

**KONJUGE POLİMERLERİN  
SÜPERKAPASİTÖRLERDE  
KULLANIMI**

**Doktora Tezi**

**Hakan GÖRÇAY**

**Eskişehir, 2017**

**KONJUGE POLİMERLERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE  
KULLANIMI**

**Hakan GÖRÇAY**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN  
(İkinci Danışman: Doç. Dr. İlhami ÇELİK)**

**Eskişehir  
Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Mayıs, 2017**

*Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1401F016 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hakan GÖRÇAY'ın “Konjuge Polimerlerin Süperkapasitörlerde Kullanımı” başlıklı tezi 26/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN	.....
Üye	: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ	.....
Üye	: Doç. Dr. Evren TURAN	.....
Üye	: Doç. Dr. Levent ÖZCAN	.....
Üye	: Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU	.....

.....  
Enstitü Müdürü

**ÖZET**  
**KONJUGE POLİMERLERİN SÜPERKAPASİTÖRLERDE**  
**KULLANIMI**

Hakan GÖRÇAY

Kimya Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

(İkinci Danışman: Doç. Dr. İlhami ÇELİK)

Bu tez çalışmasında, 1-fenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol, 9-fenantrenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol, 1-pirenil-2,5-di(tiyenil)pirol ve 6-kraysenil-2,5-di(tiyenil)pirol olmak üzere dört farklı monomer kimyasal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen moleküllerin karakterizasyonu  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Monomerlerin pirol ile kopolimerleri ve polipirol elektrokimyasal olarak 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroborat ( $\text{TBABF}_4$ ) katkı maddesi içeren etanol çözeltisi içerisinde kalem ucu grafit (KUG) çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri (CC) yöntemi kullanılarak polimerleştirilmiştir. Tüm modifiye KUG elektrotların yüzey analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen iletken kopolimer ve polipirol modifiye KUG elektrotların kapasitif özellikleri 1 M sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) elektrolit çözeltisinde dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, modifiye KUG elektrotların kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Kopolimerlerin, polipirol ile modifiye edilen KUG elektrotlar ile kıyaslandığında, daha iyi elektrokimyasal özelliklere ve daha yüksek kapasitans değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** İletken polimer, Kopolimer, Elektrokimyasal polimerizasyon, Galvanostatik şarj-deşarj, Süperkapasitör.

## ABSTRACT

### THE USE OF CONJUGATED POLYMERS IN SUPERCAPACITORS

Hakan GÖRÇAY

Department of Chemistry

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

(Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. İlhami ÇELİK)

In this thesis, four different monomers including 1-phenyl-2,5-di(2-thienyl)pyrrole, 9-phenanthrenyl-2,5-di(2-thienyl)pyrrole, 1-pyrenyl-2,5-di(2-thienyl)pyrrole and 6-chrysenyl-2,5-di(2-thienyl)pyrrole were synthesized by chemically. The characterization of the obtained molecules was carried out by  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopic methods. Copolymers of monomers with pyrrole and polypyrrole were polymerized electrochemically in an ethanol solution containing 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate ( $\text{TBABF}_4$ ) dopant on the surface of the pencil graphite (PG) working electrode using chronocoulometry (CC) method. The surface analysis of all modified pencil graphite electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The capacitive properties of the synthesized conductive copolymer and polypyrrole modified PG electrodes were investigated by using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge (GCD) methods in the 1 M sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) electrolyte solution. According to obtained experimental results, the capacitance values of the modified PG electrodes were calculated. Copolymers have been found to have better electrochemical properties and higher capacitance values when compared to PG electrodes modified with polypyrrole.

**Keywords:** Conducting polymer, Copolymer, Electrochemical polymerization, Galvanostatic charge-discharge, Supercapacitor.

## TEŞEKKÜR

“Konjuge Polimerlerin Süperkapasitörlerde Kullanımı” adlı bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde, Prof. Dr. Yücel ŞAHİN danışmanlığında yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yapılması aşamasında bilgi ve birikimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN’e çok teşekkür ederim.

Tez çalışması esnasında bütün yardımından dolayı ikinci danışman hocam Sayın Doç. Dr. İlhami ÇELİK’e çok teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Prof. Dr. Kadir PEKMEZ’e, Sayın Doç. Dr. Evren TURAN’a, Sayın Doç. Dr. Levent ÖZCAN’a ve Sayın Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU’ya teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde proje desteği sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tez çalışması sürecinde Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Başkanlığına teşekkür ederim.

Tez kapsamında SEM analizlerinde yardımlarından dolayı Araş. Gör. Metin GENÇTEN’e teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Hakan GÖRÇAY

Mayıs 2017

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait özgün bir çalışma olduğunu, çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarından bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Hakan GÖRÇAY

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

BAŞLIK SAYFASI .....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
TABLolar DİZİNİ .....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	5
2.1. Enerji ve Enerji Depolama .....	5
2.2. Kapasitörler .....	5
2.3. Süperkapasitörler.....	8
2.4. Farklı Elektriksel Enerji Depolama Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	8
2.5. Süperkapasitörlerde Yük Depolama Mekanizması .....	10
2.6. Süperkapasitörler Çeşitleri .....	10
2.6.1. Karbon bazlı süperkapasitörler.....	11
2.6.2. Metal oksit bazlı süperkapasitörler.....	12
2.6.3. İletken polimer bazlı süperkapasitörler.....	12



2.7. İletken Polimerler.....	15
2.8. İletken Polimerlerin Tarihçesi.....	17
2.9. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması ve Katkılaması.....	18
2.10. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	23
2.10.1. Kimyasal yöntem ile iletken polimerlerin sentezlenmesi .....	24
2.10.2. Elektrokimyasal yöntem ile iletken polimerlerin sentezlenmesi ....	24
2.11. Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması .....	26
2.12. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları .....	27
2.12.1. Süperkapasitörlerde kullanımı.....	28
2.13. Polipirol.....	28
2.13.1. Polipirolün elektropolimerizasyonu.....	30
2.14. Elektrokimya .....	35
2.14.1. Elektrokimyasal süreçlerde kütle aktarım türleri.....	36
2.15. Elektroanalitik Yöntemler.....	37
2.15.1. Voltametri.....	39
2.15.1.1. Tez çalışmasında kullanılan kalem ucu grafit elektrot ....	40
2.15.1.2. Dönüşümlü voltametri.....	41
2.15.2. Kronokulometri .....	42
2.15.3. Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi.....	44
2.15.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES).....	46
2.16. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....	49
2.17. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
3.1. Madde ve Malzemeler.....	52
3.2. Aletler ve Analizler .....	52

3.3. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar .....	53
3.4. Elektrokimyasal Hücresinin Hazırlanması .....	53
3.5. Sentezlenen Monomerler İçin Gerekli Olan Başlangıç Maddesinin Sentezine Ait Genel Yöntem .....	54
3.6. Monomerlerin Sentezi İçin Genel Yöntem .....	55
3.7. Polimerlerin Sentezi İçin Genel Yöntem.....	56
3.8. Polipirolün Sentezi İçin Genel Yöntem .....	56
3.9. Kopolimerlerin Sentezi İçin Genel Yöntem.....	57
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1. NMR Sonuçları.....	58
4.1.1. 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion başlangıç maddesinin NMR sonuçları .....	58
4.1.2. 1-fenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (PhPy) maddesinin NMR sonuçları .....	58
4.1.3. 9-fenantrenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (PhnPy) maddesinin NMR sonuçları.....	59
4.1.4. 1-pirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (PyrPy) maddesinin NMR sonuçları.....	59
4.1.5. 6-kraysenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (ChryPy) maddesinin NMR sonuçları.....	60
4.2. PhPy Monomerinin Farklı Çözücüler İçerisinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi .....	61
4.3. P(PhPy) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi .....	63
4.4. P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Farklı Çözücüler İçerisinde Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi.....	65
4.5. P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları.....	67

4.6. P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri.....	68
4.7. P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri .....	69
4.8. P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Etanol İçerisinde Farklı Katkı Maddeleri ile Elektrokimyasal Sentezi .....	73
4.9. P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları.....	74
4.10. P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri .....	75
4.11. P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	76
4.12. P(PhPy), P(Py) ve P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri.....	80
4.13. P(PhPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri .....	82
4.14. P(PhPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının FESEM Analizleri .....	83
4.15. P(PhPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları .....	84
4.16. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri .....	85
4.17. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	86
4.18. P(PhnPy), P(Py) ve P(PhnPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri.....	89
4.19. P(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri .....	92
4.20. P(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının FESEM Analizleri .....	93
4.21. P(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları .....	94
4.22. P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri .....	95

4.23. P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	96
4.24. P(PyrPy), P(Py) ve P(PyrPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri.....	99
4.25. P(PyrPy-ko-Py), ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri .....	102
4.26. P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının FESEM Analizleri.....	103
4.27. P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları .....	104
4.28. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri .....	105
4.29. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	106
4.30. P(ChryPy), P(Py) ve P(ChryPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri.....	109
4.31. P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri .....	112
4.32. P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının FESEM Analizleri .....	113
4.33. P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları .....	114
4.34. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri .....	115
4.35. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri.....	116
5. GENEL DEĞERLENDİRME .....	120
KAYNAKÇA.....	122
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

## TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Kapasitörlerin sınıflandırılması .....	7
<b>Tablo 2.2.</b> Kapasitörler, süperkapasitörler ve bataryaların performans ve özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
<b>Tablo 2.3.</b> Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	17
<b>Tablo 2.4.</b> Standart elektriksel devre elemanları.....	47
<b>Tablo 2.5.</b> Modellerde kullanılan devre elemanları .....	49
<b>Tablo 2.6.</b> Spin kuantum sayısı (I), kütle numarası ve atom numarası arasındaki ilişki .....	50
<b>Tablo 4.1.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	70
<b>Tablo 4.2.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri .....	72
<b>Tablo 4.3.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	77
<b>Tablo 4.4.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri.....	79
<b>Tablo 4.5.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	87
<b>Tablo 4.6.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri .....	88
<b>Tablo 4.7.</b> P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	97
<b>Tablo 4.8.</b> P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri .....	98

<b>Tablo 4.9.</b> P(PyPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	107
<b>Tablo 4.10.</b> P(PyPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri .....	108
<b>Tablo 4.11.</b> P(ChryPy -ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri .....	117
<b>Tablo 4.12.</b> P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri .....	118

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Kapasitörlerin genel yapısı .....	6
Şekil 2.2. Kapasitörlerin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.3. Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4. Farklı elektriksel enerji depolama sistemleri için güç yoğunluğuna karşı enerji yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği .....	9
Şekil 2.5. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri .....	11
Şekil 2.6. (a) Çift tabakalı kapasitör (karbon) ve (b) pseudokapasitörün (iletken polimer) şarjlarının karşılaştırması .....	13
Şekil 2.7. İletken polimerlerin yük depolama mekanizması (a) p-doping (b) n-doping .....	15
Şekil 2.8. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması .....	19
Şekil 2.9. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde enerji aralığının gösterimi .....	21
Şekil 2.10. Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar.....	21
Şekil 2.11. Soliton, antisoliton oluşumu ve soliton göçünün gösterimi .....	22
Şekil 2.12. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi .....	23
Şekil 2.13. Elektrokimyasal çalışma hücresi .....	25
Şekil 2.14. İletken polimerlerin teknolojide uygulamalarının şematik gösterimi .....	28
Şekil 2.15. Pirel monomerinin moleküler yapısı ve rezonans formları.....	29
Şekil 2.16. Pirel monomerinin yükseltgenerek katyon radikale (1) dönüşümü .....	31
Şekil 2.17. Katyon radikalinin rezonans yapıları .....	31

<b>Şekil 2.18.</b> Katyon radikallerinin reaksiyonu ile dihidromer (5) formunun oluşumu .....	32
<b>Şekil 2.19.</b> Dihidromer yapısından iki proton çıkışı ile aromatik dimer (6) formuna dönüşümü .....	32
<b>Şekil 2.20.</b> Dimerin (6) yükseltgenerek radikal katyon formuna (7) dönüşümü .....	33
<b>Şekil 2.21.</b> Katyonik dimer radikalinin (9) monomer radikali (3) ile reaksiyonu sonucunda trimer (11) ve nötral trimer (12) formuna dönüşümü .....	33
<b>Şekil 2.22.</b> Nötral trimerin (12) trimer radikal katyonuna (13) dönüşümü .....	34
<b>Şekil 2.23.</b> Polipirolün moleküler yapısı .....	34
<b>Şekil 2.24.</b> Katkılanmış iletken polipirolün moleküler yapısı .....	35
<b>Şekil 2.25.</b> Elektrokimyasal süreçlerde gerçekleşen kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi .....	37
<b>Şekil 2.26.</b> Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	38
<b>Şekil 2.27.</b> Farklı şekillerde platin pseudo-referans elektrotları.....	40
<b>Şekil 2.28.</b> (a) 0,5 mm çaplı KUG, (b) PPy ile kaplanmış ve kaplanmamış kalem ucu grafit elektrodu .....	41
<b>Şekil 2.29.</b> Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği .....	42
<b>Şekil 2.30.</b> Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram .....	42
<b>Şekil 2.31.</b> Kronokulometride $Q-t$ ve $Q-t^{1/2}$ kronokromogramları.....	43
<b>Şekil 2.32.</b> Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin derişiminin bulunması .....	44
<b>Şekil 2.33.</b> (a) Etkili bir sistemin tipik şarj-deşarj eğrisi (b) ohmik cevap gösteren bir sistemin eğrisi .....	45
<b>Şekil 2.34.</b> Empedans vektörü ile Nyquist eğrisi.....	46
<b>Şekil 2.35.</b> X ekseninde frekansın logaritması ile y ekseninde empedansın mutlak değeri ve faz kayması ( $\phi$ ) .....	47



<b>Şekil 3.1.</b> (a) Çalışmada kullanılan potentiostat-galvanostat cihazı (b) deneylerde kullanılan üçlü elektrotlu sistemi ve (c) kullanılan elektrotların gösterimi .....	54
<b>Şekil 3.2.</b> 1,4-di(tiyenil)-1,4bütandion (3) başlangıç maddesine ait sentez yöntemi.....	55
<b>Şekil 3.3.</b> Dört farklı monomerin kimyasal sentez mekanizması.....	56
<b>Şekil 4.1.</b> 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion başlangıç başlangıç maddesinin yapısı (3) .....	58
<b>Şekil 4.2.</b> 1-fenil-2,5-di(2-tiyenil) pirol monomeri (PhPy) .....	58
<b>Şekil 4.3.</b> 9-fenantirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (PhnPy) .....	59
<b>Şekil 4.4.</b> 1-pirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (PyrPy).....	60
<b>Şekil 4.5.</b> 1-kraysenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (ChryPy) .....	60
<b>Şekil 4.6.</b> $10^{-3}$ M PhPy monomerinin 0,1 M TBABF <sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar.....	62
<b>Şekil 4.7.</b> $10^{-3}$ M PhPy monomerinin 0,1 M TBABF <sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen polimerlere ait kronokulomogramlar .....	64
<b>Şekil 4.8.</b> $10^{-3}$ M PhPy ve 0,05 M pirol monomerlerinin 0,1 M TBABF <sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları yüzeyinde elde kopolimerlere ait kronokulomogramlar .....	66
<b>Şekil 4.9.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH (●), P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN (▲) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH (■) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları .....	67
<b>Şekil 4.10.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH (●), P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN (▲) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH (■)elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları .....	69

<b>Şekil 4.11.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH (●), P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN (▲) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH (■) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri.....	70
<b>Şekil 4.12.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH (●), P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN (▲) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH (■) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri.....	71
<b>Şekil 4.13.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH (●), P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN (▲) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH (■) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri .....	72
<b>Şekil 4.14.</b> 10 <sup>-3</sup> M PhPy ve 0,05 M pirol monomerlerinin etanol çözücüsü içerisinde(a) 0,1 M TBABF <sub>4</sub> , (b) 0,1 M TBAClO <sub>4</sub> destek elektrolitleri varlığında KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimerlere ait kronokulomogramlar .....	74
<b>Şekil 4.15.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları .....	75
<b>Şekil 4.16.</b> P(PThPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> (▲) elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları .....	76
<b>Şekil 4.17.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri .....	77
<b>Şekil 4.18.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri.....	78
<b>Şekil 4.19.</b> P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub> (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri .....	79
<b>Şekil 4.20.</b> (a) 10 <sup>-3</sup> M PhPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c) 10 <sup>-3</sup> M PhPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF <sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar.....	81

- Şekil 4.21.** (a)  $10^{-3}$  M PhPy ve 0,05 M Py monomerlerinin ve (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar ..... 83
- Şekil 4.22.** P(Py) (a, b ve c) ve P(PThPy-ko-Py) (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri ..... 84
- Şekil 4.23.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları ..... 85
- Şekil 4.24.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları ..... 86
- Şekil 4.25.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri ..... 87
- Şekil 4.26.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 88
- Şekil 4.27.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri ..... 89
- Şekil 4.28.** (a)  $10^{-3}$  M PhnPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c)  $10^{-3}$  M PhnPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar ..... 91
- Şekil 4.29.** (a)  $10^{-3}$  M PhnPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar ..... 93
- Şekil 4.30.** P(Py) (a, b ve c) ve P(PhnPy-ko-Py) (d, e ve f) modifiye KUG elektrotlarının farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri ..... 94
- Şekil 4.31.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları ..... 95

- Şekil 4.32.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları ..... 96
- Şekil 4.33.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri..... 97
- Şekil 4.34.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 98
- Şekil 4.35.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri ..... 99
- Şekil 4.36.** (a) 10<sup>-3</sup> M PyrPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c) 10<sup>-3</sup> M PyrPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar..... 101
- Şekil 4.37.** (a) 10<sup>-3</sup> M PyrPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar ..... 103
- Şekil 4.38.** P(Py) (a, b ve c) ve P(PyrPy-ko-Py) (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri ..... 104
- Şekil 4.39.** P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları ..... 105
- Şekil 4.40.** P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları ..... 106
- Şekil 4.41.** P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri..... 107
- Şekil 4.42.** P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 108
- Şekil 4.43.** P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri ..... 109

- Şekil 4.44.** (a)  $10^{-3}$  M ChryPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c)  $10^{-3}$  M ChryPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar..... 111
- Şekil 4.45.** (a)  $10^{-3}$  M ChryPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar ..... 113
- Şekil 4.46.** P(Py) (a, b ve c) ve P(ChryPy-ko-Py) (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri ..... 114
- Şekil 4.47.** P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları ..... 115
- Şekil 4.48.** P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları ..... 116
- Şekil 4.49.** P(ChryPhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri..... 117
- Şekil 4.50.** P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri ..... 118
- Şekil 4.51.** P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri ..... 119

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

### Simgeler

<b>C</b>	: Kapasitans
<b>CPE</b>	: Sabit faz elemanı
<b><math>\epsilon</math></b>	: Dielektrik malzemenin geçirgenliği
<b>F</b>	: Farad
<b>Hz</b>	: Hertz
<b>I</b>	: Akım
<b>mV</b>	: Milivolt
<b>R</b>	: Direnç
<b>R<sub>s</sub></b>	: Çözelti direnci
<b>R<sub>ct</sub></b>	: Şarj transfer direnci
<b>V</b>	: Potansiyel
<b>Z</b>	: Empedans
<b>Z'</b>	: Empedansın gerçek kısmı
<b>Z''</b>	: Empedansın sanal kısmı
<b><math>\phi</math></b>	: Faz kayması
<b>Q</b>	: Yük

### Kısaltmalar

<b>AC</b>	: Alternatif akım
<b>Ag</b>	: Gümüş
<b>AN</b>	: Asetonitril
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	: Alimünyum oksit
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	: Alüminyum klorür
<b>CC</b>	: Kronokulometri

<b>CDCl<sub>3</sub></b>	: Döteryumlu kloroform
<b>CV</b>	: Dönüşümlü voltametri
<b>DKM</b>	: Diklorometan
<b>(CH)<sub>x</sub></b>	: Poliasetilen
<b>CPE</b>	: Sabit faz elemanı
<b>EES</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>ESR</b>	: Eşdeğer seri direnç
<b>GCD</b>	: Galvanostatik şarj-deşarj
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>ITO</b>	: İndiyum kalay oksit
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	: Potasyum dikromat
<b>KUG</b>	: Kalem ucu grafit
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	: Magnezyum sülfat
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	: Sodyum bikarbonat
<b>PANI</b>	: Polianilin
<b>Pfu</b>	: Polifuran
<b>P(ChryPy-ko-Py)</b>	: Poli(6-kraysenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol-ko-pirol)
<b>P(PhnPy-ko-Py)</b>	: Poli(9-fenantrenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol-ko-pirol)
<b>P(PhPy-ko-Py)</b>	: Poli(1-fenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol-ko-pirol)
<b>P(PyrPy-ko-Py)</b>	: Poli(1-pirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol-ko-pirol)
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>Pt</b>	: Platin
<b>PTh</b>	: Politiyofen
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskopisi
<b>(SN)<sub>x</sub></b>	: Polisülfür nitrit
<b>TBABF<sub>4</sub></b>	: Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
<b>TBAClO<sub>4</sub></b>	: Tetrabütilamonyum perklorat
<b><i>p</i>-TsOH</b>	: <i>p</i> -toluen sülfonik asit

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji ve enerji depolama, temiz ve sürdürülebilir bir dünya için en önemli konulardan bir tanesidir. Bu bağlamda, bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler gibi elektrokimyasal enerji depolama aygıtları çeşitli enerji depolama teknolojilerinin en önemli kısımlarından biri olarak bilinirler [1-5].

Süperkapasitörler ya da ultrakapasitörler olarak da isimlendirilen elektrokimyasal kapasitörler yüksek güç yoğunluğu, çok hızlı bir şekilde şarj-deşarj olabilmeleri, yüksek döngü ömrü, düşük maliyeti, kararlı olabilmesi ve çevre dostu gibi özelliklerinden dolayı umut verici enerji depolama sistemlerinden bir tanesidir [6-10].

Elektrokimyasal enerji depolama aygıtları arasında süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna, ikincil bataryalarla karşılaştırıldığında daha yüksek güç yoğunluğu ve döngü kararlılığına sahiptirler [11, 12].

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler ve pseudokapasitörler olarak iki ana katagoride sınıflandırılabilirler [13-15].

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde kullanılan elektrotlar oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahip aktif karbon, karbon nanotüp veya grafen gibi oldukça gözenekli malzemelerden oluşurlar. Bu tip süperkapasitörlerde yük depolama elektrot ve elektrolit arayüzeyinde gerçekleşir. Pseudokapasitörlerde yük depolama mekanizması elektrot ve elektrolit arayüzeyinde hızlı faradaik redoks reaksiyonlarına bağlıdır ve pseudokapasitör temelli elektrot malzemelerinde geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler kullanılır [16-19]. Pseudokapasitörler elektriksel çift tabaka kapasitörleri ile karşılaştırıldığında faradaik olayların varlığından dolayı daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptirler [20, 21].

İletken polimerler metal oksitler ile karşılaştırıldığında şarj-deşarj sürecinde hızlı doping-dedoping, yüksek iletkenlik, kolay sentezlenmesi ve düşük fiyat içeren avantajlara sahiptir [22-24]. Polipirol (PPy), polianilin (PANI), politiyofen (PTh) ve bunların türevleri iyi elektriksel iletkenlikleri, yüksek kapasitansı ve ucuzluğundan dolayı süperkapasitörler için umut verici elektrot malzemeleridir [25-29]. Bu polimerlerin arasında polipirol yüksek elektriksel iletkenlikleri, yüksek kapasitansı ve düşük fiyatından dolayı süperkapasitör uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılır [30-32]. Buna karşın doping-dedoping süreci boyunca polimer zinciri üzerinde redoks bölgelerinin kararlılığının zayıf olmasından dolayı düşük iyon transferi, düşük döngü



ömrü ve düşük güç yoğunluğu gibi dezavantajlara sahiptir [33, 34]. Bu problemleri çözmek için kopolimerlerinin hazırlanması ve karbon malzemeler ile iletken polimerlerin kompozitlerinin kullanımını içeren birçok çalışma rapor edilmiştir [35-41].

Karbon temelli malzemeler yüksek yüzey alanı, düşük ağırlığı, iyi elektriksel iletkenliği, çevresel olarak zararsız olması ve sulu elektrolitlerde korozyon direnci içeren bazı avantajlara sahiptirler. Ayrıca bu malzemeler süperkapasitör uygulamalarında elektrokimyasal olarak aktif malzemeleri desteklemek için kullanılabilirler. Bu kompozitler iletkenliği, kapasitansı, güç performansını ve döngü kararlılığını artırır [42, 43].

Karbon temelli malzemeler arasında kalem ucu grafit (KUG) elektrot yüksek aktif yüzey alanı, yüksek elektrokimyasal reaktivliği, iyi mekaniksel sağlamlığı, tek kullanımlık olması, düşük fiyatı, geniş elektrokimyasal çalışma alanı, kolay modifikasyonu gibi birçok önemli özelliğe sahip olmasından dolayı süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılabilir [44-46].

Güllü ve arkadaşları [47], poli(5,12-dihidrotyeno[3,4:2,3][1,4]dioksin[6,7-b] kinoksalin) (pTDQ) polimerini grafit elektrot üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve süperkapasitör çalışmalarında anot malzemesi olarak kullanmışlardır. Katot malzemesi olarak ise poli(etilendioksitiyofen) (pEDOT) polimerini grafit elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Galvanostatik şarj-deşarj deneylerini 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>) destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişler ve spesifik kapasitans değerini 214 F g<sup>-1</sup> olarak elde etmişlerdir.

Xu ve arkadaşları [48], polipirolün elektrokimyasal sentezini karbon nanotüp temelli fiberlerin kullanılması ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen modifiye elektrodun spesifik kapasitans değerini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/polivinil alkol (PVA) içerisine eklenen hidrokinon elektrolit ortamında 0,2 A g<sup>-1</sup> şarj-deşarj akım yoğunluğunda 56 F g<sup>-1</sup> değerinde elde etmişlerdir.

Huang ve arkadaşları [49], karbon nanotüp kaplı pamuklu kumaş üzerine polipirolü elektrokimyasal olarak sentezlemişler. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/polivinil alkol (PVA) elektrolit ortamında 1,8 A g<sup>-1</sup> şarj-deşarj akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda, karbon nanotüp kaplı pamuklu kumaş üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirolün spesifik kapasitans değerini 202 F g<sup>-1</sup>

olarak elde etmişlerdir. 400 döngü ile gerçekleştirilen deney sonucunda %76'lık kısım bozunmadan geriye kalmıştır.

Chen ve arkadaşları [50], grafit kalem ucundan 10 V'luk potansiyel uygulayarak elde ettikleri grafen maddesini nikel köpük üzerinde oluşturmuşlardır. Elde edilen elektrodun 1 A g<sup>-1</sup> şarj-deşarj akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerini 21 F g<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır.

Hür ve arkadaşları [51], dönüşümlü voltametri yöntemi ile politiyofen (PTh), poli(3-metiltiyofen) (PMeT) ve polietilendioksi tiyofen (PEDOT) polimerlerini KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Elde edilen PTh/KUG, PMeT/KUG ve (PEDOT)/KUG elektrotlarının dönüşümlü voltametri yöntemi ile spesifik kapasitans değerlerini, 0,1 M lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>) içeren asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde, 10 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında sırası ile 1,5 F g<sup>-1</sup>, 2,6 F g<sup>-1</sup> ve 8,7 F g<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır.

Hür ve arkadaşları [52], poli(3-metiltiyofen) (P3MeT) ve polietilendioksi tiyofen (PEDOT) polimerlerini cobalt iyonu (Co<sup>2+</sup>) ile katkılayarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile KUG elektrot yüzeyinde ayrı ayrı elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Elde edilen P3MeT:Co/KUG ve PEDOT:Co/KUG elektrotlarının dönüşümlü voltametri yöntemi ile spesifik kapasitans değerlerini 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içeren asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde, 10 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında sırası ile 132 F g<sup>-1</sup> ve 113 F g<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır.

Çağlar ve arkadaşları [53], kalay iyonu (Sn<sup>2+</sup>) ile katkıladıkları poli(3-metiltiyofen) (P3MeT) ve polietilendioksi tiyofen (PEDOT) polimerlerini KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezleyerek süperkapasitörler uygulamaları için elektrot malzemeleri hazırlamışlardır. Elde edilen P3MeT:Sn/KUG ve PEDOT:Sn/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerini dönüşümlü voltametri yöntemi ile 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içeren asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde, 10 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında sırası ile 181 F g<sup>-1</sup> ve 138 F g<sup>-1</sup> olarak elde etmişlerdir.

Wolfart ve arkadaşları [54], paslanmaz çelik çalışma elektrodu yüzeyine pirol ve imidazol monomerlerini bir arada polimerleştirerek yeni bir kopolimer sentezini elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir. 10 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre sadece polipirolün 122 F g<sup>-1</sup> spesifik kapasitans değerine sahip olduğu bulunurken,

imidazol ile pirolün birlikte oluşturduğu kopolimerin spesifik kapasitansı ise  $201 \text{ F g}^{-1}$  değerine yükseldiği sonucuna ulaşmışlardır.

Yue ve arkadaşları [55], polipirolün elektrokimyasal ve mekaniksel özelliklerini arttırmak için 3-(4-ter-bütilfenil)tiyofen (TPT) ile pirol monomerlerini bir arada galvanostatik (sabit akım) yöntem kullanarak paslanmaz çelik tel örgü elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. 1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEATFB) destek elektroliti içeren asetonitril elektrolit çözeltisi içerisinde  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  şarj-deşarj akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda, polipirol ve kopolimer için spesifik kapasitans değerlerini sırası ile  $227 \text{ F g}^{-1}$  ve  $279 \text{ F g}^{-1}$  olarak bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal süperkapasitörler için literatürde bulunmayan yeni iletken kopolimerlerin KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ile ucuz, hafif, hızlı şarj-deşarj özelliğine sahip ve yüksek güç ve enerji depolama kabiliyeti olan çeşitli modifiye elektrot malzemelerinin üretimi amaçlanmaktadır. Ayrıca, sentezlenen kopolimerler ile polipirolün elektrokimyasal ve mekaniksel özellikleri iyileştirilerek daha kararlı iletken kopolimer filmleri oluşturmak hedefler arasındadır. Bu bilgiler neticesinde dört farklı monomerin kimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilerek yapıları  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Elektrokimyasal kopolimer sentezi için PhPy monomerinden yola çıkılarak uygun çözücü ve katkı maddesi gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Daha sonra, sentezlenen monomerler pirol varlığında TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi içeren etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elektrokimyasal sentez işlemi kronokulometri yöntemi ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, polipirol aynı reaksiyon şartlarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Modifiye KUG elektrotların morfolojik analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifiye kopolimer ve polipirol KUG elektrotların elektrokimyasal davranışları H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Tüm modifiye elektrotların kapasitif özellikleri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde EIS yöntemi ile incelenmiştir. Ayrıca iletken polimer ve kopolimer KUG elektrotların şarj-deşarj testleri GCD yöntemi ile gerçekleştirilerek, elde edilen bilgiler sonucunda döngü kararlılıkları belirlenerek kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER**

### **2.1. Enerji ve Enerji Depolama**

Enerji bir sistemin iş yapabilme kapasitesi olarak isimlendirilir. Mekanik enerji, ısı enerjisi, kimyasal enerji, nükleer enerji ve elektrik enerjisi gibi birçok farklı enerji türü bulunmaktadır.

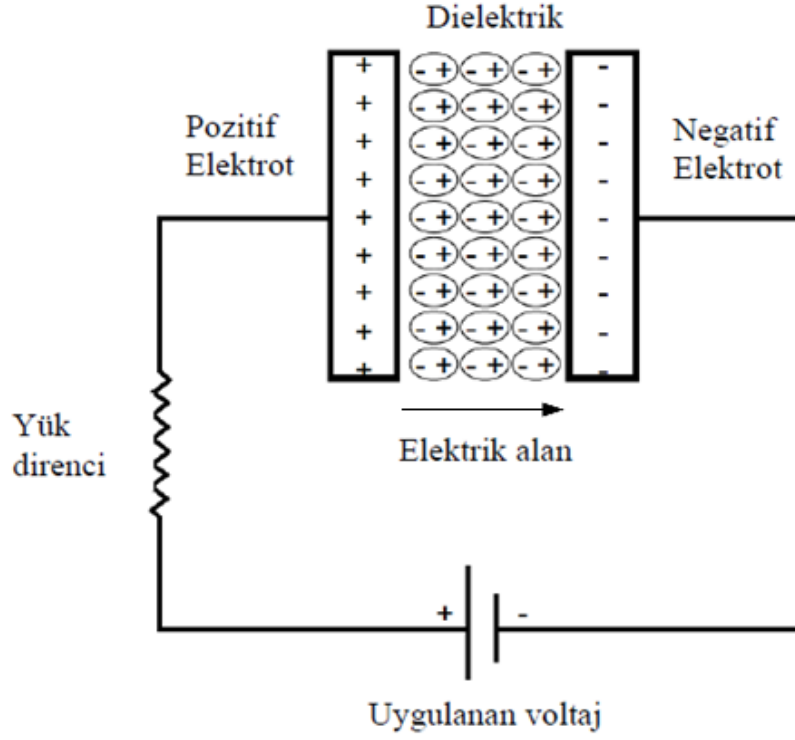
Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü petrol, doğal gaz ve kömür gibi enerji kaynakları oluşturmaktadır. Artan nüfus ve sanayileşmenin etkisi ile enerji ihtiyacı, kısıtlı olan enerji kaynaklarıyla karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark giderek büyümektedir. Ayrıca bu yakıtların kullanılması ile sera gazı salınımı önemli oranda artarak küresel ısınma gibi bütün dünyayı etkileyebilecek önemli sonuçların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Alternatif ve yenilenebilir enerji sistemleri, çevre dostu ve sürdürülebilir özelliklerinden dolayı gelecek açısından önemli olarak değerlendirilen enerji kaynakları konumundadırlar.

Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanması için, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümlerin geliştirilmesi günümüzde giderek artan bir öneme sahiptir [56].

### **2.2. Kapasitörler**

1745 yılında Hollandalı fizikçi Pieter Van Musschenbroek'in keşfi olan Leyden kavanozu veya Leyden şişesi olarak isimlendirilen buluşu ile kapasitör teknolojisi başlamış ve bundan sonra bu alanda muazzam bir ilerleme kaydedilmiştir. Başlangıçta kapasitörler öncelikle elektrik ve elektronik ürünlerde kullanılmış fakat bugünlerde otomobil, uçak, uzay, tıp, bilgisayar, oyun ve güç kaynağı devrelerine kadar uzanan birçok alanda kullanılmaktadır [57].

Kapasitörler Şekil 2.1'de gösterildiği gibi iki iletken plaka ve bunları birbirlerinden ayıran dielektrik olarak isimlendirilen yalıtkan bir malzemedен oluşan enerjiyi depo eden aygıttır.



**Şekil 2.1.** *Kapasitörlerin genel yapısı* [49]

Enerji yük transferleriyle elektrostatik olarak dielektriklerde depolanır. Dielektrik ile elektrokimyasal olarak birleşen pozitif olarak yüklenen plakaya anot ve negatif olarak yüklenen plakaya katot denir. Kapasitör kullanımını belirleyen önemli faktörler çalışma voltajı, kapasitans ve eşdeğer seri dirençtir (ESR). ESR, malzeme özelliklerinden ve bileşen bileşimi tarafından değişirken, çalışma voltajı anoda bağlıdır. Dielektrik yüzey alanı ve geçirgenlik ile belirlenen kapasitans Eşitlik 2.1 ile hesaplanır.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.1)$$

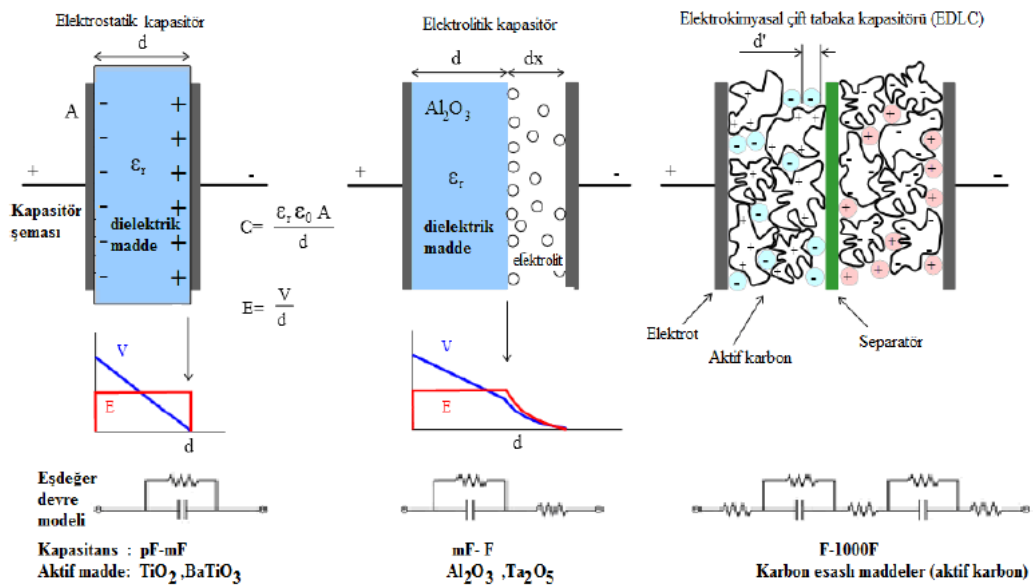
Kapasitans (C), dielektrik malzemenin geçirgenliği ( $\epsilon$ ) ve elektrotların alanı (A) ile doğru orantılı olduğundan bu değerlerin artmasıyla artış gösterirken, plakalar arasındaki uzaklığın (d) artışı ile kapasitans değeri azalır.

Kapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre Tablo 2.1’de özetlendiği gibi elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal olarak sınıflandırılırlar.

**Tablo 2.1. Kapasitörlerin sınıflandırılması [58]**

Tür	İsim	Dielektrik	Kapasitans
Elektrostatik	Seramik kapasitör	MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , MgTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , (ZnMg)TiO <sub>3</sub> , Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> , vb.	pF ~ μF
	Film kapasitör	(PP, PET, vb.)	pF
Elektrolitik	Al kapasitör	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	μF ~ F
	Ta kapasitör	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	μF ~ mF
	Nb kapasitör	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	μF
Elektrokimyasal	Süperkapasitör	Elektriksel çift tabaka	F ~ kF

Elektrostatik kapasitörler yüksek voltaj koşullarına (> ~ 1 kV) dayanıklı seramik dielektrik malzemelerden yapılırlar. Elektrostatik kapasitörlerde enerji, elektron akışlarıyla dielektriklerde depolanır. Elektrolitik kapasitörler, dielektrik malzeme olarak yüksek dielektrik sabitine sahip metal oksit ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolitten oluşur. Genellikle aşırı olmayan gerilim koşullarında (< ~ 400 V) çalışırlar ve genel elektronik devreler için uygulanabilen geniş bir kapasitans bölgesi sergilerler. Elektrolitik kapasitörlerin enerjisi, iyon taşınmasıyla dielektriklerde depolanır. Elektrokimyasal kapasitörler yükleri, redoks reaksiyonu veya redoks reaksiyonu haricinde elektriksel çift tabakaya depolarlar. Şekil 2.2’de elektrostatik, elektrolitik ve elektriksel çift tabakaya kapasitörlerin yapısı şematik olarak gösterilmiştir [58].

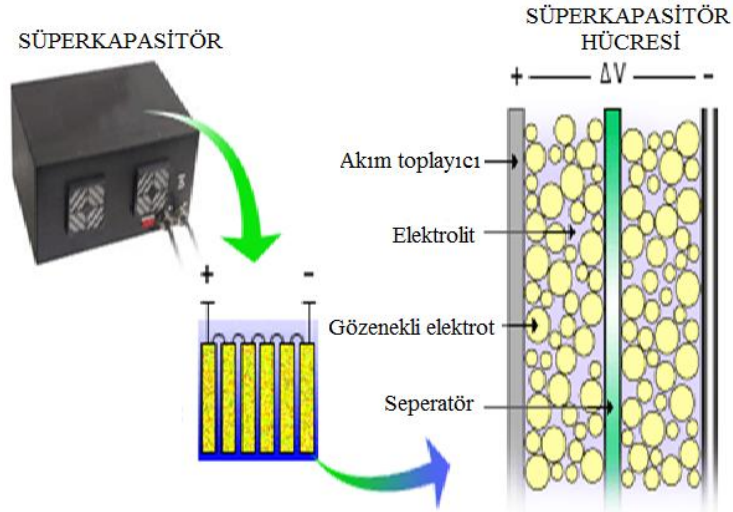


**Şekil 2.2. Kapasitörlerin şematik gösterimi [59]**

### 2.3. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da adlandırılan statik yük akımı formunda elektrik enerjisi depolayan sistemlerdir [60].

Süperkapasitörler son zamanlarda ikincil bataryaları tamamlayan yeni güç kaynakları olarak oldukça ilgi çekici malzemeler olarak bilinmektedir. İdeal bir depolayıcı cihaz, yüksek enerji ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalıdır. Süperkapasitörler bataryalardan daha yüksek güç yoğunluğu ve geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar. Bununla birlikte süperkapasitörler kısa sürede şarj-deşarj özelliğine ve uzun bir çevrim ömrüne sahiptirler. Süperkapasitörler klasik kapasitörlerin çok özel halleri olup çalışma prensipleri bakımından geleneksel kapasitörler ile benzerlik gösterirler [61]. Bir süperkapasitörün şematik olarak gösterimi Şekil 2.3’de verilmektedir.



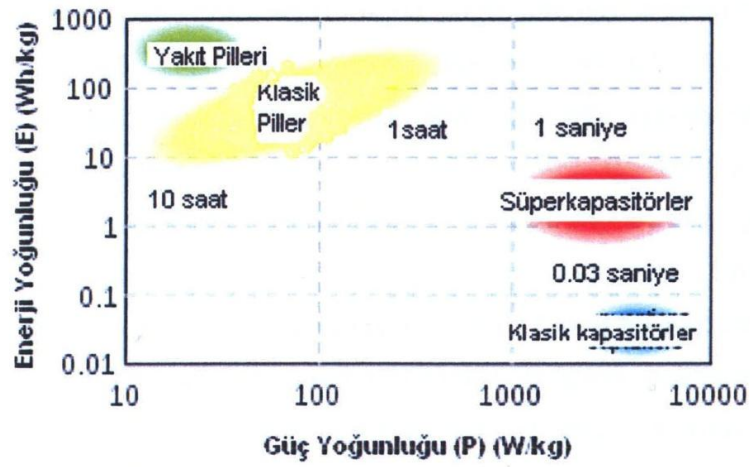
Şekil 2.3. Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi [62]

### 2.4. Farklı Elektriksel Enerji Depolama Sistemlerinin Karşılaştırılması

Bataryalar ve yakıt hücreleri yüksek enerji yoğunluğu sağlarlar fakat oldukça düşük güç yoğunluğuna sahiptirler. Bununla birlikte geleneksel kapasitörler yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen uzun süreli uygulamalar için gerekli yüksek enerji yoğunluğunu sağlayamazlar.

Geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldığında elektrokimyasal süperkapasitörlerdeki elektrotların oldukça yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı elektrokimyasal süperkapasitörler klasik kapasitörlerden daha yüksek enerji

yoğunluğu sağlarlar. Elektrokimyasal süperkapasitörler, yakıt hücreleri ve bataryalar ile karşılaştırıldığında daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Şekil 2.4’de farklı elektriksel enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması Ragone grafiğinde gösterilmektedir. Elektrokimyasal süperkapasitörler şarj-deşarj süreci boyunca yapısında değişime ve herhangi bir kimyasal faza dönüşmediğinden dolayı yakıt hücreleri ve bataryalar ile karşılaştırıldığı zaman yüksek çevrim ömrü ve kararlılığa sahiptirler. Aynı zamanda elektrokimyasal süperkapasitörler -30 ile +60 °C çalışma sıcaklığında kullanılabilirler fakat bataryalar dar bir çalışma sıcaklığında çalışırlar [63].



**Şekil 2.4.** Farklı elektriksel enerji depolama sistemleri için güç yoğunluğuna karşı enerji yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği [64]

Süperkapasitörler, şarj edilebilir pillere oranla çok daha hızlı şarj edilebilmekte, kısa sürede yüksek enerji verebilmekte, çevreye zararlı etki göstermemekte ve çok sayıda döngüden sonra bile çok az miktarda bozunma göstermektedirler. 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.

Ticari süperkapasitörler aktivatörler için güç kaynaklarında, sabit devrelerde, hafıza aletlerinde ve telefon ekipmanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Bataryalar, kapasitörler ve süperkapasitörlerin performans ve özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.2’de verilmiştir [65].



**Tablo 2.2.** *Kapasitörler, süperkapasitörler ve bataryaların performans ve özelliklerinin karşılaştırılması*

Parametreler	Kapasitör	Süperkapasitör	Batarya
Şarj Zamanı	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s	1 ~ 30 s	0,3 ~ 3 saat
Deşarj Zamanı	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s	1 ~ 30 s	1 ~ 5 saat
Enerji Yoğunluğu(Wh/kg)	< 0,1	1 ~ 10	20~ 100
Güç Yoğunluğu (W/kg)	> 10,000	1000 ~ 2000	50 ~ 200
Çevrim Ömrü	> 500,000	> 100,000	500 ~ 2000
Şarj/Deşarj Etkinliği	~ 1	0,9 ~ 0,95	0,7 ~ 0,85

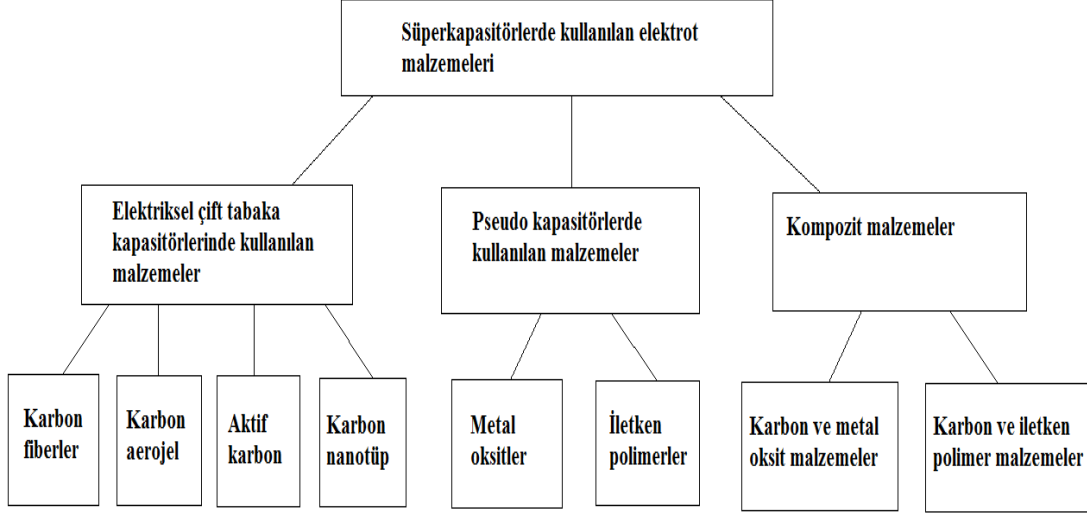
## 2.5. Süperkapasitörlerde Yük Depolama Mekanizması

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmasına göre iki çeşit olarak sınıflandırılabilirler. Bunlardan ilki elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yüklerin ayrılarak depolandığı elektriksel çift tabaka kapasitörleridir. İkinci sınıf ise elektrot yüzeyinde hızlı faradayik redoks reaksiyonların meydana geldiği pseudokapasitörler (elektrokimyasal süperkapasitörler) olarak isimlendirilirler. Aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen gibi yüksek yüzey alanına sahip çeşitli karbon malzemeleri elektriksel çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılırlar. Elektrokimyasal kapasitörler olarak ise  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  gibi geçiş metal oksitleri ve polianilin, polipirol, politiyofen ve polietilendioksit gibi iletken polimerler elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Elektriksel çift tabaka kapasitörler ile karşılaştırıldığında elektrokimyasal süperkapasitörler daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptirler [66].

## 2.6. Süperkapasitör Çeşitleri

Süperkapasitörler ile ilgili birçok çalışma, artan performanslı yeni elektrot malzemelerinin gelişimine odaklanmıştır. Süperkapasitörler için elektrot malzemeleri üç kategoride sınıflandırılırlar. Bunlar Şekil 2.5’de gösterildiği gibi yüksek yüzey alanına

sahip karbon temelli malzemeler, geçiş metal oksitleri veya iletken polimerler ve kompozit malzemelerdir [67].



**Şekil 2.5.** Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri [68]

### 2.6.1. Karbon bazlı süperkapasitörler

Karbon fiberler, karbon aerojeller, aktif karbon ve karbon nanotüp gibi farklı formlardaki karbon malzemeler süperkapasitör üretiminde kullanılan en yaygın ve ekonomik malzemelerdir. Aktif karbon ve karbon aerojeller gibi karbon malzemeler genellikle geniş yüzey alanına sahiptirler (1000-2000 m<sup>2</sup>/g). Genel olarak karbon bazlı malzemelerin kapasitans özelliğini geliştirmek amacıyla yapıya fonksiyonel gruplar bağlanır.

Grafit karbonların temel düzey ve sınır düzey kapasitansları sırasıyla 10-40 µF/cm<sup>2</sup> ve 50-70 µF/cm<sup>2</sup> değerindedir. Geniş yüzey alanı ve gözenekli yapıları karbonizasyon, fiziksel ya da kimyasal aktivasyon, faz ayrımı, katılaştırma, emülsiyon haline getirme, aerojel-xerojel formları, replikasyon işlemleriyle sağlanmıştır.

Karbon aerojeller, karbon nanopartiküllerin tek parça halinde mezogözenekli ağlarıdır. Karbon nanotüpler, organik aerojellerin pirolizinden elde edilmişlerdir. Karbon xerojeller bilinen kurutma metotlarıyla kurutulmuşlardır. Karbon aerojeller ve xerojeller süperkapasitörler için umut verici maddelerdir. Çünkü geniş yüzey alanına, düşük yoğunluğa, iyi elektriksel iletkenliğe sahiptirler ve ayrıca bağlayıcı maddelere gereksinimleri yoktur.

Frackowicz ve arkadaşları [69], karbonun gözenekli yapısının iyonik iletkenliği belirlediğini ve bunun gözeneklerdeki iyonların hareketliliği ile alakalı olduğunu tespit etmişlerdir.

Chu ve arkadaşları [70], ön işlem ve yüzey modifikasyonunun elektriksel çift tabaka üzerindeki kapasitans etkilerini çeşitli elektrotlar için araştırmışlardır. İşlem görmüş karbon elektrotların kapasitansları dönüşümlü voltametriyle ölçülmüştür.

### **2.6.2. Metal oksit bazlı süperkapasitörler**

Metal oksitler pseudokapasitif malzemeler arasında iletken polimerlerden daha yüksek spesifik kapasitans ( $\sim 1200 \text{ F g}^{-1}$ ) ve yüksek kararlılıklarından dolayı elektrokimyasal süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Ancak, polimerik malzemelerin ticarileştirme sürecinde düşük maliyeti, kolay sentezlenebilmesi ve hafifliği gibi çeşitli önemli avantajlara sahip olmasından dolayı metal oksit bazlı süperkapasitörler ile kolaylıkla rekabet edebilirler. Ayrıca, iletken polimerlerin elektrokimyasal özellikleri metal oksitlerden daha ucuz yollarla polimerin kimyasal yapısının kontrol edilmesi ile ayarlanabilir [71].

### **2.6.3. İletken polimer bazlı süperkapasitörler**

Son yıllarda iletken polimerler metalik iletkenlere göre çeşitli avantajlara sahip olmasından dolayı kimyacılar ve fizikçiler için oldukça önemli bir ilgi konusu haline gelmiştir. Bu malzemelerin iletkenliğinin çeşitli katkı maddeleri ile ayarlanabilmesi metallerin iletkenliğine yakın değerlere ulaşılmasını sağlamıştır [72].

Çeşitli yükseltgenme yapılarının varlığından dolayı polipirrol, polianilin, politiyofen ve bunların türevleri elektrokimyasal süperkapasitörler için umut vaat eden elektrot malzemeleri olarak düşünülürler [73].

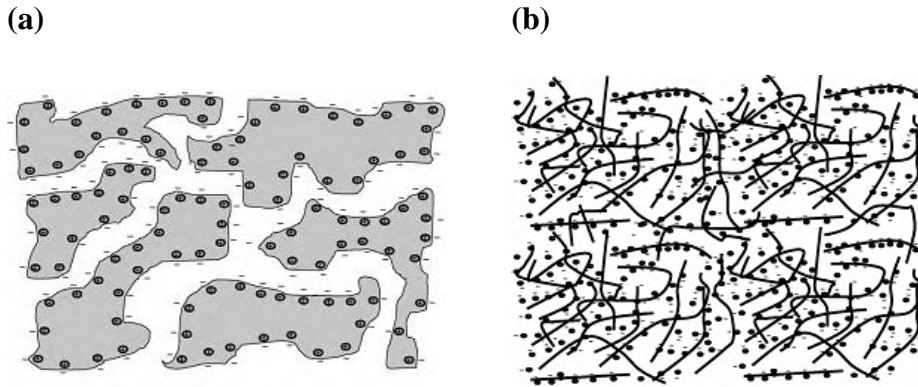
İletken polimerler, polimer zinciri boyunca  $\pi$ -orbitalleri konjugasyonuna sahip bağ sistemine sahip olduklarından elektriksel olarak iletken özellik gösterirler. İletken polimerler genel olarak ya monomerin demir klorür gibi bir yükseltgen madde ile ya da elektrokimyasal olarak monomerin yükseltgenmesi ile oluşturulurlar. Burada iki yükseltgenme reaksiyonu eş zamanlı olarak gerçekleşir. İlki monomerin yükseltgenmesi diğeri ise  $\text{Cl}^-$  gibi karşı iyonun yapıya girmesi ile polimerin yükseltgenmesidir.

Genelde, karbon temelli süperkapasitörler iyonların hızlı tutulma ve salınımından dolayı yüksek güç kapasitesine fakat düşük bir spesifik enerjiye sahiptirler. İletken

polimerler bu malzeme yığını içinde yük depolamayı redoks reaksiyonuna maruz kalarak gerçekleştirirler ve bu sebeple depolanan enerjiyi artırır ve kendiliğinden deşarj olayını azaltır.

Doğal olarak iletken polimerler yüksek teorik kapasite değerlerine sahip hafif ve esnek malzemeler olduğundan dolayı, elastik enerji depolayıcı aletler için ilgi çekici malzemelerdir. Buna karşın iletken polimerler süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak düşük katkılama derecesinden dolayı, düşük çevrim sayısı ve kendiliğinden deşarjın yüksek olması gibi bazı sınırlamalara sahiptir. Bu sorunların üstesinden gelmek için uygulanan iki ana strateji vardır. Bunlardan biri karbon temelli malzemeler veya metal oksit gibi diğer materyaller ile iletken polimerlerin kompozitlerini oluşturmaktır. Diğer bir umut verici yöntem ise farklı monomer ile kopolimerizasyondur. Böylelikle genellikle homopolimerler ile ilişkili sınırlamalar kopolimerlerin daha iyi özelliklere sahip olmasından dolayı azaltılabilir [74].

Bu malzemelerin önemli eksikliklerinden biri elektrot yığını içerisine iyonların yavaş difüzyonundan dolayı nispeten düşük gücüdür (Şekil 2.6). Yine de bu elektrotların hala neredeyse tüm inorganik pil elektrot malzemelerinden daha iyi kinetiğe sahip olmalarından dolayı piller ve çift tabaka süperkapasitörlerin arasındaki boşlukta köprü görevi olduğu önerilmiştir.



**Şekil 2.6.** (a) Çift tabakalı kapasitör (karbon) ve (b) pseudokapasitörün (iletken polimer) şarjlarının karşılaştırması [75]

İletken polimerlerin yüksek yük yoğunluğu ve metal oksitler ile karşılaştırıldığında ucuz olması bu malzemelere önemli avantajlar sağlar. Bu polimerler katkılanmış durumlarda çok düşük  $S \text{ cm}^{-1}$  değerinden  $500 S \text{ cm}^{-1}$  değerine ulaşan

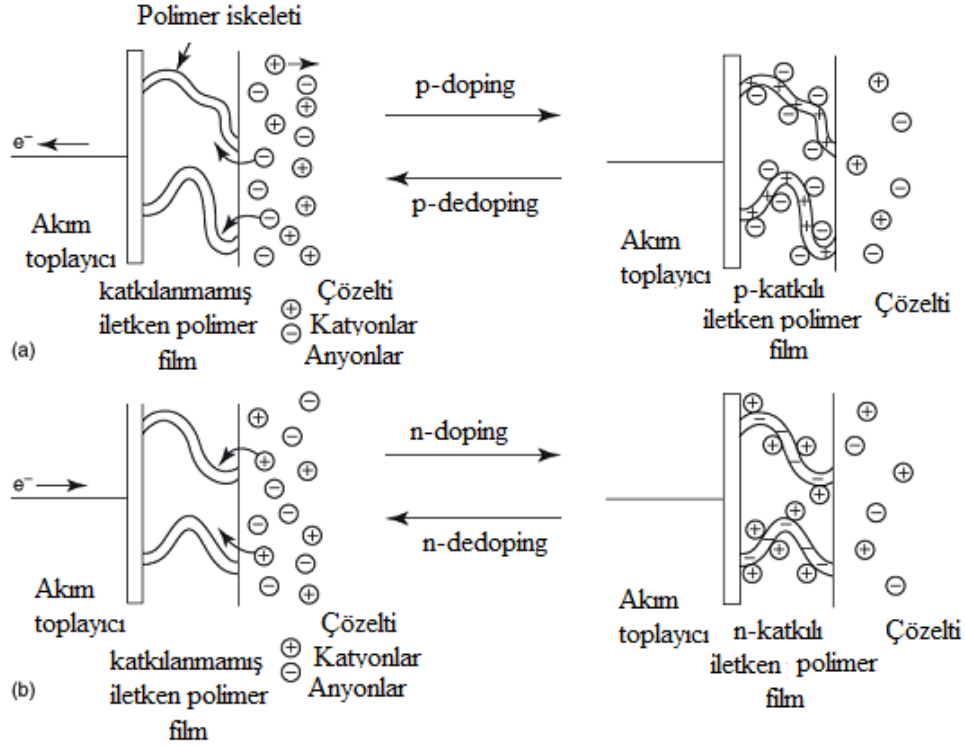
iletkenliklerinden dolayı ilgi çekici malzemelerdir. İletken polimerler normal polimerler ile karşılaştırıldığında düşük bant aralığına, hızlı şarj-deşarj kinetiğine, uygun morfolojiye ve hızlı doping-dedoping süreçlerine sahiptirler. İletken polimerler ayrıca plastik özelliklerine sahiptirler. Böylelikle özellikle ince film olarak kolaylıkla üretilebilirler.

İletken polimerler yükseltgendiği zaman karşı anyon ile ve indirgendiğinde karşı katyon ile sırasıyla p-tipi ve n-tipi olarak katkılanırlar. Her iki şarj (yükleme) süreçleri basitleştirilmiş bir şekilde aşağıdaki eşitliklerde verilebilir.



Burada P; iletken polimeri, M; katyonu ve A ise anyonu ifade etmektedir. Deşarj olayında ise yukarıdaki eşitliklerin tam tersi durumları söz konusudur [75].

Hem yükseltgenme hem de indirgenme işlemi polimere iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Değerlik veya iletkenlik bandına elektronların katılması veya uzaklaşması sonucunda polimerlerin iletkenlikleri, CdSe ya da silikon gibi inorganik yarı iletkenler seviyesine ulaşır. Şekil 2.7'de katkılama işlemi sırasında yük depolanması gösterilmektedir. Burada önemli olan nokta, şarj-deşarj (doping/dedoping) olayının mümkün olduğunca hızlı ve tekrarlanabilir olmasıdır. Katkılama işleminde kullanılacak olan karşı iyonun büyüklüğü dolayısıyla şarj-deşarj sırasında hareketliliği, elektron transfer hızını etkiler.



**Şekil 2.7.** İletken polimerlerin yük depolama mekanizması (a) p-doping (b) n-doping [76]

## 2.7. İletken Polimerler

Çok sayıda monomer adı verilen küçük moleküllerin uygun koşullar altında kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküller polimer olarak adlandırılır.

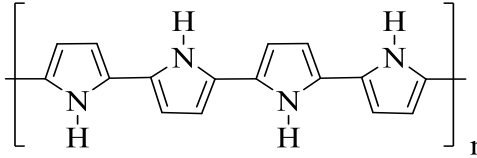
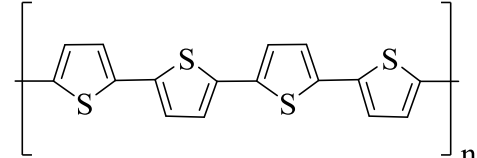
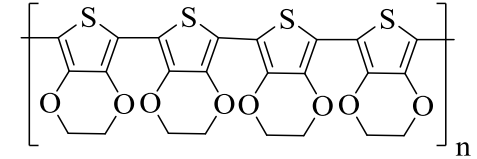
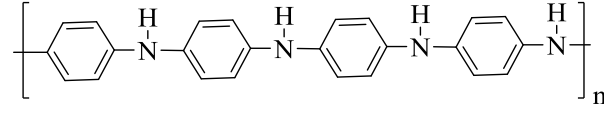
Polimerler kendilerini oluşturan yapıların kaynağına göre doğal ve yapay (sentetik) olmak üzere iki şekilde sınıflandırılırlar. Doğada bulunan selüloz, protein, pamuk gibi polimerler doğal; endüstride sentezlenen polipirol, polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerler ise yapay polimerlere örnek olarak verilebilir. Kimyasal yapılarına göre polimerler organik ve anorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Genellikle sentetik ve doğal polimerler organik kökenli olup, metal ve ametalleri içeren polimerler ise anorganiktir. Polimerler, fiziksel bakımdan dayanıklı olmaları, mikroorganizmalara ve bakterilere karşı mukavemetleri, hafif, kolay işlenebilme ve ucuz olmaları gibi avantajlara sahip olduklarından dolayı oldukça önemli malzemeler olarak bilinmektedirler. Bununla birlikte polimerler yerine kullanılan doğal madde kaynaklarının tükenme tehlikesi bunların önemini giderek arttırmaktadır. Günümüzde polimer konusunda araştırma yapan bilim adamlarının ilgi alanlarından bir

tanesi yeni polimer madde sentezinden ziyade polimerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncin artırılması ve endüstride işlenebilme kolaylığının sağlanabilmesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündedir. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile polimerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve bunun sonucunda konjuge  $\pi$ -bağlarına sahip bazı organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler sentezlenmiştir [77].

Konjuge  $\pi$ -elektron sistemine sahip olan iletken polimerler, elektriksel iletkenlik, yüksek elektron affinitesi, düşük iyonlaşma potansiyeli ve düşük enerjili optik geçiş gibi elektronik özelliklere sahiptirler. Ayrıca iletken polimerler metallere yakın elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptirler [78].

Metaller yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip maddelerdir. Fakat metaller polimerler ile kıyaslandığında ağır, pahalı, korozif özellik göstermesi ve kolaylıkla şekil verilememesi gibi çeşitli dezavantajlara sahiptirler [79]. İletken polimerler, geleneksel polimerlerin mekanik özellikleri ve işlenebilirliği ile metallerin optik, elektriksel, elektronik ve manyetik özelliklerini gösteren organik malzemelerdir. İlgi çekici ve eşsiz özelliklerinden dolayı iletken polimerler sensörler, dönüştürücüler, yakıt hücreleri, organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar, alan etkili transistörler, göstergeler bataryalar ve süperkapasitörler gibi işlevsel malzeme/nanomalzemelerin geliştirilmesi ve gelişmiş teknolojik sistemlerin üretimi için geniş çapta araştırılmaktadır [80, 81]. Tablo 2.3'de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

**Tablo 2.3.** Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Polimerin adı	Polimerin yapısı
Polipirol	
Politiyofen	
Poli(3,4-etilendioksitiyofen)	
Polianilin	

## 2.8. İletken Polimerlerin Tarihçesi

İletken organik polimerlerden bir tanesi olan polianilin ilk olarak H. Letheby tarafından 1862 yılında anilinin seyreltik sülfürik asit içerisinde yükseltgenmesi ile parlak mavi-siyah renkli çözünmez bir ürün olarak platin elektrot üzerinde sentezlenmiştir. Natta ve arkadaşları ise 1958 yılında poliasetileni ilk defa siyah bir toz olarak sentezlemişlerdir. Pirol siyahı olarak isimlendirilen polipirol 1968 yılında Dall'olio ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Ancak sentezlenen bu polimerlerin iletkenlik özellikleri hakkında herhangi bir fikir söz konusu değildi [82].

