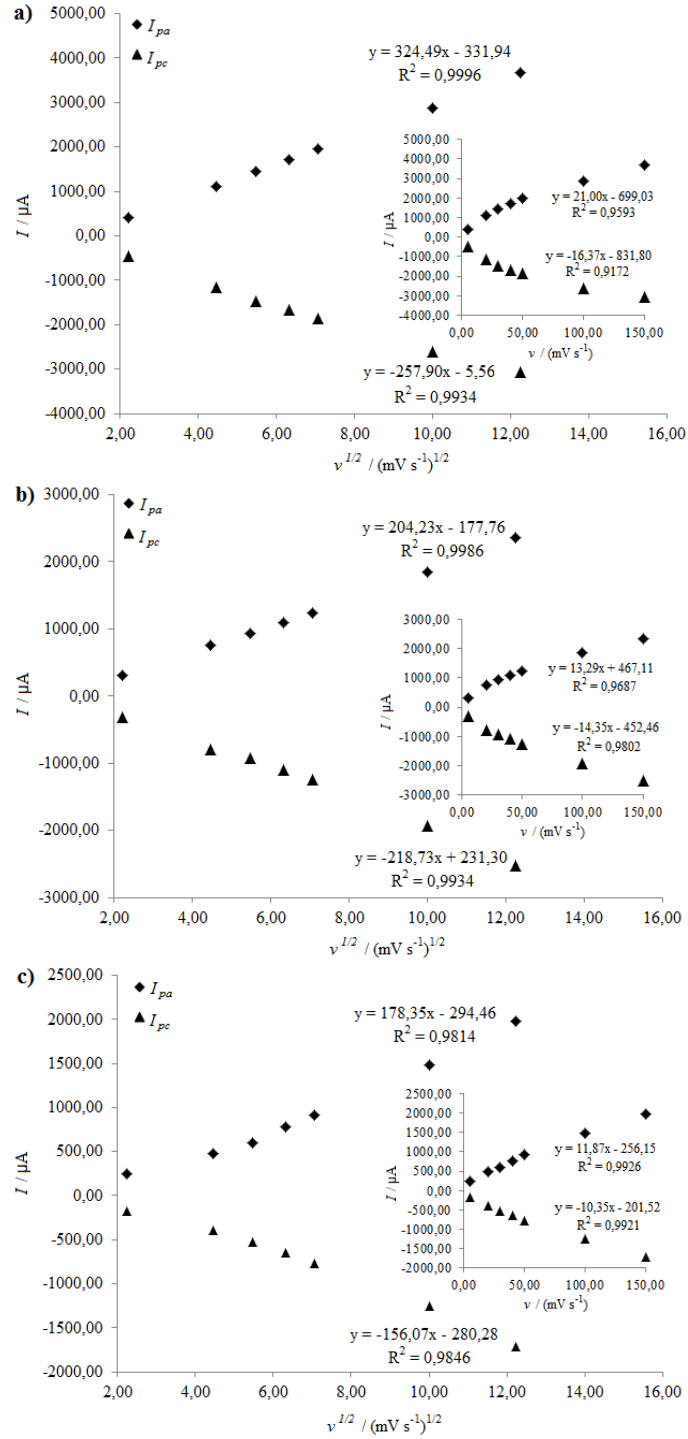
Polimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi kullanılarak -0,10 V ile +1,00 V gerilim aralığında, farklı tarama hızlarında (5, 20, 30, 40, 50, 100 ve 150  $\text{mVs}^{-1}$ ) monomer içermeyen çözeltide tek döngülü voltomogramının alınması ile incelenmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen voltamogramlar Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.4 incelendiğinde, elektrotların tüm tarama hızlarında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları vermesinden dolayı elektro-aktif özelliğe sahip olduğu söylenebilmektedir.



**Şekil 5.4.** a) 1,5-PDAN(CV) b) 1,5-PDAN(CA) ve c) 1,5-PDAN(CP) filmlerinin 1,0 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen tek döngümlü voltamogramları.

Şekil 5.5, tarama hızı ve tarama hızının karekökünün, polimer filmlerinin voltamogramlarından (Şekil 5.4) elde edilen yükseltgenme ve indirgenmelerine ait anodik ve katodik pik akım değerlerine karşı çizilen grafiklerini göstermektedir. Şekil 5.5 incelendiğinde anodik ve katodik piklerin regresyon değerlerinin 0,9000'dan büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle, anodik ve katodik pik akım değerlerinin tarama hızı ve tarama hızının karekökü ile doğrusala yakın bir değişim gösterdiği söylenebilmektedir (Martinez, et al., 2005; Ruffien-Ciszak, et al., 2006). Bu sonuç, polimer filmlerinin ince film davranışı sergilediğini ve elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Saraç vd., 2006; Rusling and Suib, 1994; Duran vd., 2011). Ayrıca, polimer filmlerinin elektro-aktivitesi grafiklerin eğim değerleri ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Shadi, et al., 2012). Şekil 5.5'deki eğim değerleri incelendiğinde, polimer filmlerinin elektro-aktivitesinin büyükten küçüğe  $a_{1,5/PDAN(CV)} > a_{1,5/PDAN(CA)} > a_{1,5/PDAN(CP)}$  olarak değiştiği söylenebilir.





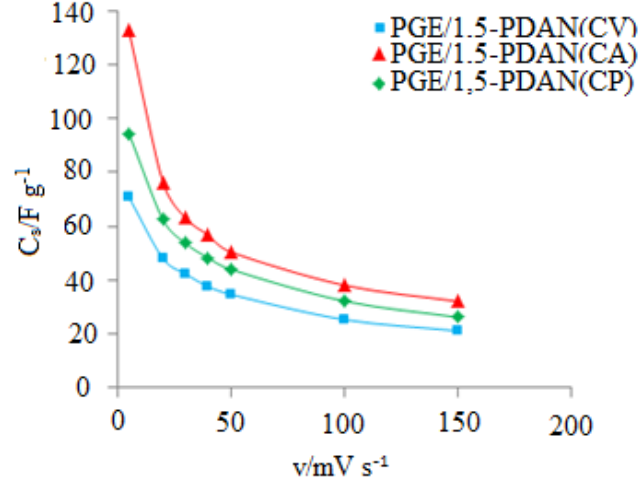
**Şekil 5.5.** a) 1,5/PDAN(CV), b) 1,5/PDAN(CA) ve c) 1,5/PDAN(CP) filmlerinin 1,0 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi içerisindeki tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri. Küçük ilave grafik: tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri.

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitansa sahip malzemelerin CV eğrilerinin dikdörtgen şeklinde olması beklenmektedir. Şekil 5.4'teki voltamogramlar incelendiğinde voltamogramların dikdörtgen şekli saptıkları görülmektedir. Bu sapmalar PGE yüzeyindeki polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu oluşan pseudo kapasitans kaynaklanmaktadır (Li, et al., 2010; Martinez-Alvarez and Miranda-Hernandez, 2009). Buna bağlı olarak, PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un elektrokimyasal enerji depolama mekanizmalarının hem PGE'den kaynaklanan elektrokimyasal çift tabaka kapasitans hem de polimer filmlerinden kaynaklanan pseudo kapasitans temelli olduğu söylenebilmektedir. Diğer bir yandan, PGE'un aynı çözelti ortamında  $5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında alınan tek döngülü voltamogramı ile polimer filmi kaplı elektrotların voltamogramları karşılaştırıldığında, polimer filmi ile kaplı elektrotların daha yüksek akım değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç, PGE'un polimer filmleri ile kaplanması sonucu yüzey alanlarının arttırıldığını ve elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin geliştirildiğini göstermektedir (Davoglio, et al., 2013).

