

**TİYOFEN ESASLI
İLETKEN POLİMERLERİN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve SÜPERKAPASİTÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Burcu ÇELİK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Haziran-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: 1001F33**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burcu Çelik'in "Tiyofen Esaslı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi " başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 04.05.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN
Üye	: Prof. Dr. KADİR PEKMEZ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. İLHAMİ ÇELİK

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYOFEN ESASLI İLETKEN POLİMERLERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ ve SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burcu ÇELİK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2012, 87 sayfa

Bu çalışmada üç farklı tiyofen türevi monomerin elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonu farklı ortamlarda incelenmiştir. Elde edilen polimer film elektrotların süperkapasitörlerde kullanımı için uygunluğu tartışılmıştır. 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol, 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol, 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomerlerinin elektropolimerizasyonları 0.1 M tetrabütülamonyum hegzaflo-rofosfat / diklorometan, 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat / diklorometan ve 0.1 M tetrabütülamonyum perklorat / diklorometan çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon işleminde uygulanan potansiyel aralığı üç monomer için de aynı olup, tarama hızı, döngü sayısı ve dopant türünde değişiklikler yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak iletken ve ucuz bir malzeme olan grafit (kalem ucu) elektrot tercih edilmiştir.

Elde edilen polimer filmlerin incelenmesinde dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Süperkapasitör, Empedans Spektroskopisi, Voltametri

ABSTRACT**Master of Science Thesis****ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THIOPHENE BASED
CONDUCTIVE POLYMERS AND INVESTIGATION OF
SUPERCAPACITOR PROPERTIES****Burcu ÇELİK****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
2012, 87 pages**

In this study, electropolymerization and characterization of three different thiophene derivative monomers were investigated in different medias and the suitability of thiophene derivative polymers for supercapacitor applications was explored. Electropolymerization of 1-(pyren-1-yl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole, 1-(chrysen-1-yl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole, 1-phenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole was realized in 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate / dichloromethane, 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborat / dichloromethane and 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate / dichloromethane solution. During the polymerization the potential range was fixed for three monomers, the cycle number, scan rate parameters and dopant types were changed. Graphite electrode which is lightweight and conductive was preferred as working electrode.

Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used to investigate modified polymer films.

Anahtar Kelimeler: Conductive Polymers, Supercapacitors, Impedance Spectroscopy, Voltammetry

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını hazırladığım süre içerisinde ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Yücel ŞAHİN' e,

Anadolu Üniversitesi Kimya bölümü Organik Kimya laboratuvarında monomerlerin sentezinde yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. İlhami ÇELİK' e,

Çalışmalarım süresince yardımlarından dolayı Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kadir PEKMEZ ve İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Sezai SARAÇ' a,

SEM görüntülerinin alınmasında yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü hocaları' na,

Destekleriyle yanımda olan arkadaşlarım ve ev arkadaşım Gülşah Gürbüz'e,

Ve maddi-manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, ilgilerini, sevgilerini, desteklerini benden hiç esirgemeyen, her zaman bana sonsuz güvenen çok değerli annem Hafize ve babam Seyfettin ÇELİK' e, ayrıca kardeşim Burak' a,

Teşekkür ederim...

Burcu ÇELİK

Haziran-2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1. İletken Polimerler	3
1.2. Konjuge İletken Polimerlerin Tarihçesi	3
1.3. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması ve Katkıllama	4
1.4. İletken Polimerlerin Sentezi	7
1.5. Politiyofen	9
1.6. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	10
1.6.1. Sensörler	10
1.6.2. Korezyon çalışmaları	11
1.6.3. Güneş pilleri.....	12
1.6.4. Membran Uygulamaları.....	13
1.6.5. Elektrokromik Cihazlar	13
1.6.6. Işık Yayan Diyotlar	14
1.6.7. Yapay Kaslar	15
1.6.8. Pil Uygulamaları.....	15
2. SÜPERKAPASİTÖRLER	17
2.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler	18
2.2. Pseudo kapasitörler.....	19



3. DENEYSEL YÖNTEMLER	22
3.1. Dönüşümlü Voltametri	22
3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	23
3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)	26
3.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasallar	27
4.1.1. Cihazlar.....	27
4.1.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar	28
4.1.3. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması.....	28
4.1.4. Kullanılan çözücü, destek elektrolit ve kimyasal maddeler	29
5. SONUÇLAR	30
5.1. Monomerlerin sentezi için gerekli olan başlangıç maddesinin sentezine ait prosedür.....	30
5.2. Monomerlerin Sentezi	31
5.2.1. 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomerlerinin hazırlanması için genel prosedür.....	31
5.2.2. 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi	31
5.2.3. 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi	32
5.2.4. 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi.....	32
5.3. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve Asetonitril Çözeltilerinde Elektrokimyasal Sentezi.....	33
5.4. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBAP İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi.....	34
5.5. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBABF ₄ İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi.....	38
5.6. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBAPF ₆ İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi.....	40
5.7. Politiyofen Türevi Filmlerin Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi	42

5.8. Empedans Verilerinin Yorumlanması ve Eşdeğer Devre Çizimi	47
6. POLİMER FİMLERİN SEM GÖRÜNTÜLERİ	53
KAYNAKLAR	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi	3
1.2. Değişik maddelerin oda sıcaklığında iletkenlik değerleri. İletken polimerlerin, iletkenlik aralığı.....	5
1.3. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı	5
1.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler.....	7
1.5. Bağlı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	8
1.6. Politiyofen yükseltgendiği zaman oluşan yük basamakları	10
1.7. Ticari süperkapasitörler.....	16
2.1. Enerji yoğunluğu- Güç yoğunluğu grafiği	17
2.2. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri.....	18
2.3. Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.....	19
2.4. Politiyofenin p- ve n- doping ve dedoping prosesi	19
2.5. Karbon malzemeler, RuO ₂ ve iletken polimerlerin spesifik kapasitanslarına ait şematik gösterim.....	20
2.6. İletken polimer temelli psedo kapasitörün şematik gösterimi.....	21
3.1.a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram	22
3.2. Empedans Spektrumunun şematik gösterimi.....	25
4.1.a) Çalışmada kullanılan Potentiostat-Galvonostat cihazı b) Deneylerde kullanılan üç elektrotlu sistem c) Kullanılan elektrotlar sırasıyla; çalışma, referans, karşıt elektrodu.....	29
5.1. Monomerlerin sentezi için gerekli olan başlangıç maddesi 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion	30
5.2. 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri	31
5.3. 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri	32
5.4. 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri	32
5.5. Sırasıyla farklı monomer derişimlerde hazırlanan P1, P2 ve P3 polimerlerinin 0.1 M TBAP/ diklorometan ortamında polimerlerin anodik ve katodik yükleri toplamının, monomer derişimine	

karşı grafikler.....	34
5.6. Politiyofenin nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile oluşum mekanizması	35
5.7. Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması.....	35
5.8. (a) 0.01 M T1 monomeri (b) 0.005 M T2 monomeri (c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisindeki, 10 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram.....	37
5.9. (a) 0.01 M T1 monomeri (b) 0.005 M T2 monomeri (c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBABF ₄ içeren diklorometan çözeltisindeki, 20 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram.....	39
5.10. (a) 0.01 M T1 monomeri (b) 0.005 M T2 monomeri (c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBAPF ₆ içeren diklorometan çözeltisindeki, 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram.....	41
5.11. (a) P1 polimerine ait Nyquist grafiği ve öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği gösterilmiştir (b) P2 polimerine ait Nyquist grafiği ve öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği gösterilmiştir (c) P3 polimerine ait Nyquist grafiği ve öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği gösterilmiştir.....	48
5.12. P1, P2 ve P3 polimer film elektroda uygun görülen devre modeli.....	49
5.13. (a) 10, 20 ve 30 döngü sayılarındaki, 100 mV/s tarama hızında sentezlenen P1 polimerlerine ait boş çözelti davranışları (b) 30 döngü sayısı, 25 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında sentezlenen P1 polimerlerine ait boş çözelti davranışları.....	50
5.14. T1 monomerinin 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızında farklı dopantlarla sentezlenen polimer filmlerinin boş çözelti davranışları.....	51
5.15. 30 döngü sayısında, 25 mV/s tarama hızında sentezlenen P1, P2 ve P3 polimer filmlerinin 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında	

100 mV/s tarama hızında alınan boş çözelti davranışları.....	52
6.1. T1 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri:	
(a) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan	
(b) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ /diklorometan	
(c) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan	
(d) 10 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan	
(e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan	
(f) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamı.....	53
6.2. T2 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri:	
(a) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan	
(b) 30 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan	
(c) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan	
(d) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan	
(e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan	
(f) 10 döngü, 25mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamı.....	56
6.3. T3 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri:	
(a) 10 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan	
(b) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan	
(c) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan	
(d) 30 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan	
(e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan	
(f) 30 döngü, 25mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamlarında.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

5.1. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	42
5.2. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBABF ₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	43
5.3. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	43
5.4. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	44
5.5. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBABF ₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	44
5.6. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	44
5.7. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	45
5.8. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TEABF ₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile	

elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	45
5.9. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF ₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri.....	46
5.10. Uygun görülen eşdeğer devre modelindeki, devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri.....	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Alternatif akım
Al ₂ O ₃	: Alimünyum oksit
AlCl ₃	: Alimünyum klorür
C	: Kapasitans
CDCl ₃	: Döteryumlu kloroform
C _{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
C _F	: Faradayik pseudo kapasitansdır
(CH) _x	: Poliasetilen
CPE (Q)	: Sabit faz elemanı
EEC	: Eşdeğer elektriksel devre
HCl	: Hidroklorik asit
Hz	: Herz
ITO	: İndiyum çinko oksit
kHz	: Kiloherz
K ₂ Cr ₂ O ₇	: Potasyum dikromat
MgSO ₄	: Magnezyum sülfat
mHz	: Miliherz
mF	: milifarad
mV	: Milivolt
NaHCO ₃	: Sodyum bikarbonat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OLEDs	: Organik ışık yayan diyotlar
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren-sülfonat)
P1	: Poli(1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)
P2	: Poli(1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)
P3	: Poli(1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)
PANI	: Polianilin
Pfu	: Polifuran
PPy	: Polipirol
PT	: Politiyofen

R	: Direnç
R_s	: Çözelti direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
$(SN)_x$: Polisülfür nitrit
T1	: 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol
T2	: 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol
T3	: 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol
TBABF ₄	: Tetrabütülamonyum tetrafloroborat
TBAP	: Tetrabütülamonyum perklorat
TBAPF ₆	: Tetrabütülamonyum heksaflorofosfat
<i>p</i> -TsOH	: <i>p</i> - Toluen sülfonik asit
Z	: Empedans
Z_{im}	: Empedansın sanal kısmı
Z_{re}	: Empedansın gerçek kısmı
Θ	: Faz açısı
ω	: Frekans

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İletken polimerler, sahip oldukları özelliklerden dolayı sıklıkla ‘sentetik metal’ olarak isimlendirilir. Bu malzemelerin elektrik, elektronik, manyetik ve optik özellikleri metal ve yarı iletkenlere benzerken, mekanik ve fiziksel özellikleri alışılmış polimerlere yakındır. İletken polimerler yapılarında uzun konjuge çift bağlı zincirler bulunması nedeniyle iletkenlik özelliğine sahiptirler.

İletken polimerlerin sentezlenmesinde iki temel yöntemden yararlanılır. Bunlardan biri uygun kimyasalların kullanıldığı kimyasal yöntem, diğeri ise elektrik enerjisinden yararlanılan elektrokimyasal yöntemdir. Her iki yöntemin de birbirlerine göre zayıf ve üstün yönleri bulunmaktadır. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen bir yöntemdir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı bir sensör ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir (Chandrasekhar, 1999).

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir. Genellikle potantiostatik koşullar ince filmler elde edebilmek, galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır. Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin / polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir. Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir.

Bilim ve teknoloji alanında hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında en etkili yürütücü kuvvet olmuştur. Ekonomik ve pratik yöntemlerle sentezlenebilen iletken

polimerlerin şarj edilebilir piller, iyon değiştirici malzemeler, sensörler, korozyona karşı koruma, diyot üretimi, transistör ve süperkapasitör gibi pek çok geniş kullanımı bulunmaktadır.

Süperkapasitörler, elektrokimyasal kapasitörler olup oldukça yüksek enerji yoğunluğuna, hızlı şarj-deşarj ve uzun çevrim ömrüne sahiptirler. Şarj edilebilir pillere oranla çok daha hızlı şarj edilebilmekte, kısa sürede yüksek enerji verebilmekte, çevreye zararlı etki göstermemektedirler.

Süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot malzemelerine göre süperkapasitörler üçe ayrılır. Bunlar;

- Karbon temelli süperkapasitörler
- Metal oksit temelli süperkapasitörler
- İletken polimer temelli süperkapasitörlerdir (Zhou, 2006).

İletken polimerler elektriksel iletkenlikleri, gözenekli yapıları sayesinde porların içinde iyonik hareketliliğe izin vermeleri, uzun çevrim ömürleri, kolay ve ucuz yöntemlerle sentezlenmeleri, hafif olmaları, metal oksitlere göre daha ucuz, karbon temelli malzemelere göre daha fazla yük depolamaları sebebiyle süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir.

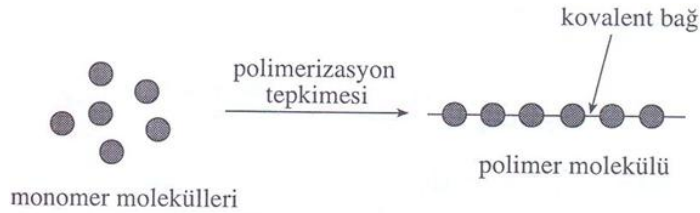
Bir elektrodun süperkapasitör olarak kullanılabilmesi için yüzey alanının geniş, enerji ve güç depolama kapasitelerinin yüksek, kimyasal açıdan kararlı, elektriksel iletkenliğinin yüksek, elektron alış-verişinin tersinir ve hızlı olması gerekmektedir. Ayrıca elektrot malzemesinin ucuz ve bol miktarda bulunuyor olması da önemlidir. Kurşun kalem elektrotlar metal oksitler, karbon fiber ve karbon nanotüplere göre çok daha ucuz ve kolay bulunabilmektedir. Elektrokimyasal kararlılığının ve sonuçların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması nedeniyle, yapılan çalışmalarda elektrot malzemesi olarak kurşun kalem elektrot kullanılmıştır.

Bu bilgiler doğrultusunda bu çalışmanın amacı; tiyofen türevli iletken polimerlerin farklı polimerizasyon koşullarında ve farklı parametrelerde elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarını gerçekleştirmek ve süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğini tartışmaktır.

1.1. İletken Polimerler

Uygun koşullar altında, monomer adı verilen birçok küçük molekülün bir araya gelip birleşerek yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oluşturması işlemine ‘polimerizasyon’, bu işlem sonucunda oluşan ürüne ‘polimer’ adı verilmektedir (Şekil 1.1).

Polimerler metallerle kıyaslandığında; polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği fakat iletken olmadıkları göze çarpmaktadır. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler de iletken polimerler olarak adlandırılmışlardır (Coşkun, 2009).



Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi ile polimerleşmesi (Görçay, 2009)

1.2. İletken Polimerlerin Tarihçesi

İkinci Dünya Savaşından önce ve on dokuzuncu yüzyılda iletken polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar olmasına rağmen, Nobel komitesi, Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'nın bu alanda yeni ufuklar açan çalışmasını 2000 yılında Nobel Kimya ödülüyle ödüllendirmiştir (Letheby, 1862; Heeger, 2001; Macdiarmid, 2001; Hush, 2003).

İletken polimerlerden biri olan polianilin sentezi 1862 yılına dayanmaktadır. Polianilin ilk H. Letheby tarafından anilin yükseltgenmesiyle elde edilmiştir ve anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. O tarihlerde bu ürünün elektrokimyasal özellikleri bilinmemekteydi ve matbaacılıkta kullanılıyordu. 1958

yılında ise poliasetilen ilk defa siyah bir toz olarak Natta ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir.

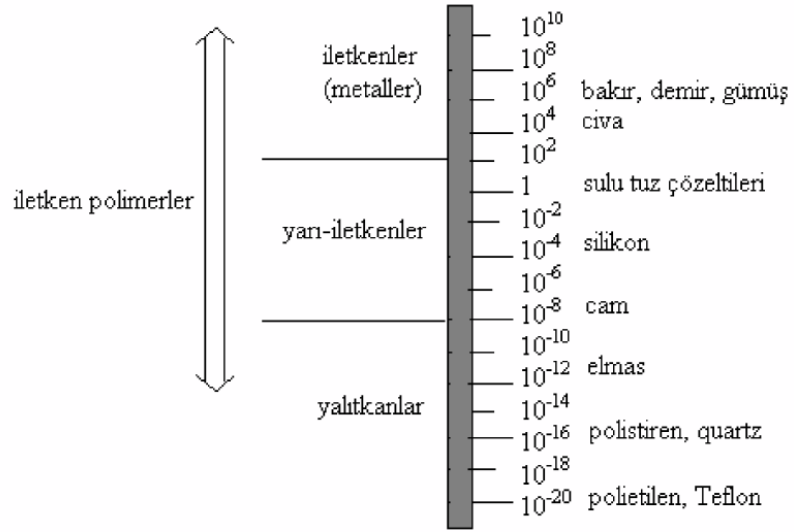
İletken polimerlerin iyi bir elektriksel iletkenlik gösterebileceğine dair düşünce, MacDiarmid ve çalışma arkadaşları tarafından 1973 yılında sentezlenen polisülfür nitrit (politiiazil) $(SN)_x$ ile mümkün olmuştur (Schwendeman, 2002). Ancak polimerleri iletken özelliklerinden dolayı kullanma fikri Shirakawa ve arkadaşlarının 10^3 S/cm iletkenlik gösteren transpoliasetileni $(CH)_x$ sentezlemeleri ile ortaya çıkmıştır. O zamandan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifuran (Pfu), poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena ve Malhotra, 2003).

1.3. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması ve Katkılama

İletken polimerler, metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir (Şekil 1.2).

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde enerji bantlarının 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 yalıtıcıdır (Şekil 1.3).

Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre bazı polimerler metallerle yalıtıcılar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir (Türkaslan, 2006).



Şekil 1.2. Değişik maddelerin oda sıcaklığında iletkenlik değerleri. İletken polimerlerin, iletkenlik aralığı (Turaç, 2010)

Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtıcıdır ve yükseltgen veya indirgen madde ile muamele edilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir.



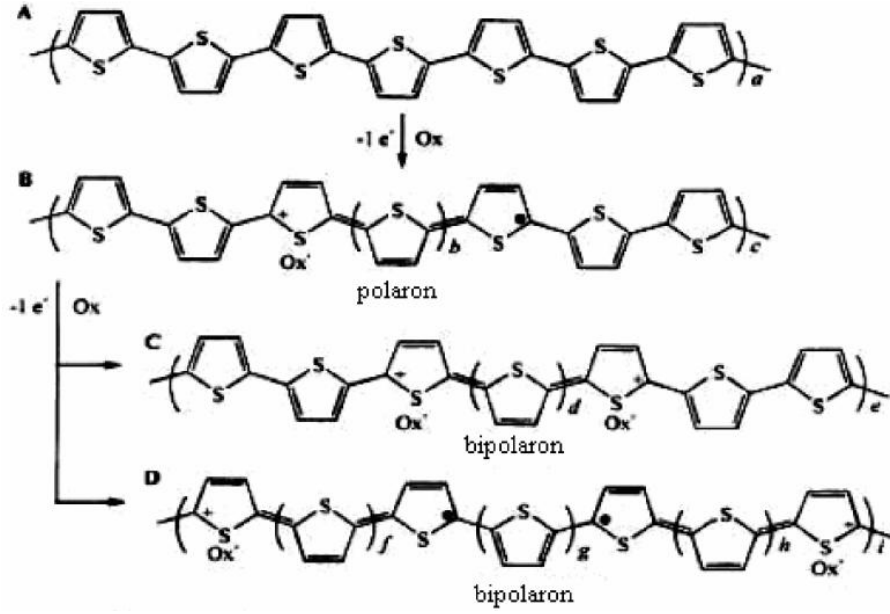
Şekil 1.3. İletken, yarı-iletken ve yalıtkan maddelerde band aralığı (Görçay, 2009)

Polimerlerin kendilerinin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan, uygun yerler bulunmalıdır. Bu koşulu, ana zincirde konjuge bağlar bulunan polimerler sağlayabilir. Bu nedenle, konjuge bağ yapısı polimerlerde elektriksel iletkenlik için aranan ilk koşuldur.

Yüksel elektriksel iletkenlik için konjugasyonun yanısıra polimer zinciri üzerinde serbest şekilde hareket edebilen yük taşıyıcılar da oluşturması gerekir.