1973 yılında Weiss ve arkadaşları tarafından inorganik bir polimer olan polisülfür nitritin  $(SN)_x$  yüksek iletkenlikte sentezlenmesi ile iletken polimerlerin varlığı kanıtlanmış ve organik iletken polimerlerin sentezine katkıda bulunmuştur. Her bir S-N birimi üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların varlığı  $(SN)_x$  polimerinin metalik

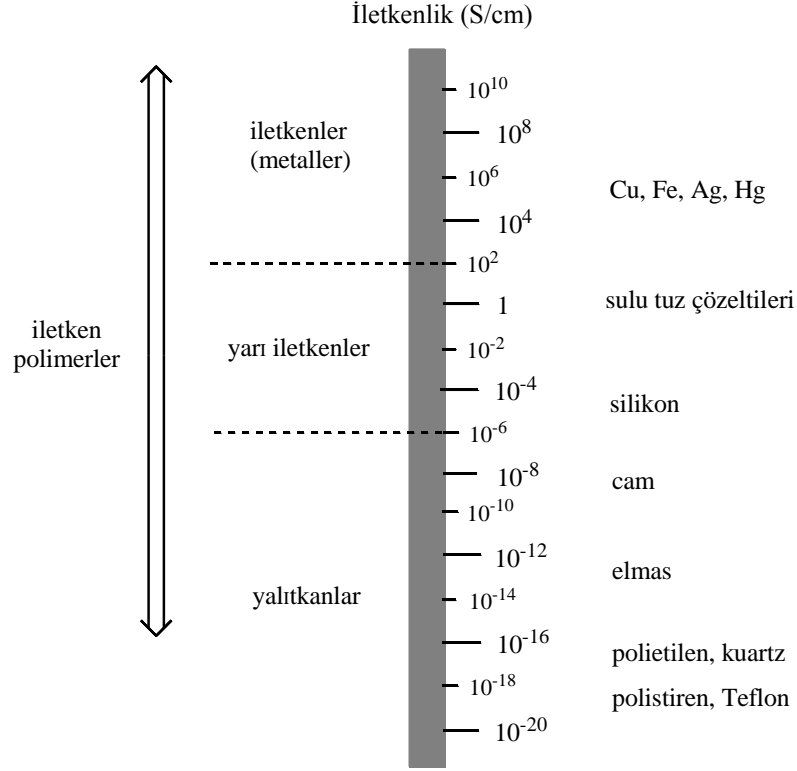


karakterini gösteren yapısal bir özelliktir. (SN)<sub>x</sub> polimerindeki en yüksek elektronik seviyesindeki orbital yarı doludur. En yüksek dolu orbitallerdeki elektronların en düşük boş orbitallere geçişleri yasaklı olduğundan uygulanan elektrik alanı altında ortaklanmamış elektronlar kolayca hareket ederler ve iletkenlik özelliği gösterirler. Sentezlenen (SN)<sub>x</sub>'nin iletken bir yapıda olmasına rağmen, bu polimerin patlayıcı özellik göstermesi ticari olarak önem kazanmasını engellemiştir [83].

Sentetik metaller olarak da bilinen iletken polimerler, yüksek düzeyde  $\pi$ -konjuge polimerik zincirine sahip malzemelerdir. İletken polimerlerde doğrudan elektriğin elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar ile anlaşılması sağlanmıştır. Poliasetilen siyah toz halinde bir polimer olup uzun yıllar boyunca iletken olmadığı düşünülmüştür. 1974 yılında H. Shirakawa ve arkadaşları Ziegler-Natta katalizörü kullanarak yeterince iletken olmayan metalik görüntüde poliasetilen filmlerinin sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid 1977 yılında poliasetilenin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgenmesi ile iletkenliğin  $10^9$  kat artarak  $10^5$  S/m değerine çıkmasını sağlamışlardır. Elde edilen bu değer yalıtkan olarak bilinen teflonun iletkenliği olan  $10^{-18}$  S/cm değerinden oldukça yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan  $10^6$  S/m değerine yakındır. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa iletken polimerlerin keşfi için yapılan bu çalışmalarından dolayı 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazanmışlardır [84, 85].

## 2.9. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması ve Katkılama

Doymuş hidrokarbonlar  $sp^3$  hibritleşmesi yapan tetragonal yapıdadırlar. Karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş olarak bulunurlar. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan karbon-karbon (C-C) tekli bağlardaki elektronların uyarılıp zincir boyunca taşınması için oldukça yüksek enerji gerekir (yaklaşık 7-10 eV). Bu nedenle geniş band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkan özellik gösterirler. İkili ve üçlü bağlarda,  $sp^2$  ve  $sp$  hibrit orbitalleri bulunmaktadır ve hibritleşmeye katılmayan elektronları içeren p-orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan  $\pi$ -bağındaki elektronlar metalik iletkenliğe neden olurlar [86]. Şekil 2.8'de iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar ile karşılaştırılarak verilmiştir.



**Şekil 2.8.** İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması [79]

İletken polimerler  $sp^2$  hibritleşmiş karbona dayalı iskeletlere sahip ve molekül örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektrik iletkenliği sağlayan polimerler olarak bilinmektedirler. Polimerlerin elektronik iletkenlik sağlaması için elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bunun birinci koşulu polimerin ana zincirinin konjuge bir sisteme sahip olmasıdır. p-orbitallerinin elektron bulutlarının  $\pi$  moleküler orbitallerini oluşturmak için üst üste çakışarak oluşturdukları tekli ve çiftli bağlar konjuge sistem olarak açıklanabilir.

Konjüge çift bağlı sistemlerde yüksek düzeyde iletkenlik için konjügasyon tek başına yeterli değildir. İletken polimerlerin fiziksel, mekaniksel ve iletkenlik özellikleri kimyasal ve fiziksel yöntemlerle değiştirilip iyileştirilebilir. Bu yöntemlerden bir tanesi uygun bir katkı maddesinin (dopant) iletken polimerlere eklenmesidir. Katkılama işleminden önce konjüge polimerler yalıtkanlardır ( $\sim 10^{-10}$  S/cm). Konjüge çift bağlı polimerlerde iletkenlik katkılama işlemiyle artırılmaktadır. Katkılama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır, polimere elektron verilmişse bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşir ve band eşik enerjisini düşürür. Katkılama (doplama),

belli aralıklarla üç veya dört birimde bir (+) yüklü merkezlerin oluşturulması ve bu (+) yüklerin (-) yüklü anyonlar tarafından kararlı kılınmasıyla yapılmaktadır [87].

Katkılama işlemi, çözelti ya da gaz fazında konjuge polimeri katkı maddesi ile doğrudan veya elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Polimerler aşağıda verilen yöntemler ile katkılanabilirler.

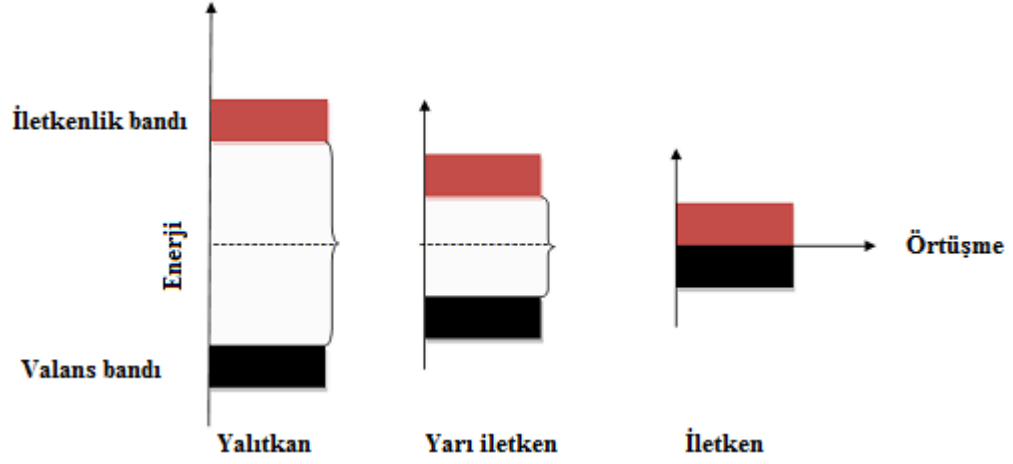
1. Çözeltide katkılama
2. Gaz fazında katkılama
3. Elektrokimyasal katkılama
4. Kendiliğinden katkılama
5. Radyasyon ile katkılama
6. İyon değişimi ile katkılama

Bu yöntemlerden ilk üçü ucuzluğu ve basitliğinden dolayı daha fazla tercih edilmektedir. Gaz halinde katkılama işlemi, vakum ortamında katkı maddesinin buharları ile gerçekleştirilir. Çözelti ortamında katkılama, katkı maddesinin çözücü içerisinde çözünmesi ile yapılmaktadır. Polimerin katkılanması polimer zinciri üzerinde soliton, polaron ya da bipolaron oluşumuna neden olur [88].

Polipirol, polianilin, politiyofen ve poliasetilen gibi polimerlerdeki iletkenliğin açıklanmasında band kuramı kullanılabilir [79]. Yalıtkanlık, iletkenlik ve yarı iletkenliği band kuramıyla açıklayacak olursak;

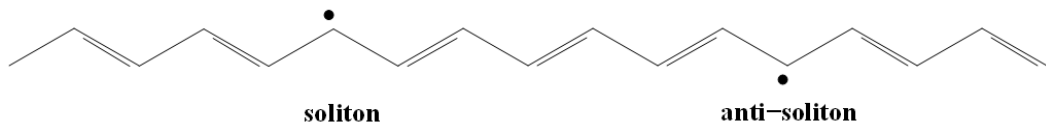
Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron bulundurma ve taşıma yeteneği vardır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi elektronları bulunduran en düşük enerji düzeyine değerlik bandı (valans bandı) , bu bandın üst kısmındaki boş enerji düzeyi ise iletkenlik bandı olarak isimlendirilmektedir. Bu iki bant arasındaki aralığa bant boşluğu (bant gap) denir. Bant teorisine göre iletkenliğin sağlanabilmesi için değerlik bandında bulunan elektronların iki band arasında var olan yasak enerji aralığını ( $E_g$ ) aşarak iletkenlik bandına geçmesi gerekmektedir. Bu aralık, elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçemeyecek kadar büyükse (10 eV'tan büyük), elektronların iletkenlik bandına geçmesi oldukça zordur ve bu maddeler oda sıcaklığında yalıtkan olarak adlandırılırlar. Eğer bant aralığına geçiş için gerekli enerji 10 eV'tan küçükse ve geçiş bir uyarılma (termal uyarma, titreşimsel uyarma ya da fotonlarla uyarma gibi yollarla) sonucu gerçekleşiyorsa bu maddeler yarı iletken sınıfına girer. Metallerde ise değerlik

bandı ve iletkenlik bandı üst üste çakıştığından dolayı elektronların geçişi kolayca gerçekleşir ve iletkenlik sağlanmış olur [88].



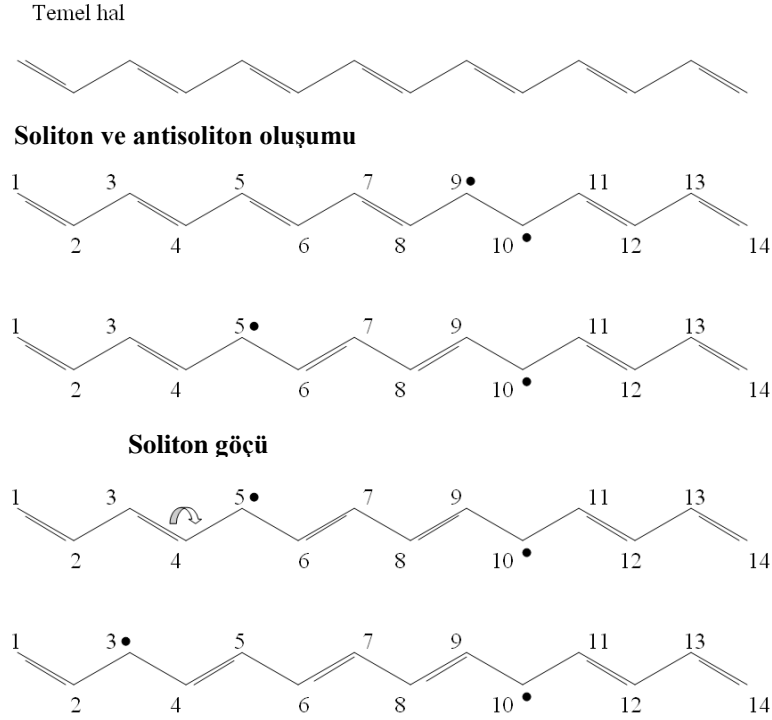
**Şekil 2.9.** Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde enerji aralığının gösterimi [89]

Polipirol, polianilin ve poliasetilen gibi konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerdeki değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji aralığının yarı iletkenlerde olduğu gibi 1,4-3 eV arasında olduğu belirlenmiştir. Yarı iletken malzemelerde elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi ile sistemin yapısı değişmemektedir. Konjuge çiftli bağlar içeren polimerlerde ise elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olmaktadır. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul görmektedir. Bunlardan birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyondur. Bir diğeri ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde bazı hatalar oluşur. Bu hatalar soliton veya polaron olarak isimlendirilirler. Katkılama ile farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilmektedir. Poliasetilendeki soliton ve antisoliton hata merkezlerinin oluşumu Şekil 2.10'da gösterilmektedir [79].



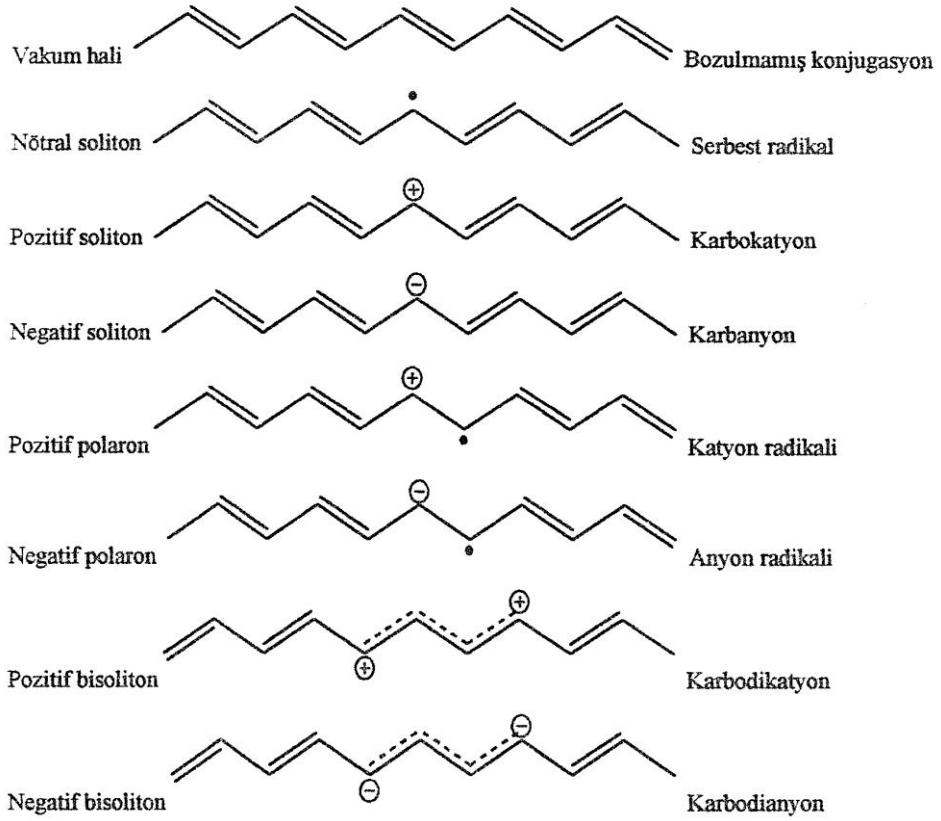
**Şekil 2.10.** Poliasetilendeki soliton ve antisolitonlar

Nötral solitonlar radikal, pozitif solitonlar karbokatyon ve negatif solitonlar ise karboanyon olarak isimlendirilir. Şekil 2.11’de soliton, antisoliton oluşumu ve soliton göçü gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Soliton, antisoliton oluşumu ve soliton göçünün gösterimi

Polimerlerde elektriksel iletkenlik, polimer zinciri içerisindeki kusurlu yerler üzerinden ilerler. Katkılama ile polimere verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşerek radikal anyon oluşumu gerçekleşir. Bu radikal anyona polaron veya eksi polaron denir. Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde,  $\pi$ -bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. Katkı maddesinin fazla eklenmesi durumunda ise polaronlar kendi aralarında etkileşime girerek bipolaron olarak adlandırılan dianyonu oluştururlar. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolaylıkla geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece konjuge polimerlerde iletkenlik, serbest elektronlar üzerinden gerçekleşir. Şekil 2.12’de oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile (solda) kimyasal isimlendirmeler (sağda) birlikte verilerek gösterilmiştir.



**Şekil 2.12.** Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi [79]

## 2.10. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki yöntemler ile sentezlenebilir. Bu yöntemler sıralanacak olursa,

1. Kimyasal yöntem
2. Elektrokimyasal yöntem
3. Fotokimyasal yöntem
4. Metatez yöntemi
5. Emülsiyon yöntemi
6. Katılma yöntemi
7. Katıhal yöntemi
8. Plazma yöntemi
9. Piroлиз yöntemi
10. Çözünebilen başlatıcılı polimerizasyon yöntemi
11. Mikrodalga yöntemi [90]

Yukarıdaki birçok polimerizasyon yöntemleri arasında, iletken polimerlerin sentezinde genel olarak uygun kimyasal maddelerin kullanıldığı kimyasal polimerizasyon ve elektrik enerjisinden yararlanılan elektrokimyasal sentez yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Her iki yöntem birbirlerine göre çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Eğer fazla miktarda polimer elde edilmesi isteniyorsa kimyasal sentez yöntemi tercih edilir. Fakat sentezlenen polimerin, polimerik bir film, ince tabakalı bir sensör ya da mikro teknolojide kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez daha uygun bir tercihtir [91].

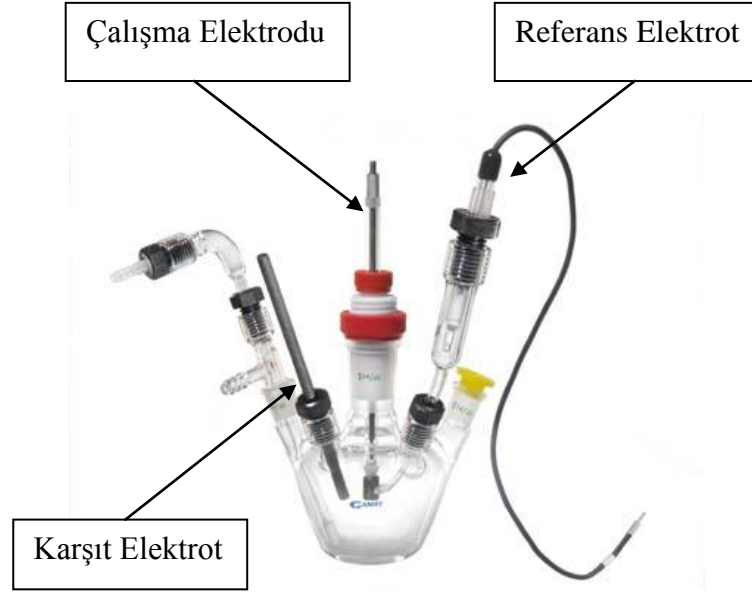
### **2.10.1. Kimyasal yöntem ile iletken polimerlerin sentezlenmesi**

Kimyasal sentez yönteminde monomer uygun bir çözücü içerisinde çözülüp, bir yükseltgeyici veya indirgeyici ajan kullanılarak polimerleştirme işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyon genellikle amonyum peroksidisülfat (APS), demir iyonları, permanganat veya bikromat anyonları veya hidrojen peroksit gibi nispeten güçlü kimyasal yükseltgenler ile gerçekleştirilir. Bu yükseltgenler, monomerleri uygun çözelti içerisinde yükseltgeyerek monomerlerin kimyasal olarak aktif katyon radikallerine dönüştürür. Bu şekilde oluşan katyon radikalleri monomer molekülleri ile tepkimeye girerek oligomerleri veya çözünmeyen polimerleri üretir. Kimyasal polimerizasyon fazla miktarda polimer elde edilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve ürünün safsızlık içermesi büyük dezavantaja neden olur. Ayrıca, kuvvetli yükseltgen maddelerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenme polimerin parçalanmasına neden olabilir. Kimyasal yöntemde, kullanılan katkı maddesi ve katalizör sentezlenecek olan iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır [92, 93].

### **2.10.2. Elektrokimyasal yöntem ile iletken polimerlerin sentezlenmesi**

Elektrokimyasal sentez işlemi başlangıç monomerini içeren bir elektrolit çözeltisi içeresine daldırılmış iletken bir elektroda akım ya da gerilim uygulanması ile birçok farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilir. Film hazırlamak için kullanılan en basit elektrokimyasal yöntemler ikili veya üçlü elektrot sisteminde sabit potansiyel (potantiostatik), sabit akım (galvanostatik), gerilim taramalı (potantiostatik) ya da kulometri ile gerçekleştirilebilir. Genellikle potantiostatik durumlarda ince filmlerin

elde edilebilmesi galvanostatik durumlarda ise kalın filmlerin elde edilebilmesi sağlanır. Üçlü elektrot sistemlerinde referans, çalışma ve karşıt elektrotlar kullanılır. Üçlü elektrot sistemi Şekil 2.13’de gösterilmektedir.



Şekil 2.13. Elektrokimyasal çalışma hücresi [94]

Oksidasyon polimerizasyonunun mekanizması tam olarak halen bilinmemektedir, ancak monomerlerin anodik oksidasyonu sırasında oluşan radikal moleküllerinin radikal eşleşmesi ile dimerleri, oluşan dimerler oligomer zincirlerini ve sonuçta büyüyerek çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleri oluşturduğu varsayılmaktadır. Çözeltiden gelen karşıt iyonlar diğer bir deyişle, doping iyonları elektroaktif filmin oluşmasını sağlar ve elde edilen polimer filmi kullanılan prosedür ve yönteme bağlı olarak farklı oksidasyon durumlarında olabilir. Trans-poliasetilen haricindeki yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin tümü elektrokimyasal yöntem ile hazırlanabilir. Trans-poliasetilen iletken polimerinin sentezi ise metatez katalizörü varlığında halka açma reaksiyonu yoluyla asetilenden kimyasal olarak hazırlanabilir. Çalışma elektrodunun çevresinde ve yüzeyinde meydana gelen tepkimeler, başlangıç monomerinin kimyasal aktivitesi ve derişimi, akım yoğunluğu/elektrodinamik koşulları, kullanılan tuzun ve çözücünün fizikokimyasal özellikleri gibi parametrelere bağlıdır [95-98].

İletken polimerlerin hazırlanması için uygulanan kimyasal ve elektrokimyasal sentez yöntemlerinin birbirlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.



Kimyasal yöntem elektrokimyasal yöntem ile karşılaştırıldığında fazla miktarlarda polimer sentezi gerçekleştirilebilir. Ayrıca elde edilen iletken polimer zinciri kovalent olarak modifikasyonuna olanak sağlar. Buna karşın, kimyasal polimerizasyon işlemi oldukça karmaşık olduğundan yan ürünlerin oluşumu gerçekleşebilir. Bu yüzden saflaştırma işlemi zordur. Polimerizasyon için yükseltgen ya da indirgen maddelerin kullanılması, saflaştırma basamağında kullanılan maddelerden dolayı maliyeti fazladır. Bunlardan başka ince film sentezi yapılamaz. Elektrokimyasal polimerizasyon ise oldukça fazla avantajlara sahiptir. Elektrokimyasal sentez yöntemi ile elektrot yüzeyinde ince film sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Yük transfer işlemi ve gerçekleştirilen reaksiyonun mekanizmasının incelenmesi için uygun bir yöntemdir. Sentez işlemi ve saflaştırma işlemi oldukça basittir. Yöntemin maliyeti kimyasal polimerizasyon ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur. Katkılama işlemi sentez ile eş zamanlı meydana gelir. İletken polimer içerisine molekül hapsedilmesi sağlanabilir. Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre bir başka üstünlüğü ise başka organik maddelerin kullanılmasında gerek kalmadan elektrokimyasal sentezin doğrudan çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleşebilmesidir. Sentezlenen polimer filminin çözünürlüğü düşük olduğundan elektrot yüzeyinden alınıp kullanılması yöntemin bir dezavantajıdır [99].

### **2.11. Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması**

Aromatik bileşiklerin anodik bağlanma mekanizması heteroaromatik monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilmektedir. Bu mekanizmaya göre, ilk olarak monomerin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesi ile monomerin bir radikalik katyonu oluşumu söz konusudur. Kararsız yapıya sahip olan bu radikalik katyon monomeri diğer bir radikalik katyon monomeri ile reaksiyona girerek dimer oluşumu gerçekleşir. Dimerin yükseltgenme gerilim değeri monomerin yükseltgenme gerilim değerinden daha düşüktür ve uygulanan potansiyel ile radikalik dimer katyon oluşur ve monomerin radikal katyonu ile tepkimeye girerek trimeri oluşturur. Bundan sonra, oligomerler oluşumu ve bu oligomerler zincirlerinin büyüyerek elektrot yüzeyinde polimer oluşumu gerçekleşir [100]. Elektrokimyasal sentez mekanizması polipirrolün elektrokimyasal polimerleşme mekanizmasında ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

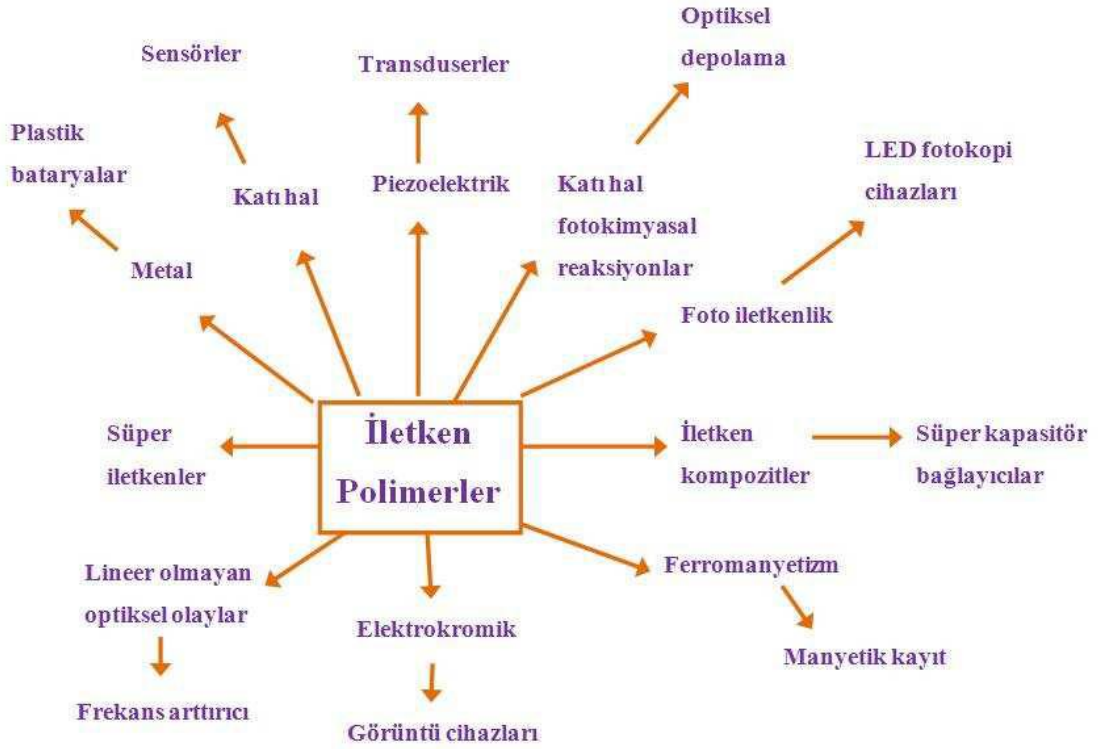
## 2.12. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken organik polimerler, kimyasal, mekanik, optik ve elektriksel özelliklere sahip olmasının yanında, bu polimerlerin pratik ve ekonomik bir şekilde sentezlenebilmesinden dolayı birçok uygulamalar için kullanılmaktadırlar. Bu uygulamalar aşağıda verilmektedir.

- ◆ Elektrokromik cihazlar
- ◆ Şarj edilebilir piller
- ◆ Işık yayan diyotlar (LED'ler)
- ◆ Alan etkili transistörler (FET'ler)
- ◆ Fotovoltaik hücreler
- ◆ Kimyasal sensör ve biyosensörler [101]
- ◆ İyon değiştirici materyaller
- ◆ Korozyon önleyici kaplamalar
- ◆ Diyotlar
- ◆ Transistörler [102-104]
- ◆ Membranlar
- ◆ İletken tekstiller
- ◆ İletken yapıştırıcı ve mürekkepler
- ◆ Süperkapasitörler [105]

Tez konusunu oluşturan süperkapasitörlerde iletken polimerlerin kullanımı oldukça yaygındır [106].

İletken polimerlerin teknolojiye kullanımı Şekil 2.14'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.14. İletken polimerlerin teknolojide uygulamalarının şematik gösterimi [107]

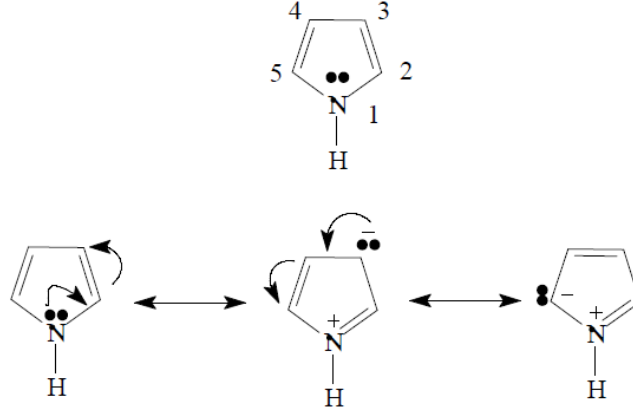
### 2.12.1. Süperkapasitörlerde kullanımı

PPy, PANI, PTh ve bunların türevleri gibi iletken polimerler metal oksitler ile kıyaslandığında yüksek iletkenliğe, kolay sentezlenebilmesi, ucuz olması, şarj-deşarj süresince hızlı doping–dedoping gibi bazı avantajlara sahiptirler [108-110]. Polipirol, polianilin, politiyofen ve bunların türevleri olan iletken polimerler iyi elektriksel iletkenlikleri, yüksek kapasiteleri ve düşük maliyetlerinden dolayı süperkapasitörler için gelecek vaat eden elektrot malzemeleri olarak bilinirler [111-115]. Bunlar arasında PPy yüksek iletkenliğe, yüksek kapasitans, düşük fiyat özelliklerinden dolayı süperkapasitör uygulamalarında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [116-118].

### 2.13. Polipirol

Pirol ve türevleri, azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlara ve halka yapısında bulunan  $4\pi$  elektronları (iki çift bağdan gelen) ile birleştiğinde benzen gibi düzlemsel (planar) aromatik  $6\pi$  elektronlu bir yapıya sahip yüksek elektron yoğunluğu olan moleküllerdir. Bu yüzden bu moleküller nükleofil özelliği gösterirler ve elektrofilik katılma ve yer değiştirme tepkimelerinde son derece reaktiftirler. Azot üzerinde bulunan

ortaklanmamış elektronların halkaya verilmesi ile halkanın elektrofile karşı reaktifliği artar. Piyol elektrofilyk sübtitüsyon tepkimesini sterik engel bulunmadığı durumlarda 2 veya 5 konumundan gerçekleştirir. Şekil 2.15’de piyol monomerinin moleküler yapısı ve rezonans formları gösterilmiştir.



**Şekil 2.15.** Piyol monomerinin moleküler yapısı ve rezonans formları [86]

Piyoller, farklı biyolojik etkinliklere sahip heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Bu ailenin üyeleri tıbbi kimyada geniş uygulamalara sahiptir ve anti-sıtma, anti-astım önleyici, anti-bakteriyel, antihipertansif ve tirozin kinaz önleyici ajanlar olarak kullanılırlar. Buna ilave olarak, piyoller, heme, klorofil ve B12 vitamini gibi birçok doğal olarak bulunan bileşiklerde bulunurlar. Teknolojik uygulamalar için büyük oranda kullanılan iletken polimerler arasında, polipiyol (PPy), elektroaktivitesi, iyonik değişim özellikleri, enerji depolama için süperkapasitörler, ikincil piller ve yüksek elektrik iletkenliğine sahip elastik tekstil kompozitlerinin yanı sıra oldukça iyi kararlılığından dolayı iletken polimerlerin en önemli üyelerinden bir tanesidir. PPy filmlerin elektrokimyasal sentezi, platin elektrot üzerinde piyolün sulu sülfürik asit içindeki elektrokimyasal oksidasyonu ile piyol siyahı elde eden All'lio ve ark.'nın çalışmalarına kadar uzanır. Bundan sonra, oldukça iletken PPy filmlerin elde edilmesi için elektrokimyasal yöntemler çok basit ve popüler bir teknik haline gelmiştir. Konjuge polimerlerin keşfinden itibaren, bu organik materyalleri elektronik malzeme olarak kullanma fikri oldukça önem kazanmıştır. Bu malzemelerin daha iletken bir yapıya getirilmesi için çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiş ve bu araştırmalar halen sürdürülmektedir. Polipiyol, sentez kolaylığı, yüksek iletkenliğe sahip olması, elektriksel ve optik özelliklerinin iyi olması, tersinir redoks özelliği ve yükseltgenmiş

formdaki kararlılığından dolayı en yaygın olarak incelenen iletken polimerlerden biridir [119].

### **2.13.1. Polipirolün elektropolimerizasyonu**

İletken polipirol filmlerin hazırlanması çeşitli elektrokimyasal tekniklerin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal sentez işleminde uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu, çözücü ve elektrolit gibi değişkenlerin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi ile filmin özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir. Sentezlenen polimerin iletkenliği, yapısı, kararlılığı, mol kütlesi ve mekanik özellikleri deney koşullarına göre farklılıklar gösterir.