Elektrotların spesifik kapasitansları üzerine tarama hızının etkisini belirlemek için, elektrotların spesifik kapasitans değerleri tüm tarama hızlarında aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = \frac{I}{(dv/dt)m}$$

Eşitlikteki " $I$ " akımı, " $dv/dt$ " tarama hızını, " $m$ " ise PGE yüzeyinde sentezlenen polimer filminin kütlesini göstermektedir (Hu, et al., 2011).



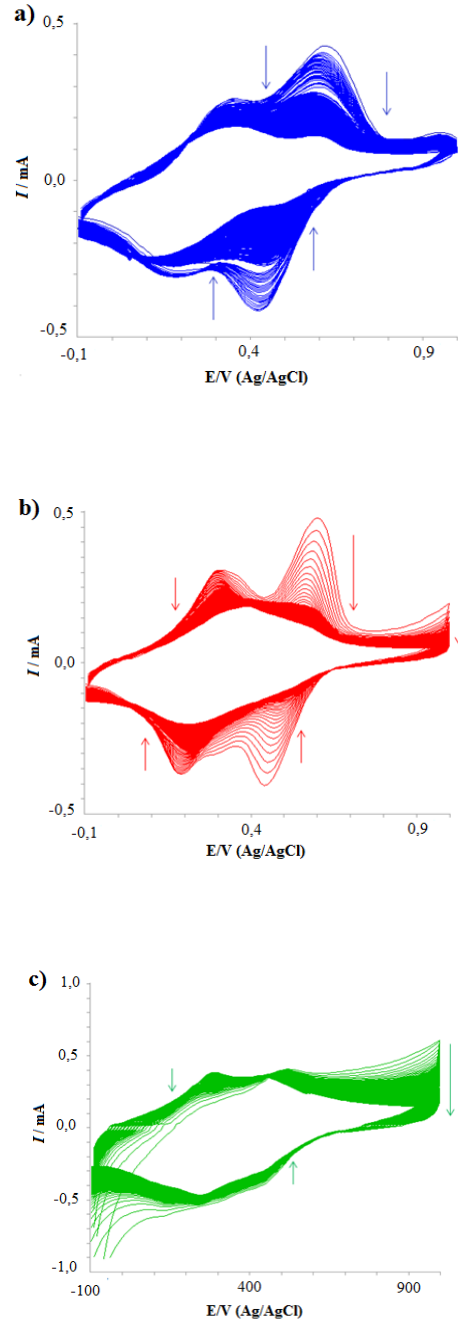
**Şekil 5.6.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızına göre değişimleri.

Elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı ile değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'dan görüleceği gibi tarama hızlarının her birinde spesifik kapasitans değerleri büyükten küçüğe  $C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CA)}} > C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CP)}} > C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CV)}}$  olarak değişmektedir. PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE/1,5-PDAN(CV) için en yüksek spesifik kapasitans değerleri  $5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında sırasıyla 132,9, 94,6 ve 70,8  $\text{Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Aynı tarama hızında polimer filmi kaplı elektrotların, PGE'un spesifik kapasitansından ( $0,04 \text{ Fg}^{-1}$ ) daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, artan tarama hızı ile spesifik kapasitans değerlerinin azalması, elektrotların ideal kapasitif özelliğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları sırasında, elektrot ara yüzeyinde proton alışverişi gerçekleşir. Bu süreç çok yavaş bir süreç olduğundan yüksek tarama hızlarında polimer filmi gerçekleşen yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonlarını sürdüremez ve elektrot malzemesinin yüzeyinin bir kısmı ulaşılmaz hale gelir. Bu nedenle artan tarama hızıyla birlikte spesifik kapasitans azalmaktadır (Dubal et al., 2012; Patil et al., 2008; Broughton and Brett, 2002; Gund, et al., 2013).

### **5.2.1.2. Polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılığı**

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

1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP) filmlerinin elektrokimyasal kararlılıkları, CV yöntemi kullanılarak -0,10 ile +1,00 V potansiyel aralığında  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızının 500 döngü boyunca uygulanması ile araştırılmıştır. Şekil 5.7'de filmlerin elektrokimyasal kararlılıklarını gösteren dönüşümlü voltametri voltomogramları verilmiştir. Bu ölçümlerde, polimer filmine ait yükseltgenme pik akım değeri artan döngü sayısı ile azalmakta, belli bir döngüden sonra ise sabit kalmaktadır. Polimer filminin yükseltgenme pik akımındaki düşüş ne kadar az ise polimer filminin elektrokimyasal olarak o kadar kararlı olduğu söylenmektedir (Saraç et al., 2006).



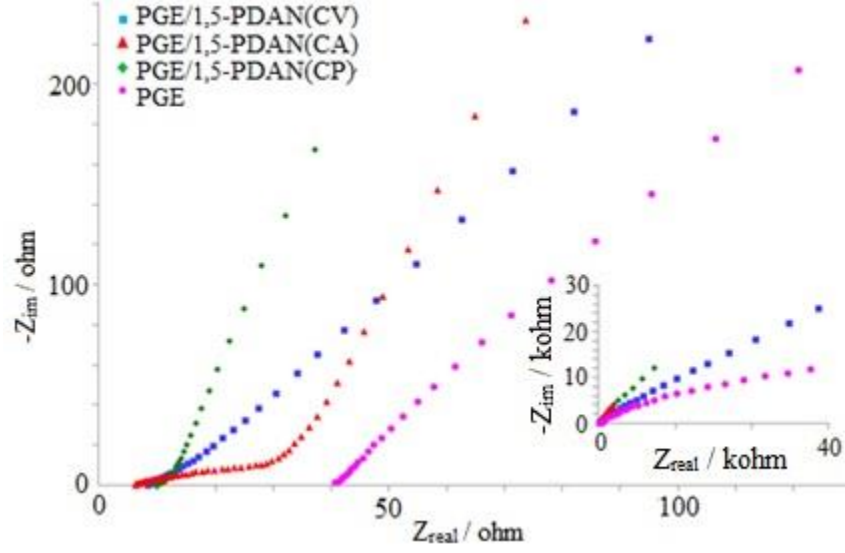
**Şekil 5.7.** a)PGE/1,5-PDAN(CV), b)PGE/1,5-PDAN(CA) ve c)PGE/1,5-PDAN(CP)'un 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramlar (Gerilim aralığı: -0,10 - +1,00 V; Tarama hızı: 50 mVs<sup>-1</sup>; Döngü sayısı: 500).

1,5-PDAN(CV), 1,5-PDAN(CA) ve 1,5-PDAN(CP) filmlerinin yükseltgenme pik akımlarının 500 döngü sonundaki azalmaları sırasıyla 66, 77 ve 31% olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak, polimer filmlerinin elektrokimyasal kararlılıklarının büyükten küçüğe 1,5-PDAN(CP) > 1,5-PDAN(CV) > 1,5-PDAN(CA) olarak değiştiği gözlenmiştir.