Yük taşıyıcılar iki yöntemle oluşturulur. Yöntemlerden biri polimerden elektron olarak polimeri yükseltgemektir ve p-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır. Dopant olarak PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , AsF_6^- dopantları kullanılabilir. Diğer bir katkılama işlemi ise polimere elektron vererek polimeri indirgemektir ve n-tipi katkılama olarak adlandırılmaktadır. Dopant olarak Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^+ , tetrabutylamonyum dopantları kullanılabilir. Katkılama işlemi genellikle dopantların buhar ya da çözeltilerini kullanarak veya elektrokimyasal yöntemle yapılabilir (Epstein, 1999). Farklı dopantların kullanımı polimer filmin sadece elektriksel iletkenliğini değiştirmemekte aynı zamanda filmin optik, mekanik ve morfolojik özelliklerini de değiştirmektedir (Ruiz ve ark., 2006). Katkılama işleminin önemi fark edildiğinden beri, katkılama süreci literatürde önemli bir çalışma alanı olmuştur. Organik yarı iletkenlerin katkılanmasıyla ilgili birçok yayın yayınlanmıştır (Nowaczyk ve ark., 2006).

Politiyofende yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir. Politiyofen polimer zinciri yükseltgendiğinde (p tipi doping), elektronun değerlik bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur. Elektronötralliğin sürdürülmesi için, polimer içine karşıt iyonlar difüze 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 daraltırlar. Benzer durum polimer indirgendiğinde de (n tipi doping) gerçekleşir ancak burada enerji düzeyleri, iletkenlik bandının altındadır. Hem polaronlar hem de bipolaronlar, bir elektrik alanında polimer zinciri boyunca hareket edebilirler ve bu nedenle elektriksel iletkenlik sağlanır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Uygun bir yükseltgeyici madde ile dopinglenme sonucu, politiyofende gerçekleşen yapısal değişiklikler

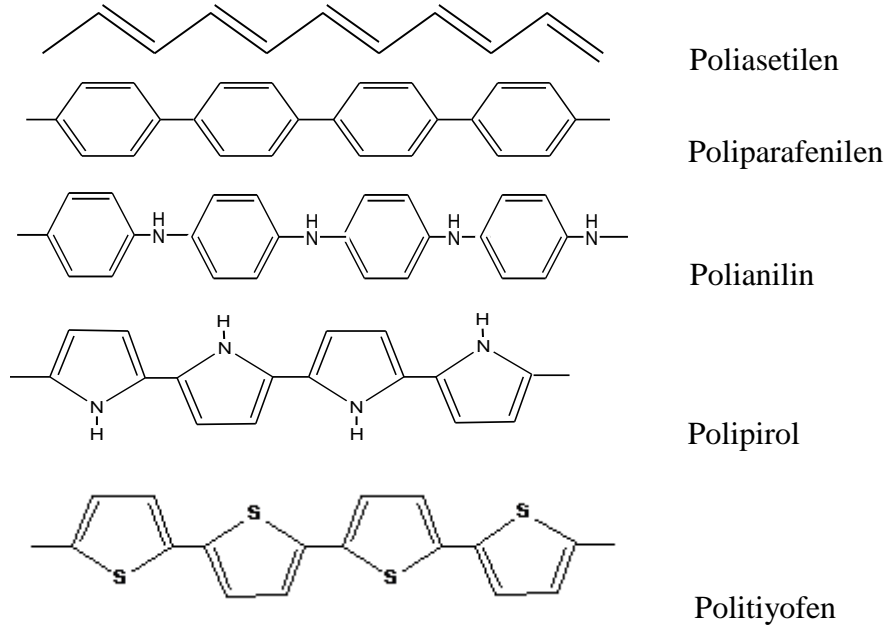
1.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme
4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
5. Emülsiyon polimerleşmesi
6. Katı hal polimerleşmesi
7. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

Sentetik polimer kimyasının amacı; çeşitli kullanım alanlarına yönelik, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesi ve geliştirilmesidir. İletken polimerlerin sentezlenmesinde iki temel yöntemden yararlanılır. Bunlardan biri uygun kimyasalların kullanıldığı kimyasal yöntem, diğeri ise elektrik enerjisinden yararlanan elektrokimyasal yöntemdir. Her iki yöntemin de birbirlerine göre zayıf ve üstün yönleri bulunmaktadır. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen bir yöntemdir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı

bir sensör ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir (Chandrasekhar, 1999).



Şekil 1.5. Bağlı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrede gerçekleştirilir. Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyometrik olarak gerçekleştirilebilir. Genellikle potantiostatik koşullar ince filmler elde edebilmek, galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır. Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve kation seçeneği ortaya koymaktadır. Bu yöntem kullanılarak polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol ve polianilin/polimerik asit kompozitleri sentezlenebilir. Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir.

Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır:

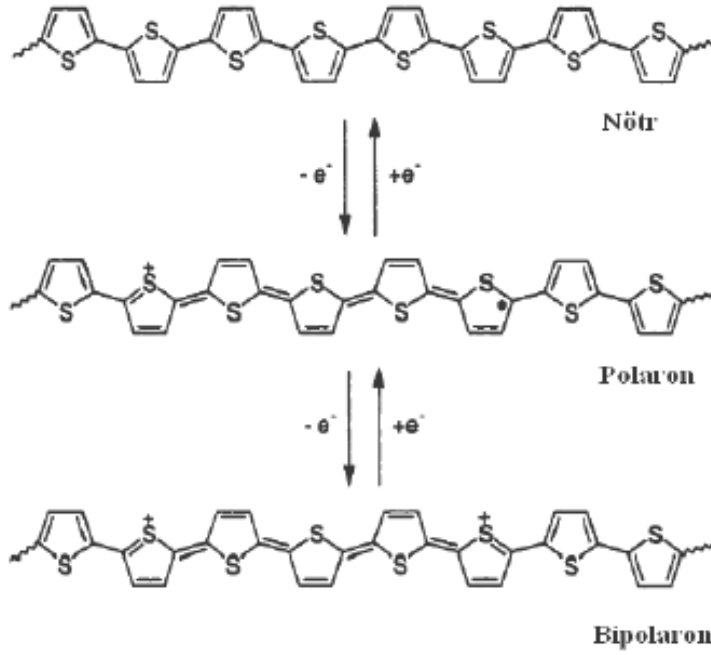
- a- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir

- b- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- c- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur
- d- Homojen filmler elde edilir
- e- İstenen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- f- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edilir
- g- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

1.5. Politiyofen

Tiyofen ve türevlerinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile iletken politiyofen filmlerinin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi son yıllarda yaygın olarak gerçekleştirilmiştir (Aeiyaç ve ark., 1997). Politiyofen ve türevleri, katkılanmış ve katkılanmamış durumlarında çevre dostu olmaları, termal kararlılığa sahip olmaları, yüksek yük taşıma hareketliliğine imkan vermeleri sebebiyle iletken polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadırlar (Mina ve ark., 2009; Koyuncu ve ark., 2009).

Yapılarının çeşitliliği sebebiyle, politiyofen ve onun türevleri iletken polimerler alanında fazlaca kullanılmış ve pek çok bilim adamının ilgisini çekmiştir. Düşük band aralığına, nispeten yüksek iletkenliğe sahip olması ve polimer zincirinin β -pozisyonundan yan grupların kolayca girişi, politiyofeni elektronik uygulamalar için ideal polimer yapmaktadır. Tiyofen halkasının elektron karakterinin zengin olmasından dolayı politiyofen kimyasal veya elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenir ve tersinir olarak yükseltgenerek elde edilebilir. Genellikle yüksek iletken malzemelerdir. Politiyofen yükseltgendiği zaman oluşan yük basamakları Şekil 1.6' da verilmiştir (Perepichka ve ark., 2005).



Şekil 1.6. Politiyofen yükseltgendigi zaman oluşan yük basamakları (Turaç, 2010)

1.6. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

Son yıllarda iletken polimerlere olan ilgi artmaktadır. İletken polimerler, birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları: pil teknolojisi, sensörler, membranlar, elektrokromik aletler, korezyon çalışmaları, yapay kaslar ve kapasitörler örnek olarak verilebilir (Tsirimpis ve ark., 2010).

1.6.1. Sensörler

Son yirmi yıldır, sensör alanında yapılan bilimsel araştırmalar ve gelişmeler sonucunda artık biliniyor ki sensörler fiziksel, kimyasal ve biyolojik çevremiz hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadırlar (Adhikari ve Majumdar, 2004).

Sensör teknolojisinde iletken polimerlerin kullanımı, elektrodun duyarlılığını arttırmak ve seçici hale getirmek için modifiye amaçlı kullanılmaktadırlar (Inzelt, 2008). İletken polimer temelli sensörlerin cazip özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikler; oda sıcaklığında analize imkan vermeleri, organik bileşiklere karşı

yüksek seçicilik göstermeleri, iletken polimerlerde sentez koşullarının değiştirilmesiyle yapısal çeşitliliğin mümkün olması, kolay üretilebilirlik, gözenekli yapıları sayesinde geniş yüzey alanına sahip olmaları ve ucuz maliyetleridir (Sree, 2002; Li ve ark., 2008).

Çalışma grubumuz da kalem ucu (grafit) elektrot / iletken polimer kompozit yapılara dayalı sensör sistemleri geliştirmiştir. Bu çerçevede, paretamolün tayini için polipirol baskılanmış kalem ucu elektrotlar kullanılmıştır (Özcan ve Şahin, 2007). Kobalt (II) ftalosiyanın tetrasülfonat ile modifiye edilmiş, aşırı yükseltgenmiş poliprol nanofiber elektrotlar enzimatik olmayan glikoz sensörleri geliştirmek amacıyla kullanılmıştır (Özcan ve ark., 2008). Kalem ucu elektrot aynı zamanda askorbik asitin tayini için de çalışma grubumuz tarafından kullanılmıştır (Özcan ve ark., 2008). Karbon temelli elektrotların, redoks özellikleri ve yüzeyleri aşırı yükseltgeme işlemiyle değiştiği bilinmektedir. Bu doğrultuda, çalışma grubumuz tarafından elektrokimyasal işlem uygulanmış kalem ucu elektrotlar dopaminin ve ürik asidin tayininde kullanılmıştır. Elektrokimyasal işlem görmüş elektrotların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Özcan ve Şahin, 2010; Özcan ve Şahin, 2011).

İletken polimerlerin organik maddelere gösterdiği cevabın mekanizmasıyla ilgili birçok teori öne sürülmüştür. Büyük bir olasılıkla, iletken polimerin, analiti algılaması sonucu polimerin şişmesi veya polimer ile analit arasındaki şarj transfer etkileşimlerine bağlı olarak polimerin iletkenliğinde değişimlere neden olması öne sürülmektedir (Blackwood ve Josowic, 1991; Slater ve ark, 1992; Gouma ve Sberveglieri, 2004, Meruvia ve ark., 2007).

Sensör uygulamalarında en çok ve yaygın olarak kullanılan iletken polimerler, polianilin, polipirol, politiyofen ve bunların türevleridir (Sree, 2002).

1.6.2. Korozyon çalışmaları

Metalleri korozyona karşı korumada kullanılan geleneksel yöntem, boyama işleminden önce yapılan fosfatlama ve kromatlama işlemidir. Bu işlemler çevresel açıdan çok zararlı olup, çevre kirliliğine karşı yapılan uluslararası

düzenlemelerce kısıtlanmaktadır. Gelecek yıllarda bu tür işlemlerin yapılması büyük ölçüde kısıtlanacaktır (Karacif, 2005).

Metalleri korozyona karşı korumak için organik kaplamaların kullanılması büyük bir ilgi alanıdır (Laco ve ark., 2005). İletken polimerler, korozyonu önlemek amaçlı olarak metal yüzeylere kaplanmaktadır (Inzelt, 2008). Korozyonu önlemek için iletken polimerlerin kullanılması ilk MacDiarmid (1985) tarafından önerilmiştir. Nerdeyse bütün iletken polimerler bu amaç doğrultusunda kullanılabilir (Zarras ve ark., 2003).

Korozyonu önleme çalışmalarında iletken polimerlerin kullanılmasının bir takım avantajları vardır. Bunlar; iletken polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolay sentezlenmesi, korozif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturma, çevre dostu olmaları ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilememeleridir (Hasanov ve Bilgiç, 2009). Elektrokimyasal yöntemler, organik çözücü ihtiyacını elimine ettikleri ve oluşan polimeri atıktan (örn: yükseltgeme ajanı) uzak tuttuğu için kimyasal yöntemle göre daha avantajlıdır (Erdem ve ark., 1996).

Yeni kaplamaların gelişmesiyle, korozyon resistansı artmakta ve performansı arttırmaktadır. Bu performans kaplamanın termal özellikleri, polimer sistemin kimyasal yapısı, pigmentler ve katkı maddesinin seçimiyle ilgilidir (Jacobasch ve ark., 1995; Pagella ve De Faveri, 1998).

İletken polimerlerin metal yüzeylere kaplanarak, metal yüzeylerdeki korozyonun önlenmesi ile ilgili birçok çalışma literatürde bulunmaktadır. Bu alanda en çok çalışılan polimerlere örnek vermek gerekirse; polianilin ve polipirol türevleri örnek verilebilir (Hasanov ve Bilgiç, 2009).

1.6.3. Güneş pilleri

Son zamanlarda, elektriksel iletken polimerler güneş pilli uygulamalarında yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Kois ve ark., 2005). Enerji teknolojileri alanında organik güneş pilleri, klasik anorganik güneş pillerine göre birçok avantaja sahiptir. Bunlar, düşük maliyetli olmaları ve esnek yapıya sahip olmalarıdır (Berne`de ve ark., 2008). İletken polimer temelli fotovoltaik cihazların

avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar, düşük verimli ve kısa ömürlü olmalarıdır, bu dezavantajlar iletken polimerin bant aralığı, morfolojileri ve üretim süreçleri değiştirilerek egale edilebilir (Bundgaard ve Krebs, 2007; Jørgensen ve ark., 2008; Soci ve ark., 2007).

Bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerden biri poli(3,4-etilendioksitiyofen) : poli(stiren-sülfonat) (PEDOT:PSS)'dir.

1.6.4. Membran uygulamaları

Son zamanlarda iletken polimerlerin, iyon-değişim membranlarında uygulama alanları geniş yer tutmaktadır. İyon değişim membranları halen elektrodializ proseslerinde, yakıt pillerinde, sensörlerde, yapay organlarda, çevre ile ilgili mühendislik alanında kullanılmaktadır. İyon değişim membranlarının en önemli özelliği iletkenliktir (Karpenko-Jereb ve Berezina, 2009; Weidlich ve Mangold, 2011). İletken polimerler, gözenekli yapıları sebebiyle membran olarak görülmektedirler (Inzelt, 2008).

İletken polimerlerin özellikleri, elektrokimyasal polimerizasyon ile kontrol edilebilmektedir. Gözeneklilik kaplamanın miktarının değiştirilmesiyle membranın por çapı kontrol edilebilmektedir. İletken polimerlerin iyon değişim özellikleri, hazırlanma koşullarına bağlıdır, polimerin kalınlığı, destek elektrolit olarak kullanılan iyonların tipi ve büyüklüğü bu özellikte etkili bir rol oynamaktadır (Skotheim, 1986; Peres ve ark.,1992; Doblhofer ve Vorotyntsev, 1994; Vorotyntsev ve ark., 1996; Ehrenbeck ve Jüttner, 1996; Nalwa, 1997; Maksymiuk ve ark., 1997; Vorotyntsev ve ark., 1998).

İyon-değişim mebranı olarak kullanılan malzemelere poli(stirenkodivinilbenzen), poli(sülfon), floro-karbonat veya diğer iletken polimerlerin filmleri örnek verilebilir (Scherer ve ark., 2001).

1.6.5. Elektrokromik cihazlar

Elektrokimyasal süreç esnasında (indirgenme-yükseltgenme) tersinir olarak renk değiştiren malzemelere elektrokromik malzemeler denilmektedir.

Elektrokromizm iletken polimerler için doping - dedoping prosesleriyle ilişkilendirilmektedir. Doping prosesi, polimeri elektronik yapıya dönüştürmektedir yani bant aralığında yeni elektronik basamaklar oluşmasını sağlamaktadır, bu durum renk değişimine sebep olmaktadır. Bu sebeptendir ki doping ve undoping durumundaki iletken polimerin renkleri kıyaslandığında farklılık gözlenmektedir (Gazotti ve ark., 1999).

Elektrokromizm ilk önce inorganik malzemelerin kullanımıyla teknolojiye yerini almış ancak inorganik malzemelerin maliyetlerinin yüksekliği ve renk çeşitliliklerinin azlığı nedenleri ile değişik alternatif arayışlar gündeme gelmiştir. Bu bağlamda iletken polimerler bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve çalışmalar iletken polimerler üzerine odaklanmıştır (Turaç, 2010). İletken polimerlerin elektrokromik cihaz uygulamalarında tercih edilmesinin bazı sebepleri bulunmaktadır. Bunlar şunlardır; iletken polimerler düşük maliyetle üretilebilmektedir, inorganik elektrokromik malzemelere göre daha uygun özelliklere (örn: esneklik, renk çeşitliliği) sahiptirler. Buna ek olarak, elektrokromik özellik polimerin bant aralığıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Uygun seçilen heteroaromatik halka ve sübtitüentlerle istenen elektronik basamaklar oluşturulmaktadır (De Paoli ve ark., 1999; Çamurlu ve ark., 2008).

Elektrokromik aygıtların kullanıldığı birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Bunlardan; ışık ve aşırı ısıya karşı koruma sağlayan pencereler, aynalar, akıllı güneş gözlükleri, sıcaklık göstergeleri, optik filtreler ve gösterge panelleri örnek olarak verilebilir (Mecerreyes ve ark., 2004).

1.6.6. Işık yayan diyotlar

Organik ışık yayan diyotlara (OLEDs) son yirmi yıldır artan bir ilgi vardır. Bu artan ilgi, ucuz maliyet, yüksek özellikler, esneklik, enerji verimliliği ve geniş ekranda görüntü gibi istekleri de beraberinde getirmiştir (Skotheim ve Reynolds, 2007; Wallace ve ark., 2002; Kafafi, 2005; Faupel ve ark., 2004).

Işık yayan diyotlarda geçirgen elektrot malzemesi olarak en çok indiyum çinko oksit (ITO) ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Bu malzemelerden indiyum çinko oksitin, esneklik özelliğinin kısıtlı olması, cihaz içinde arızalara

sebeplendir, nispeten düşük çalışma işlevi göstermesi (4.7 V) ve indiyumun pahalı olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeplerden organik diyotlarda iletken polimerlerin kullanımıyla ilgili çalışmalar hızlanmıştır.

Işık yayan organik diyotlarda kullanılan ve en çok ilgi çeken iletken polimer poli(3,4-etilendioksitiyofen) : poli(stiren-sülfonat) (PEDOT:PSS)' dir. Bunun sebebi diğer iletken polimerlere göre üstün özelliklere sahip olmasıdır. Bu özellikler, görünür bölgede yüksek geçirgenlik göstermesi, yüzey pürüzlülüğünün az olması, mükemmel termal özelliğe sahip olması ve aynı zamanda sulu çözeltide de kolay sentezlenmesidir (Groenendaal ve ark., 2000).

1.6.7. Yapay kaslar

Yapay kaslar, pH, sıcaklık, ışık, elektriksel alan gibi dış uyarıcılara karşı şekil ve boyutlarında değişim gösteren malzemelerden meydana gelmektedirler (Madden ve ark., 2004).

İlaç uygulamaları, robot teknolojisi, havacılık ve denizcilik uygulamalarında yeni malzemelere ihtiyaç duyulması sebebiyle, malzeme bilimciler 21.yy' da yeni çeşit malzemelerle yapay kaslar geliştirdiler. Birçok çeşit malzeme, dielektrik esnek madde, karbon nanotüpler, iyonik polimer- metal kompozitler, polimer jeller ve iletken polimerler bunlara örnek olarak verilebilir (Skotheim ve Reynolds, 2007; Shahinpoor, 2008; Carpi, 2009; Sauvage, 2011).

Yapay kas uygulamalarında, iletken polimerlere özel ilgi gösterilmektedir bunun sebebi, kasa benzer özellik göstermeleridir bu da biyomimetik aygıtların geliştirilmesine imkan vermektedir.

1.6.8. Pil uygulamaları

İletken polimerlerin en çok bilinen uygulama alanlarından biri pil uygulamaları olup, iletkenlikleri ve elektroaktif olmalarından faydalanılmaktadır. İletken polimerler karşı iyon varlığında kolayca indirgenebilir ve yükseltgenebilirler. İyon hareketliliği baskın rol oynamaktadır bu sebeple küçük dopantlar kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin şarj ve deşarj olmaları yeni şarj edilebilir pillerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Li-iyon pillerde, iletken polimerler lityum ile kompozitleri halinde kullanılmaktadır ve kayda değer bir gerilim elde edilmektedir (3V). Enerji yoğunlukları ise kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerine göre birkaç misli daha fazladır.

Önceleri her ne kadar iletken polimerler tek bir elektrotta (katot) kullanılsalar da artık yeni pil uygulamalarında polimerler katot, anot ve elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu sayede pilin performansı ve esnekliği artmakta, ağırlığı ise azalmaktadır (Wallace ve ark., 2009).