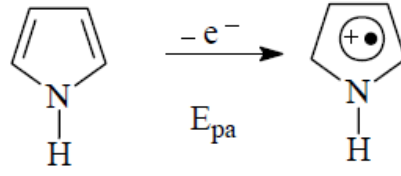
Pirol monomeri birçok çözücü içerisinde iyi çözünürlük özelliği göstermesinden dolayı hem sulu hem de susuz çözücüler içerisinde kolaylıkla elektrokimyasal olarak polimerleştirilebilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda genellikle dielektrik sabiti yüksek olan organik çözücüler tercih edilir. Çalışma elektrodu olarak platin, indiyum kalay oksit (ITO) ve karbon malzemeler kullanılabilir. Kullanılan elektrolitlerin yüksek potansiyelerde bozunmaması gerekir ve genellikle tetra alkilerin  $BF_4^-$  veya  $ClO_4^-$  tuzları tercih edilir. Gerilim değeri pirol monomerinin yükseltgenmesi gereken değerden çok yüksek olmayacak şekilde uygulanması gerekir. Aksi takdirde polimerin aşırı yükseltgenmesi gerçekleşerek polimer zinciri üzerindeki çiftli bağların kırılmasına ve konjugasyonun bozulmasına neden olur. Böylelikle polimerin iletkenliğinde bir düşüş gerçekleşir. Örnek olarak sulu çözeltide Ag/AgCl referans elektroduna +0,8 volttan daha yüksek gerilim değerlerinde polipirolün iletkenliğini kaybedebilir.

Polipirolün elektrokimyasal polimerizasyon tepkimesi oldukça karmaşıktır ve halen tam olarak açıklanamamıştır [120-121].

Polipirol oluşumunun çok hızlı gerçekleşmesi bunda önemli bir etkidir. Sonuç olarak polipirolün elektrokimyasal sentez mekanizması hakkında yapılan araştırmalarda ortak bir noktada buluşulamamıştır. Buna karşın Diaz ve arkadaşlarının önerdiği mekanizma literatürde en çok kabul görendir. Bu mekanizma çeşitli basamaklardan oluşur ve aşağıdaki basamaklar ile açıklanabilir.

#### **I. Basamak**

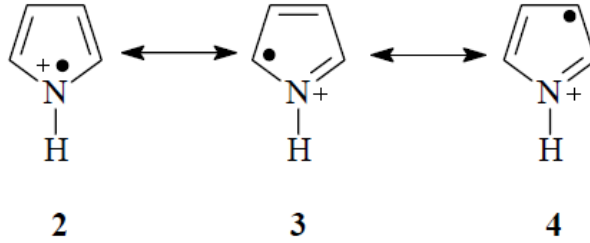
Pirol monomerinin elektrot yüzeyinde yükseltgenerek katyon radikaline (1) dönüşümü gerçekleşir (Şekil 2.16)



(1)

**Şekil 2.16.** *Pirol monomerinin yükseltgenerek katyon radikaline (1) dönüşümü*

Oluşan katyon radikalinin rezonans yapıları Şekil 2.17’de gösterilmektedir.



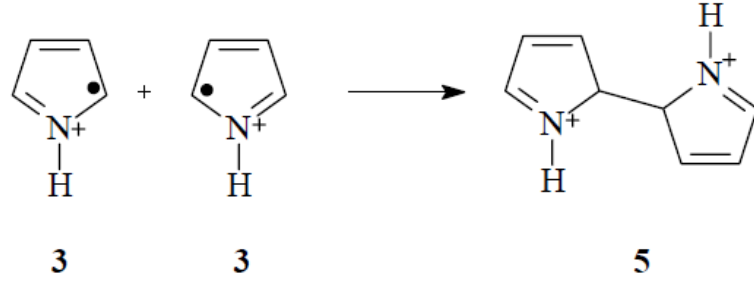
**Şekil 2.17.** *Katyon radikalinin rezonans yapıları*

Elektron transferi elektrot yüzeyinde bulunan çözültide monomerin difüzyonundan daha hızlı olduğundan pirol monomeri radikal katyona yükseltgenir. Sonuç olarak uygulanan gerilim değerinde, elektrot çevresinde bulunan pirol molekülleri yükseltgenerek radikal katyon formlarına dönüşürler. Oluşan radikal katyonlar reaktivliklerine göre farklı tepkimelere girerler.

Eğer radikal katyonlar kararlı bir yapıya sahipse çözülti içerisine difüze olarak düşük molekül ağırlıklı çözünebilir türler ile tepkimeye girerler. Radikal katyonun çok kararsız olması durumunda ise elektrot civarındaki çözücü veya düşük molekül ağırlığına sahip çözünebilir anyonlar ile tepkimeye girerler. Bu iki ihtimal arasında ise, radikal katyonlarının dimerizasyonu gerçekleşir.

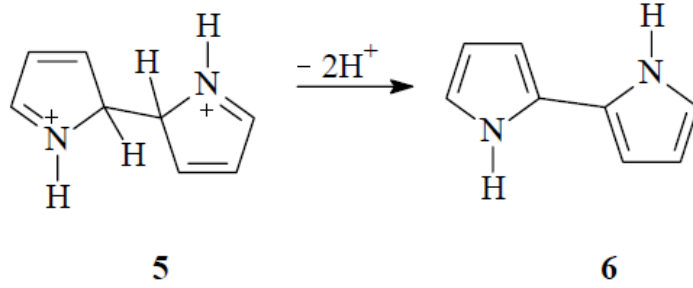
## **II. Basamak**

Paylaşılmamış elektron yoğunluğuna sahip olan radikal katyonu  $\alpha$  pozisyonunda rezonans yapısını (3) oluşturur. Katyonik radikallerin  $\alpha$  pozisyonunda reaksiyonu ile dihidromer (5) formu oluşur (Şekil 2.18 ).



**Şekil 2.18.** Katyon radikallerinin reaksiyonu ile dihidromer (5) formunun oluşumu

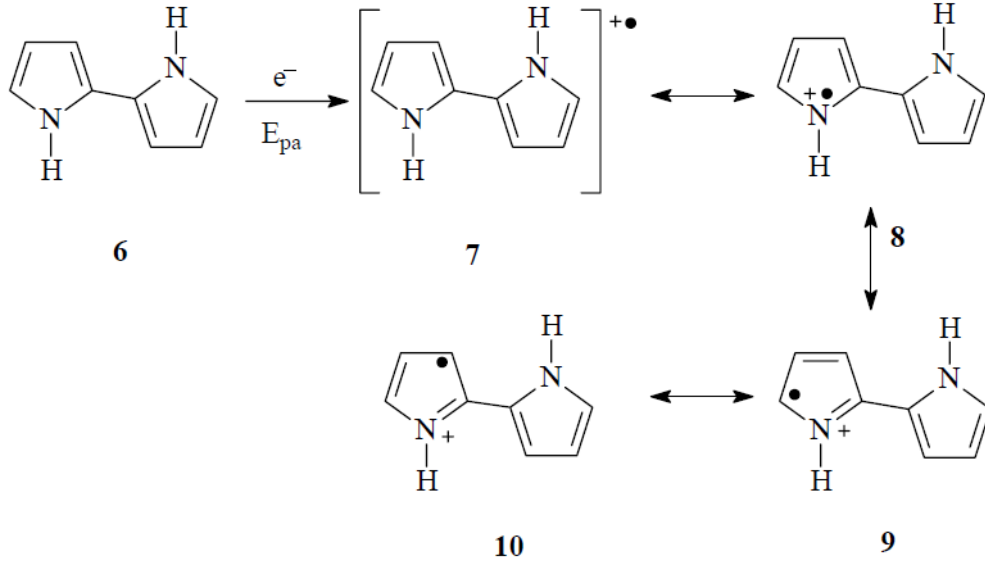
Dihidromer, yapısından iki proton çıkışı ile aromatik dimer (6) formuna dönüşür (Şekil 2.19 ).



**Şekil 2.19.** Dihidromer yapısından iki proton çıkışı ile aromatik dimer (6) formuna dönüşümü

### **III. Basamak**

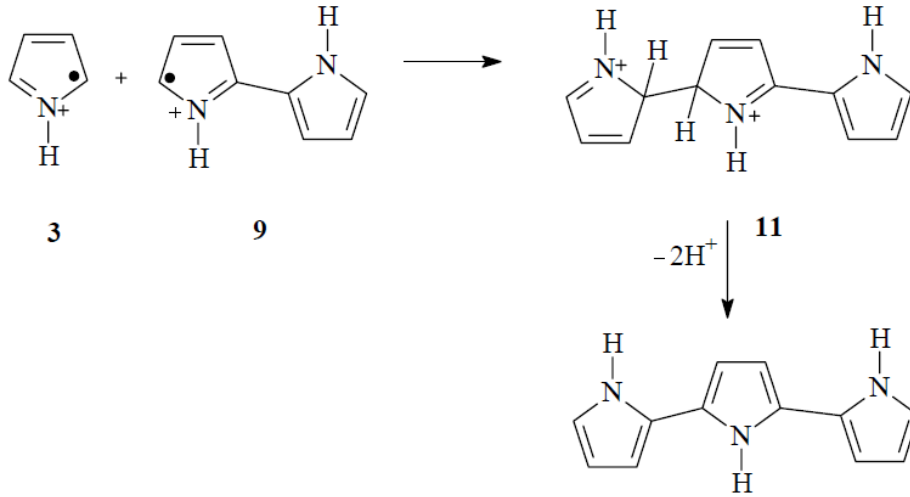
Oluşan dimer (6) yükseltgenerek dimerin radikal katyon formuna (7) dönüşümü gerçekleşir (Şekil 2.20). Paylaşılmamış elektron yoğunluğu iki pirol halkası üzerinde delokolize olur. Oluşan dimer molekülünün yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşüktür. Bu yüzden dimer daha reaktif durumdadır. Dimer yapısında 5,5' pozisyonları en reaktif bölgeler durumundadır ve rezonans formu (9) predominant özelliği gösterir.



Şekil 2.20. Dimerin (6) yükseltgenerek radikal katyon formuna (7) dönüşümü

#### IV. Basamak

Katyonik dimer radikali (9) 5,5' pozisyonlarından katyonik monomer radikali (3) ile reaksiyonu sonucunda trimer (11) haline ve iki proton çıkışı ile nötral trimer (12) formuna dönüşür (Şekil 2.21).

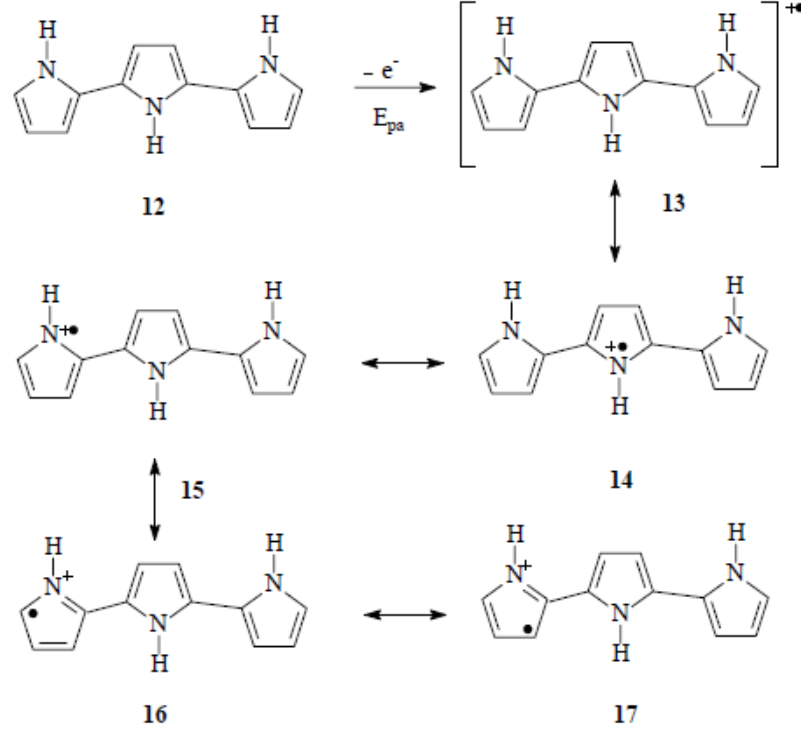


Şekil 2.21. Katyonik dimer radikalinin (9) monomer radikali (3) ile reaksiyonu sonucunda trimer (11) ve nötral trimer (12) formuna dönüşümü



## V. Basamak

Bu basamakta nötral trimerin (12) trimer radikal kationuna (13) dönüşümü gerçekleşir (Şekil 2.22).

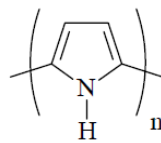


Şekil 2.22. Nötral trimerin (12) trimer radikal kationuna (13) dönüşümü

Eğer sterik açıdan  $\beta$ -pozisyonları engellenmiş durumda değilse, trimer 5,5' ( $\alpha$ -pozisyonu) ya da 3-3' ( $\beta$ -pozisyonu) pozisyonlarından oligomer oluşumu gerçekleşir.  $\alpha$ -pozisyonu daha baskın olduğundan dolayı oligomer zinciri çiftlenme mümkün olduğu sürece  $\alpha$ -pozisyonu üzerinden yürür.

## VI. Basamak

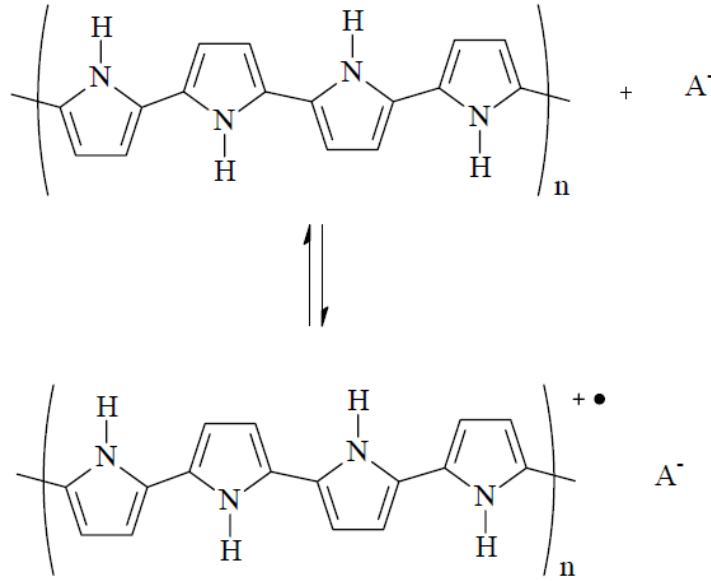
Polipirolün elektrokimyasal sentezi aynı şekilde devam ederek Şekil 2.23'de gösterilen molekül yapısına ulaşır.



Şekil 2.23. Polipirolün moleküler yapısı

## VII. Basamak

Elektrokimyasal sentez işleminde iletken olmayan nötral polimer oluşumu gerçekleşmez. Katkılanmış iletken polimer yapısı elde edilir ve her üç veya dört pirol biriminin üzerinde karşı yüke sahip bir iyon bulunur. Katkılanmış polipirol yapısı Şekil 2.24'de gösterilmektedir. Burada  $A^-$  ile gösterilen elektrolitten gelen iyonudur ve polipirolün elektriksel olarak iletken formunun oluşumunu sağlamaktadır.



Şekil 2.24. Katkılanmış iletken polipirolün moleküler yapısı [122]

### 2.14. Elektrokimya

18. yüzyılın sonlarında Luigi Galvani'nin elektriğin kas hareketine etkisini tartışan bir makalesi ile kimyasal reaksiyonlar ve elektrik arasında bir ilişki kurulmuştur. Alessandro Volta, Galvani'nin bu fikrini reddetmiş ve araştırmaları sırasında ilk elektrokimyasal hücreyi "voltaik pil" olarak hazırlamıştır. 1800 yılında William Nicholson ve Johann Wilhelm Ritter elektroliz ile suyun hidrojen ve oksijene parçalanmasını başarmışlardır. Walther Hermann Nernst, 1888 tarihinde voltaik hücrenin elektromotor kuvvet teorisini geliştirmiştir [123].

Analitik kimyanın bir dalı olan elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Yükseltgenme indirgenme tepkimelerine dayalı elektrokimyasal reaksiyonlar

elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti veya erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücre içerisinde bulunan iyon ya da molekül katot adı verilen elektrottan elektron alarak indirgenirken anot adı verilen ikinci bir elektrotta ise yükseltgenme tepkimesi sonucunda iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron verir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Sonuç olarak elektrik yükünün akışıyla bir elektrik akımı oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir [124].

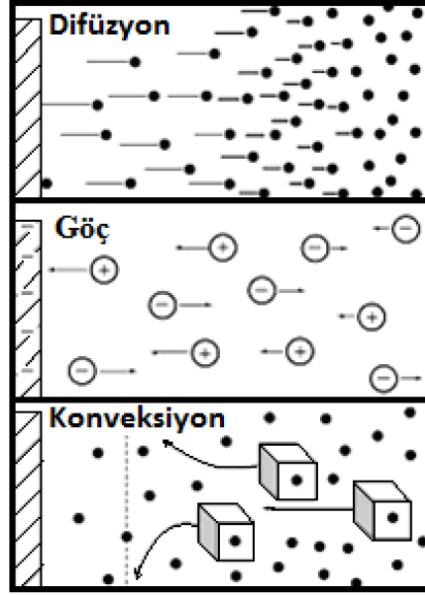
#### **2.14.1. Elektrokimyasal süreçlerde kütle aktarım türleri**

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan bir elektrodun etkin alanı sadece elektrot yüzeyindeki çok ince bir çözelti tabakasıdır. Faradayik akımın oluşması için çözelti ortamında bulunan tepkimeye giren türlerin elektrot yüzeyine sürekli olarak aktarımı sağlanmalıdır. Elektrokimyasal bir sistemin çalışması sırasında çözelti içerisindeki iyon veya moleküller çözeltiden elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden çözelti ortamına üç şekilde aktarılır. Bu aktarım türleri Şekil 2.2’de gösterildiği gibi difüzyon, elektriksel göç (migrasyon) ve konveksiyon (karıştırma) olarak bilinmektedir.

**1) Difüzyon:** Elektrokimyasal tepkimeler sonucunda elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde tükenmesi söz konusudur. Elektrot arayüzeyi ile çözelti arasındaki derişim farkından dolayı gerçekleşen kütle aktarım türü difüzyon olarak isimlendirilir.

**2) Elektriksel Göç:** Çözelti ortamında bulunan iyonlar ile pozitif ya da negatif olarak yüklenen elektrot arasındaki elektrostatik çekim sonucunda iyonların hareketi ile oluşan kütle aktarım türüdür. Bu aktarım türü elektriksel alanın etkisiyle meydana gelir.

**3) Konveksiyon:** Çözeltide bulunan türlerin sıcaklık veya yoğunluk farkıyla, elektrot yüzeyinden geçen çözeltinin akışı gibi doğal olarak meydana gelen bir kütle aktarım yolu olmakla beraber aynı zamanda karıştırma ve çalkalama sonucunda ortaya çıkan mekanik hareket ile de meydana gelen kütle aktarımını ifade etmektedir.

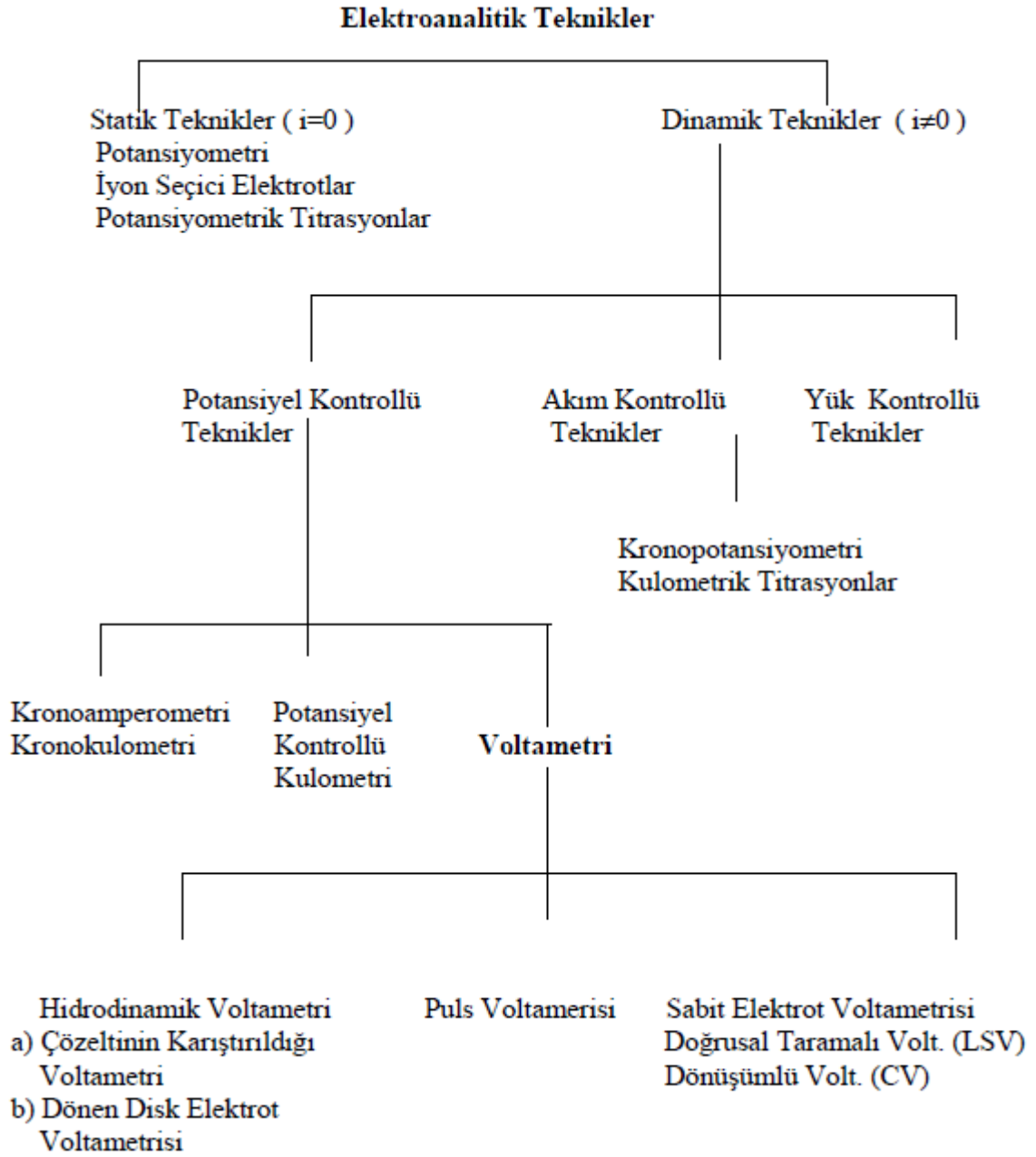


**Şekil 2.25.** Elektrokimyasal süreçlerde gerçekleşen kütle aktarım türlerinin şematik gösterimi [125]

## 2.15. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik teknikler statik ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Statik yöntem net akımın sıfır olduğu denge durumunu, dinamik yöntem ise denge durumundan farklı olarak net akımın gözlemlendiğini ifade eder. Elektroanalitik yöntemlerin çok büyük bir kısmını net akımın sıfır olmadığı dinamik yöntemler oluşturmaktadır. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması şematik olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Elektroanalitik yöntemlerin çoğunda denge halinde bulunan elektrot-elektrolit çözelti sistemine dışarıdan akım veya gerilim uygulanarak sistemin yapısı bozulur. Sistem yeniden dengeye ulaşabilmesi için gösterdiği davranışların incelendiği yöntemler elektroanalitiksel yöntemler olarak isimlendirilir. Bu yöntemlerde elektrotlardan birine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında belirli bilgiler verir. Genel olarak elektrokimyasal yöntemlerde akım, gerilim, yük ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler yöntemin adını belirler. Örneğin voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi yöntemlerde sırası ile gerilim-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır.



**Şekil 2.26.** *Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması* [126]

Elektroanalitik yöntemler birçok alanda kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları aşağıda gösterildiği gibi özetlenebilir.

- ◆ Kalitatif analizler
- ◆ Kantitatif analizler
- ◆ Kimyasal reaksiyonlarının mekanizmalarının belirlenmesi
- ◆ Elektrokimyasal ve kimyasal tepkimelerin kinetiklerinin incelenmesi
- ◆ Adsorpsiyon olaylarının incelenmesi

- ◆ Standart indirgenme potansiyellerinin belirlenmesi
- ◆ Denge sabitlerinin bulunması
- ◆ Difüzyon katsayılarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemler diğer analitik yöntemler ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptirler. Bunlar;

- ◆ Ucuz olması
- ◆ Seçici olması
- ◆ Çok az numune ile çalışılabilmesi
- ◆ Doğrusallık aralığının geniş olması
- ◆ Çok farklı elektrotlarla çalışılabilmesi olarak sıralanabilir [126].

### 2.15.1. Voltametri

Voltametri elektrokimyasal bir sisteme dışarıdan kontrollü bir potansiyelin uygulanması sonucu ortaya çıkan akımının ölçülmesi ile bu sistem hakkında bilgi edinilen elektroanalitiksel yöntemlerden bir tanesidir. Voltametri teknikleri, çalışma elektrodunun potansiyelinin doğrusal olarak tarandığı potansiyel tarama teknikleri (dönüşümlü voltametri) ve potansiyelin kademeli olarak uygulanarak kapasitif akımın ortadan kaldırılmasını sağlayan basamaklı veya puls teknikleri (örneğin, kronoamperometri) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Voltametri yöntemlerinde genel olarak çalışma, referans ve karşıt elektrotları içeren üçlü elektrot sistemi kullanılarak ölçümler gerçekleştirilir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, referans elektroduna göre kontrol edilir. Yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu, çalışma elektrodunun yüzeyinde gerçekleşir ve oluşan akım, çalışma ve karşıt elektrotlar arasından ölçülür. Referans elektrodun potansiyelini değiştirmeyen çok küçük akımları ölçmek için çalışma ve referans elektrotlarından oluşan iki elektrotlu sistemler kullanılabilir.

Çalışma elektrodu analite cevap veren, genellikle inert metallere (altın, platin), inert karbondan (camsı karbon, pirolitik karbon, grafit) veya bir civa damlası gibi çeşitli geometrilerde ve materyallerden oluşan malzemelerdir. Karşıt elektrot, yüzeyinde herhangi bir tepkime gerçekleşmeksizin sadece sistemde oluşan akımın taşınarak ölçülmesini sağlar. Bu elektrot, akım yoğunluğunu düşürmek için çok geniş bir yüzey

alanına sahip olmalıdır. Karşıt elektrot olarak genellikle altın, platin gibi inert metaller kullanılır.

Voltametrik analizler, potansiyel farkını ölçer ve bu nedenle, çalışma/karşıt elektrot sisteminin potansiyeli, analit potansiyelinin belirlenmesi için potansiyel değeri iyi bilinen bir referans elektroda karşı ölçülmelidir. Bu nedenle, ideal olarak polarize edilemeyen referans elektrodu, kullanılan türe veya derişimine bakılmaksızın sabit bir potansiyel değerine sahip olmalıdır. Standart hidrojen elektrodu (SHE), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ve doygun kalomel elektrot (SCE) en yaygın olarak kullanılan referans elektrotlardır. Alternatif olarak pseudo (yalancı) referans elektrotları kullanılabilir. Bunlar, oksitlenmez özelliklere sahip platin veya gümüş gibi basit metal tellerden oluşur ve örnek çözeltiliye doğrudan daldırılarak kullanılırlar. Düşük empedans ve kullanım kolaylığı pseudo-referans elektrotların önemli avantajlarındanıdır. Şekil 2.27’de farklı şekillerde platin pseudo-referans elektrotları gösterilmektedir.



**Şekil 2.27.** Farklı şekillerde platin pseudo-referans elektrotları [123]

#### **2.15.1.1. Tez çalışmalarında kullanılan kalem ucu grafit elektrot**

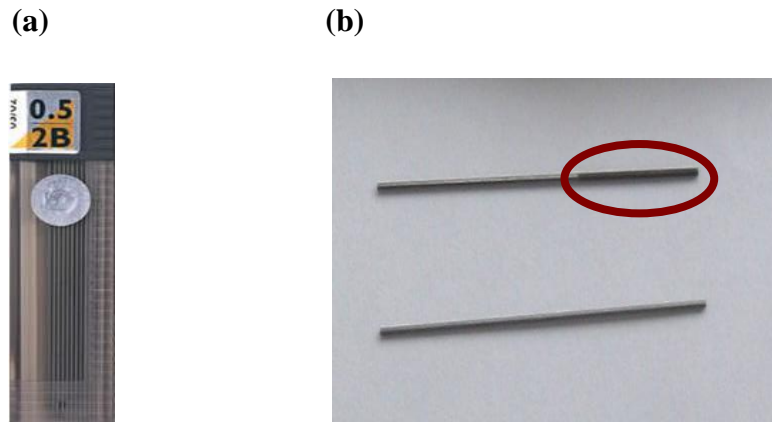
Grafit hem metalik hem de metalik olmayan özelliklere sahip olmasından dolayı elektrot malzemesi olarak kullanılabilir.

Chelgani ve ark. dünya üzerinde bulunan grafitin %4’ünün KUG üretimi için kullanıldığını belirtmişlerdir. KUG, yaklaşık %65 grafit tozu, %30 kil ve balmumu, reçine ya da yüksek mol kütlesine sahip polimer gibi bir bağlayıcı maddeden oluşmaktadır.

Kalem ucu grafit (KUG) elektrodu olarak bilinen bu malzemeler çalışma elektrotları olarak kullanılabilir. KUG elektrotları ucuz olmalarının yanısıra, kullanım

kolaylığı, zaman alıcı yüzey temizleme ve parlatma gibi işlemlere gerek kalmadan kullanılmaları ve tek kullanımlık olmaları bu elektrotların önemli avantajları arasındadır. Farklı voltametrik yöntemlerde kullanılan KUG elektrotlar ile tekrarlanabilir sinyaller ve iyi tanımlanmış voltametrik piklerin elde edildiği çeşitli çalışmalarda kanıtlanmıştır [127]. Tez çalışmalarında çeşitli iletken polimer ve kopolimerlerin sentezleri KUG elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen modifiye KUG elektrotların kapasitif özellikleri incelenmiştir.

Şekil 2.28’de PPy iletken polimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış KUG elektrot görülmektedir.



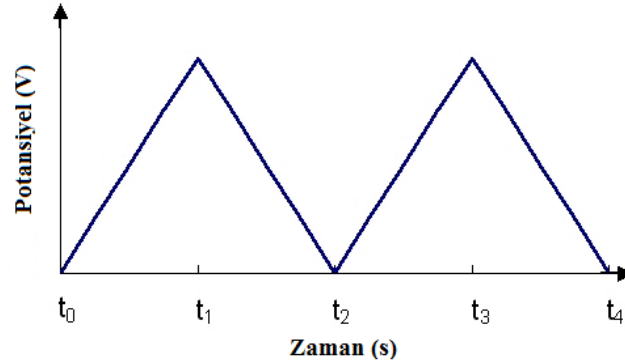
**Şekil 2.28.** (a) 0,5 mm çaplı KUG, (b) PPy ile kaplanmış ve kaplanmamış kalem ucu grafit elektrodu

#### 2.15.1.2. Dönüşümlü voltametri

En yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerden biri olan dönüşümlü voltametri (CV) genellikle kantitatif analizler için iyi bir yöntem olmamakla birlikte metot geliştirmek için oldukça iyi bir yöntemdir. Elektroanalizde en önemli avantajı bir elektrokimyasal sistemin karakterizasyonu için uygunluğudur. Basit bir CV deneyi elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon hakkında bilgi verir. Buna karşılık birden çok CV deneyleri bir redoks çiftinin tersinir veya tersinmez davranışlarının belirlenmesi, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısı, formal potansiyeller, denge sabitleri, oluşum sabitleri, reaksiyon mekanizmaları ve difüzyon katsayısı gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir.



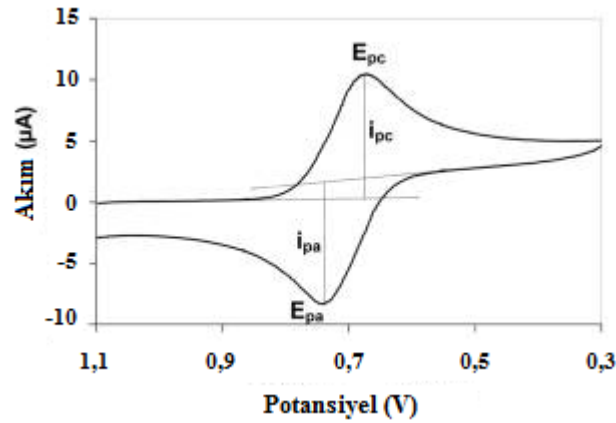
Bir CV deneyinde potantiostat çalışma elektroduna kademeli olarak değişen bir potansiyel uygular ve ters taramada başlangıç potansiyeline geri döner (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Zamana karşı doğrusal potansiyel grafiği

Potansiyel taraması boyunca, potantiostat uygulanan potansiyelden akımı ölçer. Bu değerler uygulanan potansiyele karşı akımın CV grafiği olarak kaydedilmek için kullanılır ve elde edilen grafik voltamogram olarak isimlendirilir.

Şekil 2.30'da gösterilen dönüşümlü voltamogramdan katodik pik yüksekliği ( $i_{pc}$ ), anodik pik yüksekliği ( $i_{pa}$ ), katodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ ) ve anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ ) olmak üzere dört önemli bilgi elde edilir.