### 5.2.3. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un potansiyostatik EIS çalışmaları, filmlerin kararlı hale geldikleri OCP değerinde,  $10^5$  ile  $10^{-2}$  frekans aralığı ve 10 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE için OCP değerleri sırasıyla +0,13, +0,33, +0,95 ve +0,12 V olarak ölçülmüştür. Elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.8 incelendiğinde, PGE/1,5-PDAN(CA)'un Nyquist eğrisinin yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde ise bir doğrusal eğriden oluştuğu görülmektedir. Yüksek frekanstaki gözlenen yarım daire, polimer filmi ile elektrot yüzeyi arasında meydana gelen faradayik sürecin göstergesi olup, elektrokimyasal çift tabaka kapasitans ve yük transfer direncinin bileşimidir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal eğri ise elektrottaki difüzyon kontrollü sürecin karakteristiğidir (Heli, et al., 2012; Gamby, et al., 2001). Buna göre, PGE/1,5-PDAN(CA)'un elektrokimyasal enerji depolama mekanizmasının hem elektrokimyasal çift tabaka kapasitans hem de pseudo kapasitans temelli olduğu söylenebilir (Hu and Chu, 2001; Zhou, et al., 2004). PGE/1,5-PDAN(CV) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un Nyquist grafikleri ise yüksek frekans bölgesinde düşük yük transfer direncinin göstergesi olan küçük bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ise bir doğrusal bir eğriden oluşmaktadır. Bu davranış ideal elektrokimyasal çift tabaka kapasitör davranışı olup, PGE/1,5-PDAN(CV) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un sırasıyla ölçülen +0,13 ve +0,95 V OCP değerlerinde herhangi bir yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır (Heli, et al., 2012). Diğer yandan, PGE ise taranan frekans aralığında sadece doğrusal bir eğri sergilemektedir. Bu

davranış ise ideal elektrokimyasal çift tabaka kapasitör davranışını göstermektedir (Sharma and Zhai, 2009).



**Şekil 5.8.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) e PGE'un 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki empedans ölçümlerden elde edilen Nyquist graifkleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

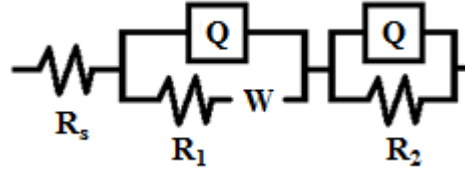
Empedans ölçümlerinden elektrotların spesifik kapasitansları aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = -\frac{1}{2\pi f Z_{im} m}$$

Bu eşitlikte “ $f$ ”, “ $Z_{im}$ ” ve “ $m$ ” sırasıyla frekans, empedans grafiğinin sanal kısmı ve PGE yüzeyinde sentezlenen polimer filmlerinin kütleleridir (S.Palaniappan, et al., 2013). Bu eşitlik kullanılarak PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un 10<sup>-2</sup> Hz'teki spesifik kapasitansları sırasıyla 0,46, 8,05, 1,52 ve 7,43×10<sup>-5</sup> Fg<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

#### 5.2.4. Elektriksel eşdeğer devre

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ZSimpWin programı ile değerlendirilmiştir. Elde edilen  $\chi^2$  (Chi Squared) değeri  $10^{-4}$ 'e eşit veya daha küçük ise devrenin deney sonuçlarına uyduğunu ifade etmektedir.  $\chi^2$  değeri ise karelerin toplamından geriye kalan fonksiyon olarak ifade edilir.



**Şekil 5.9.** Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli.

Fitleme sonucu elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devre Şekil 5.9'da verilmiştir. Bu devrede yer alan  $R_s$ ,  $R_1$  ve  $R_2$  sırasıyla çözeltilinin, tüm elektrodun ve polimerin direncini ifade etmektedir.  $Q$  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).

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un empedans verilerine dayanarak Şekil 5.9'da yer alan elektriksel eşdeğer devre sonuçları Çizelge 5.1'de yer almaktadır.

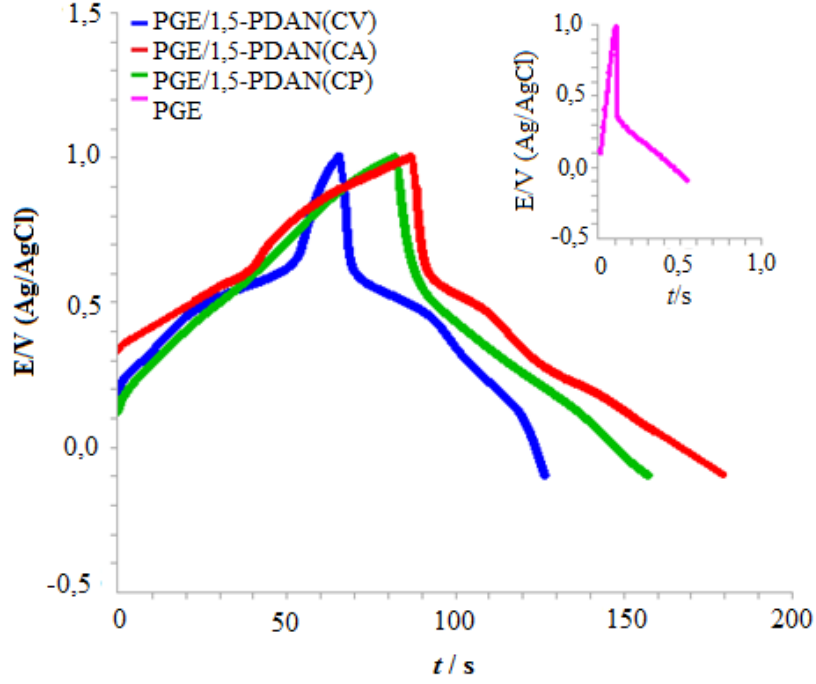


**Çizelge 5.1.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devreden hesaplanmış parametre değerleri.

	PGE/1,5-PDAN(CV)	PGE/1,5-PDAN(CA)	PGE/1,5-PDAN(CP)
<b>R<sub>s</sub></b>	10,06	5,71	9,57
<b>Q-Y<sub>0</sub></b>	$2,30 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$
<b>Q-n</b>	0,80	0,99	0,96
<b>R<sub>1</sub></b>	$2,35 \times 10^4$	$1,31 \times 10^4$	$1,66 \times 10^4$
<b>W</b>	$5,61 \times 10^{-5}$	$9,25 \times 10^{11}$	$4,87 \times 10^{-4}$
<b>Q-Y<sub>0</sub></b>	$1,23 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-2}$
<b>Q-n</b>	0,58	0,66	0,60
<b>R<sub>3</sub></b>	87,32	39,19	52,41

### 5.2.5. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları ikili elektrot sisteminde -0,10 ile +1,00 V gerilim aralığı ve  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda tek döngünün alınması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10, elektrotların galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilen grafikleri göstermektedir. Şekil 5.10'dan görüleceği üzere elektrotların şarj-deşarj eğrileri doğrusal ve simetrik değişim göstermemektedir. Bu sonuçlar, uygulanan gerilim aralığında polimerlerin elektrot/elektrolit yüzeyinde meydana getirdiği yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından kaynaklanan pseudokapastif davranışın varlığını göstermektedir (Dubal, et al., 2013; Yue, et al., 2012).



**Şekil 5.10.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profilleri. Küçük ilave grafik: PGE'un 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki galvanostatik şarj-deşarj profili.

Galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden elektrotların spesifik kapasitans, SP ve SE değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{I\Delta t_d}{\Delta Vm}$$

$$SP = \frac{I\Delta V}{m}$$

$$SE = \frac{I\Delta t_d \Delta V}{m}$$

Eşitliklerdeki “*I*” deşarj akımını, “ $\Delta t_d$ ” deşarj süresini, “ $\Delta V$ ” deşarj sürecindeki gerilim değişimini ve “*m*” PGE yüzeyinde sentezlenen polimer filmlerinin kütlesini

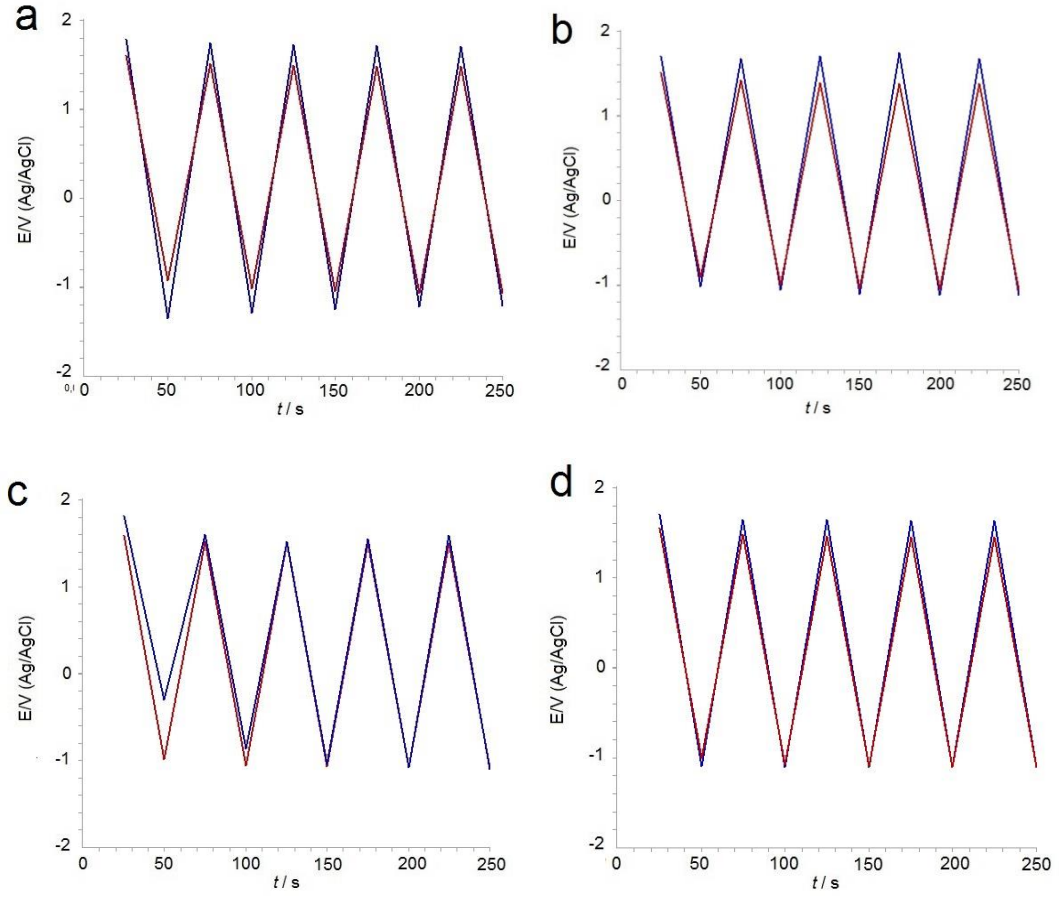
göstermektedir (Sivaraman, et al., 2012; Mujawar, et al., 2011). Çizelge 5.2 elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans, SP ve SE değerlerini göstermektedir. Tam bir şarj-deşarj döngüsünde, elektrodun şarj-deşarj süresinin yüksek olması, spesifik kapasitansının yüksek olduğunun bir göstergesidir (Sharma and Zhai, 2009). Şekil 5.10'dan görüleceği üzere elektrotların şarj-deşarj sürelerinin büyüklüğü sırasıyla  $t_{d, \text{PGE/1,5-PDAN(CA)}} > t_{d, \text{PGE/1,5-PDAN(CP)}} > t_{d, \text{PGE/1,5-PDAN(CV)}} > t_{d, \text{PGE}}$  şeklindedir. Bu sonuçların, Çizelge 5.2'de verilen spesifik kapasitans değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un spesifik güçleri sırasıyla 150,17, 352,44 ve 208,07  $\text{Wkg}^{-1}$  olarak elde edilirken, spesifik enerjileri ise sırasıyla 8848,24, 26384,33 ve 15282,74  $\text{Wh kg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir (Çizelge 5.2).

**Çizelge 5.2.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un galvanostatik şarj-deşarj yöntemi ile elde edilen Spesifik kapasitans, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri.

Elektrotlar	$C_s$ ( $\text{Fg}^{-1}$ )	$SP$ ( $\text{Wkg}^{-1}$ )	$SE$ ( $\text{Whkg}^{-1}$ )
PGE/1,5-PDAN(CV)	7,29	150,17	8848,24
PGE/1,5-PDAN(CA)	26,21	352,44	26384,33
PGE/1,5-PDAN(CP)	12,63	208,07	15282,74
PGE	0,03	32,83	45,96

### 5.3. Tekrarlanan kronopotansiyometri çalışmaları

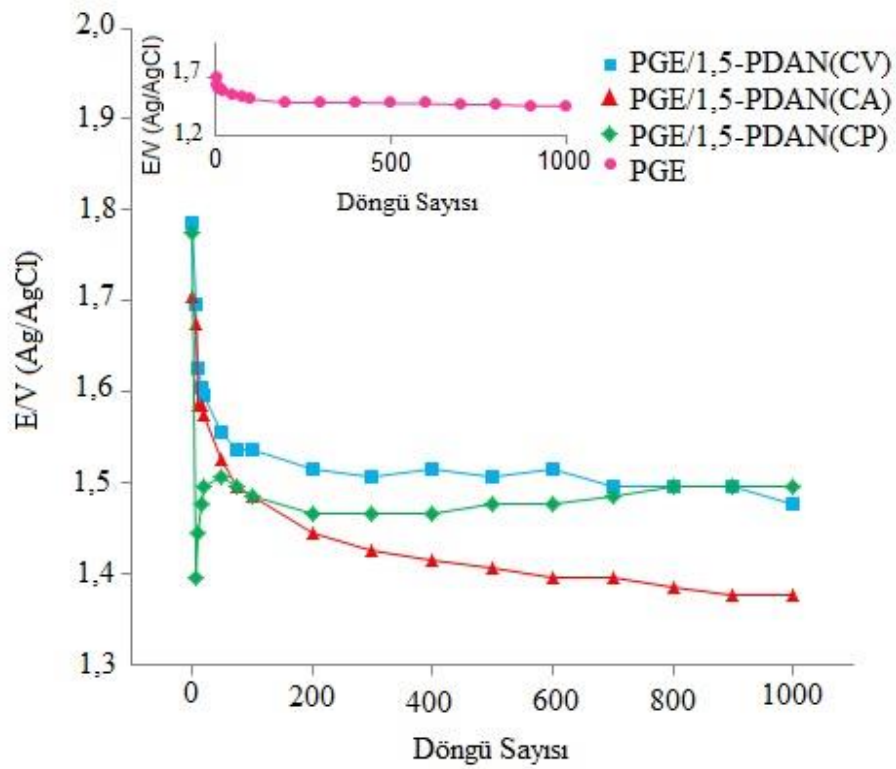
Elektrotların şarj-deşarj kararlılıkları RCP yöntemi kullanılarak 1000 döngü boyunca  $\pm 2$  mA akımın 25 s boyunca elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11, elektrotların 1000 döngülük şarj-deşarj ölçümlerinin ilk 5 ve son 5 şarj-deşarj eğrilerini göstermektedir.