Son zamanlardaki çalışmalar iletken polimerlerin enerji depolama aygıtı olarak süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilceğini göstermiştir. İletken polimerler yüksek spesifik kapasitansa sahip olmaları, şarj durumunda yüksek iletkenlik göstermeleri ve şarj-deşarj sürecinin çok hızlı olması sebebiyle süperkapasitör uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. İletken polimerlerin bu özellikleri sayesinde yüksek spesifik enerji ve gücüne sahip süperkapasitörler geliştirmek mümkün olmuştur (Mastragostino ve ark., 2001).



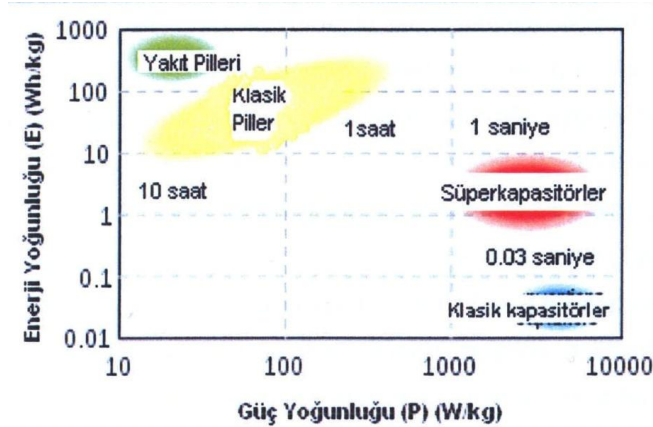
Şekil 1.7. Ticari süperkapasitörler (Anonim, 2012)

Süperkapasitörler ve piller kıyaslandığında, süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğuna sahiplerdir. Bu durum süperkapasitörlerin ve pillerin farklı enerji depolama mekanizmalarıyla enerji depolamalarıyla ilgilidir. Piller elektrot boyunca meydana gelen redoks reaksiyonlarıyla yük depolamaktadır. Bu durum yüksek enerji yoğunluğuna fakat düşük kinetik özelliklere sebep olmaktadır. Süperkapasitörlerin yüksek kapasiteleri ise elektrot yüzeyindeki elektrostatik yük depolanması sayesinde.

Çözelti içindeki iyonların, elektrot yüzeyine transferi hızlıdır, bu durum da hızlı şarj ve deşarjı imkan vermektedir. Süperkapasitörler saniyeler içeisinde tamamiyle yüklenip boşalabilirler. Şarj-deşarj süreci oldukça tersinirdir ve elektrotların fazında bir değişme olmamaktadır. Pillerle kıyaslandığında bu durum süperkapasitörlerin çevrim ömrünü arttırmaktadır (Chu ve Braatz, 2002).

2. SÜPERKAPASİTÖRLER

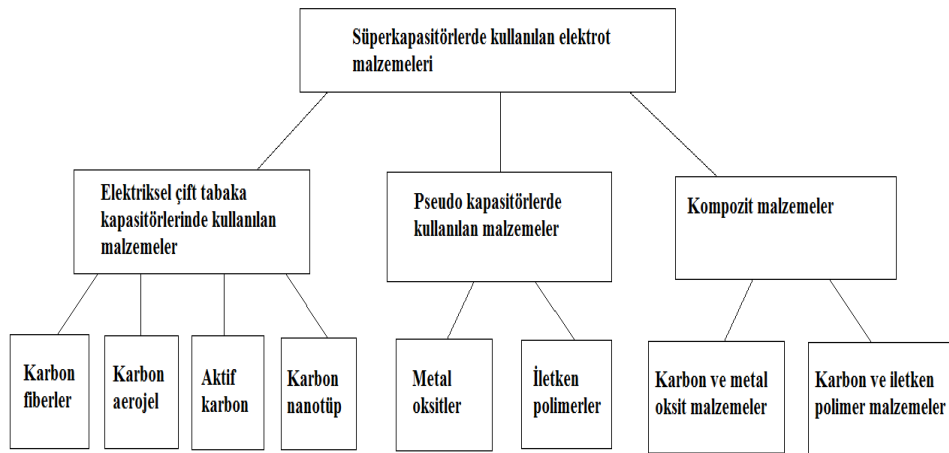
Süperkapasitörler diğer bir adıyla elektrokimyasal kapasitörler, enerji depolama aygıtları olup, enerji depolama bakımından bilindik kapasitörler ve piller arasındadırlar (Conway, 1999; Kötz ve Carlen, 2000). Süperkapasitörler, yüksek enerji yoğunlukları, yüksek güç yoğunlukları ve uzun çevrim ömürleri sebebiyle son yıllarda çok çalışılan bir araştırma konusudur (Rudge ve ark.,1994; Kötz ve Carlen, 2000;Huggins, 2000; Laforgue ve ark., 1999; Frackowiak ve Beguin, 2002; Conway ve ark., 1997; Kötz ve Carlen, 2000; Li ve ark., 2009) (Şekil.2.1).



Şekil 2.1. Enerji yoğunluğu- Güç yoğunluğu grafiği (Kalafat, 2010)

Süperkapasitörler taşınabilir elektronik aletlerde, yüksek spesifik güçleri ve uzun ömürleri sebebiyle otomotiv (hibrit elektrik araçlarda yedek güç kaynağı) ve uzay uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Ayrıca taşınabilir elektrik aygıtlarında kısa süreli yedek güç kaynağı ve bilgisayar hafızalarında yedek güç kaynağı uygulamalarında da kullanılmaktadırlar (Burke, 2000; Barde,2000; Gómez ve ark., 2011; Liu ve ark., 2011)

İki temel süperkapasitör çeşidi bulunmaktadır. Bunlar çalışma prensibine göre elektriksel çift tabaka kapasitörleri ve pseudo kapasitörler olarak ikiye ayrılmaktadırlar (Conway, 1999; Kötz ve Carlen, 2000; Frackowiak ve B'eguın, 2001). Kullanılan elektrot malzemesine göre ise, karbon, metal oksit ve iletken polimer temelli süperkapasitörler olarak üçe ayrılmaktadırlar (Rudge ve ark.,1994; Kötz ve Carlen, 2000;Huggins, 2000; Laforgue ve ark., 1999; Frackowiak ve Beguin, 2002; Conway ve ark., 1997; Kötz ve Carlen, 2000; Li ve ark., 2009) (Şekil 2.2).

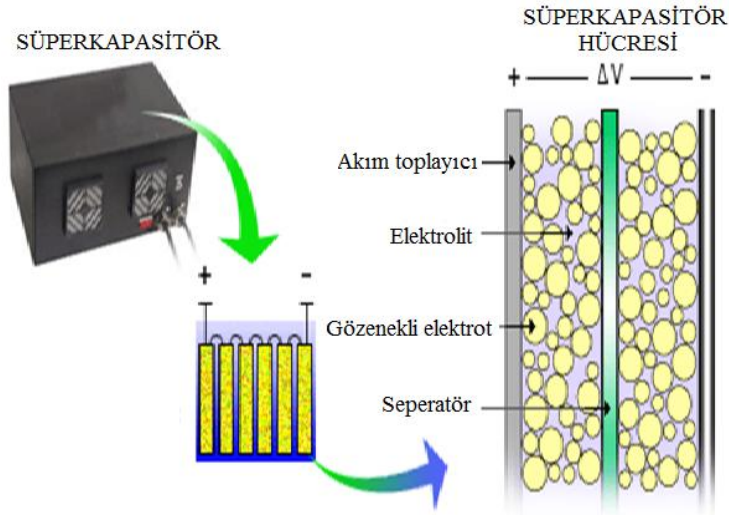


Şekil 2.2. Süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri (Chuang, 2008)

2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörleri, elektrot elektrolit ara yüzeyindeki yük ayırımından kaynaklanan çift tabaka kapasitansını kullanarak enerji depolamaktadırlar (Conway, 1999).

Karbon temelli süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitörleri olarak adlandırılmaktadır. Karbon, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan en genel ve en ekonomik malzemedir. Farklı karbon malzemeler elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Karbon malzemeler genellikle yüksek yüzey alanına sahiplerdir, bunlara örnek olarak aktif karbon, grafit, karbon nanotüpler örnek verilebilir (Zhou, 2006).

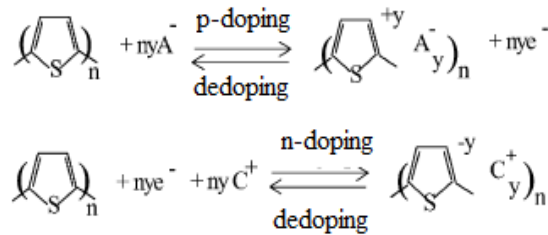


Şekil 2.3. Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi

Son zamanlarda, süperkapasitörlerde karbon malzemelerin kullanımı, düşük kapasitif değerlerinden dolayı sınırlandırılmıştır (200 F/g) (Barbieri, 2005; Gryglewicz ve ark.; 2005).

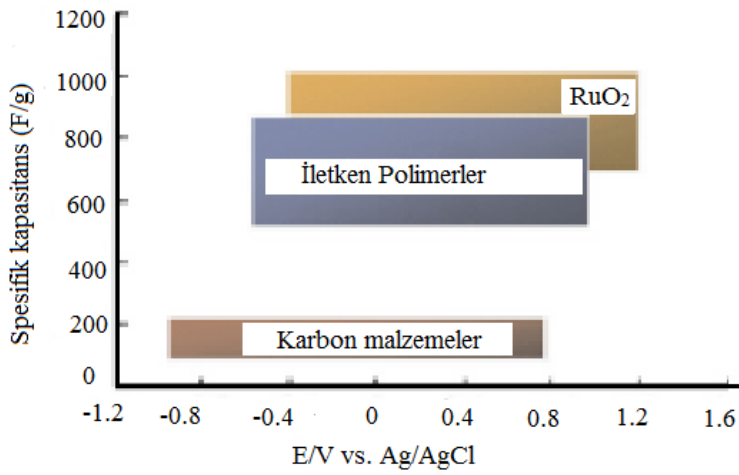
2.2. Pseudo Kapasitörler

İletken polimer ve metal oksit temelli süperkapasitörler pseudo kapasitör olarak anılmaktadırlar (White ve Slade, 2003). Pseudo kapasitörlerde enerji depolama olayı, çift tabaka kapasitörlerinde olduğu gibi elektrostatik değil, pillerde olduğu gibi elektrot yüzeyinde faradayik olaylar da etkilidir. Şarj transfer sürecinden sonra, yani doping olayından sonra, polimer elektronik olarak iletken hale gelmektedir. Aşağıdaki şema p- ve n- doping ve dedoping süreçlerini göstermektedir. Şekil 2.4' de de görüldüğü gibi polimer tersinir olarak indirgenmekte ve yükseltgenmektedir (Mastragostino, 2001; Conway, 1999).



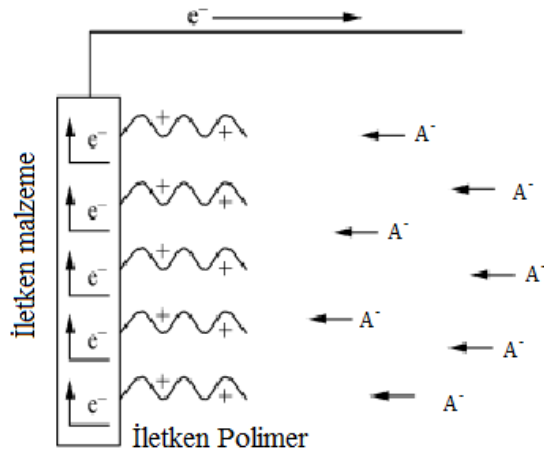
Şekil 2.4. Politiyofenin p- ve n- doping ve dedoping prosesi (Mastragostino, 2001)

Metal oksit temelli süperkapasitörlere baktığımızda ise, rutenyum oksit temelli olanların yüksek spesifik kapasitanslarından dolayı (700 F/g) çok çalışıldığı görülmektedir. Fakat yüksek maliyetli ve toksik olmaları sebebiyle uygulaması sınırlandırılmıştır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan diğer metal oksitler ise yüksek spesifik kapasitans göstermektedirler (400–500 F/g) fakat biriken kütle az olduğu için, birim alana düşen spesifik kapasitans düşüktür (örn: F/cm²) (Takasu ve Murakami, 2000; Nam ve ark., 2002; Hu ve Tsou, 2003; Reddy ve Reddy, 2003; Reddy ve Reddy, 2004) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Karbon malzemeler, RuO₂ ve iletken polimerlerin spesifik kapasitanslarına ait şematik gösterim (Chuang, 2008)

İletken polimer elektrotlar, diğer redoks aktif elektrot malzemelerine göre (örn: RuO₂) üstün özellikleri bulunmaktadır. Bunlar; düşük maliyetli olmaları, üretim kolaylığı, iyi bir spesifik kapasitansa, spesifik güce ve spesifik enerjiye sahip olmalarıdır (White ve Slade, 2003). Elektriksel iletken polimerler, yüksek kapasitansa sahiptirler çünkü kapasitif ve faradayik akımlar yük depolanmasına katılmaktadırlar (Wang ve ark., 2008). Bunlara ek olarak, iletken polimerleri ince film halinde üretmek mümkündür (Gómez ve ark., 2011).



Şekil 2.6. İletken polimer temelli pseudo kapasitörün şematik gösterimi (Chuang, 2008)

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak iletken polimerlerin kullanılmasını sınırlayan etken polimerin çevrim ömrüdür. Karbon temelli kapasitörler bundan etkilenmemektedir, çünkü yük depolamama süreci elektrostatik olarak gerçekleşmektedir. Pseudo kapasitörlerde şarj deşarj prosesi, elektrolitten gelen karşı iyonların polimer zincirinde araya girmesi ve ayrılması ile gerçekleşmektedir, bu kapasitörün ömrünü azaltmaktadır (Mastragostino, 2001). Diğer yandan, iletken polimerler yüksek spesifik kapasitans göstermekte ve düşük maliyetlerle elektrokimyasal olarak biriktirilebilirler (Gupta ve Miura, 2006).

İletken polimer temelli süperkapasitörlerin yüksek güce sahip olsalarda şarj-deşarj sürecinde kararlılıkları azdır. Karbon temelli süperkapasitörler ise iyi bir kararlılığa sahip olsalarda mikroyapoları yani içyapıları kapasitansı sınırlamaktadır (Gómez ve ark., 2011).

Son dönemlerde bu iki çeşit kapasitörün avantajlarından yararlanmak adına kompozit elektrotlar geliştirilmiştir (Frackowiak ve B'eguın, 2001; Jurewicz ve ark., 2001; Frackowiak ve B'eguın, 2002; Kim ve Popov, 2002; Xiao ve Zhou, 2003; Arabale ve ark.,2003; Qin ve ark., 2004; Wang ve ark., 2005).

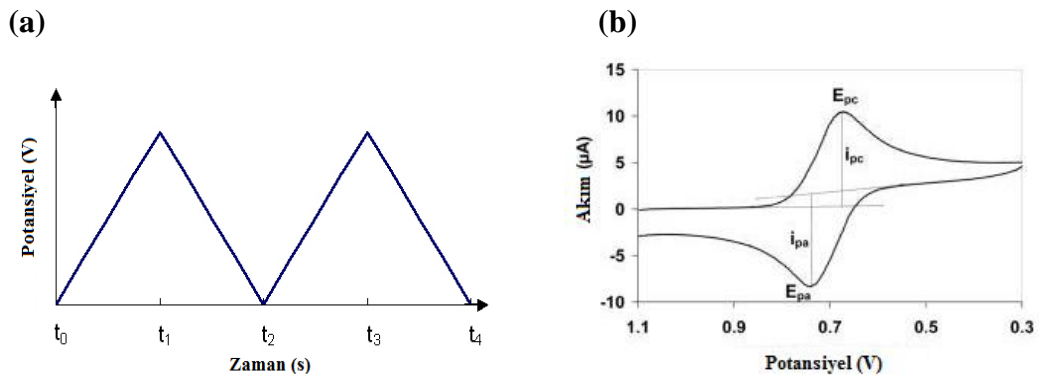
3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Dönüşümlü Voltametri

Voltametri, programlanabilir ve kontrollü voltajın çalışma elektroduna uygulandığı ve aynı zamanda akımdaki değişimin uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak kaydedildiği elektrokimyasal bir tekniktir (Ombaba, 2009). Uyarma için kullanılan gerilim çalışma elektrodundaki voltaj değiştiği zaman, çalışma elektrodunun yüzeyindeki redoks aktif türler uygulanan gerilime bağlı olarak indirgenmiş ya da yükseltgenmiş hale geçmeye zorlanırlar. Sonuçta elde edilen akımdaki değişim, kinetik ve termodinamik prosesteki değişimi açıklamaktadır.

Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yönde gerilim taraması yapılmaktadır ve bu sebeple iki sınırlayıcı potansiyel vardır. Örneğin, gerilim taramasında düşük gerilimden yüksek gerilime, yüksek gerilimden ise düşük gerilime yapılan gerilim taraması bir döngü ile neticelendirilmektedir (Tang, 2009) (Şekil 3.1).

Dönüşümlü voltametri ölçümleri karıştırılmayan ve yeterli miktarda destek elektrolit içeren çözeltilerde gerçekleşir, bunun sonucunda de kütle aktarımı yalnızca difüzyonla olur.



Şekil 3.1. (a) Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği (b) Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram

Dönüşümlü voltametri, moleküllerin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri hakkında çok önemli bilgiler vermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda

moleküllerin yükseltgenme ve indirgenme gerilim aralıklarının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimede aktarılan elektron sayısının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmadığının belirlenmesi, elektrokimyasal tepkimenin bir kimyasal tepkime izleyip izlemediğinin belirlenmesi gibi analizler gerçekleştirilebilir (Özcan, 2010)

3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi farklı zaman dilimlerinde elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşen farklı süreçleri araştırmada kullanılan güçlü bir tekniktir (Chan, 2009). Empedans analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasında genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda AC gerilimler uygulanır ve bu gerilimin genliği yaklaşık 10-20 mV civarındadır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, iletken polimer modifiye elektrotların kinetik özelliklerini, kütle transfer, iyon difüzyonu ve kapasitansını araştırmada kullanılan bir tekniktir (Hu ve Chu, 2001; Bobackave ark., 2000; Vorotyntsev ve ark., 1999).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin avantajlarını sıralamak gerekirse;

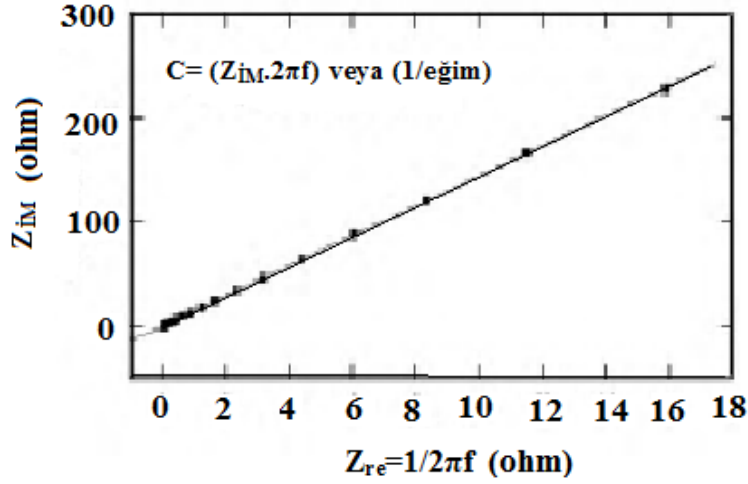
1. Yük iletim süreci ilgili bilgiler basit bir deneyle elde edilmekte olup bunun yanı sıra ohmik direnç, çift tabaka kapasitansı ve redoks kapasitansı gibi önemli bilgiler de elde edilmektedir.

2. Difüzyon ile sınırlandırılmış ince filmlerin empedans metoduna ait teori iyi kurgulanmıştır. Bu sayede bir elektrokimyasal hücre eşdeğer bir devre ile modellendirilebilir (Chan, 2009). Bu modellerle (Randles circuit) elektroaktif polimer filmler için tahmin edilen ideal davranış, bir warburg kısmı ve düşük frekanslarda kapasitif davranış göstermesidir (Martinusz ve ark., 1996).

DC ölçümleri için, Ohm kanunu, $V=IR$, direnç, akım ve voltaj arasındaki ilişkiyi açıklamada kullanılmaktadır. AC ölçümlerinde ise, Ohm kanunu $V=IZ'$ ye dönüşmektedir. Direnç yerine empedans Z kullanılmaktadır. Bunun sebebi sisteme uygulanan genlikler ile sistemin verdiği cevabın frekansa bağlılığını ve

faz değişimini gözlemleyebilmek içindir. $Z=R$ empedans eşitliğine sahip olan dirençlerde bu özellikler gözlemlenemez (Chan, 2009). Buna ek olarak, elektrokimyasal sistemlerde direnç yerine empedans kullanılmasının diğer bir sebebi dirence göre empedansın daha yaygın bir devre elemanı olmasıdır. Direnç gibi empedansta, elektriksel akımın akışına direnç gösterme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Dirençten farklı olarak empedans, ideal bir direnç elemanın özellikleri ile sınırlı değildir.