Şekil 2.30. Tersinir bir reaksiyona ait dönüşümlü voltamogram [128]

### 2.15.2. Kronokulometri

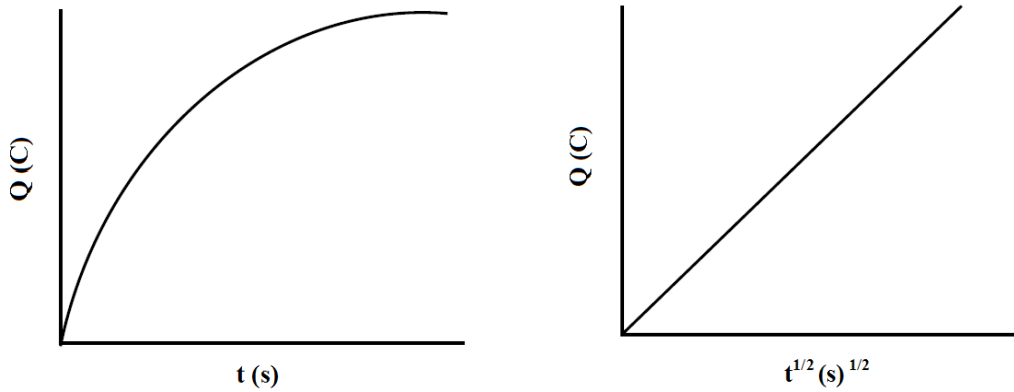
Kronokulometri (CC) elektroanalitik kimyada sıkça kullanılan klasik elektrokimyasal tekniklerden bir tanesidir. Bu yöntem isminden de anlaşılacağı üzere,

zamanın bir fonksiyonu olarak yükün ölçülmesi temeline dayanan bir tekniktir. Kronokulometri yöntemi ile elektrodun yüzey alanı, difüzyon katsayıları, reaksiyonda aktarılan elektron sayısı, konsantrasyon, elektroaktif türün elektrot yüzeyine adsorplanan miktarı ve bir elektrokimyasal hücrenin etkin zaman aralığının belirlenmesi gerçekleştirilebilir [129].

Çözelti ortamında O türünün olduğu ve  $O + n e \rightleftharpoons R$  elektrokimyasal reaksiyonunun gerçekleştiği bir durumda, çalışma elektroduna uygulanan basamaklı potansiyel sonucunda oluşan akım, zamana karşı grafiğe geçirildiğinde reaksiyonda oluşan toplam yük bulunur (Şekil 2.31). Toplam yük zamana karşı grafiğe geçirilir ve difüzyon ortamında Cottrell eşitliğinin integrali, toplam yük ile zaman arasındaki ilişkiyi verir.

$$|Q| = \frac{2nFD_0^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.2)$$

$Q-t^{1/2}$  grafiğinin eğiminden elektrokimyasal reaksiyonda aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı Eşitlik 2.2 yardımı ile bulunabilir.



**Şekil 2.31.** *Kronokulometride  $Q-t$  ve  $Q-t^{1/2}$  kronokromogramları*

Eğer elektroaktif türün elektrot yüzeyine adsorpsiyonu söz konusu ise, toplam yükün bulunması için Cottrell eşitliğinin integrali alınarak yeni eşitlikler türetilmiştir. Elektriksel çift tabakanın yükü ve elektrot yüzeyine adsorbe olan elektroaktif madde miktarı Eşitlik 2.3'de gösterilmektedir.

$$|Q| = \frac{2nFD^{1/2}C_0t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{çift}} + nFA\Gamma_f \quad (2.3)$$

Bu eşitliğe göre:

$n$  = Aktarılan elektron sayısı ( $e^-/\text{mol}$ )

$F$  = Faraday sabiti (96,485 C/mol)

$A$  = Elektrodun yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ )

$C$  = O türünün derişimi ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

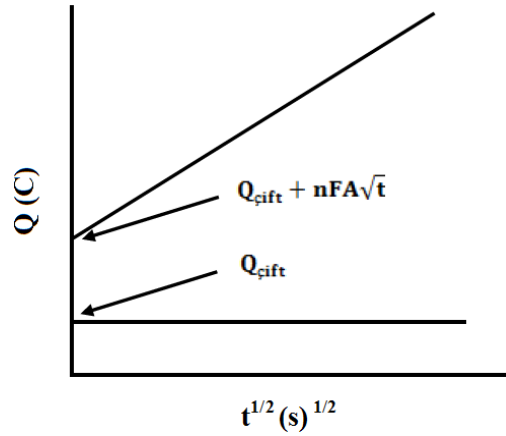
$D$  = O türünün difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$t$  = Zaman (s)

$Q_{\text{çift}}$  = Çift tabakadaki biriken yük miktarı

$\Gamma_0$  = Elektrot yüzeyine adsorbe olan O türünün derişimidir ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ ).

Elektroaktif maddenin çözelti ortamında bulunmadığı, sadece destek elektrolit varlığında  $Q-t^{1/2}$  eğrisinden çift tabakanın yükü hesaplanır. Şekil 2.32'de gösterildiği üzere iki eğrinin kesim noktasındaki fark hesaplanarak elektroaktif türün elektrot yüzeyine adsorbe olan miktarı bulunur [130].



**Şekil 2.32.** *Kronokulometri ile elektrot yüzeyine adsorbe olan bir maddenin derişiminin bulunması*

### 2.15.3. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemi

Galvanostatik yöntem hücreye sabit bir akım uygulanması ile zaman içindeki voltaj cevabının ölçülmesi temeline dayanır. Dönüşümlü şarj-deşarj, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerin ve bataryaların performansını test etmek için standart bir

tekniktir. Şarj ve deşarj etmenin tekrar eden bir çevrimi, döngü olarak isimlendirilir. Ölçüm ayarlanan voltaja ulaşıncaya kadar sabit akım altında gerçekleştirilir. Her bir döngünün yükü ölçülür ve kapasitans (C) farad cinsinden hesaplanabilir.

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \text{ ve } I = \frac{dQ}{dt} \text{ olduğundan kapasitans } C = I \frac{dt}{dV} \text{ denklemi ile hesaplanır.}$$

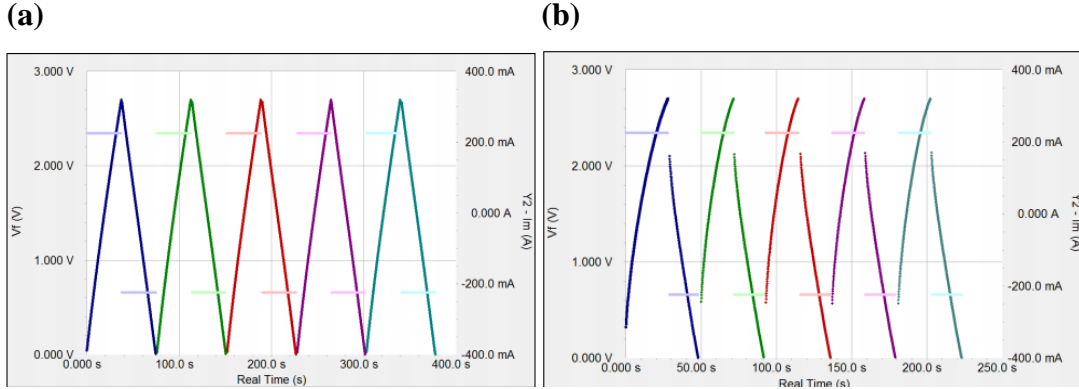
V: Hücre potansiyeli (V)

I: Akım (A)

Q: Yük (C)

t: Süre (s)

Her bir döngünün etkisi ( $\eta$ ) olarak belirtilir ve deşarj süresinin ( $t_d$ ) şarj süresine ( $t_c$ ) oranından hesaplanır. Yüksek bir etkiye sahip süperkapasitörün şarj-deşarj eğrisi sabit eğimli ( $dV/dt$ ) oldukça simetrik üçgen şeklindedir. Şekil 2.33'de gösterildiği gibi sistemin düşük bir ohmik düşüşüne işaret etmektedir.



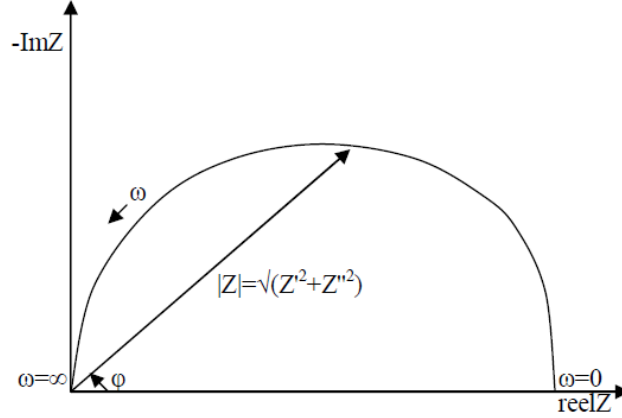
**Şekil 2.33.** (a) Etkili bir sistemin tipik şarj-deşarj eğrisi (b) ohmik cevap gösteren bir sistemin eğrisi

Sistem yüksek akım yoğunluğunda artan kendiliğinden deşarja maruz kaldığında eğri logaritmik bir şekil gösterir. Yüksek bir eşdeğer seri direnç (ESR) her yarı döngüde yüksek bir voltaj düşüşüne (IR düşüşü) sebep olur ve güç kapasitesi önemli ölçüde düşüş gösterir. Sonuç olarak EDLC'ün etkinliğine oldukça zarar verir [131].

#### 2.15.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

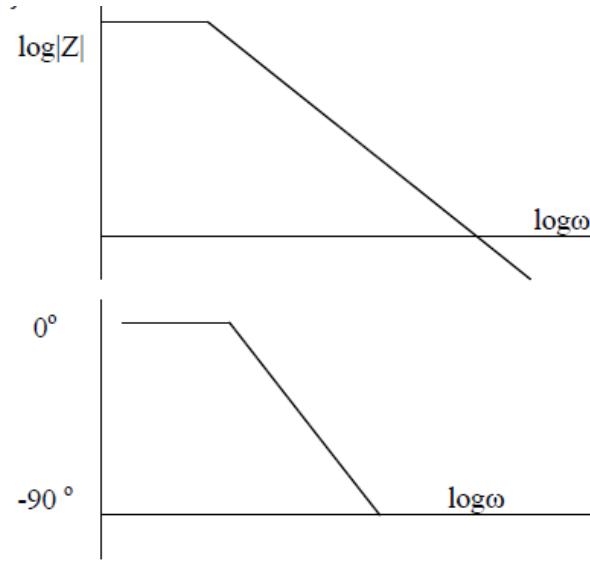
Ohm yasası direncin potansiyel ile akım oranına bağlı olduğunu tanımlar ve bu yasa ideal direnç olarak adlandırılan bir devre elemanı için kullanılabilir. İdeal direnç, bazı basitleştirilmiş özelliklere sahiptir: Bütün akım ve potansiyellerde Ohm yasasına uyar. Direncin değeri frekanstan bağımsızdır. Dirence rağmen alternatif akım (AC) ve potansiyel sinyalleri birbirleri ile faz farkı vardır. Devre elemanı gerçek elektrokimyasal sistemlerde çok daha karmaşık davranır. Bu nedenle daha genel bir devre parametresi olarak empedans kullanılır. Empedans da direnç gibi bir devrenin elektrik akımına karşı oluşan direncini ölçer. Ancak yukarıda yazılan basitleştirilmiş özelliklerle limitli değildir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde genellikle bir elektrokimyasal hücreye AC uygulanır ve hücre boyunca akım ölçülür [132].

Elde edilen empedans spektrumu,  $Z(\omega)$  gerçek ( $Z'$ ) ve sanal ( $Z''$ ) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Gerçek kısım Z eksenine (reelZ), sanal kısım Y eksenine (ImZ) işaretlendiğinde Nyquist eğrileri elde edilir. Elde edilen spektrumda, düşük frekans değerlerinin sağda iken yüksek frekans değerleri solda gösterilmektedir (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Empedans vektörü ile Nyquist eğrisi

Sık olarak kullanılan diğer bir gösterim ise Bode eğrileridir. X ekseninde frekansın logaritması ile y ekseninde empedansın mutlak değeri ve faz kayması ( $\phi$ ) grafiğe geçirilir (Şekil 2.35).



**Şekil 2.35.** *X ekseninde frekansın logaritması ile y ekseninde empedansın mutlak değeri ve faz kayması( $\phi$ )*

Elektrokimyasal empedans spektrumundan elde edilen ham veriler genellikle uygun bir eşdeğer devre modeli ile fit edilir. Devre elamanları çalışılan sisteme göre direnç, kapasitör ve indüktörden oluşabilir (Tablo 2.4).

**Tablo 2.4.** *Standart elektriksel devre elemanları*

Bileşen	Akım-Potansiyel	Empedans
Direnç	$E=I R$	$Z=R$
İndüktör	$E=L (dI/dt)$	$Z=j\omega l$
Kapasitör	$I=C (dE/dt)$	$Z=1/j\omega C$

Direncin empedansı frekanstan bağımsızken indüktörün empedansı frekans arttıkça artar. İndüktörler sistemde sadece bir sanal empedans bileşeni içerdiğinden indüktörün akımı, potansiyelden  $90^\circ$  sapar. Kapasitör empedansı ise frekans yükseldikçe azalır. Kapasitörler de sadece bir sanal empedans bileşenine sahiptir. Buna bağlı olarak da kapasitörde, doğru akım ile potansiyel arasında  $-90^\circ$  faz farkı vardır.

Elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki ara yüzde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir ve bu çift tabaka çözültiden iyonların ve su moleküllerinin elektrot

yüzeyindeki yüke göre yönlendiği ile oluşmaktadır. Elektrodun yükü, iyonun yükünden farklıdır.

Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen yük transferinin hızı tepkimenin türüne, ortam sıcaklığına, ürünün derişimine ve potansiyele bağı olarak değışmektedir. Difüzyon kontrollü yük transferinin gerçekleştiğı elektrokimyasal sistemlerde devre elemanı olarak Warburg empedansı gözlenir. Bu bileşenin değıeri yüksek frekanslarda küçük, düşük frekanslarda büyüktür.

Kapasitörler, temel olarak iki iletken yüzeyin iletken olmayan bir ortamla (dielektrik) ayrıldıklarında oluşan sistemlerdir. Gerçek elektrokimyasal sistemlerde ise bu bileşen, elektrot/çözelti ara yüzeyi gibi düşünülüp tasarlanmaktadır. Kapasitans bileşeninin büyüklüğü ve değıeri, tabakaların boyutuna, tabakalar arası mesafeye ve dielektrik özelliklere bağı olarak aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Eşitlik 2.4)

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.4)$$

$\epsilon_0$ : Boşluğun elektriksel geçirgenliğı

$\epsilon_r$ : Bağıl dielektrik sabiti

A: Tabakanın yüzeyi

d: İki tabaka arasındaki mesafedir.

Gerçek elektrokimyasal sistemlerde, her durumda bir yük geçişi söz konusu olduğundan elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki oluşum ideal bir kapasitör gibi davranmaz. Bu sebeple sistem bileşenleri arasında bir reel bir de sanal empedans olmak üzere iki vektörel nicelikten söz edilebilir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sistemlerinde elde edilen spektrumların fit edilmesi prosesinde kullanılan bazı bileşenler ise Tablo 2.5’de gösterilmektedir. Bu tür programlarda deneysel sonuçların fit edilebilmesi için sabit faz elementi (CPE) kullanılır. Bir sabit faz elemanın empedansı  $Z = A(j\omega)^{-\alpha}$  bağıntısı ile verilir. Bu eşitlikte ideal kapasitörler için  $\alpha=1$  olurken, sabit  $A=1/C$  (kapasitansın tersi) olur. Ancak gerçek sistemlerde sabit faz elemanı için  $\alpha$  değıeri genellikle 1’den küçüktür [132].

**Tablo 2.5.** Modellerde kullanılan devre elemanları

Eşdeğer eleman	Tersi	Empedans
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$

### 2.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kimya, malzeme bilimi, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği, morfolojisi, gözenekliliği ve parçacık büyüklüğü gibi özellikleri hakkında bilgi elde etmek büyük önem taşır. Bu amaçla kullanılan cihazlardan biri de taramalı elektron mikroskobudur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzeylerinin mikro ya da nano ölçekli görüntüsünü elde etmek için kullanılan bir cihazdır.

Bu yöntemde, vakum ortamında bir elektron tabancasından oluşturulan yüksek enerjili bir elektron demeti katı numune yüzeyini tarar. Bu yöntemde kullanılan elektron demetinin çapı 2 nm kadardır. Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlar ile elde edilen çeşitli tür sinyaller, örnek yüzeyi hakkında bilgi verir. Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki elektronlarla yapmış olduğu çarpışmalar sonucu ortaya çıkan ikincil elektronların, bir fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp örneğin tarama sinyali ile ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Yüzey görüntüsünün elde edilmesine ek olarak, taramalı elektron mikroskopunun X-ışınları spektrometresi ile birleştirilerek kullanılması ile örnek maddesini oluşturan element bileşimi de belirlenebilir. Bu amaçla SEM, genellikle enerji ayırmalı bir spektrometre ile birlikte kullanılır [133].

### 2.17. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kovalent yapıya sahip moleküllerin fonksiyonel gruplarının, molekül formüllerinin ve geometrilerinin belirlenmesi için kullanılan spektroskopik yapı aydınlatma yöntemlerinden biridir. Moleküllerin yapısı hakkında UV (mor ötesi) ve infrared (kırmızı ötesi) spektroskopisi ile elde edilen bilgilerin sınırlı olmasından dolayı yapı aydınlatmada tek başlarına



güvenilirliği yeterli değildir. Ancak, NMR spektroskopisi ile elde edilen bilgi ile tamamlanarak molekülün yapı tayininde güvenilirliği kesinleştirilir. NMR spektrometresi temel olarak, bir radyo frekansı (rf) vericisi, bir rf alıcısı, bir mıknatıs (veya elektromıknatıs), vericinin frekansını veya manyetik alanın şiddetini değiştiren bir düzenek ve bir kaydediciden (D) oluşmaktadır. Bu yöntemde analizi gerçekleştirilecek madde sıvı ise doğrudan ve bir iç standart madde katılarak NMR tüpü içerisine alınır. Mıknatısın kutupları arasında bulunan ve rf vericisinin ve alıcısının bobinlerinin bağlandığı bölüme tüp yerleştirilir. Tüp bir hava akımında kuvvetli bir şekilde döndürülerek homojenlik sağlanır. Bir rf ile uyarılan çekirdekler durdukları zaman dinamik bir denge meydana gelir. Vericinin frekansının başka bir ifade ile manyetik alanın şiddetinin değiştirilmesi ile çekirdeklerin rezonans durumu alıcıda tespit edilir ve kaydedicide NMR piki olarak kaydedilir.

Çekirdekler belli bir yüke sahip olduklarından dolayı kendi eksenleri etrafında dönerler ve bu spin olarak ifade edilmektedir. Bir çekirdeğin spin kuantum sayısı (I), kütle numarası ve atom numarası arasındaki ilişki Tablo 2.6'da gösterilmektedir.

**Tablo 2.6.** Spin kuantum sayısı (I), kütle numarası ve atom numarası arasındaki ilişki

Kütle Numarası	Atom Numarası	Spin Kuantum Sayısı
Tek	Tek veya Çift	1/2, 3/2, 5/2
Çift	Çift	0
Çift	Tek	1, 2, 3

C (12), O (16) gibi nötron ve protonu çift olan çekirdeklerin I=0 olur. Bu çekirdekler, kendi eksenleri etrafında dönmezler ve dolayısıyla belli bir momenti yoktur. Dolayısıyla bu türdeki çekirdekler NMR spektrumu vermezler.

I=1/2 olan H(1), C(13), F(19), N(15) gibi çekirdekler ise kendi eksenleri etrafında küresel simetrik olarak dönen ve belli bir manyetik momenti olan ancak, kuadrupol momenti olmayan çekirdeklerdir. Bu tür çekirdekler NMR spektrumu verirler.

I>1/2 olan çekirdekler, kendi eksenleri etrafında küresel simetrik olarak dönmezler. Bu tür çekirdekler hem manyetik momente hem de kuadrupol momente sahiptirler.

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>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 bağıl 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 <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C gibi spin kuantum sayısı 1/2 olan çekirdekler için yarımlama sayısı  $y = n+1$  formülü ile bulunabilir [63,135].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Madde ve Malzemeler

Tiyofen (Fluka,  $\geq$  %98), süksinil diklorür (Sigma-Aldrich, %95), diklorometan (DKM) (Sigma-Aldrich, %99,9), alüminyum klorür ( $AlCl_3$ ) (Fluka, %98), hidroklorik asit (HCl) (Riedel-de Haen, %37), sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ), (Fluka,  $\geq$  %99,9) kimyasalları başlangıç maddesinin (1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion) sentezlenmesi için kullanılmıştır. Anilin (Fluka,  $\geq$  %98), 9-aminofenantren (Sigma-Aldrich, %96), 1-aminopiren (Sigma-Aldrich, %97), 6-aminokraysen, (Sigma-Aldrich, %96), para toluen sülfonik asit (*p*-TsOH) (Fluka, %99), toluen (Carlo Erba, %99) monomerlerin sentezi amacıyla kullanılmıştır. Tetrabütülamonyum tetrafloroborat ( $TBABF_4$ ) (Sigma-Aldrich, %99), tetrabütülamonyum perklorat ( $TBAClO_4$ ) (Sigma-Aldrich, %98), etanol (Sigma-Aldrich, %99,8), metanol (Sigma-Aldrich, %99,9) ve pirol (Fluka,  $\geq$  %97) polipirolün ve kopolimerlerin elde edilmesi amacıyla kullanılmıştır. Sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) (Sigma-Aldrich, %98) elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak kullanılmıştır. Monomerlerin sentezi ve elektrokimyasal polimerleşme çalışmaları sırasında kullanılan reaktifler ve çözücüler analitik saflıkta satın alınarak hiçbir işlem uygulanmadan doğrudan, pirol ise damıtılıp saflaştırılarak kullanılmıştır. Bütün sulu çözeltiler ise ultra-saf deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır (Sartorius).

#### 3.2. Aletler ve Analizler

Kimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen başlangıç maddesi ve monomerlerin saflaştırma işlemleri diklorometan çözücüsü kullanılarak kolon kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir.

Çözücülerin sentez ortamından uzaklaştırılarak ayrılması işlemi rotary cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen maddelerin erime noktaları erime noktası tayin cihazıyla belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları,  $CDCl_3$  içinde TMS standardına göre  $^1H$  için 400 MHz ve  $^{13}C$  için 100 MHz Agilent DD2 400 MHz spektrometresi ile aydınlatılmıştır.

Polimer ve kopolimer filmlerinin kalem ucu grafit çalışma elektrodu yüzeyinde elektrokimyasal sentezleri VoltaLab PGZ402 potentiostat-galvanostat cihazı ve

modifiye edilen elektrotların dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleri ile elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi Gamry Reference 3000 model potentiostat-galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İletken polimer ve kopolimer filmleri ile hazırlanan elektrotların yüzey analizlerini gerçekleştirmek için Zeiss-Ultraplus marka ultra yüksek çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (ULTRAFESEM) kullanılmıştır.

### **3.3. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar**

Elektrokimyasal çalışmaların tümü rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal sentez işlemlerinde çalışma elektrodu olarak kalem ucu grafit elektrot (Tombow marka, 0,5 mm HB), referans elektrot olarak Ag sarmal tel (%0,1, 1,0 mm, Fluka) ve karşıt elektrot olarak Pt tel (%99,9, 1,0 mm, Sigma-aldrich) elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak modifiye kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Deneylerden önce Pt tel bek alevinde yakılarak temizlenmiştir.

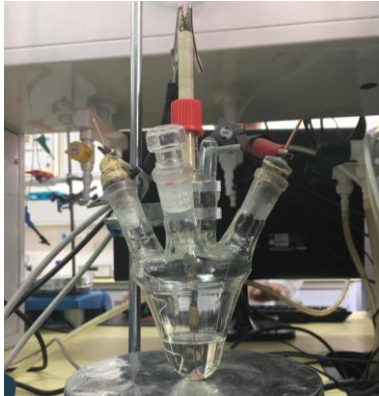
### **3.4. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması**

Elektrokimyasal hücreler kromik asit temizlik çözeltisinde bekletildikten sonra saf su ile yıkayıp, kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentezler susuz ortamda gerçekleştirildiği için oksijen ve sudan arındırılmış bir deney ortamı gerekmektedir. Bu nedenle sentez işleminden önce elektrokimyasal hücre içerisinde bulunan çözelti içersinden azot gazı geçirilmiştir. Rodajlı beş giriş bulunan elektrokimyasal hücrenin, iki girişine gaz giriş ve çıkış borusu, diğer üç giriş ise rodajlı kapaklar ile kapatılarak hava ile teması kesilmiştir. Katkı maddesi ve monomerler tartım yoluyla, pirol monomeri mikropipet yardımıyla, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi pipet ile elektrokimyasal hücre içerisine alındıktan sonra elektrotlar yerleştirilmiş ve elektrot bağlantıları yapılarak elektrokimyasal çalışmalara hazır hale getirilmiştir.

(a)



(b)



(c)

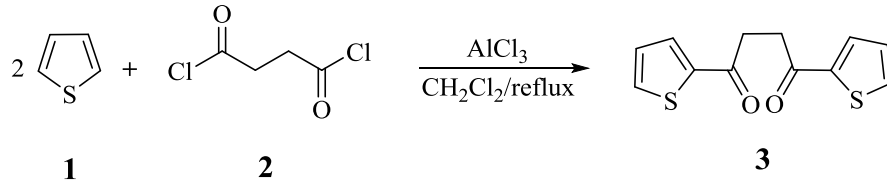


**Şekil 3.1.** (a) Çalışmada kullanılan potentiostat-galvanostat cihazı (b) deneylerde kullanılan üçlü elektrotlu sistemi ve (c) kullanılan elektrotların gösterimi (sırasıyla; çalışma, referans, karşıt elektrodu)

### 3.5. Sentezlenen Monomerler İçin Gerekli Olan Başlangıç Maddesinin Sentezine Ait Genel Yöntem

Monomerlerin eldesi için 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion (3) başlangıç maddesinin sentezi Friedel-Crafts açılme mekanizmasıyla gerçekleştirilmiştir [126]. 9,6 mL; 0,12 mol tiyofen (1) ve 5,5 mL; 0,05 mol süksinil diklorür maddeleri (2) susuz diklorometan (10 mL) içerisine yavaşça eklenip karıştırıcıda karıştırılırken çözeltiliye  $AlCl_3$  (1,6 g;

0,12 mol) eklenmiştir. Birkaç saat sonra reaksiyon tamamlandığında koyu kırmızı karışım buz ve HCl (5 mL) karışımı ile hidroliz edilmiştir. Bir süre sonra koyu yeşil faz ayrılarak, organik faz HCl, su ve NaHCO<sub>3</sub> ile yıkanmıştır. MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak filtre edilen madde kolon kromatografisinde diklorometan çözücüsü kullanılarak saflaştırılmıştır. Başlangıç maddesine ait sentez mekanizması Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

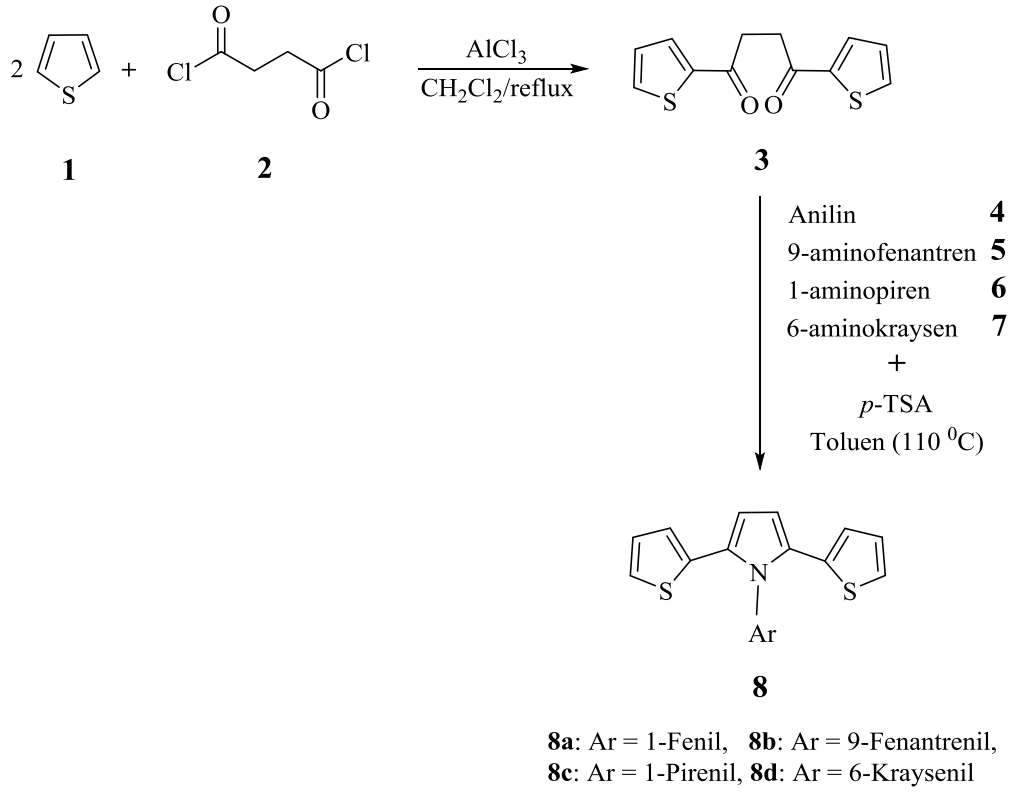


**Şekil 3.2.** 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion (3) başlangıç maddesine ait sentez yöntemi

### 3.6. Monomerlerin Sentezi İçin Genel Yöntem

Bu tezin ilk aşamasında monomerler Şekil 3.3’deki akım şemasında gösterildiği gibi sentezlenmiştir.

Dört farklı monomerin sentezi için anilin (4), 9-aminofenantren (5), 1-aminopiren (6) ve 6-aminokraysen (7) bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşikler, 1,4-di(tiyofen-2-il)bütan-1,4-dion başlangıç maddesi ile ayrı ayrı toluen çözücüsü içerisinde katalitik miktarda *p*-TsOH ilavesiyle Dean-Stark’ın bağlı olduğu geri soğutucu altında yeterli miktarda su Dean-Stark’da toplanıncaya kadar kaynatılmış ve reaksiyon karışımları oda sıcaklığına bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen karışımların çözücülerini rotary cihazı ile uzaklaştırılmıştır. Oluşan kristaller kolon kromatografisi yöntemi ile diklorometan çözücüsü varlığında saflaştırılarak monomerlerin (8) kimyasal sentezleri gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.3.** Dört farklı monomerin kimyasal sentez mekanizması

### 3.7. Polimerlerin Sentezi için Genel Yöntem

Monomerler  $10^{-3}$  M olacak şekilde 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi içeren etanol çözücüsü içerisinde çözülerek 15 dakika ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Monomerler 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi içeren etanol çözeltisi içerisinde +800 mV gerilim değerinde 300 saniye süresince, kalem ucu grafit çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag tel ve karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Reaksiyonlar oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.8. Polipirolün Sentezi için Genel Yöntem

$5 \times 10^{-2}$  M pirol monomeri 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi içeren etanol çözeltisi içerisinde +800 mV gerilim değerinde 300 saniye süresince, kalem ucu grafit çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag tel ve karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Reaksiyonlar oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.9. Kopolimerlerin Sentezi İçin Genel Yöntem

Monomerler ( $10^{-3}$  M) ve pirol ( $5 \times 10^{-2}$  M) 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında etanol içerisinde çözölerek 15 dakika ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra her iki monomer 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi içeren etanol çözeltisi içerisinde +800 mV gerilim değerinde 300 saniye süresince, kalem ucu grafit çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Referans elektrot olarak Ag tel ve karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Reaksiyonlar oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

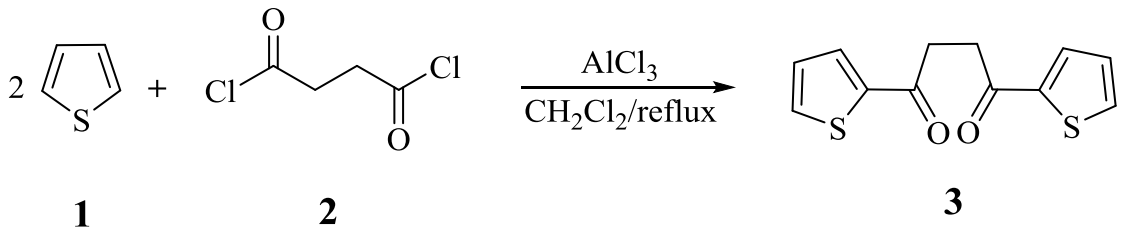


## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. NMR Sonuçları

#### 4.1.1. 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion başlangıç maddesinin NMR sonuçları

Verim: %55 ve E.N.: 131-132 °C olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/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). Başlangıç maddesinin moleküler yapısı Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



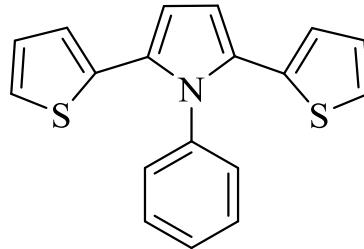
Şekil 4.1. 1,4-di(tiyenil)-1,4-bütandion başlangıç maddesinin yapısı (3)

#### 4.1.2. 1-fenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (PhPy) maddesinin NMR sonuçları

Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim %94 ve E.N.: 180-181 °C olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 7,45-7,39 (m, 3H), 7,32-7,29 (m, 2H), 7,05-7,02 (m, 2H), 6,81-6,78 (m, 2H), 6,54-6,49 (m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 138,4, 135,0, 130,1, 130,0, 129,2, 129,0, 126,9, 124,2, 124,0, 109,8.