**Şekil 5.11.** a) PGE/1,5-PDAN(CV), b) PGE/1,5-PDAN(CA), c) PGE/1,5-PDAN(CP) ve d) PGE elektrotlarının 1,0 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki 1000 döngülük şarjdeşarj testlerinin ilk 5 (---) ve son 5 (---) şarjdeşarj döngüleri.

Şekil 5.11'den de görülebileceği gibi PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE elektrotları sırasıyla ilk çevrimde 1,79, 1,71, 1,82 ve 1,78 potansiyellerine ulaşmaktadır. Bu sonuçlar, elektrotların veri koruma, video kameralar, saatli radyolar, alarm sistemleri ve duman dedektörü gibi düşük voltaj gerektiren (<10.00 V) süperkapasitör uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir. (Mastragostino et al., 2001). Şekil 5.12, elektrotların 1000 döngülük şarjdeşarj ölçümlerinde, elektrodun ulaştığı gerilim değerlerinin artan döngü sayısı ile değişimini göstermektedir. Şekil 5.12'den görüleceği üzere PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un ulaştığı gerilim değerleri artan döngü

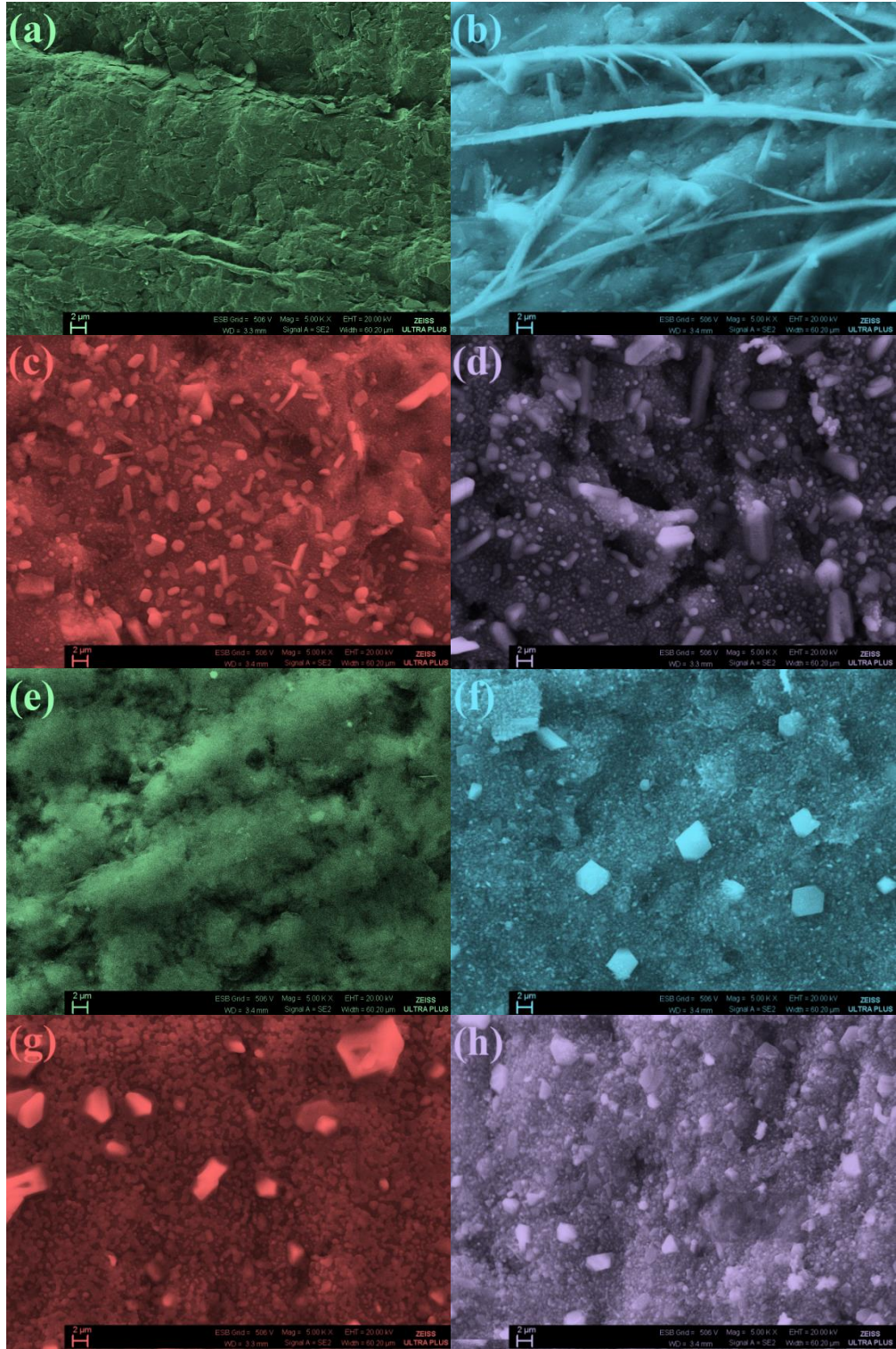
sayısı ile azalmaktadır. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE için 1000 döngü sonrasında gerilim değerlerinin azalması 17, 19, 16 ve 14%'tür. Elektrotların şarj-deşarj kararlılıkları birbirine yakın olup, elde edilen sonuçların CV ile yapılan kararlılık testlerinin sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, elektrotların gerilimlerinde artan döngü sayısı ile önemli değişimler göstermemesi, yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahip olduğunu gösterir.



**Şekil 5.12.** PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE elektrotlarının 1000 döngü şarj-deşarj sonrasında döngüsayısına karşın gerilim değerleri.

### 5.3. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların ve PGE Elektrodun Morfolojileri

PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un yüzey morfolojileri SEM kullanılarak araştırılmıştır. Elektrotların SEM görüntüleri Şekil 5.13'te görülmektedir. PGE'un yüzeyi pürüzlü ve gözenekli olup, düzgün sıralanmış grafit tabakalarından oluşmaktadır (Şekil 5.13a). PGE'un morfolojisi PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un morfolojisi ile karşılaştırıldığında, PGE'un yüzeyinin polimer filmleri ile kaplandığı görülmektedir. PGE/1,5-PDAN(CV)'un SEM görüntüleri incelendiğinde polimer filminin yapısının birbirine bağlı tel ve heterojen küçük taneciklerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.13 b, Şekil 5.13 c ve d'den PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un yüzeyinin gözenekli olduğu ve farklı büyüklükteki taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Ancak, PGE/1,5-PDAN(CA)'un yapısında PGE/1,5-PDAN(CP)'a göre daha küçük taneciklerin bulunduğu söylenebilmektedir. Yüzeyin daha küçük taneciklerden oluşması, daha fazla sayıda yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu vermeye yatkın yapıların oluşmasına olanak sağlamaktadır. Bu tür yüzeye sahip elektrotlarda daha yüksek iletkenlik ve spesifik kapasitans elde edilmektedir (Rios, et al., 2007). Şekil 5.13 e ve h, PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE'un 1000 döngülük şarj-deşarj testleri sonrasında alınan SEM görüntülerini göstermektedir. Görüntülerden görüleceği üzere 1000 döngü sonrasında elektrotların yüzeyi bozulmaktadır. Yüzeydeki değişmelere bakarak PGE/1,5-PDAN(CP)'un diğer elektrotlara göre yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına karşı daha dayanıklı olduğu söylenebilmektedir.