Empedans (Z) gerçek ve sanal olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. İletken polimer film elektrotları karakterize etmeye yarayan grafiklerden biri Nyquist grafiğidir. Empedansın gerçek kısmına Z_{re} (x ekseninde) karşın, sanal kısmının Z_{im} (y ekseninde) grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir (Oh, 2004) (Şekil 3.2). Seri bağlı bir direnç ve kapasitör dikey bir çizgi verir ki, o çizginin gerçek empedans eksenini kestiği yer resistansın (direnç elemanı) direncini ifade eder. Direnç elemanı ve kapasitörün paralel bağlanması yarım daire vermektedir. Bu yapılandırma pil uygulamalarında yaygındır, çünkü yük transfer direnci ve çift tabaka kapasitansı elektrot elektrolit ara yüzeyinde birbiriyle bağlantılı ve eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Eğer elektrot elektrolitten gelen iyonların araya girmesine izin vermiyorsa, kapasitör gibi davranır ve düşük frekans bölgesinde dikey bir eğri gözlemlenir. Ancak iyonlar araya girerse, eğimi 45 derece olan bir eğri oluşur (Chan, 2009).



Şekil 3.2. Empedans Spektrumunun şematik gösterimi (Snook ve ark.,2011)

Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlardan biri de Bode grafiğidir. Faz açısının, uygulanan frekansa karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilmektedir. Faz açısı Θ aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\tan \Theta = Z_{im} / Z_{re} \quad (2.1)$$

Empedansın gerçek kısmı Z_{re} ile sanal kısmı Z_{im} bileşenleri arasındaki faz açısı (Θ) sadece dirençten oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır (Bard, 2001).

Gerçek empedans, Z_{re} , aşağıdaki eşitlikle ifade edilen kompleks bir niceliktir.

$$Z_{real} = R - j / \omega C \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte R direnç, C kapasitans, ω frekans ve $j = (-1)^{(-1/2)}$ dir. Empedansın, frekansın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle, katı iletken polimer karakterize edilmiş olur. Empedans ölçümlerine ek olarak, AC empedans tekniği kapasitans hesaplanmasına da olanak vermektedir. Elektrot sisteminin kapasitansı

ve empedansı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilmiştir. Bu eşitlikte f frekans Hertz birimindedir ve C ise çift tabaka kapasitansdır (Oh, 2004).

$$Z_{im} = 1 / (2\pi f C) \quad (2.3)$$

3.3. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

Kimyanın, malzeme biliminin, jeolojinin ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır.

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroskop analizinde kullanılan x-ışını emisyonudur (Skoog ve ark., 1997).

Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu esnek olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp tarafından toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronlarıdır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlardır, örneğin kompozisyonu hakkında bilgi vermekteler. X-ışını floresans fotonları ise incelenen örneğin element bakımından içeriğinin nitel ve nicel olarak tespitine yardımcı olur (Elgin, 2011).

3.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kovalent yapılı moleküllerin fonksiyonel gruplarının, geometrilerinin ve molekül formüllerinin belirlenmesinde kullanılan yapı aydınlatma tekniklerinden biridir. Bu teknik, atom çekirdeklerinin bir manyetik alan içerisinde radyo dalgaları ile uyarılması ve alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçerek rezonansa gelme ilkesine dayanır.

^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında görülen sinyallerin sayısı kimyasal çevresi farklı olan protonlarla ilgili bilgi verir. Sinyallerin integrasyonu ile piklerin altında kalan alanlar hesaplanarak protonların birbirine göre bağlı miktarları belirlenir. Sinyallerin şekilleri ise incelenen protonun komşu proton/protonlarla spin-spin etkileşmesi hakkında bilgi verir. Bir çekirdeğin sinyalinin kaç çizgiden oluşacağı komşu çekirdek sayısına ve komşu çekirdeğin spin kuantum sayısına bağlı olarak ^1H ve ^{13}C gibi spin kuantum sayısı 1/2 olan çekirdekler için yarımlama sayısı $y = n+1$ formülü ile bulunabilir.

NMR spektrometreleri temel olarak mıknatıs, prob, radyo frekans vericisi, dedektör ve kaydediciden oluşur (Yılmaz, 2010).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasallar

4.1.1. Cihazlar

Sentezlenen başlangıç maddesi ve monomerlerin saflaştırılması işlemi kolon kromatografisiyle diklorometan çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücülerin ortamdan ayrılması işlemi rotary cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin erime noktaları erime noktası tayin cihazıyla tespit edilmiştir. NMR spektrumları CDCl_3 içinde TMS standardına göre ^1H için 500 MHz ve ^{13}C için 125 MHz de Bruker Advance 500 DPX spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Polimer filmlerin sentezi, elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve empedans ölçümleri üç elektrotlu sistem ve destek elektrolit içeren beş boyunlu hücrelerde, Voltalab PGZ 402 potentiostat-galvanostat ve Autolab PGSTAT 100 cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer filmlerin empedans ölçümleri ise CH Instruments Model 680 ile gerçekleştirilmiştir.

Polimer filmlerin yüzey morfolojisi ile bilgiler için Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscopy-SEM) kullanılmıştır.

4.1.2. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

Polimer filmlerin sentezi ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sırasında karşıt elektrot olarak Pt levha elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, çalışma elektrodu olarak ise kalem ucu (grafit) elektrot (Tombo marka, 0.5 mm HB) kullanılmıştır. Pt levha elektrot yakılarak temizlenmiştir.

Empedans ölçümlerinde ise, karşıt elektrot olarak Pt tel (99.9%, 1.0 mm, Sigma-aldrich) elektrot, referans elektrot olarak Ag sarmal tel (0.1%, 1.0 mm, Fluka) kullanılmıştır. Deneyden önce Pt ve Ag tel Al_2O_3 ile temizlenmiş ve diklorometan ile kurutulmuştur.

4.1.3. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan ve üst kısmı geniş, alt bölümü ise dar olan bir cam hücrede yapıldı. Bu hücreler $K_2Cr_2O_7$ 'li yıkama suyu, sonra da damıtık suyla temizlendikten ve kuruduktan sonra kullanılmıştır. Susuz ortam elektrokimyasal çalışmalarda, elektrokimyasal davranışların incelenebilmesi için oksijen ve sudan arındırılmış bir deney ortamı gerekmektedir. Bu sebeple analizlerden önce elektrokimyasal hücreden azot gazı geçirilmiştir. Rodajlı beş giriş bulunan elektrokimyasal hücrenin, girişlerinden birine gaz borusu, kalan dört tanesine ise üç elektrot ve gaz çıkış borusu yerleştirilmiştir. Hazırlanan çözelti içerisine çalışılmak istenen maddeler ve monomerler tartım yoluyla veya stok çözeltiden mikropipet yardımıyla eklendikten sonra hücreye

elektrotlar yerleştirildi ve elektrot bağlantıları yapılarak elektrokimyasal çalışmalara hazır hale getirildi.

(a)



(b)



(c)



Şekil 4.1. (a) Çalışmada kullanılan Potentiostat-Galvanostat cihazı (b) Deneilerde kullanılan üç elektrotlu sistem (c) Kullanılan elektrotlar sırasıyla; çalışma, referans, karşıt elektrodu

4.1.4. Kullanılan çözücü, destek elektrolit ve kimyasal maddeler

Alimünyum klorür (AlCl_3) (Fluka, 98%), tiyofen (Fluka, $\geq 98\%$), süksinil diklorür (Sigma- Aldrich, 95%), hidroklorik asit (HCl) (Riedel-de Haen, 37%), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) (Fluka, $\geq 99.9\%$), magnezyum sülfat (MgSO_4) (Across, 97%) kimyasalları 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion başlangıç maddesinin sentezi için kullanıldı. 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion, 1-

aminopiren (Fluka, $\geq 98\%$), anilin (Fluka, $\geq 98\%$), 4-nitroanilin (Fluka, $\geq 97\%$), 6-aminokrysen (Sigma- Aldrich, 97%), *p*- TsOH (Fluka, 99%), toluen (Carlo Erba, 99%) kimyasalları ise iletken polimerleri oluşturacak monomerlerin sentezinde kullanıldı.

Deneyde 99.9% HPLC saflıkta diklorometan ve asetonitril (Sigma-Aldrich) azot gazı geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

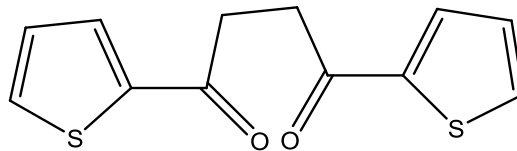
Çalışmada destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum perklorat (TBAP) (Fluka, $\geq 99.9\%$), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄) (Fluka, $\geq 99.9\%$), tetrabutilamonyum hegzaflofosfat (TBAPF₆) (Fluka, $\geq 99.9\%$) kullanılmıştır.

5. SONUÇLAR

5.1. Monomerlerin Sentezi İçin Gerekli Olan Başlangıç Maddesinin Sentezine Ait Prosedür

1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion (Şekil 5.1) sentezi Friedel-Crafts açılme mekanizmasıyla gerçekleştirilmiştir. Buna göre tiyofen çözeltisi (9,6 ml; 0.12 mol) ve süksinil diklorür (5,5 ml; 0,05 mol) susuz diklorometan (10ml) içerisinde yavaşça eklenerek karıştırıcıda karıştırılırken çözeltiliye AlCl₃ (1,6 g; 0.12 mol) eklendi. Birkaç saat sonra reaksiyon tamamlandığında koyu kırmızı karışım buz ve HCl (5 ml) karışımı ile hidrolize edildi. Bir zaman sonra koyu yeşil faz ayrıldı, organik faz HCl, su ve NaHCO₃ ile yıkandı. MgSO₄ ile kurularak filtre edildi. Elde edilen madde kolon kromatografisinde diklorometan çözücüsü kullanılarak saflaştırıldı.

Verimi % 55 ve E.N.: 131-132 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ 3.43 (s, 4H), 7.18 (t, *J*= 4.5 Hz, 2H), 7.68 (d, *J*=5 Hz, 2H), 7.85 (d, *J*=3.5 Hz, 2H).



Şekil 5.1. Monomerlerin sentezi için gerekli olan başlangıç maddesi 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion

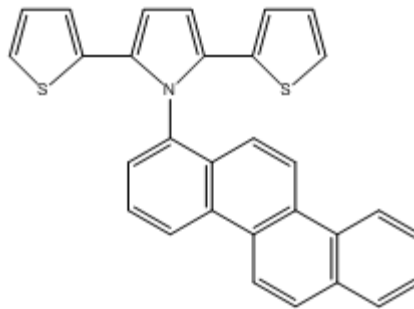
5.2. Monomerlerin Sentezi

5.2.1. 2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomerlerinin hazırlanması için genel prosedür

1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion bileşiği uygun aromatik maddeler ile toluen içinde katalitik miktarda *p*-TsOH ilavesiyle Dean-Starkın bağlı olduğu geri soğutucu altında yeterli miktarda suyun Dean-Stark' da toplanıncaya kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına bırakıldı. Oda sıcaklığına gelen karışımın çözücüsü rotary de uzaklaştırıldı. Oluşan kristaller kolon kromatografisi yöntemi ile diklorometan çözücüsü varlığında saflaştırma işlemi gerçekleştirildi.

5.2.2. 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi

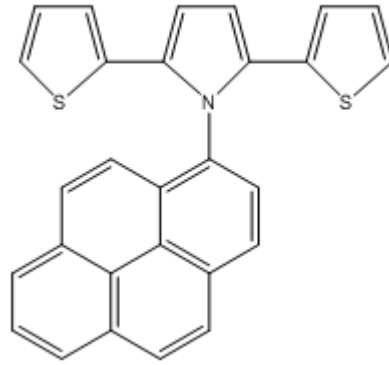
Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim %93 ve E.N.: 216-220 °C olarak bulundu. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ 6.59 (m, 4H), 6.82 (br, s, 4H), 7.47 (d, J=7.5, 1H), 7.55 (t, J= 6 Hz, 1H), 8.85 (d, J=7.5, 1H), 8.94 (s, 1H), ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ 109.79, 121.14, 123.35, 123.46, 123.69, 123.73, 123.90, 124.35, 126.80, 126.92, 127.20, 127.58, 127.68, 128.68, 128.78, 129.18, 130.57, 131.25, 131.36, 131.39, 132.28, 134.31, 134.62.



Şekil 5.2. 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri

5.2.3. 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi

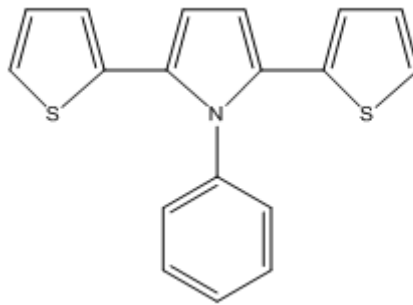
Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim %64 ve E.N.: 244-246 °C olarak bulundu. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ 6.39 (s, 2H), 6.58 (s, 2H), 6.80 (br, s, 4H), 7.61 (d, $J=8.5$, 1H), 8.06 (m, 3H), 8.21 (m, 3H), 8.28 (t, $J=9.5$, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ 109.75, 122.10, 123.64, 123.68, 124.40, 124.90, 125.05, 125.92, 126.52, 126.73, 127.28, 128.06, 128.59, 129.34, 130.75, 130.96, 131.10, 131.48, 132.07, 132.11.



Şekil 5.3. 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri

5.2.4. 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol sentezi

Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim %94 ve E.N.: 180 °C olarak bulundu. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ 6.53 (dd, $J= 1.0, 3.6$ Hz, 2H), 6.56 (s, 2H), 6.82 (dd, $J=3.6, 5.1$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J= 1.0, 5.1$ Hz, 2H), 7.33 (m, $J=7.7, 2.0$ Hz, 2H), 7.44 (m, 3H).



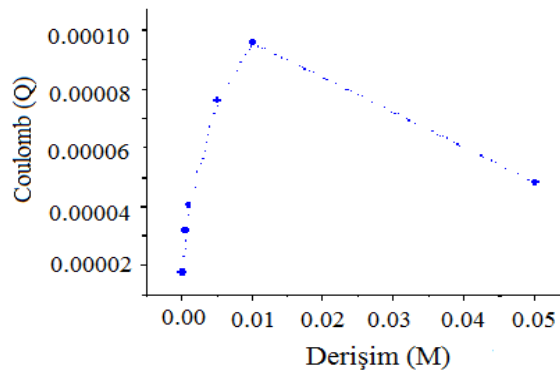
Şekil 5.4. 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol monomeri

5.3. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve Asetonitril Çözeltilerinde Elektrokimyasal Sentezi

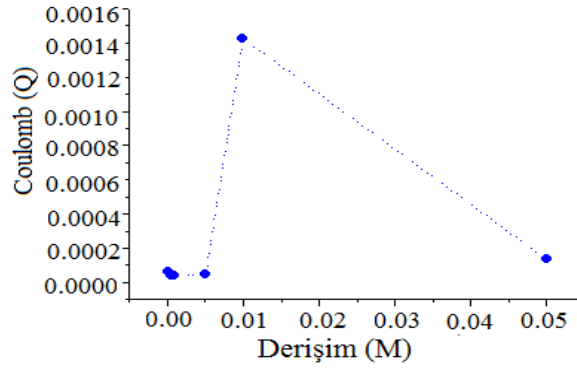
Tiyofen türevli monomerler farklı derişim miktarlarında, 0.1 M TBAP içeren diklorometan ve asetonitril çözeltilerinde -0,3 V – +1,9 V çalışma aralığında, 100 mV/s tarama hızında polimerleştirilmişler ve elektrokimyasal davranışları monomersiz ortamda incelenmiştir. Her bir monomer için optimum derişimler tespit edilmiştir. Bunun sonucunda yüksek miktardaki monomer derişimlerinde asetonitril ortamında çözünme problemleriyle karşılaşmıştır. Ayrıca diklorometan ortamında monomerlerin polimerizasyonuna ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri daha iyi gözlemlenmiştir. Bu verilerin sonucunda elektropolimerizasyon sürecinde çözücü ortam olarak diklorometan seçilmiştir. Monomerler için belirlenen optimumum derişimler, farklı derişimlerde hazırlanan polimer elektrotların, 0.1 M TBAP/ diklorometan ortamında polimerlerin anodik ve katodik yükleri toplamının, monomer derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle saptanmıştır. Polimer in iletkenliğinin en fazla olduğu derişim optimum derişim kabul edilmiştir.

Monomerler için belirlenen optimumum derişimler ise şöyledir: 0.01 M 1-(krysen-6-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol, bundan sonraki verilerde T1 monomeri olarak, 0.01 M 1-(piren-1-il)-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol, T2 monomeri olarak, 0.005 M 1-fenil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol T3 monomeri olarak adlandırılacaklardır (Şekil 5.5).

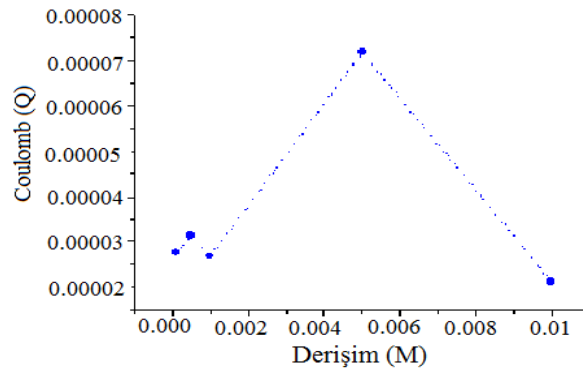
(a)



(b)



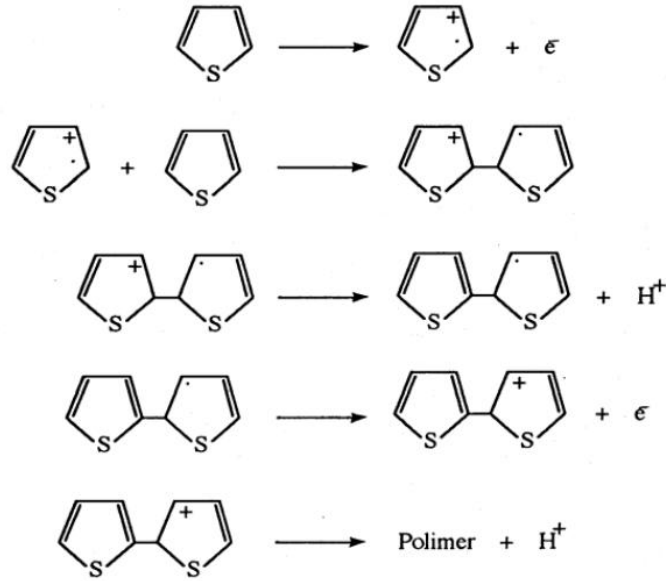
(c)



Şekil.5.5. Sırasıyla farklı monomer derişimlerde hazırlanan (a) P1, (b) P2 ve (c) P3 polimerlerinin 0.1 M TBAP/ diklorometan ortamında polimerlerin anodik ve katodik yükleri toplamının, monomer derişimine karşı grafikleri

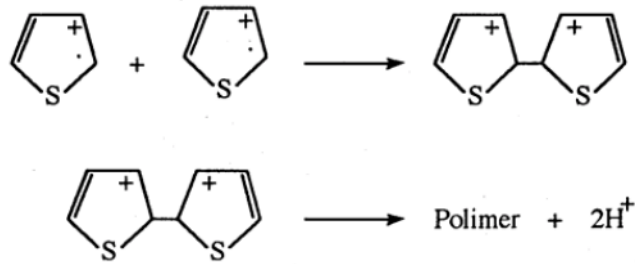
5.4. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBAP İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi

Literatürde tiyofenin elektropolimerleşmesi ile ilgili iki farklı mekanizma önerilmektedir. Bunlardan birincisi; nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile polimerleşmesidir:



Şekil 5.6. Politiyofenin nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile oluşum mekanizması (Sato, 1986)

İkinci mekanizma ise tiyofen katyon radikallerinin radikal – radikal birleşmesiyle polimerleşmesidir:

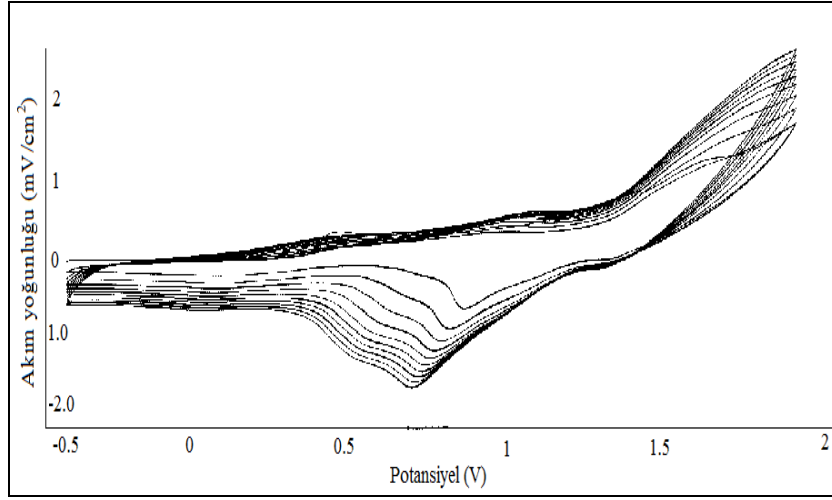


Şekil 5.7. Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması (Sato, 1986)

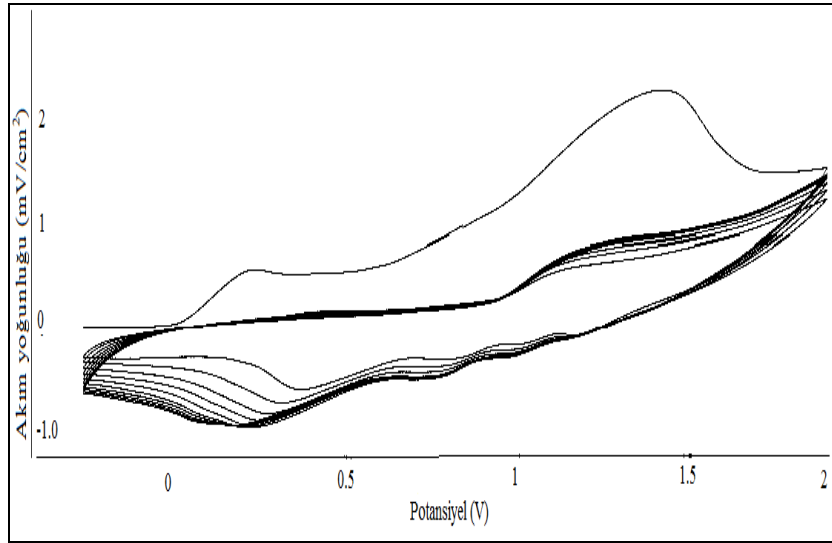
Bu mekanizmaların birlikte işlemesi de düşünülebilir (Sato, 1986). Literatürden elde edilen bu bilgiler doğrultusunda, gerçekleştirilmiş olan polimerizasyonun öncelikli olarak monomerlerin yükseltgenerek katyonik radikale dönüşmesi, daha sonra katyonik radikal ile monomerin elektrofilik aromatik süstitüsüyonu ya da katyonik radikallerin bir zincir boyunca büyümesi ile polimer oluşmaktadır.