Sentezi gerçekleştirilen PhPy monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Ek-1 ve Ek-2’de verilmiştir.

PhPy monomerinin moleküler yapısı Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



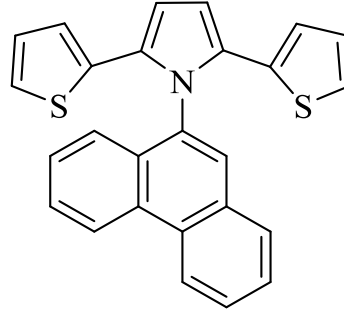
Şekil 4.2. 1-fenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (PhPy)

#### 4.1.3. 9-fenantirenil-2,5-di-(2-tiyenil)pirol (PhnPy) maddesinin NMR sonuçları

Verim: %26 ve E.N.: 177-179 °C olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  8,74 (dd,  $J = 11,0, 8,6$  Hz, 2H), 7,91 (s, 1H), 7,88 (d,  $J = 8,0$ , 1H), 7,53 (t,  $J = 7,0$ , 2H), 7,66-7,62 (m, 2H), 4,47 (t,  $J = 7,0$ , 1H), 7,31 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 6,82 (d,  $J = 5,4$  Hz, 2H), 6,71 (s, 2H), 6,60 (t,  $J = 3,6$  Hz, 2H), 6,51 (d,  $J = 3,4$  Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  134,6; 133,8; 131,2; 131,1; 131,0; 131,0; 130,8; 129,5; 129,3; 127,9; 127,7; 127,5; 127,2; 127,1; 126,8; 124,6; 123,9; 123,6; 122,9; 122,8; 109,7; 109,6.

Sentezi gerçekleştirilen PhnPy monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Ek-3 ve Ek-4'de verilmiştir.

PhnPy monomerinin moleküler yapısı Şekil 4.3'de gösterilmektedir.



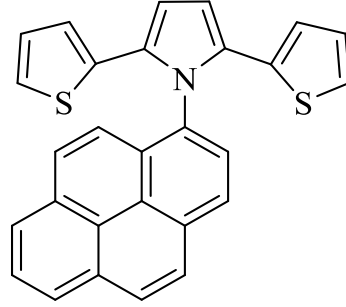
Şekil 4.3. 9-fenantiirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (PhnPy)

#### 4.1.4. 1-pirenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (PyrPy) maddesinin NMR sonuçları

Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim: %64 ve E.N.: 244-246 °C olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  8,24 (t,  $J = 7,8$  Hz, 2H), 8,16 (q,  $J = 7,5$  Hz, 3H), 8,04 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,99 (d,  $J = 9,2$  Hz, 1H), 8,07 (d,  $J = 9,6$  Hz, 1H), 6,78-6,76 (m, 3H), 6,54 (t,  $J = 4,0$ , 2H), 6,35 (d,  $J = 3,6$  Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  134,7; 132,1; 132,0; 131,4; 131,1; 131,0; 130,1; 129,3; 128,6; 128,0; 127,0; 126,7; 126,5; 125,9; 125,9; 124,9; 124,3; 123,6; 123,6; 122,1; 109,7.

Sentezi gerçekleştirilen PyrPy monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Ek-5 ve Ek-6'da verilmiştir.

PyrPy monomerinin moleküler yapısı Şekil 4.4’de gösterilmektedir.



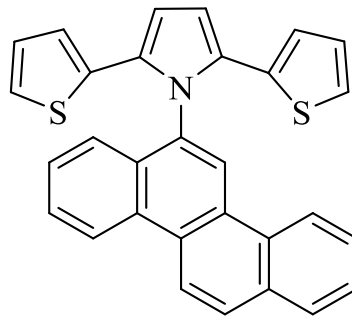
Şekil 4.4. 1-(pirenil)-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (PyrPy)

#### 4.1.5. 6-kraysenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol (Chry) maddesinin NMR sonuçları

Turuncu toz kristaller elde edilmiştir. Verim %93 ve E.N.: 216-220 °C olarak bulunmuştur. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 8,89 (s, 1H), 8,81 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H), 8,77 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 8,63 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 8,10 (d, *J* = 9,2 Hz, 1H), 8,02 (d, *J* = 9,6 Hz, 1H), 7,70-7,64 (m, 3H), 7,51 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,41 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 6,78 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H), 6,56 (t, *J* = 4,4 Hz, 1H), 6,51 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ 134,6; 134,2; 132,2; 131,3; 131,3; 131,2; 130,5; 129,1; 128,7; 128,6; 127,6; 127,5; 127,2; 126,9; 126,8; 124,3; 123,8; 123,7; 123,6; 123,4; 123,3; 121,1; 109,7.

Sentezi gerçekleştirilen ChryPy monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Ek-7 ve Ek-8’de verilmiştir.

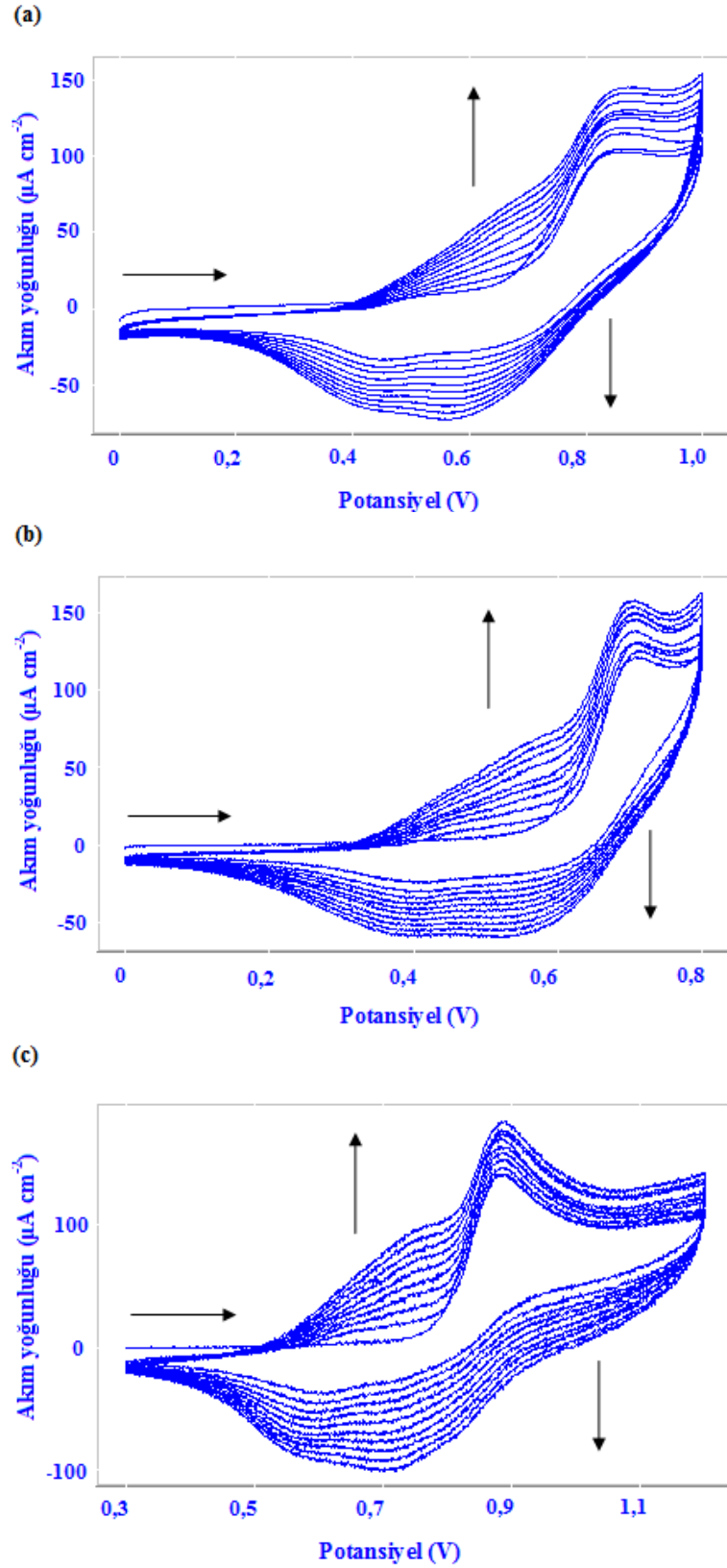
ChryPy monomerinin moleküler yapısı Şekil 4.5’de gösterilmektedir.



Şekil 4.5. 6-kraysenil-2,5-di(2-tiyenil)pirol monomeri (ChryPy)

#### 4.2. PhPy Monomerinin Farklı Çözücüler İçerisinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi İle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

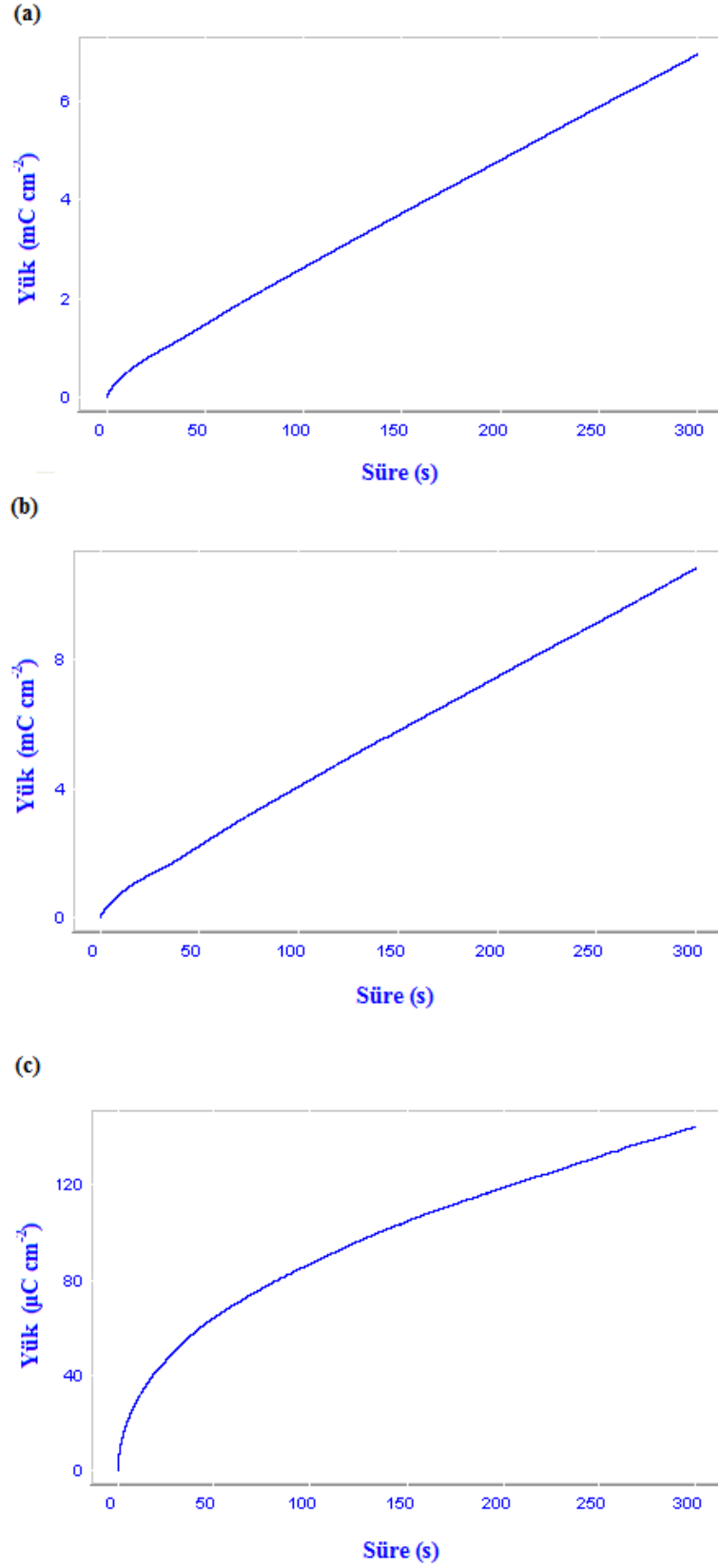
Sentezlenen PhPy monomerinin etanol, metanol ve asetonitril olmak üzere üç farklı çözücü içerisindeki elektroaktivitelerinin belirlenmesi amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneylerde KUG çalışma elektrodu, Ag tel pseudo-referans ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.  $10^{-3}$  M PhPy monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol, metanol ve asetonitril çözücüleri içerisinde farklı potansiyel aralıklarında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar sonucunda, monomerin her üç çözücü içerisinde elektroaktif olduğu ve farklı potansiyel değerlerinde yükseltgenerek KUG çalışma elektrodu yüzeyinde ince polimer filmlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. PhPy monomerinin etanol, metanol ve asetonitril çözücüleri içerisinde sırası ile +0,83, +0,71 ve +0,89 V değerlerinde tersinmez bir yükseltgenme piki verdiği görülmektedir (Şekil 4.6). Birinci döngüden sonraki döngülerde, P(PhPy) filminin etanol çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir yükseltgenme piki +0,62 V civarında, bu piklere karşılık gelen indirgenme piklerinin +0,58 V ve +0,43 V civarında oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.6 a). P(PhPy) filminin birinci döngüden sonraki döngülerde, metanol çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir yükseltgenme piki +0,56 V civarında, bu piklere karşılık gelen indirgenme piklerinin +0,56 V ve +0,38 V civarlarında oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.6 b). P(PhPy) filminin asetonitril çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir yükseltgenme piki ise +0,73 V civarında, bu piklere karşılık gelen indirgenme piklerinin ise +0,72 V ve +0,58 V civarlarında oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.6 c). Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde artan döngü sayısı ile yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu verilerden yararlanarak P(PhPy) polimerinin her üç çözücü içerisinde KUG elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 4.6.**  $10^{-3}$  M PhPy monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:  $100\text{mV s}^{-1}$ , döngü sayısı: 10)

### 4.3. P(PhPy) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi

$10^{-3}$  M monomeri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol, metanol ve asetonitril olmak üzere üç farklı çözücü içerisindeki kronokulomogramları KUG çalışma elektrodu kullanılarak alınmıştır (Şekil 4.7). +800 mV sabit potansiyel ve 300 saniye parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen deney sonucunda polimer oluşumu etanol ve metanol çözücüleri içerisinde gerçekleşirken asetonitril çözücüsü içerisinde +800 mV gerilim değerinde gerçekleşmemiştir. Kronokulomogramlardan elde edilen veriler sonucunda etanol ve metanol çözücüleri içerisinde yük yoğunluğunun, AN çözücüsü kullanıldığında elde edilen yük yoğunluğu ile karşılaştırıldığında oldukça fazla olduğu Şekil 4.7 a ve b'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre etanol ve metanol çözücüleri içerisinde +800 mV sabit potansiyel ve 300 saniye asetonitril ortamında ise +1000 mV sabit potansiyel ve 300 saniye parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal süreçte KUG elektrotların morfolojisinin değiştiği ve polimerlerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz (Şekil 4.7 c). Dönüşümlü voltametri yöntemi ile karşılaştırıldığında kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal sentezler daha düşük gerilim değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle elektropolimerizasyon işlemlerinde bundan sonraki süreçlerde yöntem olarak kronokulometri tekniği kullanılmıştır. Ayrıca, P(PhPy) polimerlerinin düşük potansiyel değerlerinde sentezlerinin gerçekleşmesi önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Ancak polimerlerin yük yoğunluklarının düşük olmasından iletkenliğinin düşük olması sonucuna ulaşılabilir. Bu nedenle bu gerilim değerlerinde polimerleşebilen pirol monomeri ile kopolimerleri hazırlanarak polipirolün elektrokimyasal özellikleri arttırılmıştır.

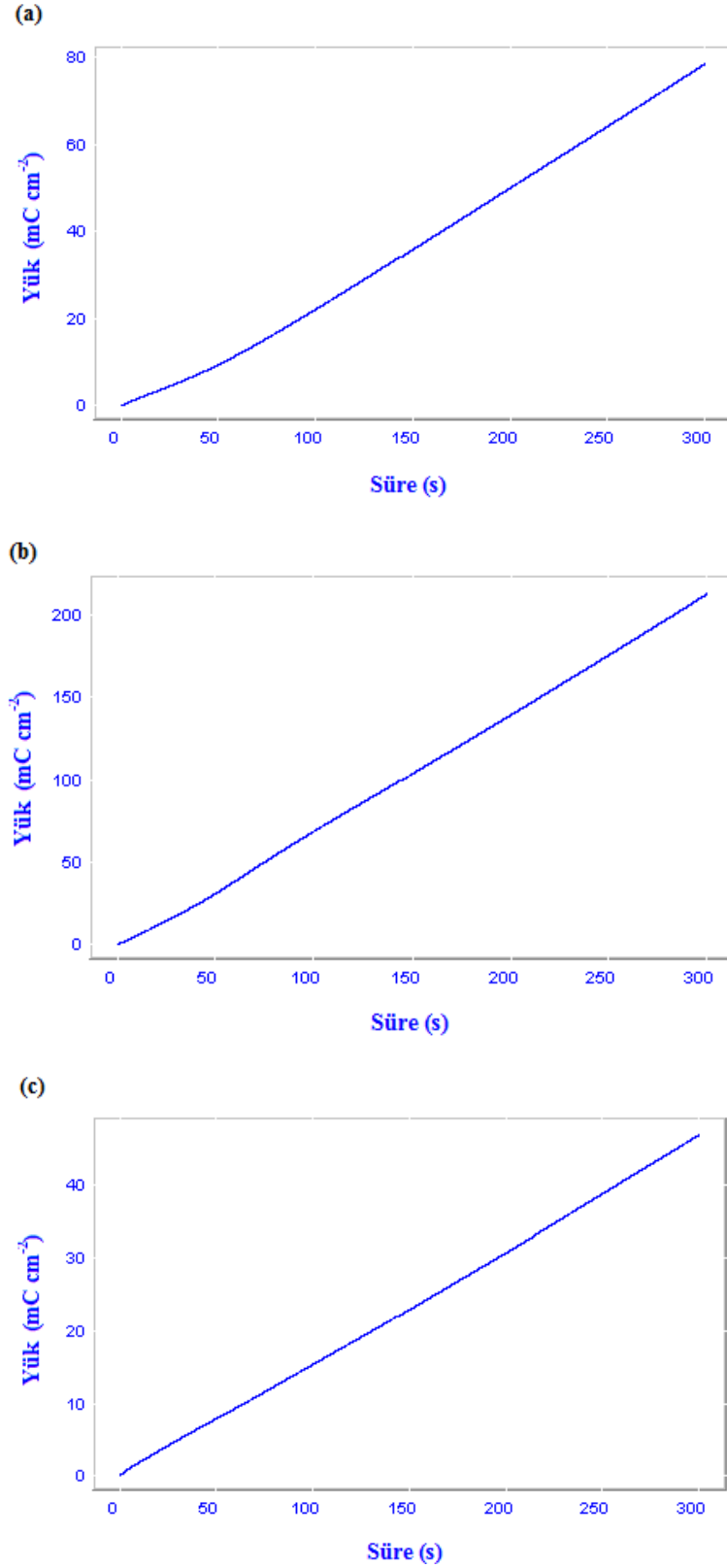


**Şekil 4.7.**  $10^{-3}$  M PhPy monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen polimerlere ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800mV, süre: 300s)

#### **4.4. P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Farklı Çözücüler İçerisinde Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi**

P(PhPy-ko-Py) kopolimeri,  $10^{-3}$  M PhPy, 0,05 M Py monomerleri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol, metanol ve asetonitril olmak üzere üç farklı çözücü içerisinde sentezlenmiştir (Şekil 4.8). Polimerizasyon işlemi etanol ve metanol çözücüleri içerisinde +800 mV sabit potansiyel ve 300 saniye parametreleri kullanılarak KUG elektrot yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8 a ve b). AN çözüsü içerisinde bu gerilim değerinde kopolimer oluşumu gerçekleşmediğinden +1000 mV gerilim değerinde kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8 c). Elde edilen bütün modifiye elektrotlar polimerizasyon işleminde elektrot yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıklardan kurtulmak için kullanılan çözücüler içerisine daldırılarak temizlenmiştir. Kronokulomogramlardan elde edilen veriler sonucunda KUG elektrodun morfolojisinin değiştiği ve kopolimerlerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz.

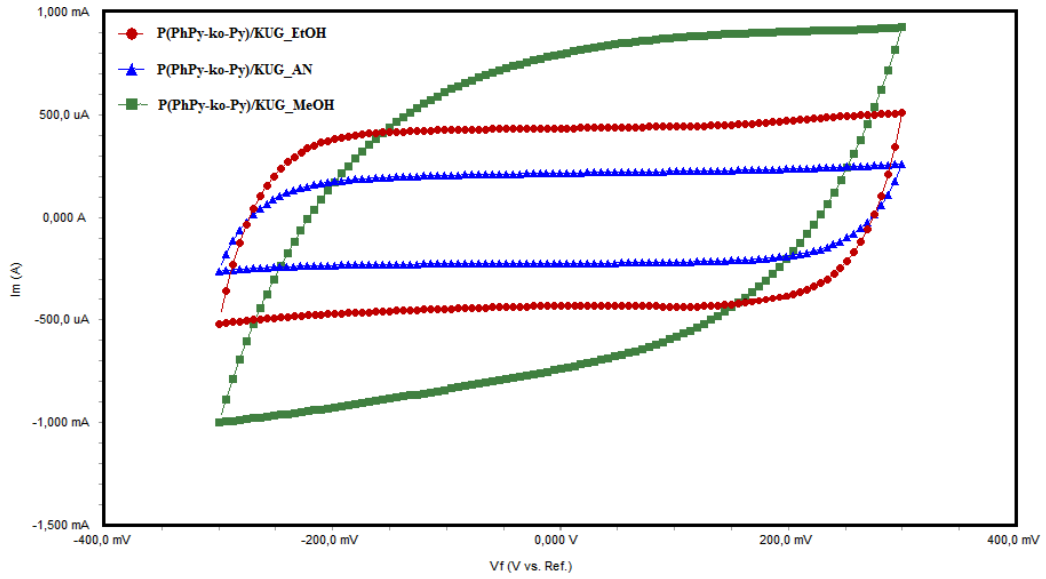




**Şekil 4.8.**  $10^{-3}$  M PhPy ve 0,05 M pirol monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında (a) EtOH, (b) MeOH ve (c) AN çözücülerinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimerlere ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: EtOH ve MeOH için; +800 mV, AN için; +1000 mV, süre: 300 s)

#### 4.5. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH, P(Py)/KUG\_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

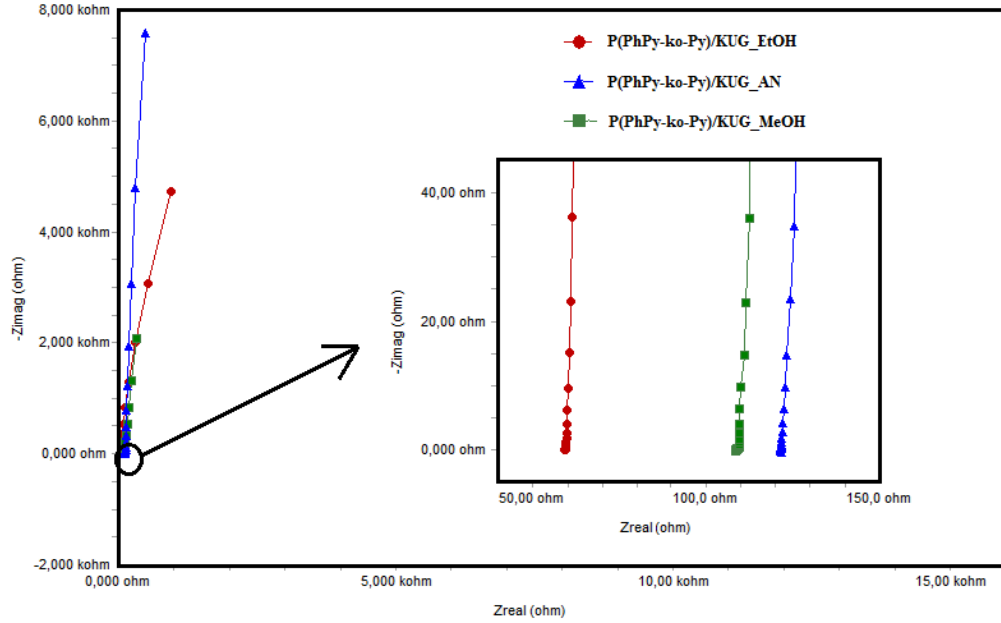
$10^{-3}$  M PThPy, 0,05 M Py monomerleri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol, asetonitril ve metanol çözücülerinde ayrı ayrı elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen modifiye P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemek için dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN modifiye elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.9'da birbirleri ile karşılaştırmak için bir arada gösterilmektedir. Dönüşümlü voltamogramların dikdörtgen biçiminde olması elektrotlarda yükün iyi iletimi ve ayrıca çift tabakada yük depolama mekanizmasının etkin bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı ideal kapasitif davranışa işaret etmektedir [136]. Farklı çözücüler içerisinde elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotları ile elde edilen voltamogramlara göre çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki gözlenmeden dikdörtgen biçimine oldukça yakın voltamogramlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar modifiye KUG elektrotların kapasitif özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.9.** P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH (-●-), P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN (-▲-) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH (-■-) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ )

#### **4.6. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH, P(Py)/KUG\_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri**

Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde modifiye elektrotların elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4.10'da üç farklı çözücü içerisinde elektrokimyasal olarak sentezlenen modifiye P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotların Nyquist spektrumları gösterilmektedir. Elektrokimyasal empedans analizleri 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV genlikte AC uygulanarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Eğrilerin yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktaları, çözelti direncine ( $R_s$ ) ait olan değerlerdir.  $R_s$  direnci elektrot malzemesinin iç direnci olup elektrolitin iyonik direnci, temas direnci ve aktif maddenin direncinin toplamını ifade eder [137].  $R_s$  değerleri sırasıyla etanol, metanol ve AN içerisinde sentezlenen kopolimerlerde azalmaktadır. Bu sonuç etanol içerisinde sentezlenen kopolimerin metanol ve asetonitrile göre daha iletken bir yapıda olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde yarım daire şeklindeki kısım, elektrot-elektrolit arayüzünde faradayik reaksiyonlar sonucu gerçekleşen elektronların transferiyle ilişkilidir ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) olarak ifade edilir.  $R_{ct}$  değerinin büyüklüğü yarım dairenin çapı ile doğru orantılı olarak artar [138]. Elektrokimyasal empedans spektrumundan elde edilen sonuçlara göre, P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH elektrotları için yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire görülmektedir. Bu elektrotlar için  $R_{ct}$  değerleri yaklaşık 2 ohm civarında bulunmuştur. Bu sonuç, şarj transfer direncinin oldukça düşük olmasından kaynaklı olarak elektrotlarda hızlı elektron transferini ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal empedans analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, etanol içerisinde sentezlenen P(PhPy-ko-Py) iletken filminin en yüksek kapasitans değerine sahip olduğu dönüşümlü voltametri deneyleri ile örtüşmektedir.



**Şekil 4.10.** *P(PThPy-ko-Py)/KUG\_EtOH* (●), *P(PThPy-ko-Py)/KUG\_AN* (▲) ve *P(PThPy-ko-Py)/KUG\_MeOH* (■) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları

#### 4.7. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH, P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

Elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen modifiye KUG elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanması için galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj deneyleri dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlar neticesinde -0,3 ile +0,3 V potansiyel aralığında üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 2 A g<sup>-1</sup> sabit şarj vedeşarj akım değerleri ve 1000 döngü kullanılarak uygulanmıştır. Modifiye edilen KUG elektrotların kapasitans değerleri, Şekil 4.11'de elde edilen galvanostatikdeşarj eğrilerinden Eşitlik 4.1'de gösterilen formül ile hesaplanabilir.

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \quad (4.1)$$

Bu eşitliğe göre;

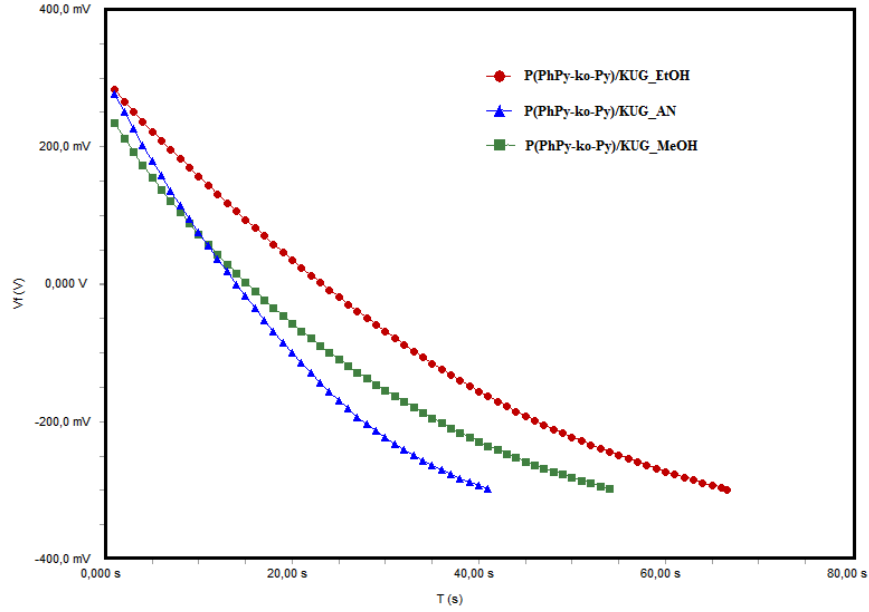
C (Farad): Elektrodun kapasitansı

I (Amper): Deşarj akımı

$\Delta t$  (saniye): Deşarj süresi

$\Delta V$  (Volt): Potansiyel aralığı

Elektrotların gram başına spesifik kapasitans değerleri  $C_m$ ; C/m ifadesi ile hesaplanır [139]. Elektrot yüzeyinde oluşan filmlerin kütlesi, elektrokimyasal sentezden önce ve sonra KUG elektrotların tartımlarının farkından hesaplanmıştır.



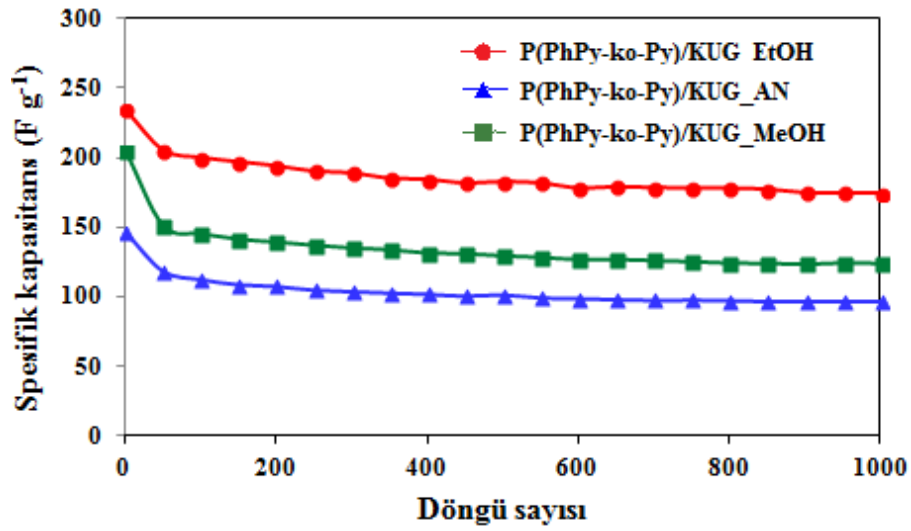
**Şekil 4.11.**  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH$  (●),  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN$  (▲) ve  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH$  (■) modifiye elektrotlarının 1 M  $H_2SO_4$  elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2 A g^{-1}$ )

Yukarıdaki eşitliğe göre,  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH$ ,  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH$  ve  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN$  elektrotlarının  $2 A g^{-1}$  sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $234 F g^{-1}$ ,  $205 F g^{-1}$  ve  $146 F g^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

**Tablo 4.1.**  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH$ ,  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH$  ve  $P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN$  modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ ( $F g^{-1}$ )
$P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH$	$234 F g^{-1}$
$P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH$	$205 F g^{-1}$
$P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN$	$146 F g^{-1}$

Her üç modifiye elektrodun 1000 döngü ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.12’de gösterilmektedir. Metanol ve asetonitril çözücülerinde sentezlenen P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotları ile karşılaştırıldığında etanol içerisinde sentezlenen kopolimer modifiye KUG elektrodu ile en yüksek spesifik kapasitans değeri elde edilmiştir. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH ile elde edilen bu sonuç etanol içerisinde sentezlenen kopolimer filmin yüksek iletkenliği,  $BF_4^-$  dopant iyonlarının kopolimer filmin yapısından hızlı bir şekilde girip çıkması ve daha etkin yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilir.