**Şekil 5.13.** a)PGE, b)PGE/1,5-PDAN(CV), c)PGE/1,5-PDAN(CA) ve d)PGE/1,5-PDAN(CP)'un SEM görüntüleri. e) PGE, f) PGE/1,5-PDAN(CV), g) PGE/1,5-PDAN(CA) ve h) PGE/1,5-PDAN(CP)'un 1000 döngümlük şarj-deşarj testleri sonrasında alınan SEM görüntüleri.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışması üç ana bölümden meydana gelmektedir. Birinci bölüm; 1,5-DAN monomerinin PGE yüzeyinde üç farklı elektrokimyasal yöntem kullanılarak polimerleştirilmesidir. İkinci bölüm; PGE yüzeyinde elde edilen filmlerin SEM ile yüzey morfolojilerinin belirlenmesidir. Üçüncü bölüm ise polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmasıdır.
2. PGE yüzeyinde karşılaştırılmalı olarak farklı elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen 1,5-PDAN'in süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, ulaşılabilir literatür taramasına göre ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiştir.
3. CV ve SEM sonuçları PGE yüzeyinde polimer filmlerinin oluştuğunu göstermektedir.
4. PGE/1,5-PDAN(CV), PGE/1,5-PDAN(CA) ve PGE/1,5-PDAN(CP)'un elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin belirlenmesinde CV, potansiyostatik EIS, galvaostatik şarj-deşaj ve RCP yöntemleri kullanılmıştır.
5. Elektrokimyasal ölçüm sonuçları PGE ve polimer filmlerinin varlığından dolayı iki farklı enerji depolama mekanizmasının (elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı ve pseudokapasitans) toplam spesifik kapasitansa etki ettiğini ortaya koymaktadır.
6. CV yöntemi ile filmlerin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiş, tarama hızları ve tarama hızlarının karekökleri ile anodik ve katodik pik akımları grafiğe geçirilmiştir. Grafiklerdeki doğrusal değişim, filmlerin ince film davranışı sergilediğini ve elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



7. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları incelendiğinde (Şekil 5.4), filmlerin elektro-aktiflikleri ile hesaplanan kapasitans değerleri doğru orantılı olarak değiştiği gözlenmektedir.
8. CV yöntemi ile yapılan kararlılık testlerinden en kararlı filmin 1,5-PDAN(CP) filmi olduğu belirlenmiştir.
9. Elektrotların spesifik kapasitansı CV, Potansiyostatik EIS ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemlerden elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu ve  $C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CA)}} > C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CP)}} > C_{s, \text{PGE/1,5-PDAN(CV)}}$  şeklinde değiştiği gözlenmiştir.
10. PGE/1,5-PDAN(CA), PGE/1,5-PDAN(CP) ve PGE/1,5-PDAN(CV) için en yüksek spesifik kapasitans değeri CV yöntemiyle  $5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında sırasıyla 132,9, 94,6 ve  $70,8 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.
11. Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri elektrotların yüksek spesifik güç ve enerjiye sahip olduğunu göstermiştir.
12. Elektrotların şarj-deşarj kararlılıkları RCP yöntemiyle incelenmiştir. RCP'den elde edilen sonuçlar elektrotların uzun döngülü şarj-deşarjlarda kararlılıklarını %80 oranında koruduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, tüm elektrotlar 1,0 V - 2,0 V arasındaki gerilim değerlerine sahiptir. Bu da elektrotların düşük voltaj ( $< 10 \text{ V}$ ) gerektiren video kameraları, radyo saatleri, bilgisayar ve güvenlik sistemlerindeki UPS'ler, uzaktan algılama sistemleri, CD oynatıcılar gibi cihazlarda elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.
13. Elde edilen polimer filmlerinin morfolojileri incelendiğinde en gözenekli yapıya sahip olan PGE/1,5-PDAN(CA) filmi ile kaplanan elektrodun en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğu görülmektedir. 1000 döngülük şarj-deşarj sonrasında alınan SEM görüntüleri de elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen kararlılık sonuçlarını desteklemektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, R.M., and Gaughan, K., 1988, Polianiline thin filmic devices, *Synth. Met.*, 26; 203-208.
- Alva, S., and Phadle, R.S., 1994, Conducting polymers in the fabrication of effect biosensors, *Ind. J. Chem.*, 33(A); 561-564.
- 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.
- Arslan, A., 2012, Bazı iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamaları, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans Tezi.
- 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, Z., 2007, İletken poli(etilen teraftalat)/polipirol kompozit liftlerinin kimyasal polimerizasyonla hazırlanması ve karakterizasyonu, ankara üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Yüksek lisans Tezi.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Ch. 18, 2nd ed., Wiley, USA.
- Baudoin, J. L., Tanguy J., Slama M. ve Hoalet M., 1989, Impedence measurements on different conducting polymers, *Synthetic Metals*, 28, 145-150.
- Bariştıran, C., 2007 , Template synthesis of poly(N-METHYLPYRROLE) & Polypyrrole based supercapacitor: fabrication and characterization, Sabancı Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Belanger, D., Ren, X., Davey, J., Uribe, F. and Gottesfeld, S., 2000, Characterization and long-term performance polyaniline based electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2923.
- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., 2005, Electrodeposition of Polyaniline, Poly(2-Iodoaniline), and Poly(Aniline-Co-2-Iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel, *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244.
- Blasse, G. ve Grabmaier, B.C., 1994, *Luminescent Material.*, Springer-Verla., 580 p.
- Bispo-Fonseca, J. A. I., Sarrazin, C., Simon, P., Fauvarque, J.F., Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Be'guin F., 2005, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, 43, 1293-1302.
- Bispo-Fonseca, J. A. I. Sarrazin, C., Simon, P., Fauvarque, J.F., 1999, Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 79, 238–241.
- Bocchi, V., Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V., 1968, *Comptes Rendus*, 267, 433p.
- 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), 12-14.
- 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.
- Bonnefoi, L., Simon, P., Fauvarque, J.F., Sarrazin, C., Dugast, A., 1999, Electrode optimisation for carbon power supercapacitors, *J. Power Sources*, 79, 37.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Borole D.D., Kapadi U.R., Kumbhar D.G., Hundiwale D.G., 2002. Influence of organic and inorganic supporting electrolytes on the electrochemical synthesis of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer thin films, *Materials Letters*, 56, 685-691.