Optimum derişimleri belirlenen tiyofen türevli monomerlerin 0.1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisinde -0.3 V- +1.9 V çalışma aralığında dönüşümlü voltomogramları alınmıştır.

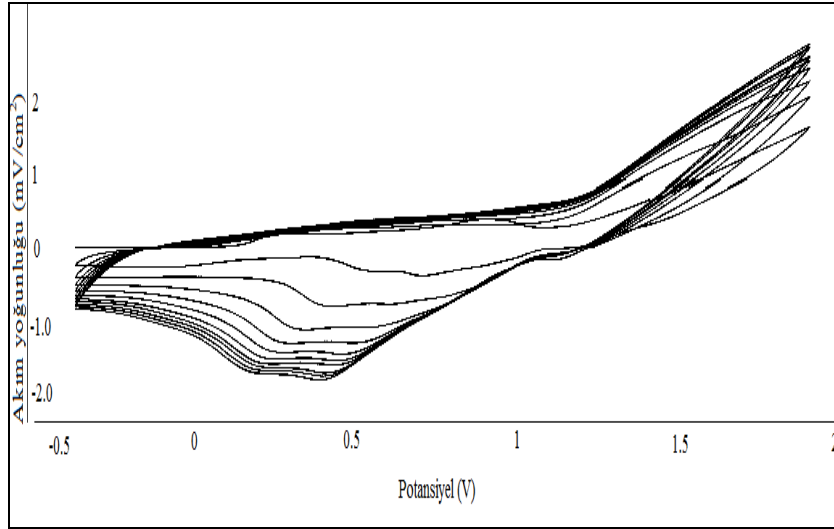
(a)



(b)



(c)



Şekil.5.8. a) 0.01 M T1 monomeri b) 0.005 M T2 monomeri c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisindeki, 10 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram

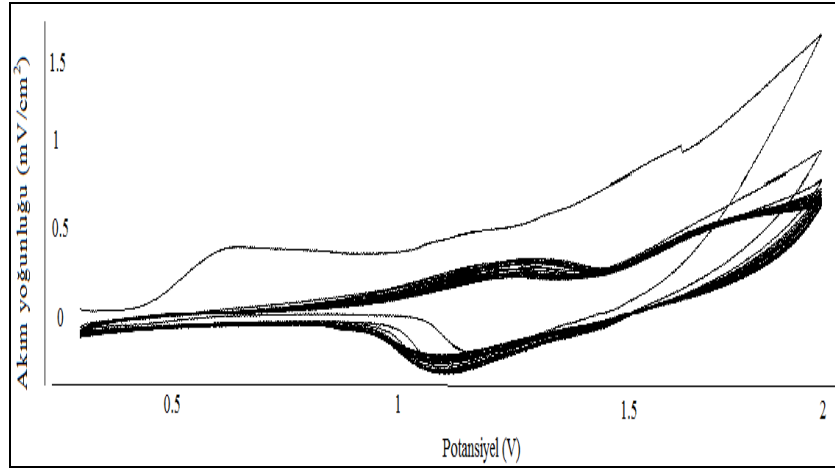
T1, T2 ve T3 monomerleri, 0.1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisinde -0,3 V – +1,9 V gerilim aralığında dönüşümlü voltametri ile 10, 20 ve 30 döngü sayılarında, 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında polimer, kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir.

T1 monomerinin polimerizasyona ait voltamogramı incelediğimizde, monomere ait yükseltgenme pikleri 0,45 V ve 1,63 V civarında, indirgenme piklerinin ise 0,85 V ve 1,30 V' da gözlemlenmektedir. T2 monomerine ait voltomogram incelendiğinde, 0,2 V ve 1,4 V'da gözlemlenen şiddetli yükseltgenme piki ve 0,35 V, 0,74 V, 0,99 V ve 1,16 V'da gözlemlenen şiddetli indirgenme piki monomere aittir. T3 monomerinin polimerizasyonuna ait voltamogram incelendiğinde ise, 0,24 V ve 0,94 V'da yükseltgenme piki, 0,51 V, 0,68 V ve 1,13 V' da monomere ait indirgenme pikleri görülmektedir. Her monomer için artan döngü sayısı ile birlikte yükseltgenme pikinin anodik bölgeye, indirgenme pikinin ise katodik bölgeye kaydığı ve polimerin polimerizasyonuna ait voltomogramın artan döngü sayısı ile büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu veriden yararlanarak kalem ucu elektrotun morfolojisinin değiştiği ve polimerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz (Şekil.5.8).

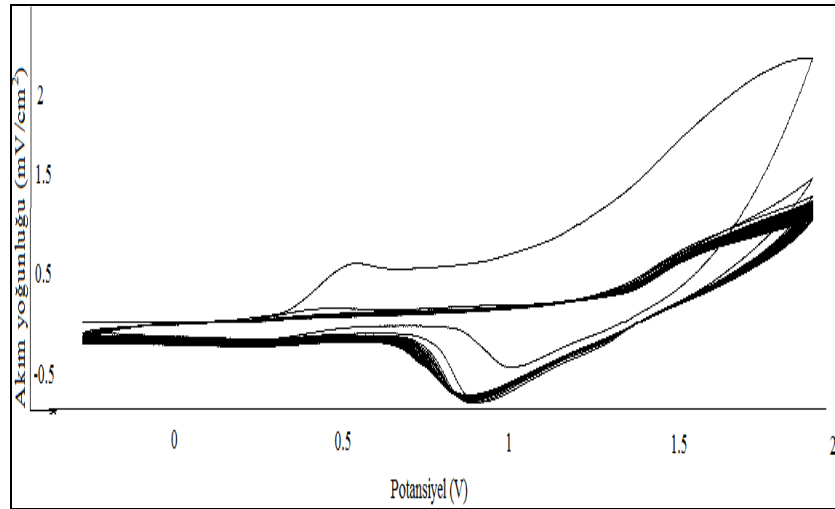
5.5. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBABF₄ İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi

Optimum derişimleri belirlenen tiyofen türevli monomerlerin 0.1 M TBABF₄ içeren diklorometan çözeltisinde -0,3 V- +1,9 V çalışma aralığında dönüşümlü voltomogramları alınmıştır.

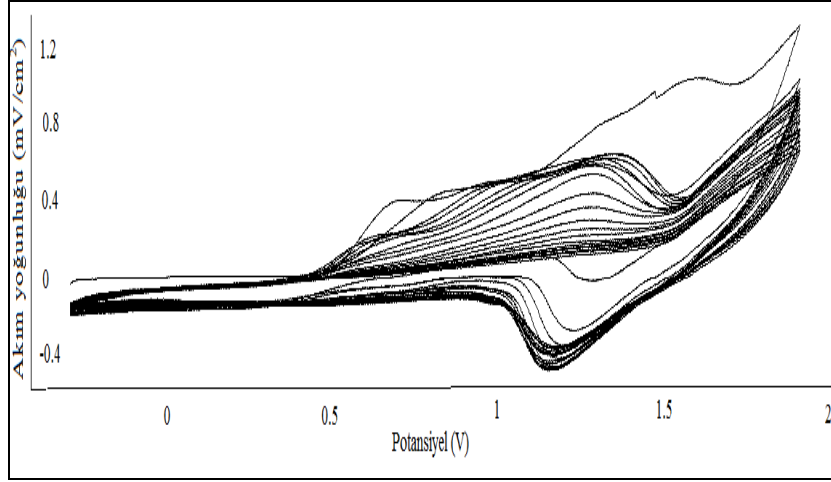
(a)



(b)



(c)



Şekil.5.9. a) 0.01 M T1 monomeri b) 0.005 M T2 monomeri c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBABF₄ içeren diklorometan çözeltisindeki, 20 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram

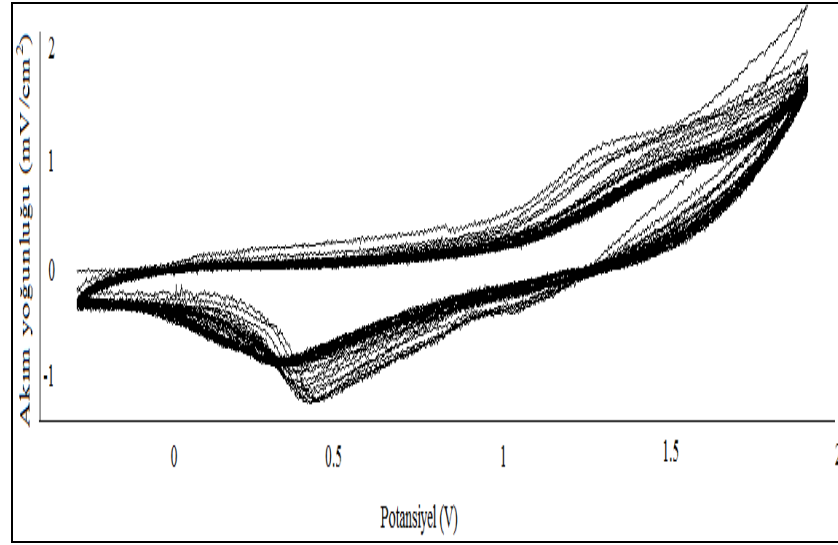
T1, T2 ve T3 monomerleri, 0.1 M TBABF₄ içeren diklorometan çözeltisinde -0.3 V – +1.9 V gerilim aralığında dönüşümlü voltametri ile 10, 20 ve 30 döngü sayılarında, 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında polimer, kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir.

T1 monomerinin polimerizasyona ait voltamogramı incelediğimizde, monomere ait şiddetli yükseltgenme pikleri 0,62 V ve 1,13 V civarında, şiddetli indirgenme piklerinin ise 1,15 V ve 1,43 V' da gözlemlenmektedir. T2 monomerine ait voltomogram incelendiğinde, 0,52 V'da gözlemlenen şiddetli yükseltgenme piki 0,98 V'da gözlemlenen şiddetli indirgenme piki monomere aittir. Her iki monomer içinde polimerizasyonun yavaş olduğu gözlemlenmektedir. T3 monomerinin polimerizasyonuna ait voltamogram incelendiğinde ise, 0,68 V, 0,94 V ve 1,58 V'da üç yükseltgenme piki, 0,30 V ve 1,28 V' da monomere ait indirgenme pikleri görülmektedir. Artan döngü sayısı ile birlikte yükseltgenme pikinin anodik bölgeye, indirgenme pikinin ise katodik bölgeye kaydığı ve polimerin polimerizasyonuna ait voltomogramın artan döngü sayısı ile büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu veriden yararlanarak kalem ucu elektrotun morfolojisinin değiştiği ve polimerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz (Şekil 5.9).

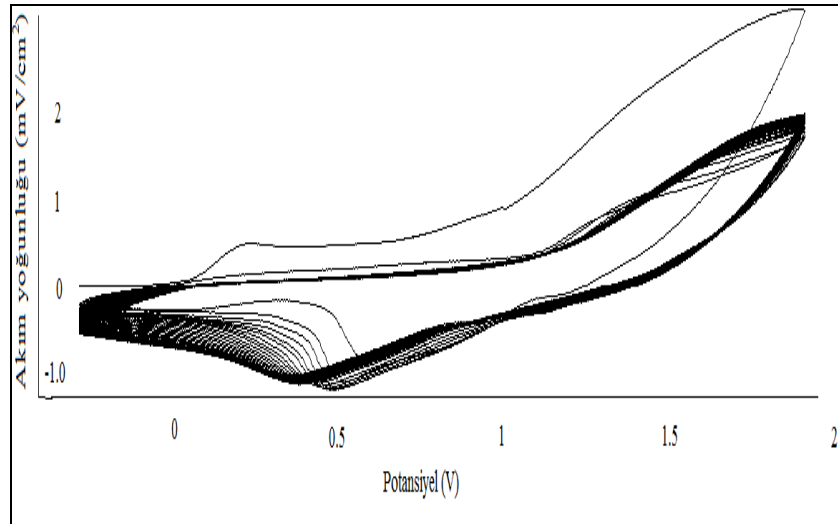
5.6. Politiyofen Türevi Filmlerin Diklorometan ve TBAPF₆ İçeren Çözeltide Elektrokimyasal Sentezi

Optimum derişimleri belirlenen tiyofen türevli monomerlerin 0.1 M TBAPF₆ içeren diklorometan çözeltisinde -0,3 V- +1,9 V çalışma aralığında dönüşümlü voltomogramları alınmıştır.

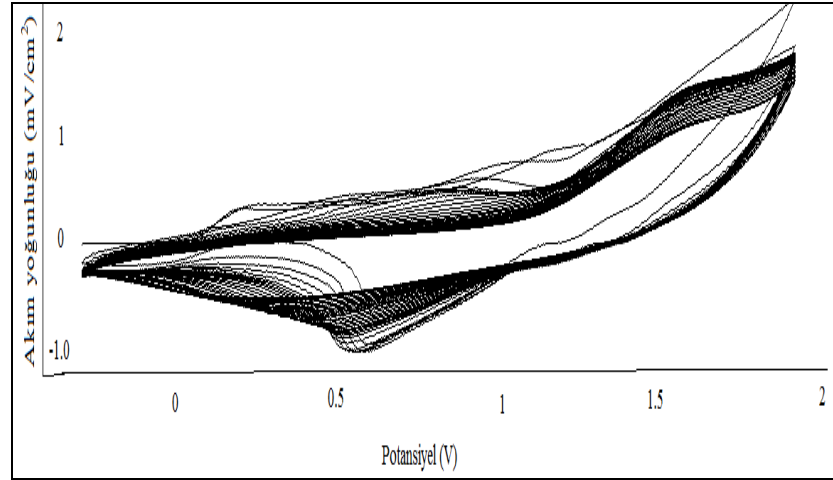
(a)



(b)



(c)



Şekil.5.10. a) 0.01 M T1 monomeri b) 0.005 M T2 monomeri c) 0.005 M T3 monomerinin 0.1 M TBAPF₆ içeren diklorometan çözeltisindeki, 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızındaki polimerizasyonlarına ait voltamogram

T1, T2 ve T3 monomerleri, 0.1 M TBAPF₆ içeren diklorometan çözeltisinde -0,3 V – +1,9 V gerilim aralığında dönüşümlü voltametri ile 10, 20 ve 30 döngü sayılarında, 10, 25, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında polimer, kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir.

T1 monomerinin polimerizasyona ait voltamogramı incelediğimizde, monomere ait yükseltgenme pikleri 0,17 V ve 1,17 V civarında, indirgenme piklerinin ise 0,61 V, 0,92 V ve 1,18 V civarında gözlemlenmektedir. Voltamogram incelendiğinde çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleşen polimerizasyonun yavaş olduğu gözlemlenmektedir. T2 monomerine ait voltomogram incelendiğinde, 0,20 V'da gözlemlenen şiddetli yükseltgenme piki 0,55 V, 0,95 V ve 1,16 V 'da gözlemlenen şiddetli indirgenme piki monomere aittir. T3 monomerinin polimerizasyonuna ait voltamogram incelendiğinde ise, 0,17 V ve 1,17 V'da yükseltgenme piki, 0,61 V, 0,92 V ve 1,18 V 'da monomere ait indirgenme pikleri görülmektedir. Her bir monomer için artan döngü sayısı ile birlikte yükseltgenme pikinin anodik bölgeye, indirgenme pikinin ise katodik bölgeye kaydığı ve polimerin polimerizasyonuna ait voltomogramın artan döngü sayısı ile büyüdüğü gözlenmiştir. Bu veriden yararlanarak kalem ucu elektrodun morfolojisinin değiştiği ve polimerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz (Şekil 5.10)

5.7. Politiyofen Türevi Filmlerin Süperkapasitör Davranışlarının İncelenmesi

Politiyofen türevli filmlerin, süperkapasitör özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinden yararlanarak polimer filmlerin kapasitansları ölçülmüş ve spesifik kapasitansları hesaplanmıştır. Polimer filmlerin empedans ölçümleri, 10 mHz ile 100 kHz arasındaki frekans aralığında 10 mV genlikte AC gerilimleri uygulanarak empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin farklı koşullardaki kapasitans değerleri tabloda verilmiştir:

Çizelge 5.1. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	5,333 mF	2,341 mF	3,398 mF
25	6,415 mF	16,190 mF	52,953 mF
50	4,321 mF	6,280 mF	6,350 mF
75	1,184 mF	1,364 mF	1,368 mF
100	0,809 mF	0,767 mF	1,018 mF

Çizelge 5.2. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBABF₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	5,304 mF	3,814 mF	6,093 mF
25	1,353 mF	1,463 mF	2,032 mF
50	2,490 mF	2,384 mF	2,209 mF
75	1,598 mF	3,649 mF	5,515 mF
100	1,748 mF	3,302 mF	3,293 mF

Çizelge 5.3. T1 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	2,849 mF	3,095 mF	4,759 mF
25	2,645 mF	2,832 mF	3,379 mF
50	2,196 mF	2,632 mF	2,198 mF
75	1,548 mF	2,221 mF	1,296 mF
100	1,236 mF	0,693 mF	1,083 mF

Sonuçlara bakıldığında 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızı ve tetrabutil amonyum perklorat dopantı ile sentezlenen polimerin düşük frekanstaki kapasitans değerinin daha yüksek geldiği görülmektedir. P1 polimer için spesifik kapasitans değerini hesaplamak gerekirse, polimerin düşük frekanstaki kapasitans değeri, polimerin kaplandığı bölgenin alanına bölünmelidir. Kaplanan alan teorik olarak hesaplandığında 0,2375 cm² olarak hesaplanmıştır. Buradan polimerin spesifik kapasitans değeri 222,96 mF/cm² olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.4. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı / Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
25	1,712 mF	5,031 mF	6,044 mF
50	3,829 mF	3,579 mF	4,413 mF
75	2,732 mF	5,157 mF	4,309 mF
100	3,523 mF	2,978 mF	3,195 mF

Çizelge 5.5. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBABF₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı / Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
25	0,786 mF	0,682 mF	0,667 mF
50	0,846 mF	0,821 mF	1,009 mF
75	0,537 mF	0,746 mF	0,786 mF
100	0,378 mF	0,490 mF	0,447 mF

Çizelge 5.6. T2 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı / Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
25	4,625 mF	3,397 mF	2,768 mF
50	1,598 mF	1,936 mF	2,820 mF
75	1,068 mF	1,637 mF	0,981 mF
100	1,058 mF	1,213 mF	0,763 mF

T2 monomerinin 10 mV/s tarama hızında grafit elektrot yüzeyinde oluşan polimer elektrot yüzeyinde tutunamadığı için bu parametredeki veriler alınamamıştır. Sonuçlara bakıldığında 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızı ve tetrabütilamonyum perklorat dopantı ile sentezlenen polimerin düşük frekanstaki kapasitans değerinin daha yüksek geldiği görülmektedir. Bu polimer için spesifik kapasitans değerini hesaplamak gerekirse, polimerin düşük frekanstaki kapasitans değeri, polimerin kaplandığı bölgenin alanına bölünmelidir. Kaplanan alan teorik olarak hesaplandığında $0,2375 \text{ cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Buradan polimerin (P2) spesifik kapasitans değeri $25,49 \text{ mF/cm}^2$ ($45,88 \text{ F/g}$) olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.7. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAP / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı \ Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	7,608 mF	3,574 mF	10,340 mF
25	17,263 mF	10,340 mF	28,940 mF
50	3,044 mF	3,467 mF	2,254 mF
75	6,459 mF	2,508 mF	5,091 mF
100	3,791 mF	3,262 mF	4,309 mF

Çizelge 5.8. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TEABF₄ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı \ Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	0,608 mF	0,570 mF	0,397 mF
25	0,271 mF	0,424 mF	0,792 mF
50	0,149 mF	0,466 mF	0,341 mF
75	0,244 mF	0,361 mF	0,299 mF
100	0,529 mF	0,338 mF	0,349 mF

Çizelge 5.9. T3 monomerin farklı döngü sayıları ve farklı tarama hızlarında 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan ortamında polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerine ait hesaplanan kapasitans değerleri

Döngü sayısı Tarama Hızı (mV/s)	10 döngü	20 döngü	30 döngü
10	5,296 mF	3,821 mF	6,093 mF
25	1,353 mF	1,461 mF	2,039 mF
50	2,478 mF	2,373 mF	2,209 mF
75	1,605 mF	3,649 mF	5,522 mF
100	1,751 mF	3,306 mF	3,293 mF

Sonuçlara bakıldığında 30 döngü sayısı, 25 mv/s tarama hızı ve tetrabütülamonyum perklorat dopantı ile sentezlenen polimerin düşük frekanstaki kapasitans değerinin daha yüksek geldiği görülmektedir. Bu polimer için spesifik kapasitans değerini hesaplamak gerekirse, polimerin düşük frekanstaki kapasitans değeri, polimerin kaplandığı bölgenin alanına bölünmelidir. Kaplanan alan teorik olarak hesaplandığında 0,2375 cm² olarak hesaplanmıştır. Buradan polimerin (P3) spesifik kapasitans değeri 121,85 mF/cm² (299,96 F/g) olarak bulunmuştur.