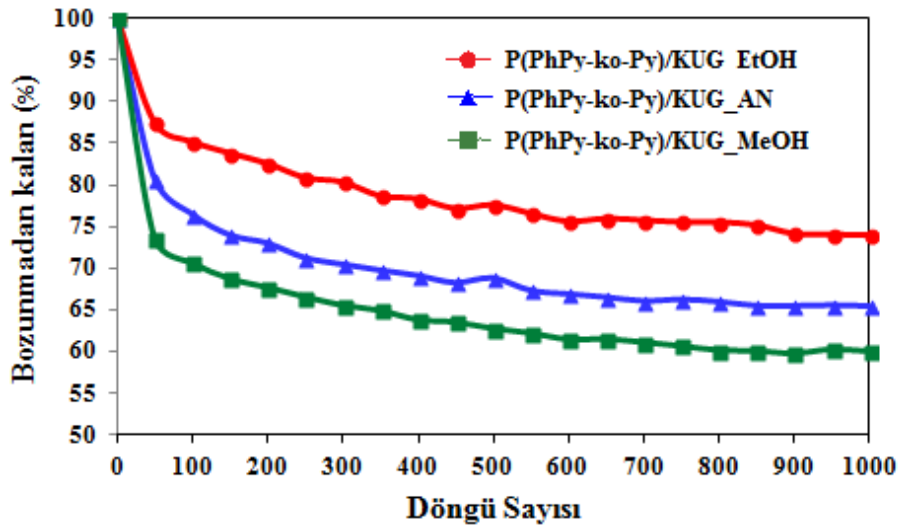
**Şekil 4.12.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH* (—●—), *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN* (—▲—) ve *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH* (—■—) modifiye elektrotlarının 1 M  $H_2SO_4$  elektrolit çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2 A g^{-1}$ , döngü sayısı: 1000)

Süperkapasitör elektrotlarının uygulamalarda kullanımı açısından döngü ömrü önemli bir unsurdur [140]. Şekil 4.13’de gösterildiği üzere 1000 döngü sonrası bozunmadan kalan değerler P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN modifiye elektrotları için sırasıyla %61 ve %66 olarak elde edilmiştir. Buna karşın, etanol içerisinde sentezlenen P(PhPy-ko-Py) kopolimeri ile 1000 döngü sonrasında kapasitans değerinin %74’ünü korumuştur (Tablo 4.2).

**Tablo 4.2.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH*, *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH* ve *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN* modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
P(PhPy-ko-Py)/KUG_EtOH	%74
P(PhPy-ko-Py)/KUG_MeOH	%61
P(PhPy-ko-Py)/KUG_AN	%66

Bu sonuçlar etanol içerisinde sentezlenen kopolimer ile modifiye edilen KUG elektrodun kararlılığının diğer çözücüler içerisinde sentezlenen kopolimer KUG elektrotlara göre daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda daha yüksek spesifik kapasitans ve döngü kararlılığına sahip olmasından dolayı P(PhPy-ko-Py) filminin etanol içerisinde sentezlenmesi daha uygundur. Bu nedenle bundan sonraki deneylerin elektrokimyasal sentez işlemlerinde etanol çözücüsü kullanılmıştır.

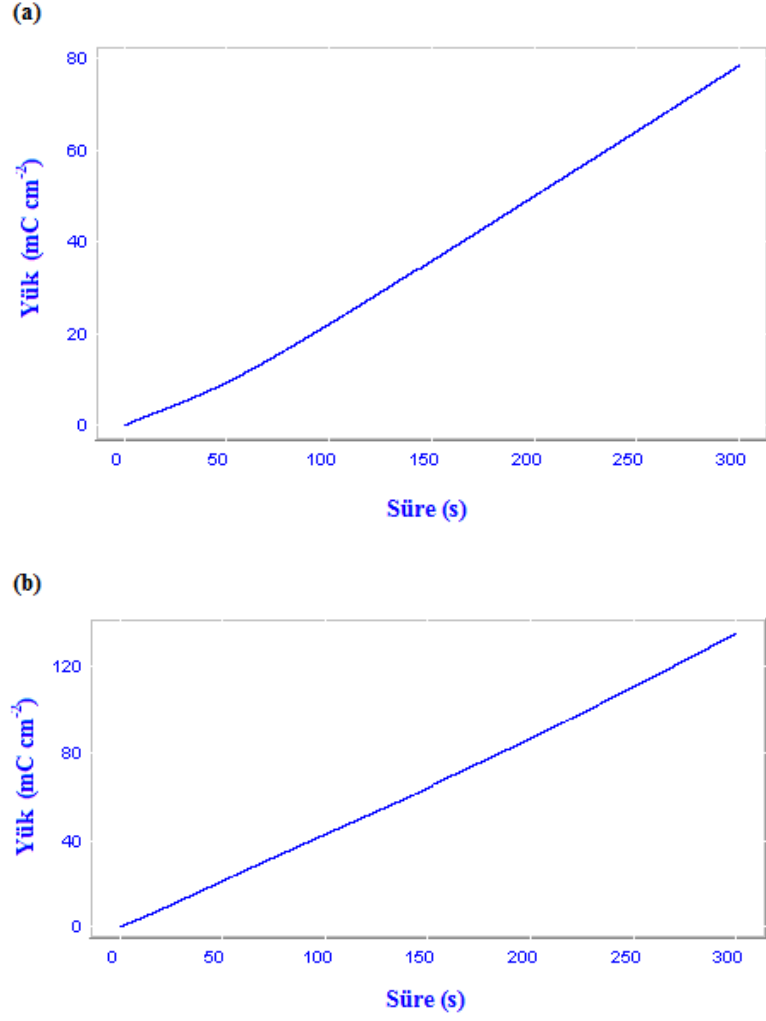


**Şekil 4.13.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_EtOH* (-●-), *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_AN* (-▲-) ve *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_MeOH* (-■-) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)

#### **4.8. P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Etanol İçerisinde Farklı Katkı Maddeleri ile Elektrokimyasal Sentezi**

Uygun özücü seçiminden sonra, katkı maddesinin sentezlenen P(PhPy-ko-Py) iletken filminin kapasitans değerine nasıl etki ettiği incelenmiştir. Bu amaçla,  $10^{-3}$  M PhPy ve 0,05 M Py monomerleri etanol çözücüsü içerisinde 0,1 M TBABF<sub>4</sub> ve 0,1 M TBAClO<sub>4</sub> destek elektrolitleri varlığında ayrı ayrı elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon işlemi +800 mV sabit potansiyel ve 300 saniye parametreleri kullanılarak KUG elektrot yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (şekil 4.14). Elektropolimerizasyon işlemi sonrasında sentezlenen kopolimer filmlerinin yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için modifiye elektrotlar etanol çözücüsü içerisine daldırılarak temizlenmiştir. Elde edilen kronokulomogramlardan elde edilen veriler sonucunda KUG elektrodun morfolojisinin değiştiği ve kopolimerlerin kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz. şekil 4.14b’de elde edilen kronokulomograma göre, TBAClO<sub>4</sub> katkı maddesi ile hazırlanan kopolimerin daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuca göre, TBAClO<sub>4</sub> katkı maddesi ile hazırlanan P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodun daha iletken bir yapıda olduğu söylenebilir.



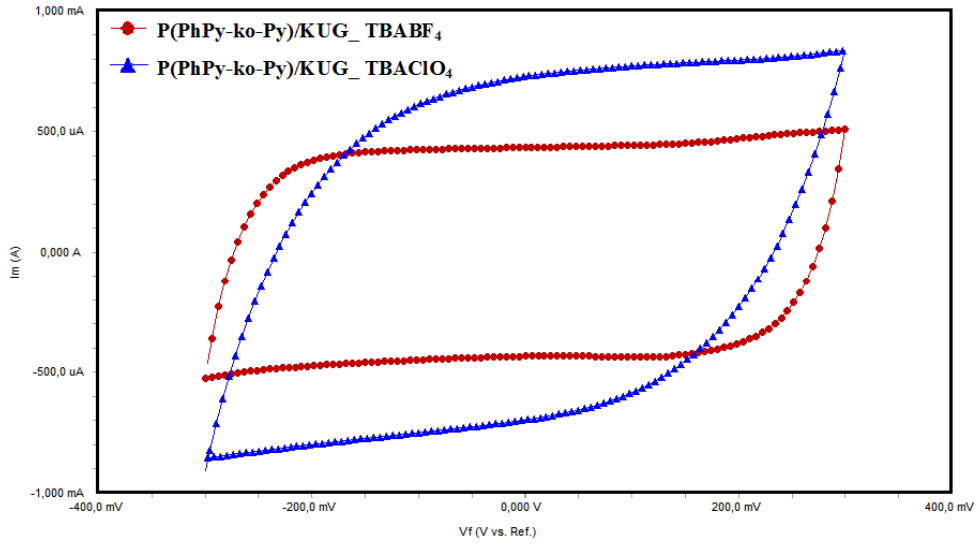


**Şekil 4.14.**  $10^{-3}$  M PhPy ve 0,05 M pirol monomerlerinin etanol çözücüsü içerisinde (a) 0,1 M TBABF<sub>4</sub>, (b) 0,1 M TBAClO<sub>4</sub> destek elektrolitleri varlığında KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimerlere ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800 mV, süre: 300 s)

#### 4.9. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

0,1 M TBABF<sub>4</sub> ve 0,1 M TBAClO<sub>4</sub> katkı maddeleri ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen modifiye P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotlarının elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ölçümleri ile incelenmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'de P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> modifiye elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. İki farklı katkı maddesi ile elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotlarının

dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde analiz edilen potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki gözlenmemiştir. İdeal bir süperkapasitörde dikdörtgen biçiminde elde edilmesi gereken voltamogramlara oldukça yakın voltamogramlar elde edilmiştir. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PThPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> elektrotlarının kapasitif özelliklere sahip olduğu bu sonuçlar neticesinde söylenebilir.

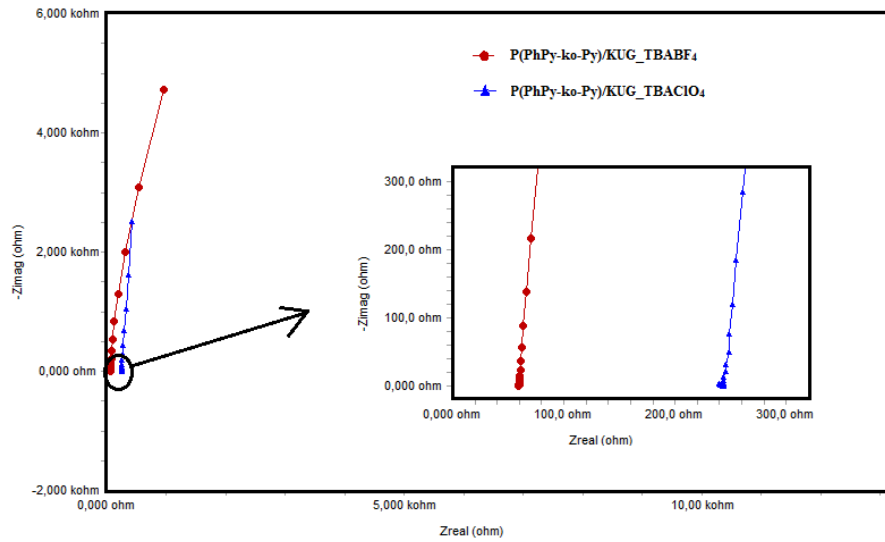


**Şekil 4.15.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> (-●-) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> (-▲-) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>)*

#### 4.10. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PThPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri

Farklı katkı maddeleri ile modifiye edilen KUG elektrotlarının elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV genlikte AC uygulanarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PThPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> modifiye elektrotlarının Nyquist eğrileri Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Eğrilerin yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktalarına ait R<sub>s</sub> değerleri TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi kullanıldığında daha düşük elde edilmiştir. Bu sonuca göre TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi ile sentezlenen kopolimerin daha iletken bir yapıda olduğu söylenebilir. Yarım daire varlığı, elektrot-elektrolit

arayüzünde şarj transfer direncini ( $R_{ct}$ ) göstermektedir. Elektrokimyasal empedans spektrumundan elde edilen sonuçlara göre, P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> elektrotları için yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire görülmektedir. Bu elektrotlar için  $R_{ct}$  değerleri karşılaştırıldığında P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> elektrodu ile daha düşük sonuç elde edilmiştir. Bu sonuç, elektron transfer direncinin daha düşük olmasından kaynaklı olarak elektrotlarda hızlı elektron transferini ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal empedans analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi ile sentezlenen P(PhPy-ko-Py) iletken kopolimer filminin daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu GCD deneyleri ile örtüşmektedir.

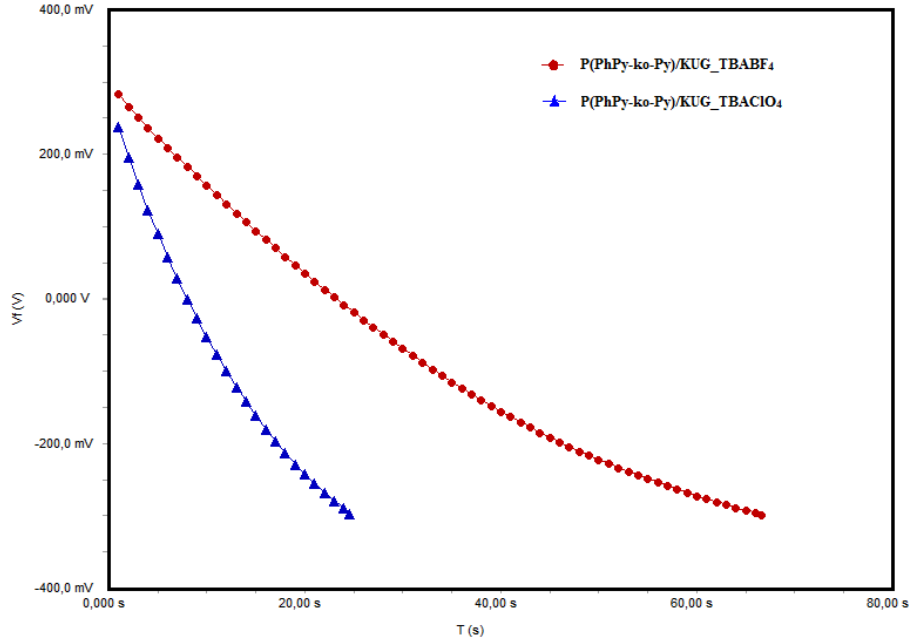


**Şekil 4.16.** *P(PThPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları*

#### 4.11. P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PThPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

TBABF<sub>4</sub> ve TBAClO<sub>4</sub> katkı maddeleri ile elektrokimyasal olarak sentezlenen modifiye P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrotların galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilerek spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanmıştır. Şarj-deşarj deneyleri dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlar neticesinde -0,3 ile +0,3 V potansiyel aralığında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj testleri 2 A g<sup>-1</sup> sabit şarj vedeşarj akım değerleri ve 1000 döngü parametreleri kullanılmıştır. Farklı katkı maddeleri ile sentezlenen P(PhPy-

ko-Py)/KUG elektrotların deşarj eğrileri Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Galvanostatik deşarj eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile modifiye edilen KUG elektrotların kapasitans değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.17.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub>* (●) ve *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub>* (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>)

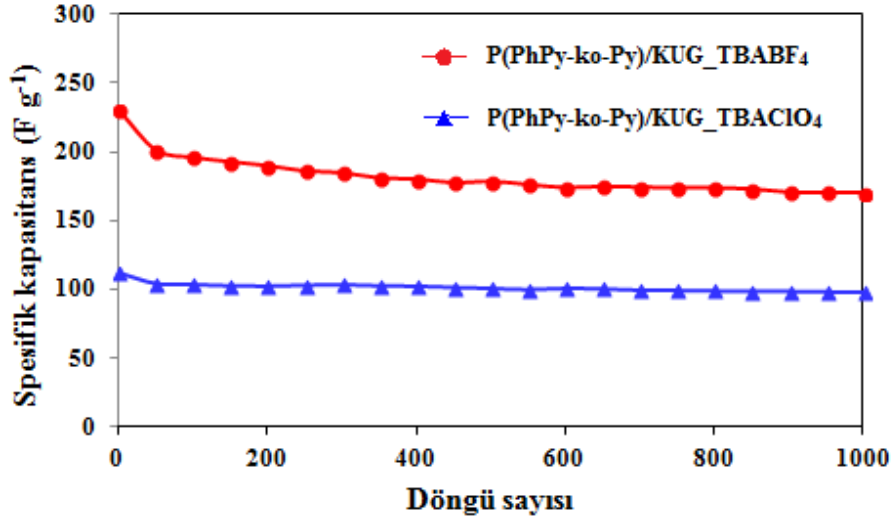
P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> elektrotlarının 2 A g<sup>-1</sup> sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 234 F g<sup>-1</sup> ve 111 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Tablo 4.3).

**Tablo 4.3.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub>* ve *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub>* modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ (F g <sup>-1</sup> )
P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBABF <sub>4</sub>	234 F g <sup>-1</sup>
P(PhPy-ko-Py)/KUG_TBAClO <sub>4</sub>	111 F g <sup>-1</sup>

Şekil 4.18'de TBABF<sub>4</sub> ve TBAClO<sub>4</sub> katkı maddeleri kullanılarak sentezlenen P(PhPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrotların 1000 döngü ile gerçekleştirilen

galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. TBABF<sub>4</sub> ile katkılanan P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodun spesifik kapasitans değeri, TBAClO<sub>4</sub> ile katkılanan P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodu ile kıyaslandığında daha yüksek değerde elde edilmiştir. Kopolimerlerin katkılanmasında kullanılan BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ve ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anyonlarının mol kütleleri sırasıyla 86,804 g mol<sup>-1</sup> ve 99,446 g mol<sup>-1</sup>'dür. TBABF<sub>4</sub> ile katkılanan P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodu ile elde edilen daha yüksek kapasitans değeri, kopolimerin daha düşük mol kütlesine sahip BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ile katkılanmasından kaynaklı olarak, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> dopant iyonlarının kopolimer filmin yapısına hızlı bir şekilde girip çıkması ile açıklanabilir.



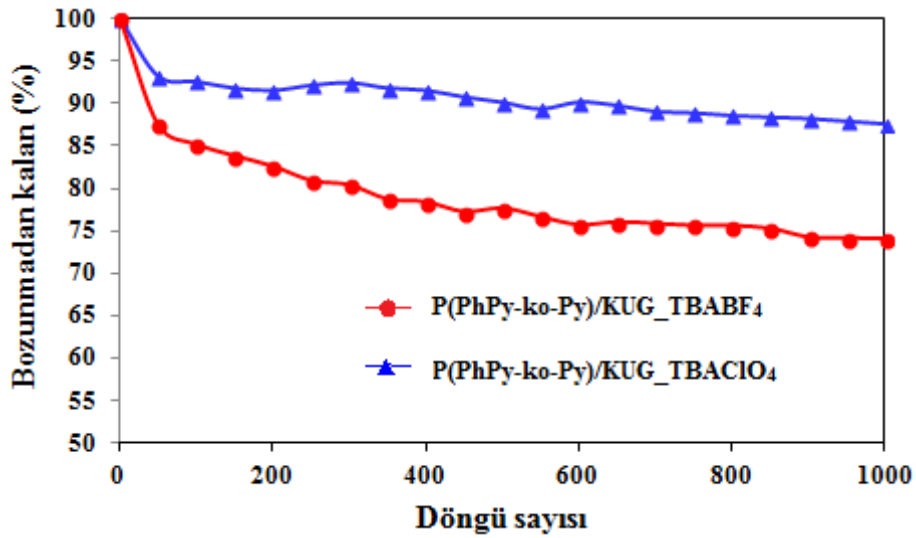
**Şekil 4.18.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> (●) ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)*

Galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda 1000 döngü sonrası bozunmadan kalan değerler P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBABF<sub>4</sub> ve P(PhPy-ko-Py)/KUG\_TBAClO<sub>4</sub> modifiye elektrotları için sırasıyla %74 ve %88 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.19). Sonuçlar Tablo 4.4'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.4.**  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBABF}_4$  ve  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBAClO}_4$  modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
$P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBABF}_4$	%74
$P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBAClO}_4$	%88

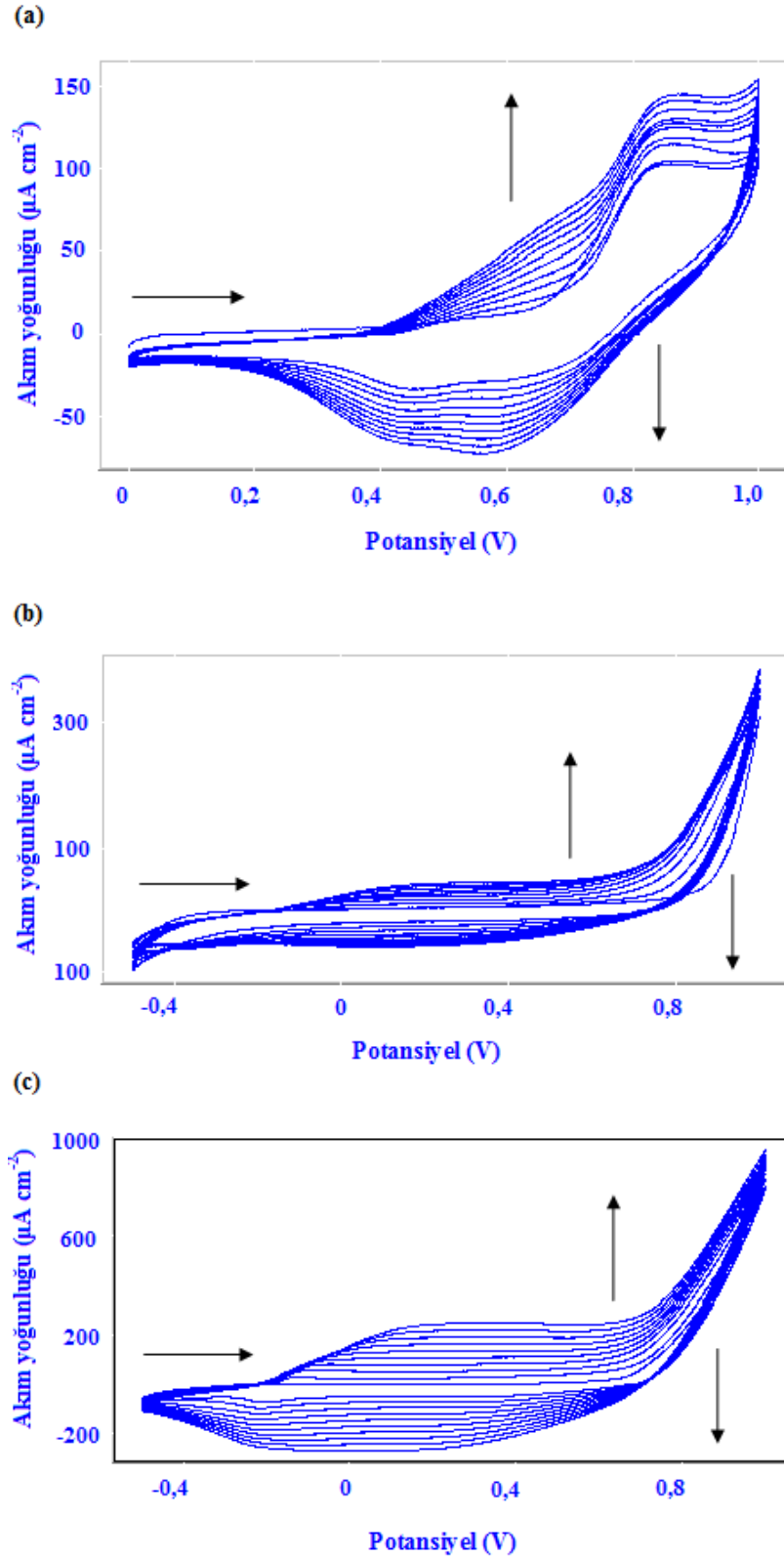
Elde edilen bu sonuca göre  $\text{TBAClO}_4$  katkı maddesinin kullanılması ile  $P(\text{PhPy-ko-Py})$  kopolimerinin daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak,  $\text{TBABF}_4$  ile katılan  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG}$  modifiye elektrodun spesifik kapasitans değeri,  $\text{TBAClO}_4$  katkı maddesi kullanıldığında sentezlenen  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG}$  elektrodun spesifik kapasitans değerinin iki katından daha fazla olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar neticesinde deneyler yüksek kapasitans özelliğinden dolayı  $\text{TBABF}_4$  katkı maddesinin varlığında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.19.**  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBABF}_4$  (●) ve  $P(\text{PhPy-ko-Py})/\text{KUG\_TBAClO}_4$  (▲) modifiye elektrotlarının 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2 \text{ A g}^{-1}$ , döngü sayısı: 1000)

#### 4.12. P(PhPy), P(Py) ve P(PhPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezleri

PhPy monomerinin, pirol monomerinin ve PhPy monomeri ile pirol monomerlerinin bir arada 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde elektroaktiviteleri dönüşümlü voltametri çalışmaları ile 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylede KUG çalışma elektrodu, Ag tel pseudo-referans ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 10<sup>-3</sup> M PhPy monomerinin 0 ile +1 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogram sonucunda, monomerin KUG çalışma elektrodu yüzeyinde ince polimer filmlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. (Şekil 4.20 a). Pirolün elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, -0,5 ile +1,0 V aralığında elektrooksidasyonu yaklaşık +0,85 V değerinde gerçekleşmiştir. Yükseltgenme piki pirol radikal kationunun oluşumunu göstermektedir. Artan döngü sayısı ile birlikte, yayvan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluşumu ve bu piklerin akım yoğunluklarının artması ile polipirolün oluşumu Şekil 4.20 b'de kolaylıkla görülmektedir. PhPy ve pirol monomerlerinin bir arada gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyi sonucunda, yükseltgenme ve indirgenme piklerinin hem PhPy hem de pirolünkinden farklı olması ile birlikte, akım yoğunluğu cevabının artışı kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır (Şekil 4.20 c).

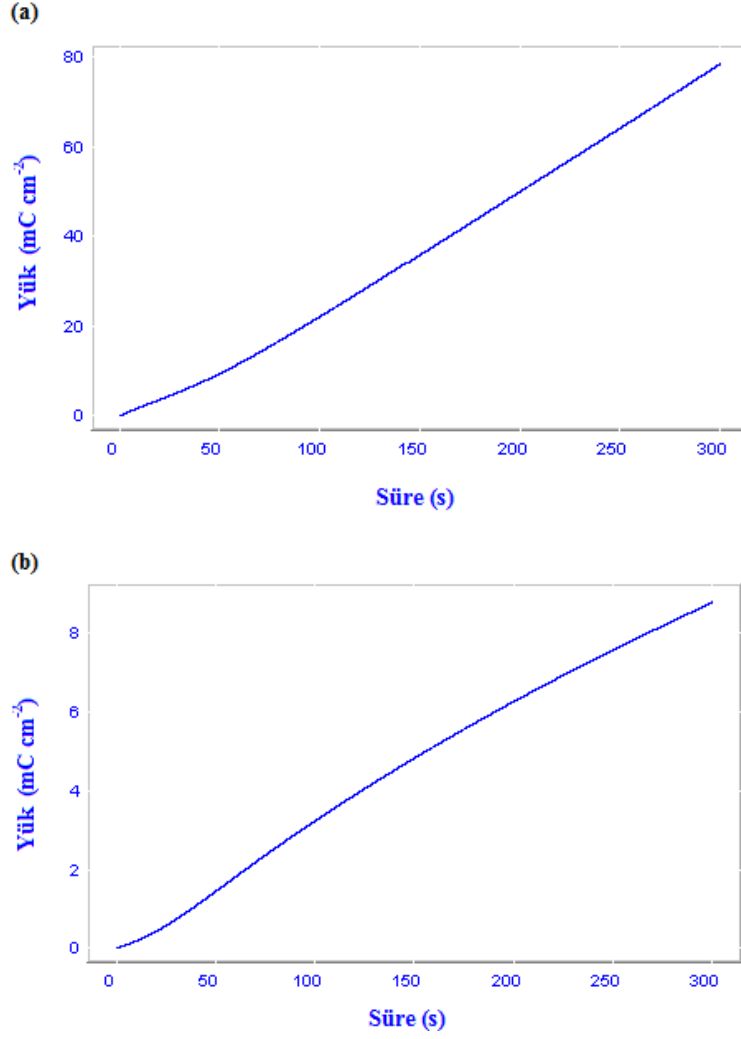


**Şekil 4.20.** (a)  $10^{-3} M$  PhPy monomerinin (b)  $0,05 M$  Py monomerinin ve (c)  $10^{-3} M$  PhPy ve  $0,05 M$  Py monomerlerinin  $0,1 M$  TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:  $100 mV s^{-1}$ , döngü sayısı: 10)



#### **4.13. P(PhPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi**

Uygun çözücü ve katkı maddesinin seçiminden sonra, elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PhPy-ko-Py) kopolimeri ile karşılaştırma yapılabilmesi için P(Py) sentezi gerçekleştirilmiştir. 0,05 M Py monomeri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti içeren etanol çözücüsü içerisinde +800 mV sabit potansiyel değerinde 300 saniye süresince KUG elektrot yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir (Şekil 4.21 b). Elde edilen kronokulomograma göre, kalem ucu elektrodun morfolojisinin değiştiği ve polipirolün kalem ucu elektrot yüzeyinde biriktiğini söyleyebiliriz. Sentezlenen modifiye KUG elektrotların polimerizasyon işlemi sonrasında elektrot yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için etanol çözücüsü içerisine daldırılarak temizlenmiştir. Şekil 4.21 a'da P(PhPy-ko-Py)/KUG elektroda ait elde edilen kronokulomograma göre, kopolimer oluşumunda polipirole göre daha yüksek yük yoğunluğu elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuca göre, P(PhPy-ko-Py) filmi ve P(Py) filmi ile karşılaştırıldığında daha iletken bir yapıya sahip olmasından dolayı kapasitans değerinin arttığı sonucuna ulaşılabilir.

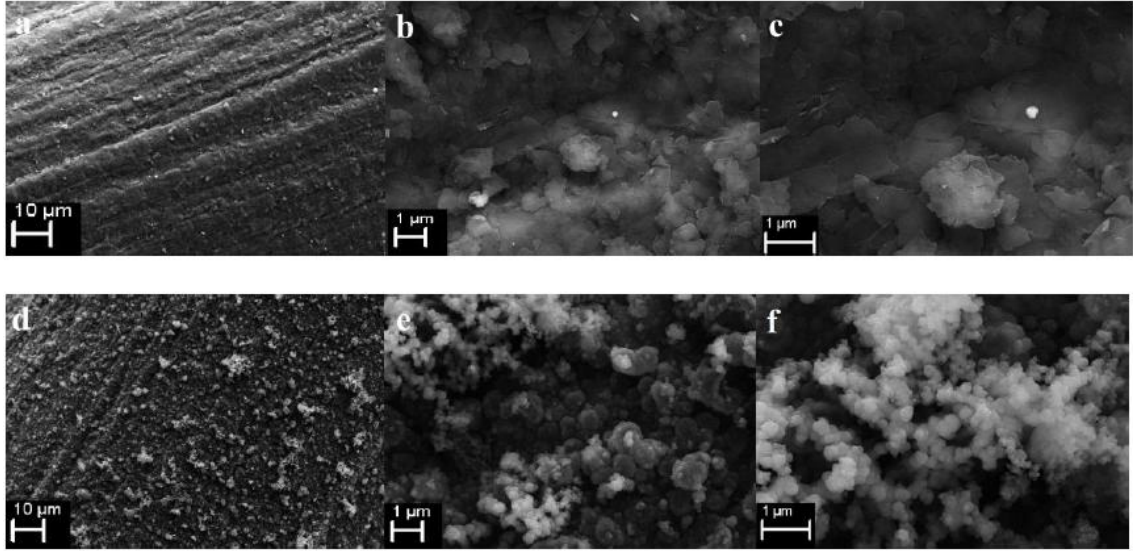


**Şekil 4.21.** (a)  $10^{-3}$  M PhPy ve 0,05 M Py monomerlerinin ve (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800 mV, süre: 300 s)

#### 4.14. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının FESEM Analizleri

P(Py) ve P(PhPy-ko-Py) ile kaplanan KUG elektrotların yüzey analizleri FESEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de farklı büyütme kullanılarak analizleri yapılan modifiye elektrotların görüntüleri gösterilmektedir. P(Py) ile kaplanan KUG elektrodun yüzey morfolojileri incelendiğinde homojen fakat oldukça ince bir film yapısına sahip olduğu görünmektedir (Şekil 4.22 a, b ve c). Buna karşın, P(PhPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodunun daha yoğun ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.22 d, e ve f'de görünmektedir. FESEM analizlerinden elde edilen bu sonuçlara göre, kopolimer oluşumu filmin etkin yüzey alanının ve elektroaktivitesinin artışı sağlanmıştır. Böylelikle, P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında, P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrot

yüzeyinde iyonların daha fazla difüzyonundan kaynaklı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir. CV, EES ve GCD deneylerinden elde edilen sonuçlar, FESEM analizleri ile elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.