- Broughton, J.N., Brett, M.J., 2002, Electrochemical capacitance in manganese thin films with chevron microstructure, *Electrochem. Solid State Lett.* 5, A279-A282.
- Cambra A., Redondo M.I., Gonzalez-Tejera M.J., 2003. Influence of counter-ion concentration on properties of electrochemically generated poly-Nmethylpyrrole (PNMPy/CIO<sub>4</sub>), *Synthetic Metals*, 139, 21-27.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., and Smith, P., 1989, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311.
- Cesur, E., 2008, Polipirolün asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.
- 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.
- Cihaner, A., 2004, Electrochemical synthesis of crowned conducting polymers: nature of radical cations In pPolimerization and mechanism of conductivity, *Philosophy in chem.edu.*, June 2004.
- Conway, B.E., 1999, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological application*, Dordrecht/New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Press.
- Conway, B.E., 1991a, Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539-1548.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Conway, B.E., 1991b, Proc. of The 1st Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida.
- Cowie, J.M.G. 1991. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Second Edition. Chapman and Hall: New York, USA, 410-420.
- Çekirdek, P., 2005, Voltametrik metotlarla ditiyofosfat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Çiftçi, D.; 2012 , İki farklı tür tür donör grup içeren iletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal özelliklerine farklı uzunluktaki alkil yan zincirlerinin etkisi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Davoglio, R.A., Biaggio, S.R., N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho, 2013, Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly(DMcT) for supercapacitor electrodes, Electrochim. Acta 93, 93-100.
- 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.
- Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., and Gardini, G.P., 1979., J.Chem.Soc.Chem.Commun, 635,2110.
- Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. and Süzer, Ş. 1993. Conducting polymers of aniline II. a composite as a gas sensor. Synth. Met., 60; 27-30.
- Dominique Villers, D. J., Soucy,C., Cossement, D., Chahine, R., Breau, L., Be'langera, D., 2003, The influence of the range of electroactivity and capacitance of conducting polymers on the performance of carbon conducting polymer hybrid supercapacitor, Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, A747-A752.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Dubal, D.P., Kim, W.B., Lokhande, C.D., 2012, Galvanostatically deposited Fe: MnO<sub>2</sub> electrudes for supercapacitor application, J. Phys. Chem. Solids 73, 18-24.
- Dubal, D.P., Gund, G.S., Holze, R., Jadhav, H.S., Lokhande, C.D., Park, C-J., 2013, Solution-based binder-free synthetic approach of RuO<sub>2</sub> thin films for all solid state supercapacitors, Electrochim. Acta 103, 103-109.
- Duran, B., Bereket, G., Turhan, M. C. & Virtanen, S., 2011, Poly(N-methyl aniline) thin films on copper: synthesis, characterization and corrosion protection. Thin Solid Films, 519, 5868-5874.
- Elieyioğlu, S., 2005, eliklerin ısıı işlem altında gösterdiği yapısal değişikliklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Mössbauer spektroskopisi ile incelenmesi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- 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.
- 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.
- Hür, E., 2005, Polianilin ile türevlerinin paslanmaz çalılık yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Fahlman, B.D., 2007, Materials chemistry, P.O. box 17 3300 AA Dordrecht, The Netherland.
- Fan, L. And Maier, J., 2006 High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors, Electrochemistry Communications vol. 8,937–940.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D. and Loveday, D.C., 1998a, Performance evaluation of poly 3-(phenylthophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications, *Chem. Mater.*, 10,3528.
- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D., Loveday, D.C. and Moxey, A.A., 1998b, Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 459, 57.
- Fojta, M., Havran, L., Billova, S., Kostecka, P., Masarik, M., Kizek, R., 2003, Two-surface strategy in electrochemical DNA hybridization assays: detection of osmium-labeled target DNA at carbon electrodes. *Electroanalysis* 15, 431-440.
- Fuslba, 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.
- Frackowiak, E. and Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S. and Beguin, F., 2001, Nanotubular materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, 822, 97-98.
- Gamby J, Taberna PL, Simon P, Fauvarque, JF, Chesneau, M., 2001, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *J Power Sources* 101, 109-116.
- 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.
- Gerard M., Chaubey A. ve Malhotra B.D., 2002. Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (5), 345-359.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Girija, T.C. and Sangaranarayanan, M. V., 2006, Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*, 156, 705-711.
- Gund, G.S., Dubal, D.P., Patil, B.H., Shinde, S.S., Lokhande, C.D., 2013, Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta* 92, 205-215
- Gupta, V. and Miura, N., 2005, Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A630.
- Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P. ve Amalnerkar D.P., 1999. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, Optoelectronics And Energy Storage Devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61 (3): 173-191.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1990, Instrumental Methods In Electrochemistry by Ellis Horwood Limited ISBN 0-13-472093-8.
- Hayat, M. A., 1959, Principles and Techniques of Scanning Elektron Microscopy, New York, Van Nostrand Reinhold CO. , 19747.
- 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.
- Hearle, J. S. M., Sparrow, J. T. and Cross, P. M., 1972, The use of Scanning elektron microscope, Oxford New York, Pergamon Pres.
- Heeger, A. J., 2001, Semiconducting and metallic polymers, *Angew. Chem. Int. Ed*, 40, 2591-2611.
- Heeger, A.J., 1989, Charge transfer in conducting polymers, striving toward intrinsic properties, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 312-32.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Heli, H., Yadegari, H., Jabbari, A., 2012, Graphene nanosheets-poly(*o*-aminophenol) nanocomposite for supercapacitor applications, *Mater. Chem. Phys.* 134, 21-25.