Üç elektrotlu sistemlerde spesifik kapasitans (Cm) aşağıdaki eşitlik kullanılarak da hesaplanabilir:

$$C_m = C / m \quad (5.1)$$

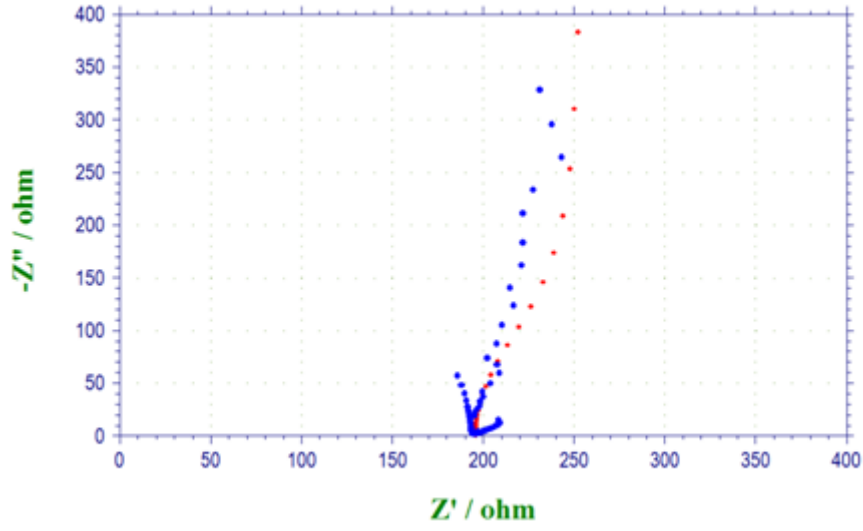
Bu eşitlikteki m polimerin kütlesini (Wang ve ark., 2007). Elektropolimerizasyon ile elde edilen polimerin kütlesi kulometrik veriler kullanılarak bulunmuştur (Liu ve ark., 2009). Q biriken yükü, M polimerin molkütlesini, F Faraday sabitini, n ise elektron sayısını göstermektedir.

$$m = (Q \times M) / F \times n \quad (5.2)$$

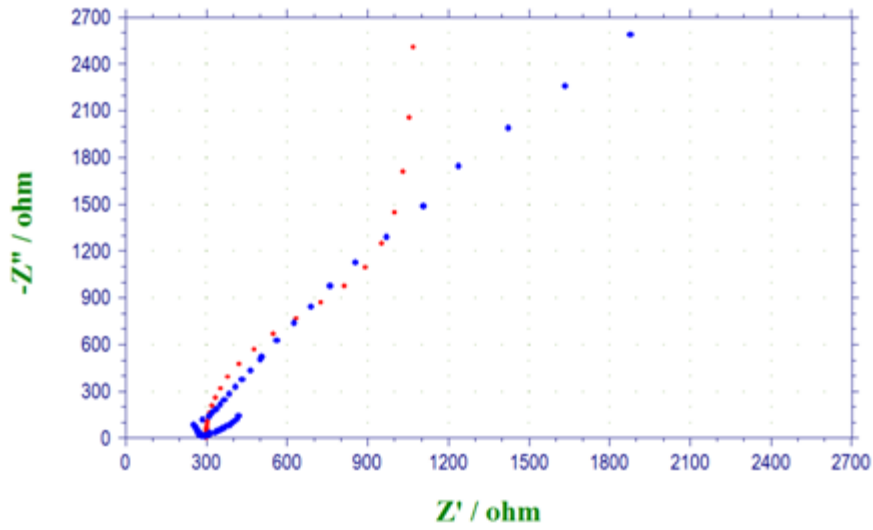
5.8. Empedans Verilerinin Yorumlanması ve Eşdeğer Devre Çizimi

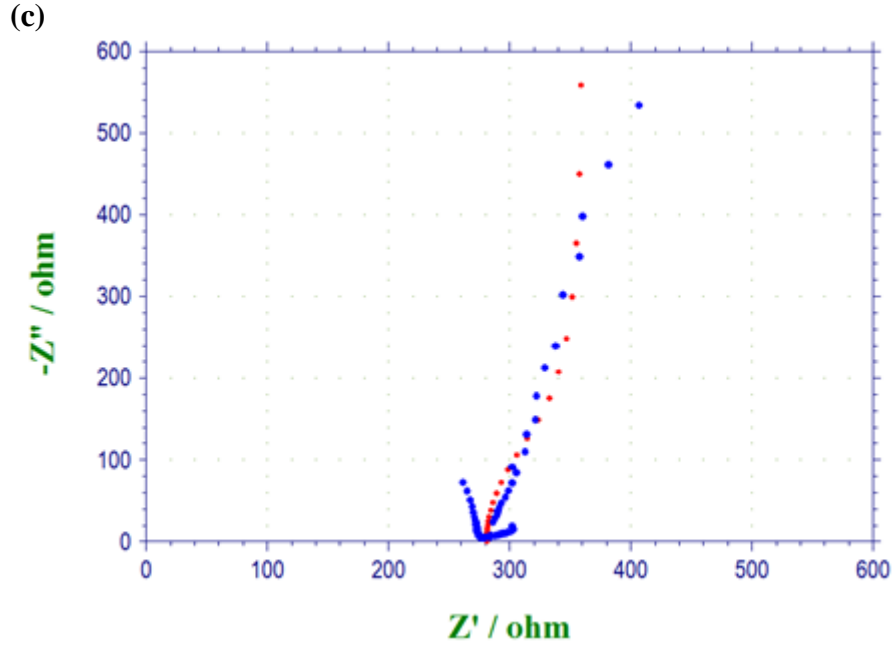
Eşdeğer elektriksel devre (EEC) , empedans spektroskopisinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile elde edilmektedir. Kullanılan üç monomerden en yüksek spesifik kapasitansa sahip olan modifiye elektrotlar için uygun görülen eşdeğer elektriksel devre modelleri ve empedans verileri aşağıdaki gibidir:

(a)



(b)



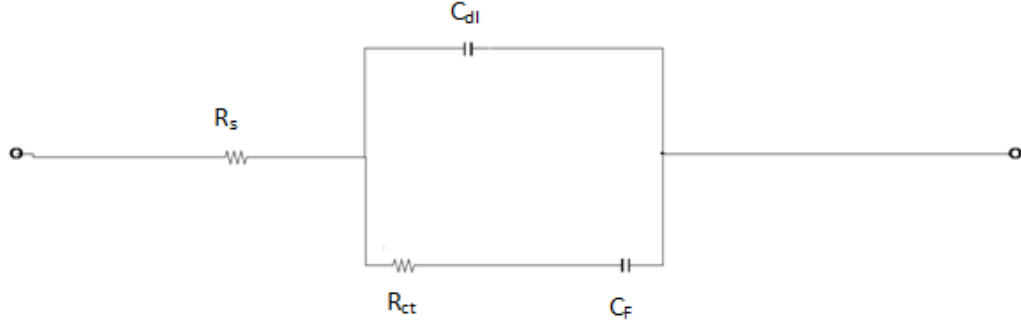


Şekil 5.11. (a) P1 polimerine ait Nyquist grafiği mavi renkte gösterilmektedir. Öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği kırmızı renkte gösterilmiştir (b) P2 polimerine ait Nyquist grafiği mavi renkte gösterilmektedir. Öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği kırmızı renkte gösterilmiştir (c) P3 polimerine ait Nyquist grafiği mavi renkte gösterilmektedir. Öngörülen eşdeğer devre modeline uygun olan Nyquist grafiği kırmızı renkte gösterilmiştir

P1, P2 ve P3 polimerlerinin nyquist eğrileri değerlendirildiğinde (Şekil 5.11), yüksek frekans bölgesinde, yarım daire eğrisi görülmekte, bu yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen yarım daire çift tabakadaki şarj-deşarj olayıyla ilişkilidir. Düşük frekans bölgesinde ise empedansta keskin bir düşüş gözlemlenmektedir, bu sonuç bize düşük frekans bölgesinde polimer yüzeyinde faradayik olaylarla da yük geçişlerinin olduğunu göstermektedir.

Bu veriler doğrultusunda P1, P2 ve P3 polimerlerine aynı eşdeğer devre modeli uygun görülebilir (Şekil 5.12). Uygun görülen devre modeline bakıldığında, devre modeli birçok bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin hepsi fiziksel bir anlam içermektedir. Bunlar, R_s çözelti direnci, C_{dl} çift tabaka kapasitansı, R_{ct} polimer elektrolit ara yüzeyinde yük transfer direnci, C_F faradayik pseudo kapasitansıdır. C_F faradayik pseudo kapasitans, polimer film yüzeyindeki redoks geçişlerini belirtmektedir. C_{dl} çift tabaka kapasitansı, polimer-elektrolit ara yüzeyindeki empedanla ilişkilendirilir ve R_{ct1} polimer elektrolit ara yüzeyindeki yük transfer direnciyle paraleldir (Hu ve Chu, 2001). Uygun görülen eşdeğer

devre modelindeki devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri Çizelge 6.1' de verilmiştir.



Şekil 5.12. P1, P2 ve P3 polimer film elektrotlara uygun görülen devre modeli

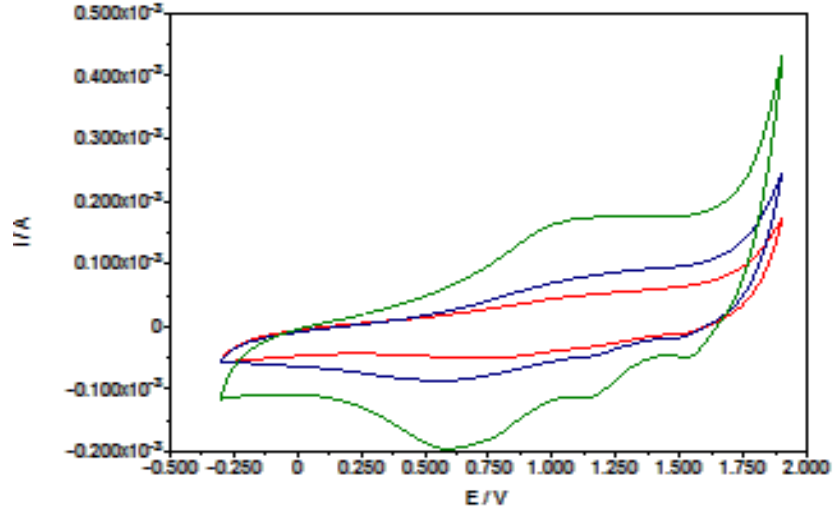
Çizelge 5.10. Uygun görülen eşdeğer devre modelindeki, devre elemanlarının fiziksel büyüklükleri

	P1	P2	P3
C_F (Farad)	0.01717	0.004396	0.01289
C_{dl} (Farad)	0.02583	0.002393	0.01641
R_{ct} (ohm)	376.1	1919	417.3
R_s (ohm)	196.9	299.5	281.4

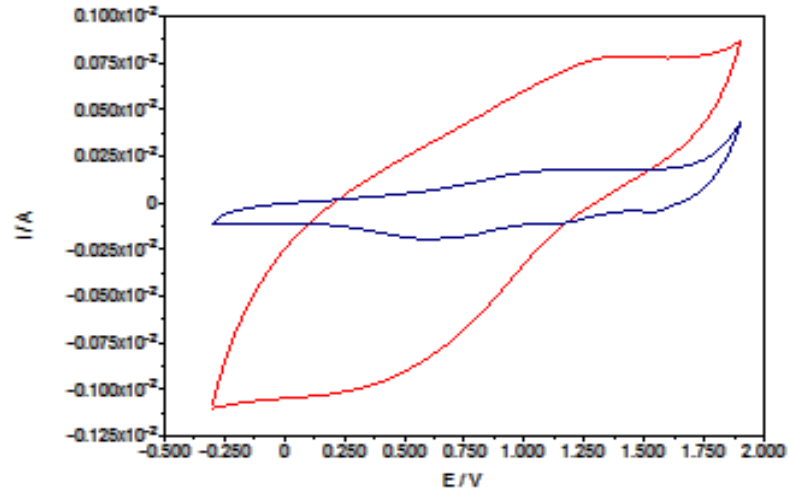
Deneysel parametrelerdeki modifikasyonlar, örneğin çözücü, dopant iyon, tarama hızı, döngü sayısı gibi polimer filmin morfolojisini ve fiziksel özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir.

Sentezlenen tiyofen türevli iletken polimerler yüzeylerinde kalan oligomerlerin uzaklaştırılması için birkaç defa diklorometan çözeltisiyle yıkanmıştır. Farklı parametrelerde sentezlenen polimer filmlerin redoks davranışları ve kapasitif özellikleri aynı elektrolit ortamlarında dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir.

a)



b)



Şekil 5.13. a) 10 (kırmızı), 20 (mavi) ve 30 (yeşil) döngü sayılarındaki, 100 mV/s tarama hızında sentezlenen P1 polimerlerine ait boş çözelti davranışları **b)** 30 döngü sayısı, 25 mV/s (kırmızı) ve 100 mV/s (mavi) tarama hızlarında sentezlenen P1 polimerlerine ait boş çözelti davranışları

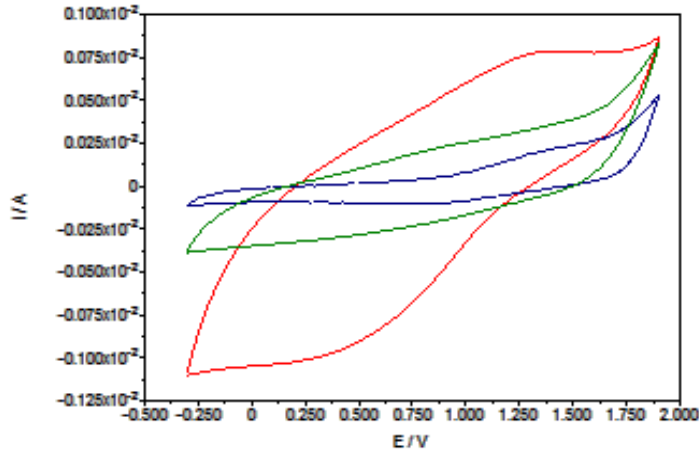
Polimer elektrotların kapasitansı elektrokimyasal empedans spektroskopisinin dışında, dönüşümlü voltanetri tekniği ile de hesaplanabilmektedir. Elektrodun kapasitansı (C) aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$C = dQ / dV = I / (dV / dt) = I / (\Delta V / \Delta t) \quad (5.3)$$

$$C = (I \times \Delta t) / \Delta V \quad (5.4)$$

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

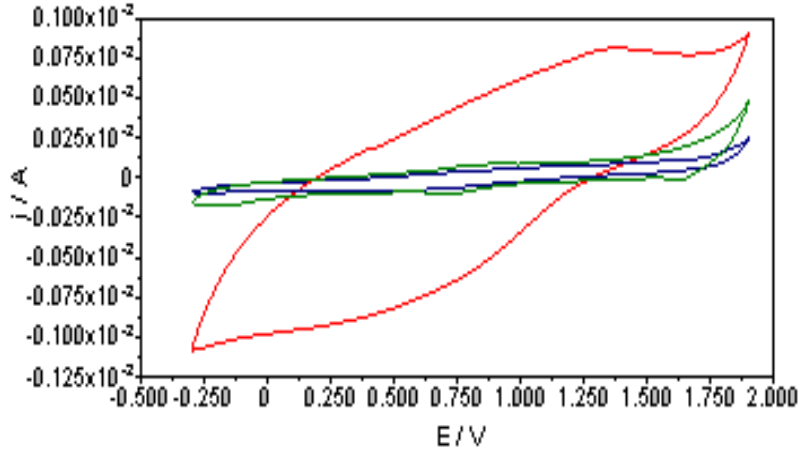
Burdan yola çıkarak, aynı tarama hızında (100 mV/s) ölçülen, polimerlere ait elektrokimyasal davranışlar incelendiğinde (Şekil 5.13), anodik ve katodik pik akımları, artan döngü sayısı ve düşük tarama hızı koşullarında sentezlenen polimer filmlerin, ortalama akım değerlerinin daha yüksek olduğu yani kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, fazla döngü sayısı ve düşük tarama hızında hazırlanan P1 polimerinin monomersiz ortamdaki (0.1 M TBAP/diklorometan) elektrokimyasal davranışlarına ait voltomogramlarda anodik ve katodik pik akımları daha yüksektir, yani polimer filmleri daha kapasitif özelliktedir.



Şekil 5.14. T1 monomerinin 30 döngü sayısı, 25 mV/s tarama hızında farklı dopantlarla sentezlenen polimer filmlerinin boş çözelti davranışları

T1 monomerinin farklı dopantlarla katkılanarak oluşturulan polimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları incelendiğinde, 0.1 M TBAP dopantıyla katkılanarak oluşturulan polimerin elektrokimyasal davranışına ait voltomogram incelendiğinde (kırmızı renkteki) anodik ve katodik pik akımlarının, 0.1 M TBABF₄ (mavi renkteki) ve 0.1 M TBAPF₆ (yeşil renkteki) ile doplanarak

oluşturulan polimer filmlerin anodik ve katodik pik akımlarına göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç 0.1 M TBAP dopantıyla katkılanarak sentezlenen polimer filmlerin daha kapasitif özellikte olduğunu göstermektedir (Şekil 5.14).



Şekil 5.15. 30 döngü sayısında, 25 mV/s tarama hızında sentezlenen P1(kırmızı), P2 (mavi) ve P3 (yeşil) polimer filmlerinin 0.1 M TBAP/diklorometan içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınan boş çözelti davranışları

Voltamogram incelendiğinde polimer filmlerden P1 polimerine ait kırmızı renkteki dönüşümlü voltamogramın akım değerlerinin daha yüksek geldiği yani kapasitif özelliğinin diğer polimerlere göre daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 5.15). Ayrıca polimerin boş çözelti davranışına ait voltamogramın şeklinin dikdörtgene benzer gelmesi kapasitif özelliğin bir ölçüsüdür bu durum süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak elektrot malzemesi için istenen bir özelliktir.