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.

Hu, C.C., Chu CH (2001) Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors – effect of film coverage/thickness and anions, *J Electroanal Chem* 83, 105-116

Hu, Y., Zhu, H.W., Wang J., Chen, Z.X., 2011, Synthesis of layered birnessite-type manganese oxide thin films on plastic substrates by chemical bath deposition for flexible transparent supercapacitors, *J. Alloy. Comp.* 509, 10234-10240.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone\\_chart](http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_chart) (8.7.2014)

<http://www.currentseparations.com/issues/18-4/>, *Current Separations* 18:4 (2000), (8.7.2014)

<http://www.automagg.com/volvo-geleneksel-pilleri-gecmiste-birakiyor/> (8.7.2014)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry) (8.7.2014)

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

Jackowska K, Bukowska J, Jamkowski M., 1995, Synthesis, electroactivity and molecular structure of poly(1,5-diaminonaphthlene), *J Electroanal Chem* 388, 101-108

Jang, J. H. O. J., Stucky, G.D., 2002, Fabrication of ultrafine conducting polymer and graphite nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 4016–4019.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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.
- Kalafat, F., 2010, Karboksilik asit içeren polipirel filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- 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.
- 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.
- Köylü Tokgöz, S., 2008, Enerji Depolamada Polimer Modifiye Karbon Fiber Mikro Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Poly. J.*, 34, 1053-1060.
- Kötz, R. and Carlen M., 2000, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45, 2483-2498.
- Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. and Fauvarque, J.F., 1999, Polythiophene-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 80, 142.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Long, J.W., Swider, K.E., Merzbacher, C.I. and Rolison, D.R., 1999, Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO<sub>2</sub> solids: The nature of capacitance in nanostructured materials, *Langmuir*, 15, 780-785.
- Lota, K., Khomenko, V. and Frackowiak, E., 2004, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 295-301.
- 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.
- Lu, M., Beguin, M., Frackowiak, F., Frackowiak, E., 2013, *New Materials for Sustainable Energy and Development : Supercapacitors*, Wiley, Somerset, NJ, USA, 569p.
- 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.
- Malcolm, H. S., Ingrama, D., Ryder, K.S., 2004, 'Activated' polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications, *Solid State Ionics* vol. 169, 51-57.
- Malhotra, B. D., Kumar, N. and Chandra, S., 1986, Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers, *Prog. Polym. Science*, 12, 3,179-218.
- Machide, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., 1989, Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, *Synth. Met.*, 31, 311-318.
- Martinez, S., Valek, Petrović, Ž., Metikoš-Huković, M. & Pilijac, J. (2005). Catechin antioxidant action at various pH studies by cyclic voltammetry and PM3 semi-empirical calculations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 584, 92-99.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- 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., 2010, High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells/supercapacitors, *Fuel Cells* 10, 5, 805.
- McQuade, D.T., Pullen, A. E., Swager, T. M., 2000, Conjugated polymer-based chemical sensors, *Chem. Rev.*, 100, 2537.
- Miller, J.R., 2007 , A brief history of supercapacitors, battery+energy storage technology, *Autumn issue*, 61-78.
- 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.
- Mujawar, S.H., Ambade, S.B., Battumur, T., Ambade, R.B., Lee, S.-H., 2011, Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 56, 4462-4466.
- Ocampo, C., Oliver, R., Armelin, E., Armelin C., Alemán C., Estrany F., 2006, Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on steel electrodes: properties and characterization, *J. Polym. Res.* 13, 193-200.
- Özaslan, H., 2004. Piroil monomerinin değişik ortamlarda kimyasal olarak polimerizasyonu, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tokat.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Pagani, G., Zotti G., Schiavon G. ve Berlin A., 1993. Thiophene oligomers as polythiophene models 3. conductive and capacitive behavior of end-capped oligothiophenyls as thin films. a contribution to the conduction mechanism and to the faradaic-capacitive debate of conducting polymers, *Advanced Materials*, 5 (7-8), 551-554.
- Pandolfo, A.G. and Holenkamp, A.F., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157, 11-27.
- Paul, E.W., Ricco, A.J. and Wrighton, M. S. 1985. Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices. *J. Phys. Chem.* 89; 1441-1447.
- Patil, A.O., Heeger, A.J. and Wudl, F., 1988, Optical Properties of Conducting Polymers, *Chem. Rev.*, 88, 183-200.
- Patil, U.M., Salunkhe, R.R., Gurav, K.V., Lokhande, C.D., 2008, Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.* 255, 2603-2607.
- Pham, M.-C., Oulahyane, M., Mostefai, M., Chehimi, M.M., 1998, Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS) study of electrochemical synthesis and the redox process of poly(1,5-diaminonaphthalene), *Synth. Met.* 93, 89-96.
- Pyun, S.I., Shin, H.C., Lee, J.-W., Go, J.Y., 2012, Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium, *Monographs in Electrochemistry*, 249 p, DOI 10.1007/978-3-642-29464-8\_2.
- Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- Razoumov, S., Klementov, A., Litvinenko, S., Andbeliakov, A., 2001, Asymmetric electrochemical capacitor and method of making, *Us Patent 6,222,723*, April 24.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Rembold, E.A., 1947. Ph. D. Thesis, Ohio State University, 45, 3551.
- Ren, X., Gootesfeld, S. and Ferraris, J.P., 1995, Supercapacitors, the electrochemical society proceedings series, Permington, NJ, 138.
- Rios, E.C., Rosario, A.V., Mello, R.M.Q., Micaroni, L., 2007, Poly(3-methylthiophene)/MnO<sub>2</sub> composite electrodes as electrochemical capacitors, J. Power Sources 163, 1137-1142.
- Roncali J.; Garreau R.; Delabouglise D.; Garnier F. ve Lemaire M., 1989. Modification of The Structure And Electrochemical Properties Of Poly(Thiophene) by Ether Groups, Chemical Communications, 11, 679-681.
- Roncali, J., Youssoufi K., Garreau H., Garnier R. ve Lemaire F., 1990. New electrogenerated conducting poly(thiophenes) containing substituted phenyl groups, Chemical Communications, 5, 414-416.
- Ruffien-Ciszak, A., Gros, P., Comtat, M., Schmitt A.-M., Questel, E., Casas, C. & Redoules, D. (2006). Exploration of the global antioxidant capacity of the stratum corneum by cyclic voltammetry, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 40, 162-167.
- Rusling, J.F. and Suib, S.L., 1994, Characterizing materials with cyclic voltammetry, Adv. Mater., 6, 922-930.
- Saçak, M., 2006, Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Türkiye.
- Saraç, A.S., Doğru, E., Ateş, M., Parlak, E.A., 2006, Electrochemical synthesis of N-Methylpyrrole and N-Methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes and their characterization, Turk. J. Chem. 30, 401-418.
- Schopf G. ve Kossmehl G., 1997. Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers – Introduction. Advances in Polymer Science, 129, 3-145.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Shadi, L., Gheybi, H., Entezami, A. A. & Safa, K. D. (2012). Synthesis and characterization of N- and O-alkylated poly[aniline-co-N-(2-hydroxyethyl) aniline]. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2118-2126.
- Sharma, R.K., Zhai L., 2009, Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 54, 7148-7155.
- Shirakawa H, Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. ve Heeger A.J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene(CH)X, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16: 578-580.
- Simon, P. and Gogotsi, Y., 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 7, 845-854.
- Sivaraman, P., Mishra, S.P., Bhattacharaya, A.R., Thakur, A., Shashidhara K., Samui, A.B., 2012, Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene), *Electrochim. Acta* 69, 134-138.
- Snook, G.A., Kao, P. and Best A.S., 2011, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*, 196, 1-12.
- 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.
- S.Palaniappan, B.S.S., Srinivas, P., 2013, Nano fibre ployaniline containing long chain and small molecule dopants and carbon composites for supercapacitor, *Electrochim. Acta* 95, 251-259.
- 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.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Stokheim, T.A., 1986, Handbook of conducting polymers, M. Dekker, New York, 1-2.
- Toppare, L., Stanke, D., and Hallenslebeni M.L., 1993, Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization, Synth. Met., 55,1108.
- Toppare, L, Stanke, D. and Hallenslebeni M.L., 1995, Graft copolymers and composites of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole Part II, Synth. Met., 73, 261.
- Toppare, L., 2003. Bilim ve Teknik Dergisi Yayınları, Kasım, 86-87.
- 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.
- Toshima, N. And Hara, S., 1995, Direct synthesis of conducting polymers from monomers,prog., Polimer Science,20, s155-183.
- Turaç, E., 2010, Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde.
- Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen ve pirol monomerlerinin asidik ortamlardaki davranışları ve kimyasal polimerizasyonları, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tokat.
- Qu, D., 2002, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, Journal of Power Sources, 109, 403–411.
- Varol, G.A., 2012, Elektrokimyasal yolla karbon malzeme yüzeyinde sentezlenen politiyofen ve bazı türevlerinin süperkapasitör aktif materyali olarak kullanımı, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Vol'fkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., 2002, Electrochemical capacitors, Russian Journal of Electrochemistry, 38, 1043-1068.
- Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Be'guin F., 2005, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, Carbon, 43, 1293-1302.
- Wang, J., 2000, Analytical electrochemistry. Copyright John Wiley & Sons, Inc. 2ND ed ISBN 0-471-28272-3.
- 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, L.X., Li, X.G. and Yang, Y.L., 2001, Preparation, properties and applications of polypyrrole, React. Funct. Polym., 47, 125-139.
- 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.
- Wise D. L., Wnek G. E., Trantolo D. J., Cooper T. M., Gresser J. D., 1998, Electrical and optical polymer systems: fundamentals, methods, and applications, Marcel Dekker Press, New York, Chapter 3, 53.
- Yue, B., Wang, C., Ding, X., Wallace, G.G., 2012, Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications, Electrochim. Acta 68, 18-24.
- Zengin, H., Alver, A. ve Zengin, G., 2007, Polianilin/Karbon nanotüp kompozit maddesinden ışık emisyon diyodu ve güneş pili yapımı, Tübitak Araştırma Projesi, Kahramanmaraş.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Zhang, J., Yang, S., Wang, H., Wang, S., 2012, Enhanced sensitivity for biosensors: Functionalized P1,5-diaminonaphthalene-multiwall carbon nanotube composite film-modified electrode. *Electrochim Acta* 85, 467-474.
- 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.
- Zhou, Z., He, D.L., Yang, R.H., Guo, Y.N., Zhong, J.F., Li, G.X., 2008, Electropolymerization of benzotriazole in room temperature ionic liquid [bmim]PF<sub>6</sub>, *J. Appl. Electrochem.* 38, 1757-1761.
- Zhou YK, He BL, Zhou WJ, Jang J, Li XH, Wu B, Li HL (2004) Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites, *Electrochim Acta* 49, 257-262.