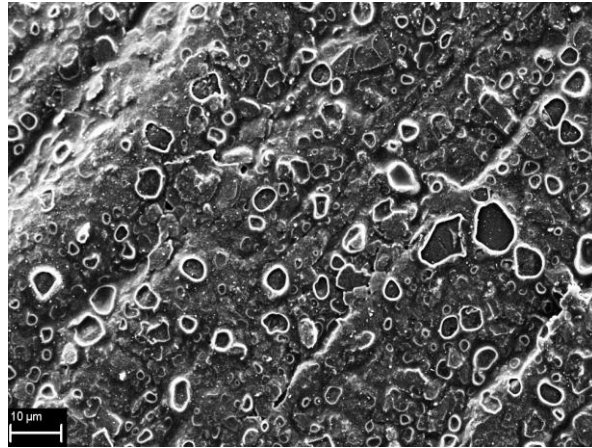
Sonuçlar değerlendirildiğinde, artan döngü sayısı, düşük tarama hızı ve 0.1 M TBAP dopantı ile katkılanan monomerlerin kapasitif özelliklerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan iletken polimerler, çalışma prensipleri bakımından pseudo kapasitör olarak sınıflandırılmaktadırlar. Şarj-deşarj prosesi elektrolitten gelen karşı iyonların polimer zincirinde araya girmesi ve ayrılması ile gerçekleşmektedir. Süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanılması düşünülen iletken bir polimerde, karşı iyonun elektrolit çözeltisindeki hareketinin

hızlı olması, polimer zinciri boyunca hızlı bir şekilde zincire katılması ve ayrılması gerekmektedir. Bu doğrultuda bu çalışmada küçük boyutlu karşı iyonlar dopant olarak tercih edilmiştir, içlerinden TBAP ile katılan polimerin kapasitif değerlerinin daha yüksek olduğu voltamogramda da görülmektedir.

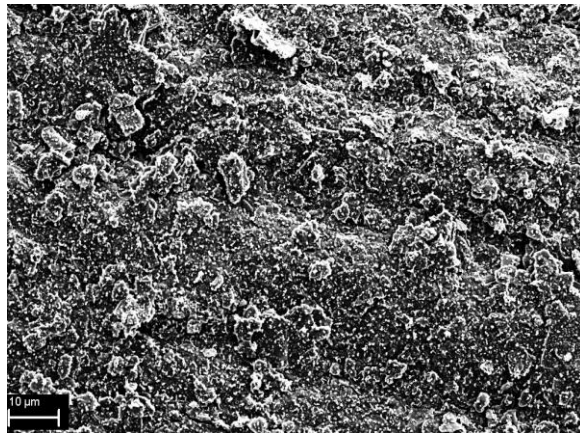
6. POLİMER FİMLERİN SEM GÖRÜNTÜLERİ

Polimer oluşumu, polimerin morfolojisi, polimerin mekanik ve elektriksel özellikleri, iletken polimerin sentezindeki, dopant iyon ve çözücünün çeşidi, çözeltinin pH'ı, sıcaklık, sentez metodu, tarama hızı gibi birçok parametreden etkilenmektedir (Aeiych ve ark., 1997; Min ve ark., 2009; Koyuncu ve ark., 2009).

(a)



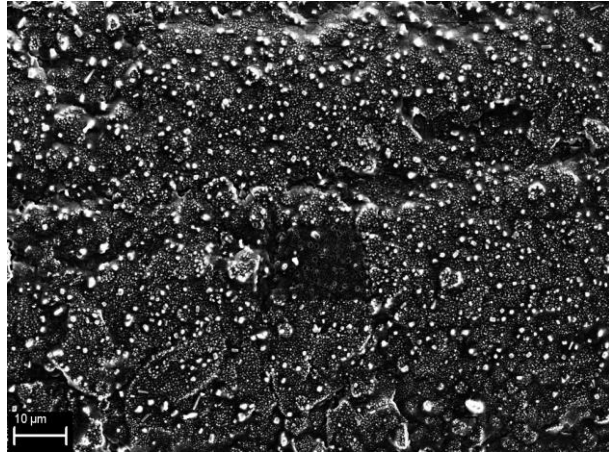
(b)



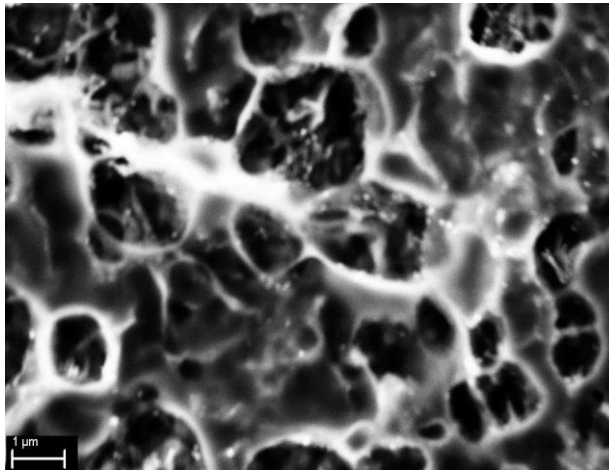
(c)



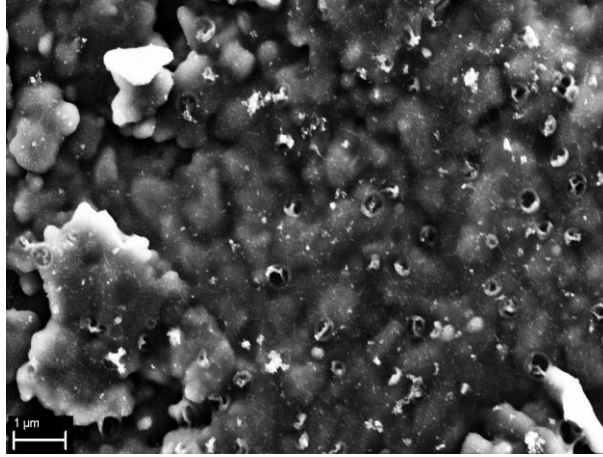
(d)



(e)



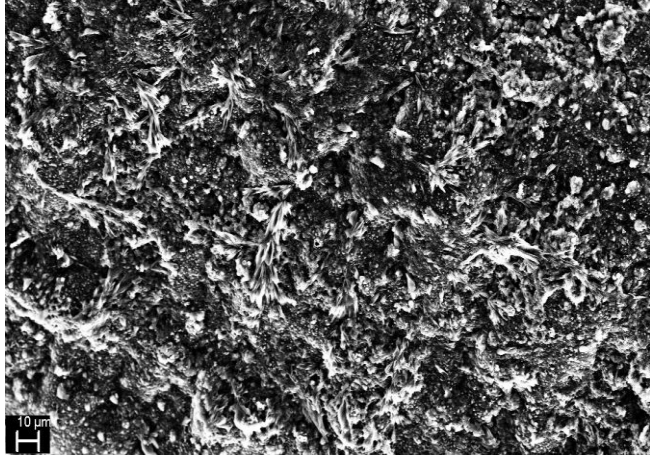
(f)



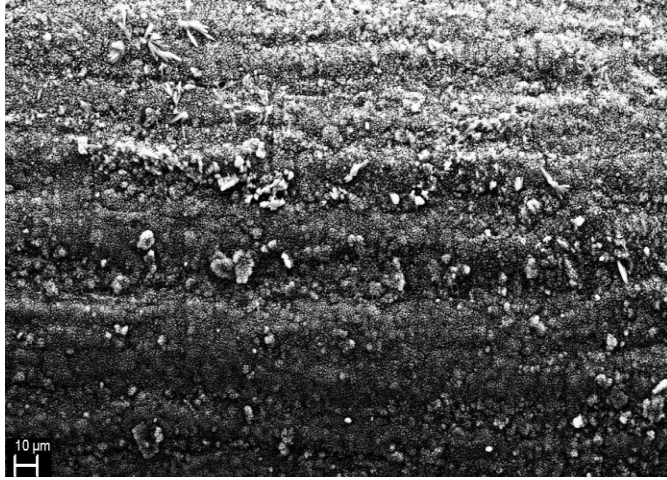
Şekil 6.1. T1 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri: (a) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF₄ / diklorometan (b) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF₆ /diklorometan (c) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan (d) 10 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan(e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan (f) 30 döngü, 75 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamı

Bu sebeple, filmlerin morfolojilerini incelemek amacıyla, monomerler farklı tarama hızları, farklı döngü sayıları ve farklı dopant iyonlarla dönüşümlü voltametri yöntemiyle grafit elektrot yüzeyine sentezlenmiş ve SEM görüntüleri alınmıştır. P1 polimerinin SEM görüntüleri incelenecek olursa, Farklı dopantların katkılanması, yüzey morfolojisini değiştirmiştir. Şekil 6.1.a ve b' de (10000 büyütme) iki farklı dopantın katkılanmasıyla oluşturulan filmlerin morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir. Döngü sayısının, polimer filmlerin morfolojiye etkisi incelenecek olursa, Şekil 6.1.c ve d' yi (10000 büyütme) karşılaştırdığımızda, döngü sayısı arttıkça, polimerin yüzeyde daha fazla biriktiği görülmektedir. Şekil 6.1.e ve f' yi karşılaştırdığımızda (30000 büyütme) tarama hızının, polimerin yüzey morfolojisine olan etkisi net bir şekilde görülmektedir. Düşük tarama hızında hazırlanan polimerin yüzeyünde ağ görünümlü bir yapının olduğu görülmektedir. Yüksek tarama hızında hazırlanan polimerin yüzeyinde ise yüzeyin gözenekli olduğu görülmektedir fakat düşük tarama hızında hazırlanan polimer filme nazaran daha az gözenekli olduğu görülmektedir.

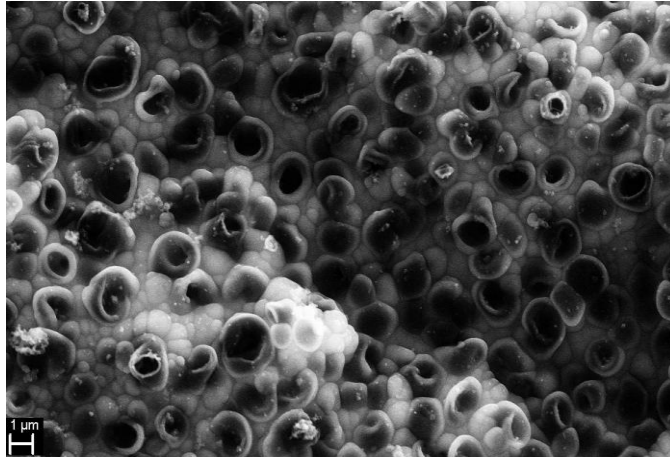
(a)



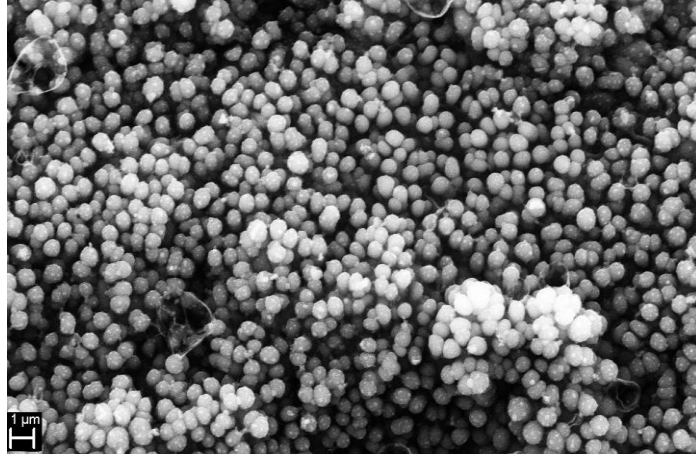
(b)



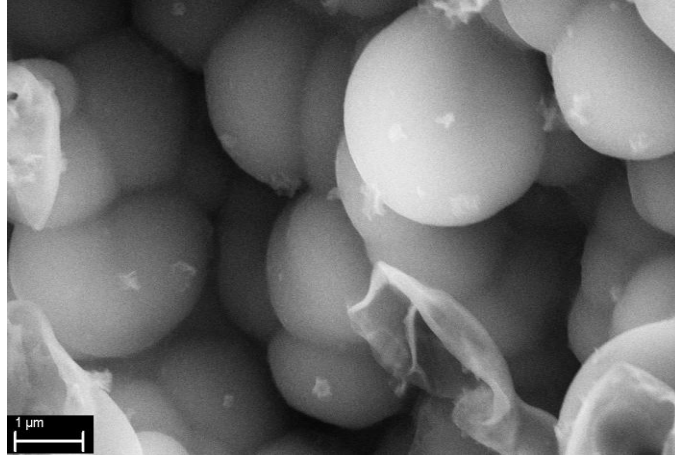
(c)



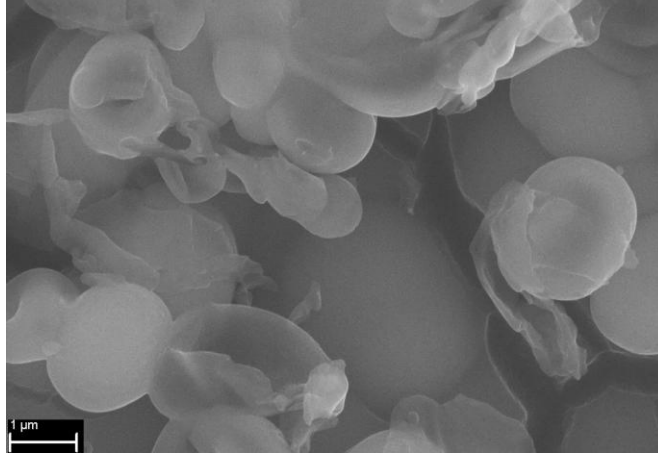
(d)



(e)



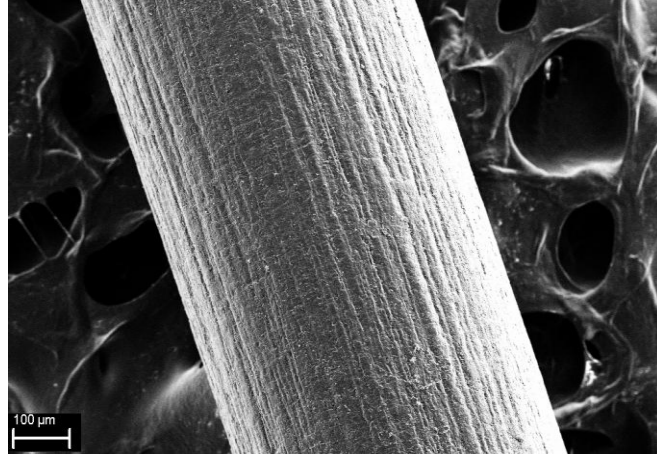
(f)



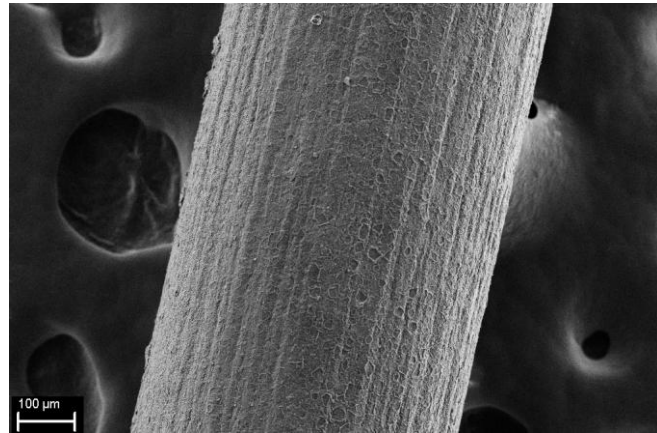
Şekil 6.2. T2 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri: (a) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1M TBAPF₆ / diklorometan (b) 30 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan (c) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF₄ / diklorometan (d) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan (e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan (f) 10 döngü, 25mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamı

Polimerlerin SEM görüntüleri incelenecek olursa, Şekil 6.2. a, b ve e, f' de görüldüğü gibi döngü sayısı ve tarama hızı film kalınlığını etkilemektedir. Artan döngü sayısı ile film kalınlığı artmakta, artan tarama hızıyla ise film kalınlığı azalmaktadır. Şekil 6.2.a ve b' yi kıyaslarsak (10000 büyütme), Şekil 6.2.b' de açık bir şekilde orijinal grafit elektrodun yüzeyindeki çizgiler, polimer yüzeye kalın kaplanmadığı için görülmektedir. Şekil 6.2.e ve f' ye bakıldığında (30000 büyütme), az döngü sayısındaki kaplamalarda yüzeyde küçük taneciklerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu sebepten az döngü sayılarındaki kaplamalarda düşük miktarda yük biriktiği için yüzeyde, az döngü sayılarındaki kaplamalarda düşük kapasitans elde edilmiştir. Morfololoji üzerinde farklı dopantların etkisi, Şekil 6.2.c ve d' de görülmektedir (30000 büyütme). Şekil 6.2.c' de elips şeklinde taneciklerin oluştuğu, Şekil 6.2.d' de ise küre şeklinde taneciklerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

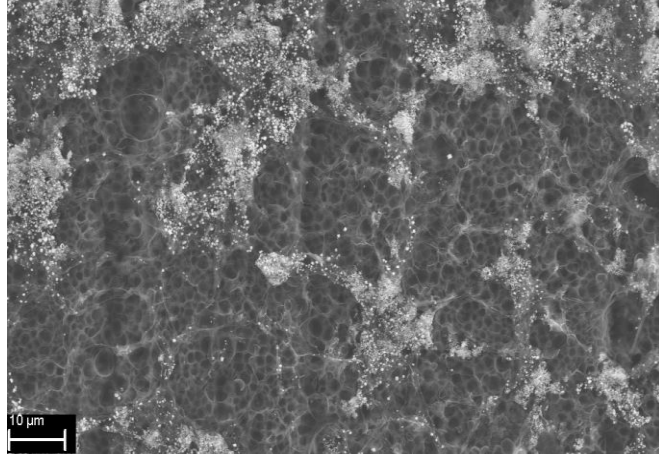
(a)



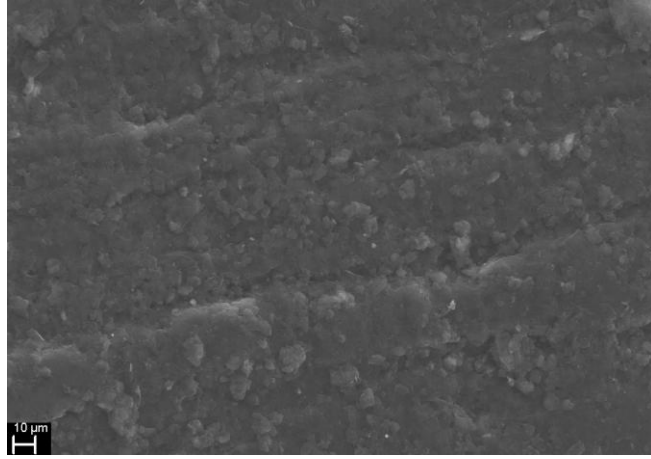
(b)



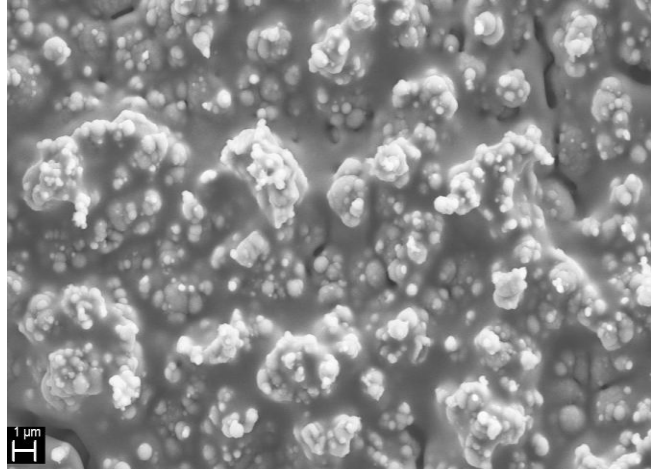
(c)



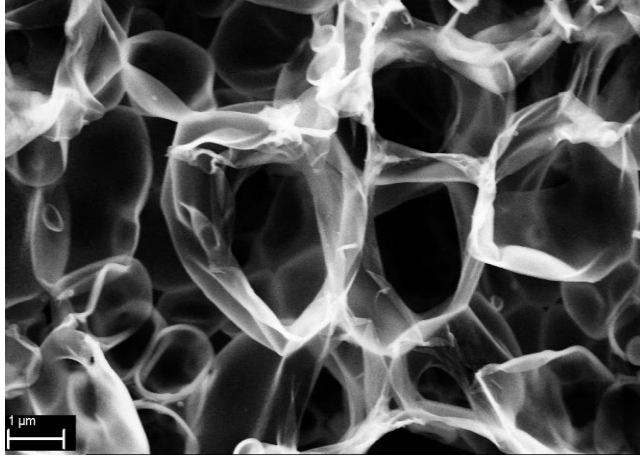
(d)



(e)



(f)



Şekil 6.3. T3 monomerinin farklı parametre ve koşullardaki polimerizasyonu sonucu elde edilen polimer filmlerinin SEM görüntüleri:(a) 10 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF₄ / diklorometan (b) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF₄ / diklorometan (c) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan (d) 30 döngü, 100 mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAPF₆ / diklorometan (e) 30 döngü, 25 mV/s tarama hızı, 0.1 M TEABF₄ / diklorometan (f) 30 döngü, 25mV/s tarama hızı, 0.1 M TBAP / diklorometan ortamı

P3 polimerlerin SEM görüntüleri incelenecek olursa, Şekil 6.3.a, b ve c, d' de görüldüğü gibi döngü sayısı ve tarama hızı film kalınlığını etkilemektedir. Artan döngü sayısı ile film kalınlığı artmakta, artan tarama hızıyla ise film kalınlığı azalmaktadır. Şekil 6.3.a ve b' ye bakıldığında (100 büyütme), az döngü sayısındaki kaplama ince olduğundan yine orijinal grafit elektrodun yüzeyindeki çizgiler daha belirgindir. Bu sebepten az döngü sayısındaki kaplamalarda düşük miktarda yük biriktiği için yüzeyde, az döngü sayısındaki kaplamalarda düşük kapasitans elde edilmiştir. Şekil 6.3.c ve d' yi kıyaslırsak (10000 büyütme), Şekil 6.3.b' de açık bir şekilde orijinal grafit elektrodun yüzeyindeki çizgiler, polimer yüzeye kalın kaplanmadığı için görülmektedir. Morfoloji üzerinde farklı dopantların etkisi, şekil 6.3.e ve f' de görülmektedir (30000 büyütme). Şekil 6.3.e' de polimerin küreye benzer şekilde biriktiği, Şekil 6.3.f' de ise polimerin çok gözenekli olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B. ve Majumdar, S. (2004), *Polymers in sensor applications*, Prog. Polym. Sci., 29, 699–766.
- Aeiyaç, S., Bazzaoui, E.A. ve Lacaze, P.C (1997), *Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media*, Journal of Electrochemical Chemistry, 434, 153-162. Ann. N. Y. Acad.Sci., 1006, 1–20.
- Anonim (2012), *Supercapacitors*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitors>.
- Arabale, G., Wagh, D., Kulkarni, M. (2003), *Enhanced supercapacitance of multiwalled carbon nanotubes functionalized with ruthenium oxide*, Chem. Phys. Lett., 376, 207.
- Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A. ve Kötzt, R. (2005), *Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors*, Carbon, 43, 1303.
- Bard, A.J. ve Faulkner, L.R. (2001), “*Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*”, 2nd ed., Wiley, USA, Ch.18.
- Barde, H. (2000), *Proceedings of the 10th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Florida Educational Seminars Inc., Deerfield Beach, Florida, USA, 4–6.
- Benor, A., Takizawa, S., Pérez-Bolívar, C., Anzenbacher, P. ve Jr. (2010), *Efficiency improvement of fluorescent OLEDs by tuning the working function of PEDOT:PSS using UV–ozone exposure*, Organic Electronics, 11, 938–945.
- Berne`de, J.C., Cattin, L., Morsli, M. ve Berredjem, Y. (2008), *Ultra-thin metal layer passivation of the transparent conductive anode in organic solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 1508–1515.
- Blackwood, D. ve Josowicz, M. (1991), *Work function and spectroscopic studies of interactions between conducting polymers and organic vapors*, J. Phys. Chem., 95, 493–502.

- Bobacka, J., Lewenstam, A. ve Ivaska, A. (2000), *Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 489, 17–27.
- Bundgaard, E. ve Krebs, F.C. (2007), *Low band gap polymers for organic photovoltaics*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 954–985.
- Burke, A. (2000), *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, J. Power Sources, 91, 37.
- Carpi, F. (2009), “*Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*”, (Ed: Smela, E.), 1 ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Chan, C.K. (2009), *One dimensional nanostructured materials for li-ion battery and supercapacitor electrodes*, Doctor of Philosophy, Stanford University, California, United States.
- Chandrasekhar, P. (1999),” Basis of conducting polymers synthesis”, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications a Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London.
- Chu, A. ve Braatz, P. (2002), *Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization*, Journal of Power Sources, 112, 236–246.
- Conway, B.E. (1999), “*Electrochemical Supercapacitors: Science Fundamentals and Technological Applications*”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Conway, B.E., Birss, V. ve Wojtowicz, J. (1997), *The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors*, Journal of Power Sources, 66, 1-14.
- Coşkun, K. (2009), *Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları*, Yüksek Lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Çamurlu, P., Şahmetlioğlu, E., Şahin, E., Akhmedov, I.M., Tanyeli, C. ve Toppare, L. (2008), *Fine tuning of color via copolymerization and its electrochromic device application*, Thin Solid Films, 516, 4139–4144.

- De Paoli, M.-A., Casalbore-Miceli, G., Girotto, E.M. ve Gazotti, W.A. (1999), *All polymeric solid state electrochromic devices*, *Electrochimica Acta*, 44, 2983-2991.
- Doblhofer, K. ve Vorotyntsev, M. (1994), “*Electroactive Polymer Electrochemistry*”, in: M.E.G. Lyons (Hrsg.) (Ed.), Plenum Press, New York.
- Ehrenbeck, C. ve Jüttner, K. (1996), *Ion conductivity and permselectivity measurements of polypyrrole membranes at variable states of oxidation*, *Electrochim. Acta*, 41, 1815.
- Elgin, F. (2011), *Polipirol politiyofen ve polianilin üzerine metal nanoparçacıkları biriktirilmesi yoluyla susuz ortamda elektrokatalizör sentezi*, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Epstein, A.J. (1999), “*Electrical Conductivity in Conjugated Polymers*”, *Conductive Polymers and Plastics*, (Ed: Rupprecht, L.), Plastics Design Library, Canada.
- Erdem, E., Sacak, M. ve Karakisla, M. (1996), *Synthesis and properties of oxalic acid-doped polyaniline*, *Polym. Int.*, 39, 153.
- Faupel, F., Dimitrakopoulos, C., Kahn, A. ve Wöll, C. (2004), *Reviews-organic*
- Frackowiak, E., B’eguın, F. (2001), *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*, *Carbon*, 39, 937.
- Frackowiak, E., Beguin, F. (2002), *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons*, *Carbon*, , 40 (10), 1775-1787.
- Gazotti Jr, W.A., Casalbore-Miceli, G., Mitzako, S., Geri, A., Gallazzi, M.C., De Paoli, M.-A. (1999), *Conductive polymer blends as electrochromic materials*, *Electrochimica Acta*, 44, 1965-1971.
- Gómez, H., Ram, M.K., Alvi, F., Villalba, P., Stefanakos, E. ve Kumar, A. (2011), *Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors*, *Journal of Power Sources*, 196, 4102–4108.
- Gouma, P. ve Sberveglieri, G. (2004), *Novel materials and applications of electronic noses and tongues*, *MRS Bull.*, 29, 697–702.

- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds, J.R. (2000), *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater., 12, 481.
- Gryglewicz, G., Machnikowski, J., Grabowska, E.L., Lota, G. ve Frackowiak, E. (2005), *Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance*, Electrochem. Acta, 50, 1197.
- Gupta, V. ve Miura, N. (2006), *Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors*, Electrochimica Acta, 52, 1721–1726.
- Hasanov, R. ve Bilgiç, S. (2009), *Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution*, Progress in Organic Coatings, 64, 435–445.
- Heeger, A. J. (2001), *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, Curr. Appl. Phys., 1, 247–267.
- Hu, C. ve Chu, C. (2001), *Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors — effects of film coverage: thickness and anions*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 503, 105–116.
- Hu, C.C. ve Tsou, T.W. (2003), *The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies*, J. Power Sources, 115, 179.
- Huggins, R. A. (2000), *Supercapacitors and electrochemical pulse sources*, Solid State Ionics, 134 (1), 179-195.
- Hush, N. S. (2003), *An overview of the first half-century of molecular electronics*, Special Section of J. Mater. Res., 19, 1887.
- Inzelt, G. (2008), "Applications of conductive polymers", *Conducting Polymers a New Era in Electrochemistry*, (Ed: Scholz F.), Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Jacobasch, H.J., Grundke, K., Schneider, St. ve Simon, F. (1995), *The influence of additives on the adhesion behaviour of thermoplastic materials used in the automotive industry*, Prog. Org.Coat., 26, 131.

- Jørgensen, M., Norrman, K. ve Krebs, F.C. (2008), *Stability/degradation of polymer solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 686–714.
- Jurewicz, K., Depeux, S. ve Bertagna, V. (2001), *Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites*, Chem. Phys. Lett., 347, 36.
- Kafafi, Z. (2005), “*Organic Electroluminescence*”, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA.
- Karacif, K. (2005), *Alüminyumun Polianilin İletken Polimeri ile Kaplanması, Kaplamanın Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karpenko-Jereb, L.V. ve Berezina, N.P. (2009), *Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data*, Desalination, 245, 587–596.
- Kim, H., Popov, B.N. (2002), *Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method*, J. Power Sources, 104, 52.
- Kois, J., Bereznev, S., Raudoja, J., Mellikov, E. ve Opik, A. (2005), *Glass/ITO/In(O,S)/CuIn(S,Se)₂ solar cell with conductive polymer window layer*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 87, 657–665.
- Koyuncu, S., Kaya, İ., Koyuncu, F.B. ve Özdemir, E. (2009), *Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units*, Synthetic Metals, 159, 1034–1042.
- Kötz, R. ve Carlen, M. (2000), *Principle and application of electrochemical capacitors*, Electrochim Acta, 45 (15), 2483-2498.
- Kötz, R. ve Carlen, M. (2000), *Principles and applications of electrochemical capacitors*, Electrochim Acta, 45 (15), 2483-2498.
- Laco, J.I.I., Villota, F.C. ve Mestres F.L. (2005), *Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer*, Progress in Organic Coatings, 52, 151–160.
- Laforgue, A., Simon, P. ve Sarrazin, C. (1999), *Polythiophene-based supercapacitors*, J. Power Sources, 80, 142-148.
- Letheby, H. (1862), *On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline*, J. Chem. Soc., 161–163.

- Li, L.X., Song, H.H. ve Zhang, Q.C. (2009), Effect of compounding process on the structure and electrochemical properties of ordered mesoporous carbon/polyaniline composites as electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*, 187, 268-274.
- Liu, F., Hsu, T., Yang C., 2009, *Construction of composite electrodes comprising manganese dioxide nanoparticles distributed in polyaniline–poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) for electrochemical supercapacitor*, *J. Power Sources*, 191, 678-683.
- Liu, W., Liu, N., Song, H. ve Chen, X., (2011), *Properties of polyaniline/ordered mesoporous carbon composites as electrodes for supercapacitors*, *New Carbon Materials*, 26 (3), 217–223.
- Macdiarmid, A. G. (2001), ‘*Synthetic metals*’: a novel role for organic polymers, *Curr. Appl. Phys.*, 1, 269–279.
- Madden, J.D.W., Vandesteeg, N.A., Anquetil, P.A., Madden, P.G.A., Takshi, A., Pytel, R.Z., Lofontaine, S.R., Wieringa, P.A. ve Hunter, I.W. (2004), *Artificial muscle technology: physical principles and naval prospects*, *IEEE J. Oceanic Eng.*, 29, 706–727.
- Maksymiuk, K., Nybäck, A.-S., Bobacka, J., Ivaska, A. ve Lewenstam, A. (1997), *Metallic and non-metallic redox response of conducting polymers*, *J. Electroanal.Chem.*, 430, 243.
- Martinusz, K., Lfing, G. ve Inzelt, G. (1997) *Impedance analysis of poly(o-phenylenediamine) electrodes*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 433, 1- 8.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C. ve Soavi, F. (2001), *Polymer Based Supercapacitors*, *Journal of Power Sources*, 97-98, 812-815.
- Mecerreyes, D., Marcilla, R., Ochoteco, E., Grande, H., Pomposo, J. A., Vergaz, R. ve Sánchez Pena, J. M. (2004), *A simplified all-polymer flexible electrochromic device*, *Electrochimica Acta*, 49, 3555–3559.
- Meruvia, M.S. ve Hümmelgen, I.A., Gonçalves, C.S., Benvenho, A.R.V., Gruber, J. (2007), *Ferrocene-based copolymer for the sensing and discrimination of low molecular-weight alcohols*, *Sens. Lett.*, 5, 625–628.

- Mina G.G., Choia S.J., Kima S.B. ve Parkb S.M. (2009), *Electrochemistry of conductive polymers 44: A comparative study on electrochemically polymerized polythiophenes from thiophene, bithiophene, and terthiophene*, *Synthetic Metal*, 159, 2108–2116.
- Nalwa, H.S. (1997), “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*”, (Hrsg.) (Ed.), John Wiley & Sons, Chichester.
- Nam, K.W., Yoon, W.S. ve Kim, K.B. (2002), *X-ray absorption spectroscopy studies of nickel oxide thin film electrodes for supercapacitors*, *Electrochim. Acta*, 47, 3201.
- Nowaczyk, J., Czerwin’ski, W. ve Olewnik, E. (2006), *Ozonization of electronic conducting polymers: II.Degradation or doping*, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2022-2029.
- Oh, J. (2004) *Preparation and Application of Conducting Polymer – Carbon Nanotube Composite*, Master of Science in Chemistry, East Tennessee State University, Tennessee, United States.
- Ombaba, M.M. (2009), *3,4-Ethylenedioxythiophene Derivatives with Tuned Properties & Precursors for Solid-State Oxidative Preparation of Polythiophenes*, Doctor of Philosophy, University of Connecticut, Storrs, United States.
- Özcan, A. (2010), “Polografî ve voltametrik yöntemler”, *Aletli Analiz Labaratuari* (Ed: Diltemiz E.S.), Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir.
- Özcan, A., Şahin, Y. (2010), *Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum*, *Biosens. Bioelectron.*, 25, 2497–2502.
- Özcan, A., Şahin, Y. (2011), *A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode*, *Analytica Chimica Acta*, 685, 9–14.

- Özcan, L., Şahin, M., Şahin, Y. (2008), *Electrochemical Preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Ascorbic Acid*, *Sensors*, 8, 5792–5805.
- Özcan, L., Şahin, Y. (2007), *Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode*, *Sensors and Actuators B*, 127, 362–369.
- Özcan, L., Şahin, Y., Türk, H. (2008), *Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonat*, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 512–517.
- Pagella, C. ve De Faveri, D.M. (1998), *DSC evaluation of binder content in latex paints*, *Prog. Org. Coat.*, 33, 211.
- Perepichka, I.F., Perepichka, D.F., Meng, H. and Wudl, F. (2005), *Light Emitting polithiophenes*, *Adv. Mater.*, 17, 2281-2305.
- Peres, R.C.D., De Paoli, M.-A. ve Torresi, R.M. (1992), *The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole/dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance*, *Synth. Met.*, 48, 259.
- Piliago, C., Mazzeo, M., Cortese, B., Cingolani, R. ve Gigli, G. (2008), *Organic light emitting diodes with highly conductive micropatterned polymer anodes*, *Organic Electronics*, 9, 401–406.
- Qin, X., Durbach, S., Wu, G.T. (2004), *Electrochemical characterization on RuO₂ ·xH₂O/carbon nanotubes composite electrodes for high energy density supercapacitors*, *Carbon*, 42, 451.
- Reddy, R.N., Reddy, R.G. (2004), *Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material*, *J. Power Sources*, 132, 315.
- Rudge, A., Davey, J. ve Raistrick, I. (1994), *Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors*, *J. Power Sources*, 47, 89-107.
- Ruiz, V., Colina, A., Heras, A. ve Lo ´pez-Palacios, J. (2006), *Study of electrochemical stability of conducting polymers by bidimensional spectroelectrochemistry: p- and n-doping of poly (4,4'-bis(butylthio)-2,2' - bithiophene) films*, *Polymer Degradation and Stability* , 91, 3117-3123.

- Sato, M., -A., Tanaka, S. ve Kaeriyama, K. (1986), *Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene)*, Synthetic Metals, 14, 279.
- Sauvage, J.P. (2011), “*From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*”, (Ed: Gaspard, P), Wiley-VCH, Weinheim.
- Saxena, V. ve Malhotra, B.,D. (2003), *Prospects of conducting polymers in molecular electronics*, Curr. Appl. Phys., 3, 293-305.
- Scherer, R., Bernardes, A.M., Forte, M.M.C., Ferreira, J.Z. ve Ferreira, C.A. (2001), *Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) and polypyrrole composite membrane*, Materials Chemistry and Physics, 71, 131–136.
- Schwendeman, I. (2002), *Optical and transport properties of conjugated polymers and their application to electrochromic devices*, Doctor of Philosophy, University of Florida, United States.
- Shahinpoor, M. (2008), “*Intelligent Materials*”, (Ed: Schneider, H.-J.) RSC, Cambridge.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (1998), “*Enstrümantal Analiz İlkeleri*”, (Ed: Kılıç, E. ve Yılmaz, H.), Bilim Yayıncılık.
- Skotheim, T.A. (1986), “*Handbook of Conducting Polymers*”, (Hrsg.) (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- Skotheim, T.A. ve Reynolds, J. (2007), “*Handbook of Conducting Polymers*”, third ed., CRC Press, Taylor and Fransis, Boca Raton, FL, USA.
- Slater, J.M., Watt, E.J., Freeman, N.J., May, I.P. ve Weir, D.J. (1992), *Gas and vapour detection with poly(pyrrole) gas sensors*, Analyst, 117, 1265–1270.
- Snook, G.A., Kao, P. ve Best, A.S. (2011), *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*, Journal of Power Sources, 196, 1–12.
- Soci, C., Hwang, I.W., Moses, D., Zhu, Z., Waller, D., Gaudiana, R., Brabec, C.J. ve Heeger, A.J. (2007), *Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer*, Advanced Functional Materials, 17, 632–636.

- Sree, U., Yamamoto, Y., Deore, B., Shugi, H. ve Nagaoka, T. (2002), *Advances in membrane development based on electrically conducting polymers*, Synth. Met., 131, 161–165.
- Takasu, Y. ve Murakami, Y. (2000), *Design of oxide electrodes with large surface area*, Electrochim. Acta, 45, 4135.
- Tang, Y. (2009), *Development, Characterization and Applications of Electrodes Modified With Conductive Polymers, Ionic Liquids and Proteins*, Doctor of Philosophy, Oakland University, Rochester/ Michigan, United States.
- Tsirimpis, A., Kartsonakis, I., Danilidis, I., Liatsi, P. ve Kordas G. (2010), *Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications*, Progress in Organic Coatings, 67, 389-397.
- Turaç E. (2010), *Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Türkaslan, E.B. (2006.), *İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Vorotyntsev, M.A., Badiali, J. ve Inzelt, G. (1999), *Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 472, 7–19.
- Vorotyntsev, M.A., Vieil, E. ve Heinze, J. (1996), *Ionic exchange of the polypyrrole film with the PC lithium perchlorate solution during the charging process*, Electrochim. Acta, 41, 1913.
- Vorotyntsev, M.A., Vieil, E. ve Heinze, J. (1998), *Charging process in polypyrrole films: effect of ion association*, J. Electroanal. Chem., 450, 121.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Maguire, L.A.P.K. ve Teasdale, P.R. (2009), *“Conductive Electroactive Polymers”*, Taylor & Francis Group, Boca Raton/ London/ New York, United States.
- Wallace, G.G., Teasdale, P.R., Spinks, G.M. ve Maguire, L.A.P.K. (2002), *“Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems”*, Second ed., CRC Press, Taylor and Fransis, Boca Raton, FL, USA.

- Wang, G., Qu, M., Yu, Z. ve Yuan, R. (2007), *LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂/MWCNT composite electrodes for supercapacitors*, *Materials Chemistry and Physics*, 105, 169–174.
- Wang, G.X., Zhang, B.L., Yu, Z.L., Qu, M.Z., (2005), *Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors*, *Solid State Ionics*, 176, 1169.
- Wang, J., Xu Y., Chen, X., Du X. (2007), *Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite*, *J.Power Sources*, 163, 1120-1125.
- Wang, Q., Li, J., Gao, F., Li, W., Wu, K. ve Wang, X. (2008), *Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors*, *New Carbon Materials*, 23(3), 275–280.
- Weidlich, C. ve Mangold, K. (2011), *Electrochemically switchable polypyrrole coated membranes*, *Electrochimica Acta*, 56, 3481-3484.
- White, A.M. ve Slade, R.C.T. (2003), *Polymer electrodes doped with heteropolymetallates and their use within solid-state supercapacitors*, *Synthetic Metals*, 139, 123–131.
- Xiao, Q.F. ve Zhou, X. (2003), *The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor*, *Electrochim. Acta*, 48, 575.
- Yahya, A.I., Jose, G.M., Ahmad, S.A.H., Seon, J.K. ve Toribio, F.O. (2011), *Sensing characteristics of a conducting polymer/hydrogel hybrid microfiber artificial muscle*, *Sensors and Actuators B*, 160, 1180– 1190.
- Yahya, A.I., Su, R.S., Kwang, M.S., Seong, G.Y., Kiwon, S., Sun, I.K. ve Seon, J.K. (2008), *Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization*, *Sensors and Actuators B*, 129, 834–840.
- Yılmaz F. (2010), “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, *Aletli Analiz Labaratuvarı* (Ed: Diltemiz E.S.), Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Yayınları, Eskişehir.
- Zarras, P., Anderson, N., Webber, C., Irvin, D.J., Irvin, J.A, Guenther, A. ve Stenger-Smith, J.D. (2003), *Progress in using conductive polymers as*

corrosion-inhibiting coatings, Radiation Physics and Chemistry, 68, 387–394.

Zhou, C. (2006), *Carbon nanotube based electrochemical supercapacitors*, Doctor of Philosophy, Georgia Institute of Technology, United States.