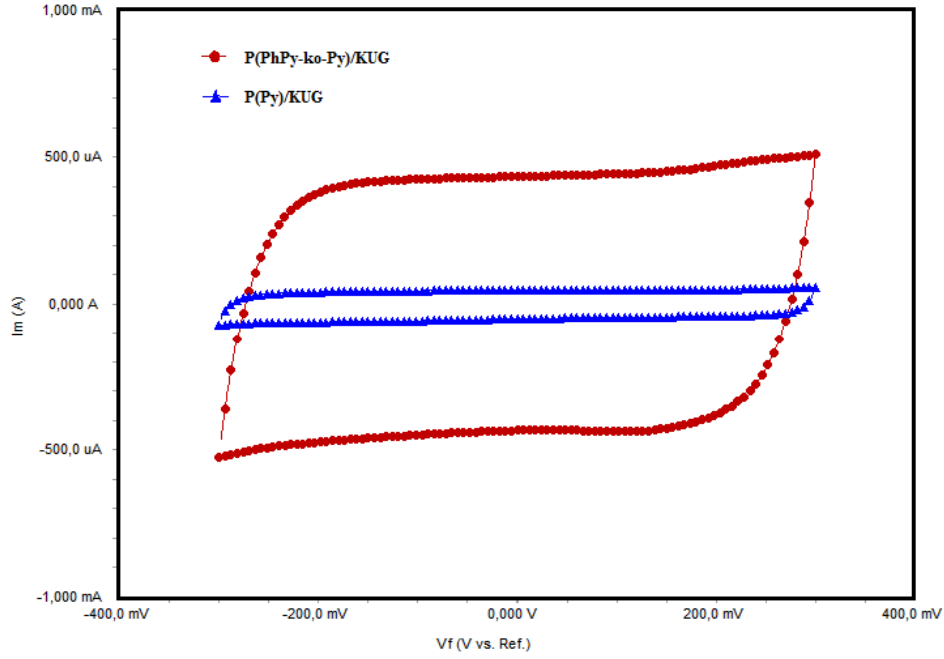


**Şekil 4.22.** *P(Py)* (a, b ve c) ve *P(PhPy-ko-Py)* (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri (a, d:1000X; b, e:10000X ve c, f:20000X)

#### 4.15. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.23'de birbirleri ile karşılaştırmak için bir arada gösterilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki vermeksizin dikdörtgen biçimine oldukça yakın davranışlar sergilemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, elektrotların kapasitif özellikler sergilemesinden kaynaklı olduğunun kanıtıdır. Ayrıca, P(PhPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodu P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında daha yüksek akım değerine sahip

olmasından dolayı daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğunu göstermektedir.

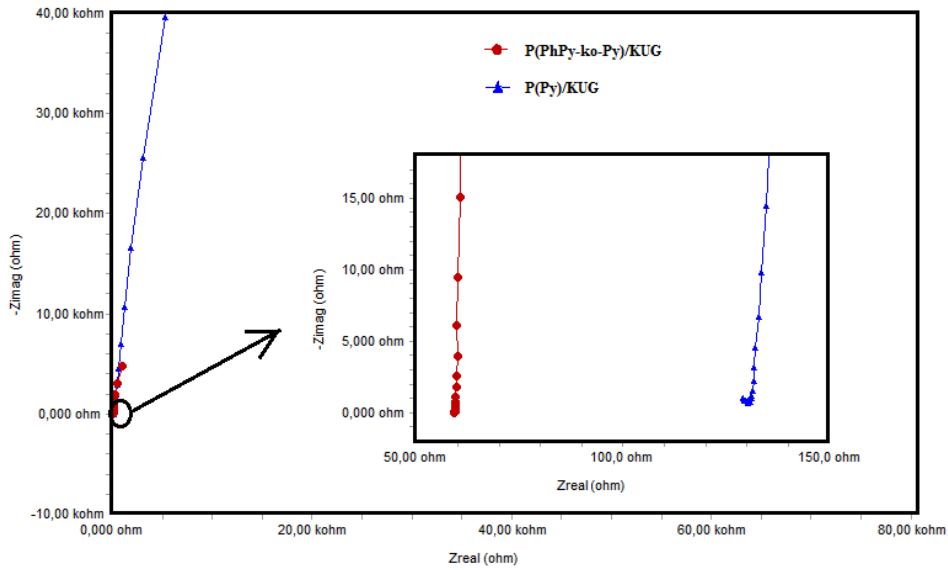


**Şekil 4.23.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG (-●-) ve P(Py)/KUG (-▲-) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>)*

#### 4.16. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri

(PhPy-ko-Py) ve P(Py) modifiye KUG elektrotların elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. (PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotların Nyquist spektrumları Şekil 4.24’de gösterilmektedir. Elektrokimyasal empedans analizleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV genlikte AC uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktalarına ait  $R_s$  değerleri ve elektrot-elektrolit arayüzünde şarj transfer direncine ait  $R_{ct}$  değerleri karşılaştırıldığında P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodunda daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodunun daha yüksek iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra şarj transfer direnç değerinin daha düşük olmasından kaynaklı olarak elektrotlarda hızlı iyon ve elektron transferini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Nyquist spektrumlarının düşük frekans

bölgesinde,  $45^\circ$  eğime sahip düz çizgi, elektrolit içindeki iyonların elektrot yüzeyine difüzyonundan kaynaklanan Warburg (W) direncidir. W direncinin büyüklüğü, iyon hareketinin elektrot yüzeyine engellenmesini arttırdığını göstermektedir [141]. P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodunun düşük frekans bölgesindeki eğimi P(Py) ile modifiye edilen KUG elektrotlardan daha büyüktür. Bu sonuç, elektrot yüzeyine elektrolit içerisindeki iyonların difüzyon direncinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Nyquist spektrumlarından elde edilen veriler, sentezlenen kopolimerin polipirol ile karşılaştırıldığında yüzey alanının artışı ile birlikte daha iyi kapasitif özelliklere sahip olduğunu ispatlamaktadır. P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrokimyasal empedans analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, P(PhPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodunun polipiroiden daha yüksek kapasitans değerine sahip olması CV, GCD ve FESEM analizleri ile örtüşmektedir.

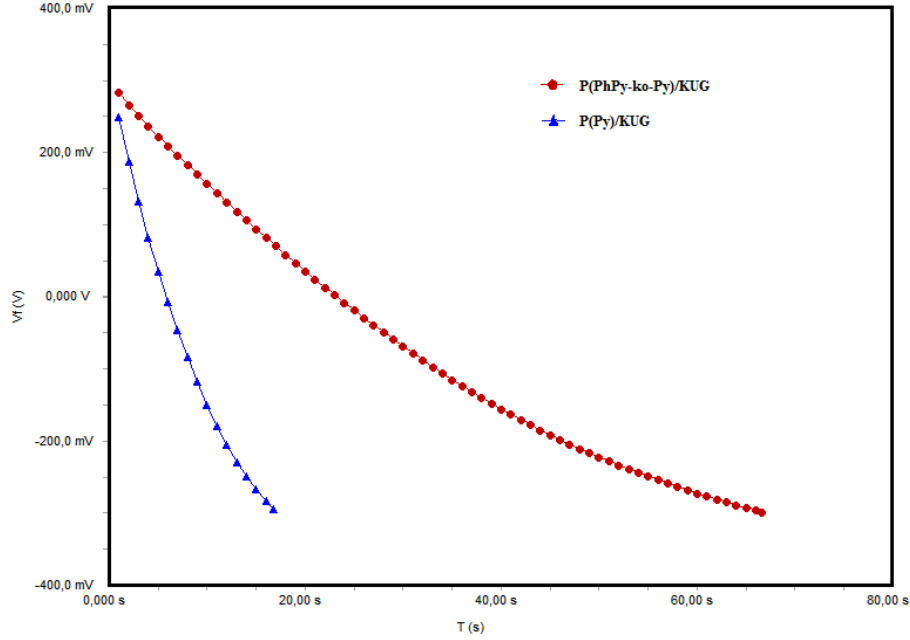


**Şekil 4.24.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları

#### 4.17. P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

Elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen modifiye KUG elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanması için galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj deneyleri dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlar neticesinde -0,3 ile +0,3 V potansiyel aralığı kullanılarak yapılmıştır. 2 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda üç elektrotlu bir sistem ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye

edilen KUG elektrotların kapasitans değerleri Şekil 4.25’de elde edilen galvanostatik deşarj eğrilerinden Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.25.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>)*

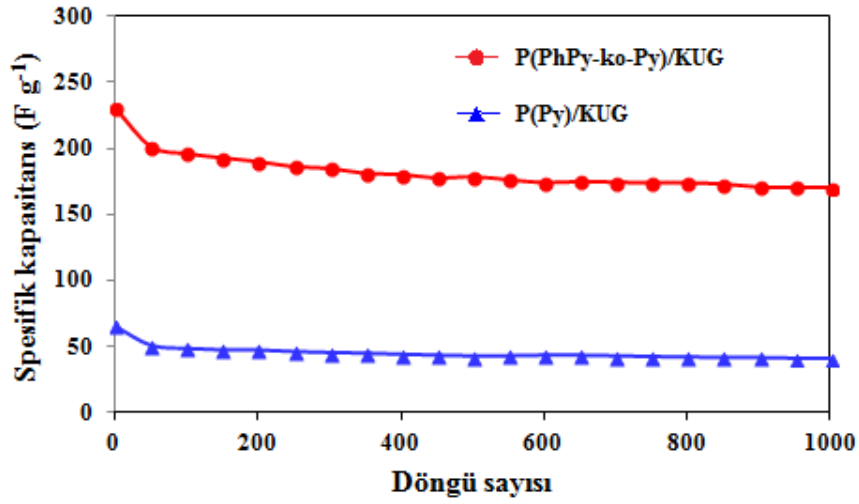
P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının 2 A g<sup>-1</sup> sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 234 F g<sup>-1</sup> ve 65 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Tablo 4.5).

**Tablo 4.5.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri*

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ (F g <sup>-1</sup> )
P(PhPy-ko-Py)/KUG	234 F g <sup>-1</sup>
P(Py)/KUG	65 F g <sup>-1</sup>

Şekil 4.26’da elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının 1000 döngü ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-

deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodun spesifik kapasitans değerinin P(Py)/KUG elektrodu ile kıyaslandığında yaklaşık 3,6 kat arttığı sonucuna ulaşılmıştır. P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodu ile elde edilen bu sonuç kopolimerin iletkenlik ve etkin yüzey alanının artması ile daha elektroaktif özelliğe sahip olmasından kaynaklı olarak kapasitans değerinin artması sonucunda gerçekleşmektedir.



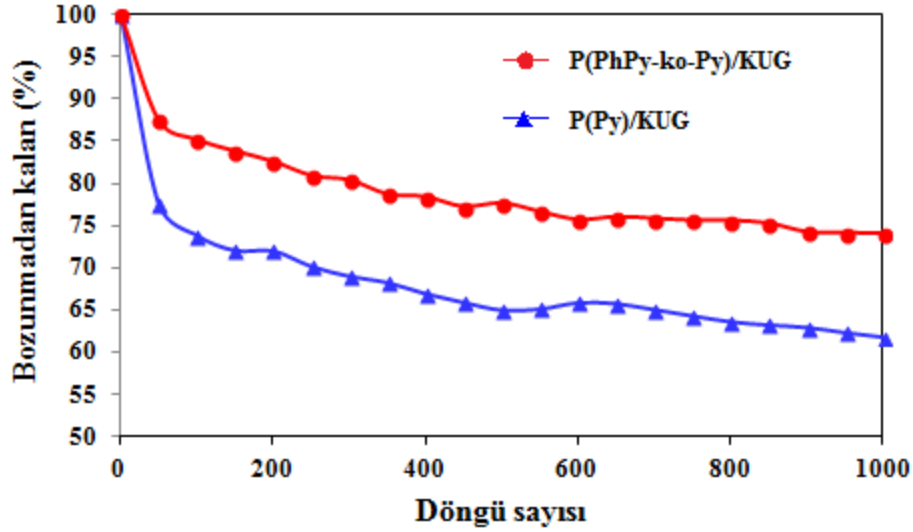
**Şekil 4.26.** P(PhPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)

P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda 1000 döngü sonrası bozunmadan kalan değerler P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları için sırasıyla %74 ve %62 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.27). Tablo 4.6'da elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

**Tablo 4.6.** P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
P(PhPy-ko-Py)/KUG	%74
P(Py)/KUG	%62

Elde edilen sonuçlara göre, P(PhPy-ko-Py) kopolimerinin P(Py)/KUG elektrodu ile kıyaslandığında daha kararlı bir yapıya sahip olmasının sonucudur. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda daha yüksek spesifik kapasitans ve döngü ömrüne sahip olmasından dolayı P(PhPy-ko-Py)/KUG elektrodu P(Py)/KUG elektrodunun elektrokimyasal özelliklerini önemli derecede arttırmıştır.



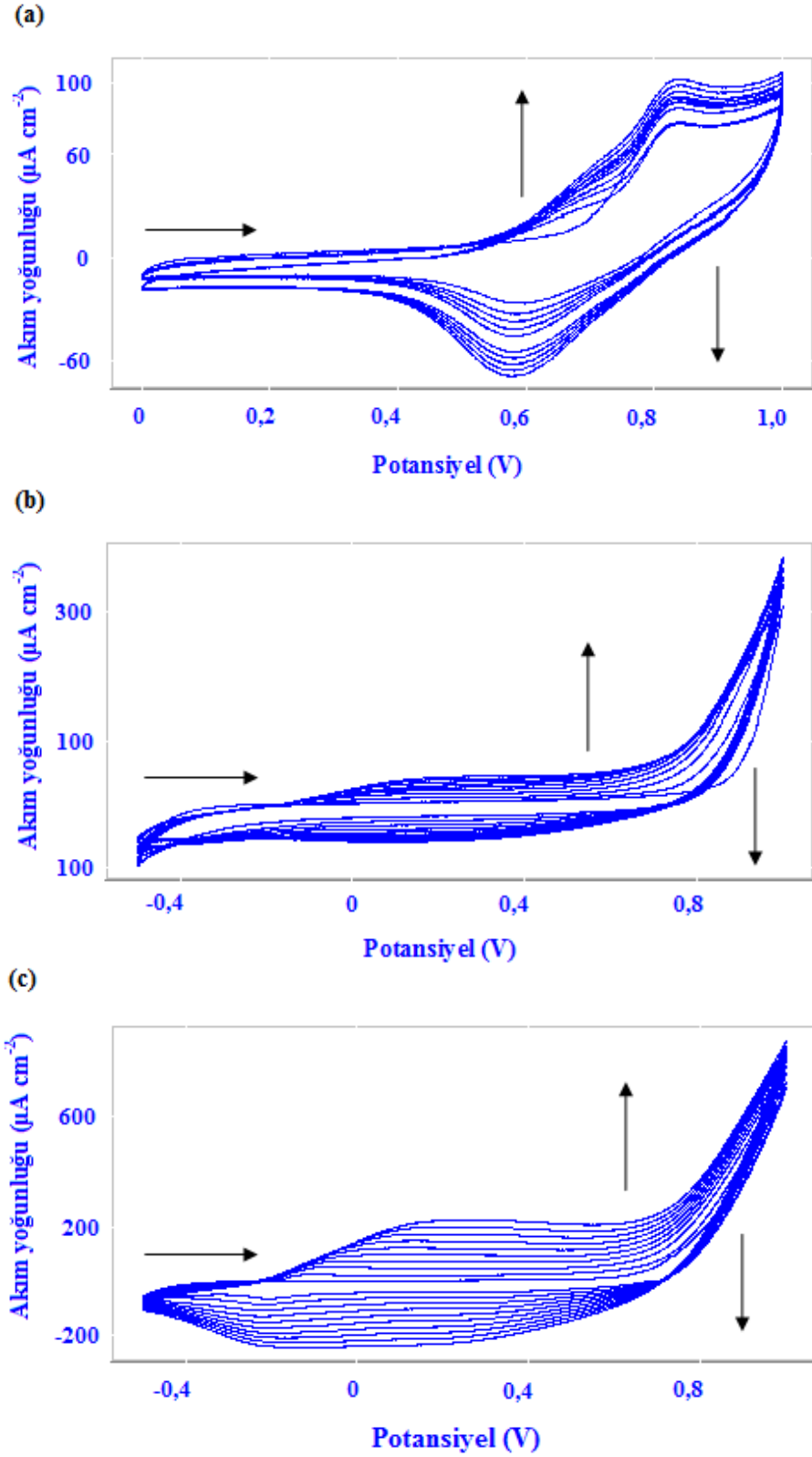
**Şekil 4.27.** *P(PhPy-ko-Py)/KUG (—●—) ve P(Py)/KUG (—▲—) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)*

#### 4.18. P(PhnPy), P(Py) ve P(PhnPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi

PhnPy monomerinin, pirol monomerinin ve PhnPy monomeri ile pirol monomerlerinin bir arada 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde elektroaktiviteleri 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı kullanılarak dönüşümlü voltametri çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.28). Deneylerde KUG çalışma elektrodu, Ag tel pseudo-referans ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 10<sup>-3</sup> M PhnPy monomerinin 0 ile +1 V potansiyel aralığında P(PhnPy) filminin KUG çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogram sonucunda, PhnPy monomerinin etanol çözücüsü içerisinde yaklaşık +0,84 V değerinde tersinmez bir yükseltgenme piki verdiği görülmektedir. Birinci döngüden sonraki döngülerde, P(PhnPy) filminin etanol çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir yükseltgenme piki 0,67 V civarında, indirgenme pikinin ise 0,59 V civarında olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.28 a). Artan döngü



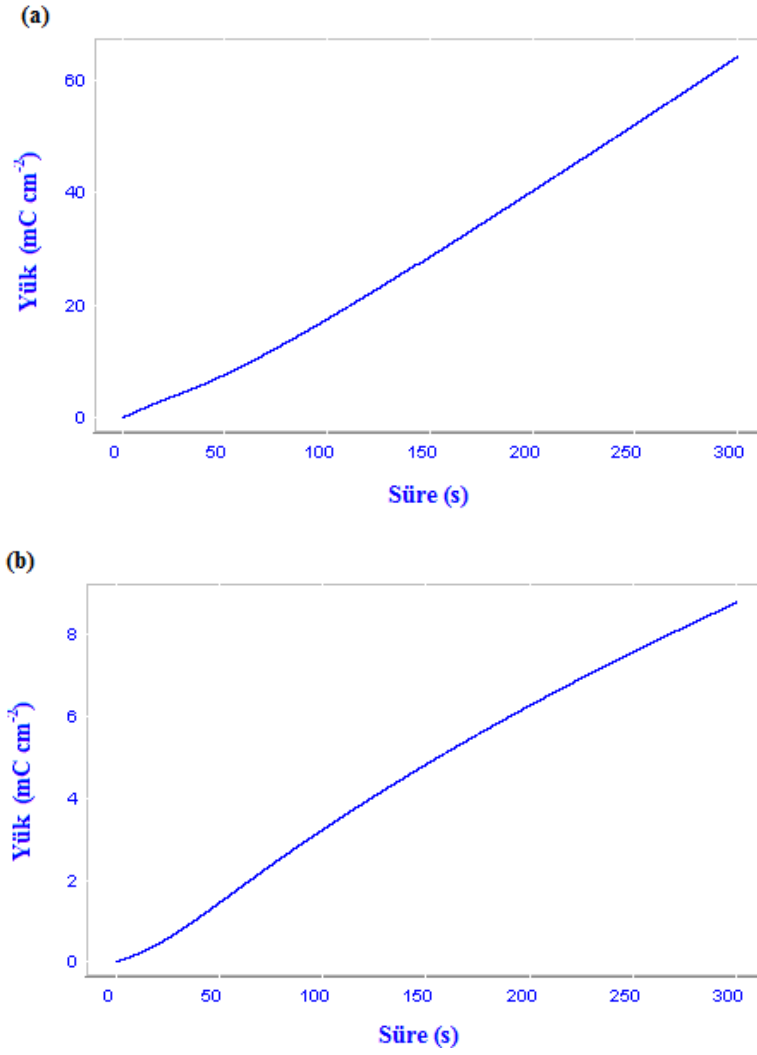
sayısıyla birlikte yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım değerlerinin arttığı Şekil 4.28 a'da elde edilen voltamogramdan görülmektedir. Bu veriler sonucunda, P(PhnPy) polimerinin etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrot yüzeyinde oluştuğunu söyleyebiliriz. -0,5 ile +1,0 V potansiyel aralığında pirol monomerinin elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, yaklaşık +0,85 V değerinde pirol monomerinin yükseltgendiği tespit edilmiştir. Yükseltgenme piki pirol radikal katyonunun oluşumunu göstermektedir. Dönüşümlü voltamogramdan elde edilen yayvan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluşumu ve artan döngü sayısı ile birlikte bu piklerin akım yoğunluklarının artması polipirolün oluşumunu göstermektedir (Şekil 4.28 b). PhnPy ve pirol monomerlerinin bir arada gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda, yükseltgenme ve indirgenme piklerinin hem PhnPy hem de pirolünkinden farklı olması ile birlikte akım yoğunluğu cevabının artışı kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır (Şekil 4.28 c).



**Şekil 4.28.** (a)  $10^{-3}$  M PhnPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c)  $10^{-3}$  M PhnPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , döngü sayısı: 10)

#### **4.19. P(Phn-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi**

$10^{-3}$  M PhnPy, 0,05 M Py monomerleri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi etanol çözücüsü içerisinde çözülmüştür. Daha sonra, +800 mV sabit potansiyel değeri kullanılarak P(PhnPy-ko-Py) kopolimeri 300 saniye boyunca KUG elektrot yüzeyinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Şekil 4.29 a). Aynı reaksiyon şartlarında elektrokimyasal olarak sentezlenen P(Py), kopolimer ile karşılaştırma yapılabilmesi için Şekil 4.29 b’de gösterilmiştir. Elde edilen modifiye elektrotlar yüzeyinde polimerizasyon işleminde elektrot yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için etanol çözücüsü içerisine daldırılarak temizlenmiştir. Elde edilen kronokulomogramlara göre, P(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) iletken polimerlerinin kalem ucu elektrot yüzeyinde polimerleştiği ve kalem ucu elektrotların morfolojisinin değiştiğini söyleyebiliriz. Şekil 4.29 a’da P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektroda ait elde edilen kronokulomograma göre, kopolimer oluşumunda polipirole göre daha yüksek yük yoğunluğu elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuca göre, P(PhnPy-ko-Py) filmi ve P(Py) filmi ile karşılaştırıldığında daha iletken bir yapıya sahip olmasından dolayı kapasitans değerinin arttığı sonucuna ulaşılabilir.

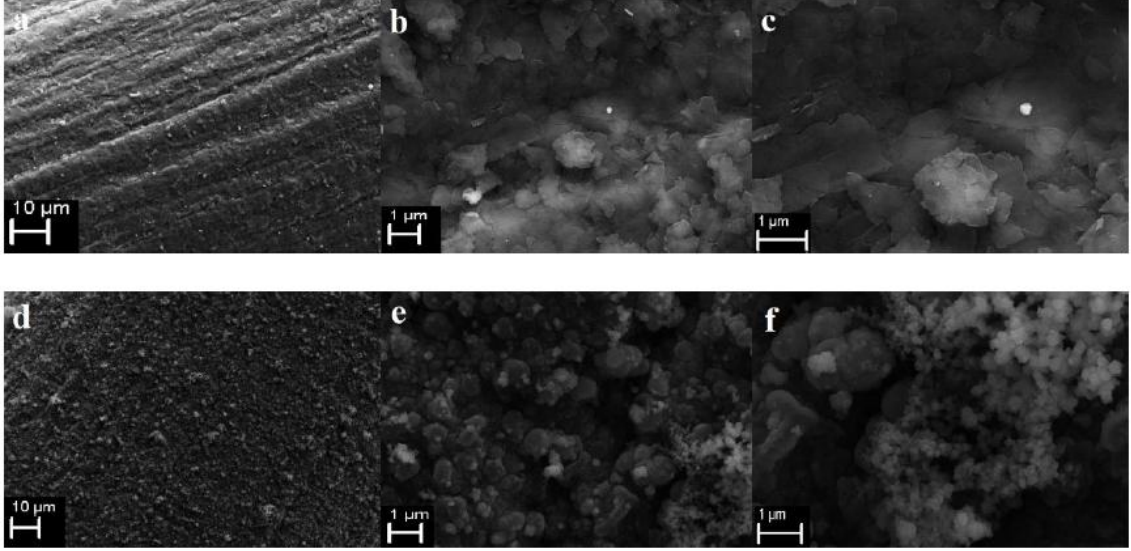


**Şekil 4.29.** (a)  $10^{-3}$  M PhnPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800 mV, süre: 300 s)

#### 4.20. P(Phn-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının FESEM Analizleri

P(Py) ve P(PhnPy-ko-Py) ile kaplanan KUG elektrotların yüzey analizleri FESEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30'da farklı büyütme kullanılarak analizleri yapılan modifiye elektrotların görüntüleri gösterilmektedir. P(Py) ile kaplanan KUG elektrodun yüzey morfolojileri incelendiğinde homojen fakat oldukça ince bir film yapısına sahip olduğu görünmektedir (Şekil 4.30 a, b ve c). Buna karşın, P(PhnPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodunun daha yoğun ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.30 d, e ve f'de görünmektedir. FESEM analizlerinden elde edilen bu sonuçlara göre, kopolimer oluşumu filmin etkin yüzey alanının ve elektroaktivitesinin artışı sağlamıştır. Böylelikle, P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında, P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrot

yüzeyinde iyonların daha fazla difüzyonundan kaynaklı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir. CV, EES ve GCD deneylerinden elde edilen sonuçlar, FESEM analizleri ile elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.

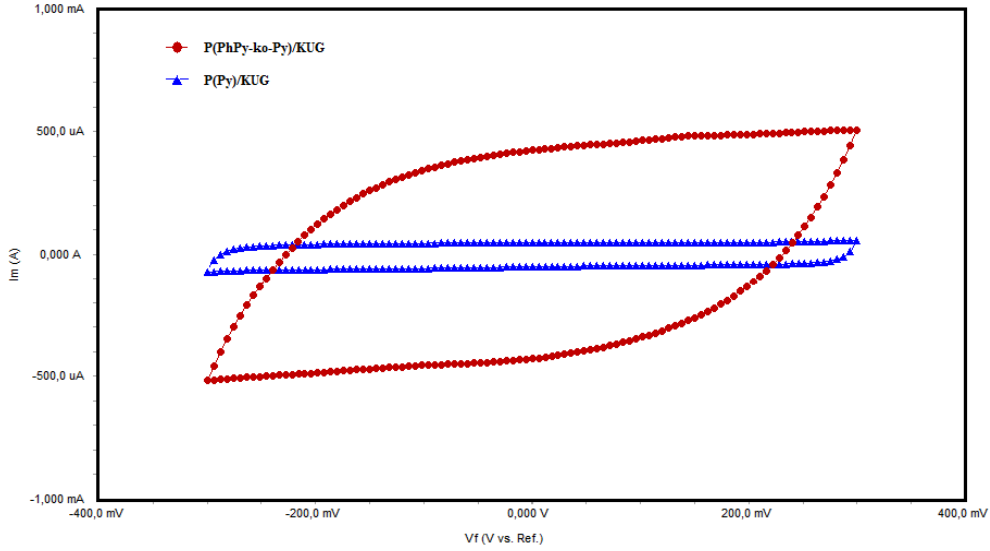


**Şekil 4.30.** *P(Py)* (a, b ve c) ve *P(PhnPy-ko-Py)* (d, e ve f) modifiye KUG elektrotlarının farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri (a, d:1000X; b, e:10000X ve c, f:20000X)

#### 4.21. P(Phn-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

Elektrokimyasal olarak sentezleri gerçekleştirilen P(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) iletken filmlerin elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.31’de birbirleri ile karşılaştırmak için bir arada gösterilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki vermeksizin dikdörtgen biçimine oldukça yakın davranışlar sergilemişlerdir. Bu sonuç elektrotların kapasitif özellikler sergilemesinden kaynaklı olduğunun kanıtıdır. Ayrıca, P(PhnPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodu P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında daha yüksek akım değerine sahip

olmasından dolayı daha yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olmasını göstermektedir.

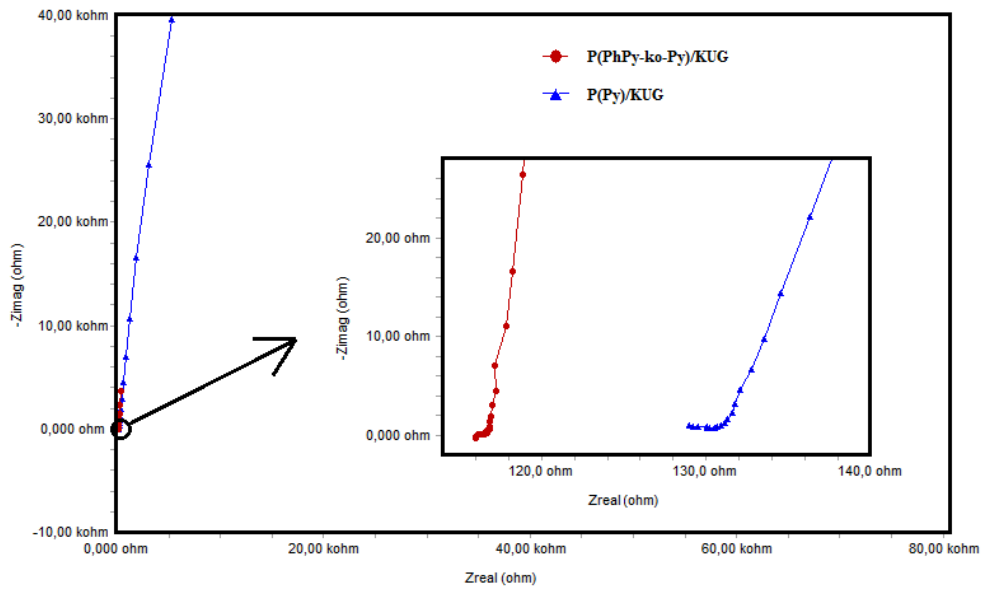


**Şekil 4.31.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG (-●-) ve P(Py)/KUG (-▲-) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>)*

#### 4.22. P(Phn-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri

(PhnPy-ko-Py) ve P(Py) modifiye KUG elektrotların elektrot-elektrolit arayüzünde elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. (PhnPy-co-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotların Nyquist spektrumları Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Elektrokimyasal empedans analizleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığı ve 10 mV genlikte AC uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktalarına ait R<sub>s</sub> değerleri ve elektrot-elektrolit arayüzünde şarj transfer direncine ait R<sub>ct</sub> değerleri karşılaştırıldığında P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodunda daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodunun daha yüksek iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra şarj transfer direnç değerinin daha düşük olmasından kaynaklı olarak elektrotlarda hızlı elektron transferini ortaya koymaktadır. Ayrıca, P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodunun düşük frekans bölgesindeki eğimi P(Py) ile modifiye edilen KUG elektrotlardan daha büyüktür. Böylelikle, difüzyonun direncinin düşük olmasından kaynaklı olarak

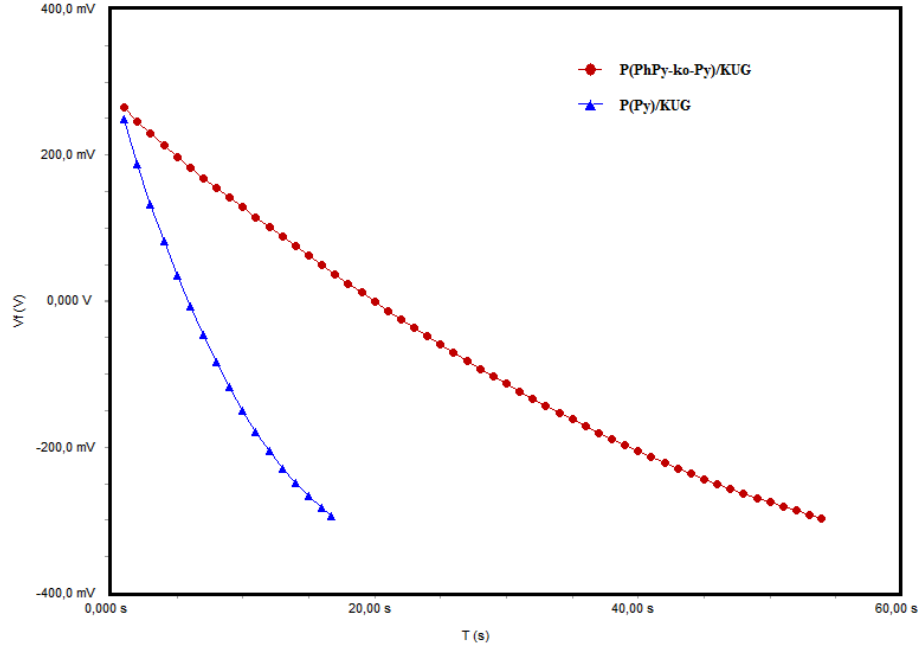
elektrolit içindeki iyonların elektrot yüzeyine daha hızlı bir şekilde difüzyonunu sağlamıştır. Nyquist spektrumlarından elde edilen veriler sentezlenen P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodu P(Py)/KUG ile karşılaştırıldığında yüzey alanının artışı ile birlikte daha iyi kapasitif özelliklere sahip olduğunun sonucunu desteklemektedir. P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrokimyasal empedans analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, P(PhnPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodunun polipiroiden daha yüksek kapasitans değerine sahip olması CV, GCD ve FESEM analizleri ile örtüşmektedir.



**Şekil 4.32.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG (-●-) ve P(Py)/KUG (-▲-) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları*

#### 4.23. P(Phn-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

Elektrokimyasal olarak polimerleştirilen P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanması için galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj deneyleri dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlar neticesinde -0,3 ile +0,3 V potansiyel aralığı kullanılarak yapılmıştır. 2 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda üç elektrotlu bir sistem ile gerçekleştirildi. Şekil 4.33'de P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotları ile elde edilen galvanostatikdeşarj eğrileri gösterilmektedir. Elde edilendeşarj eğrilerinden modifiye elektrotların kapasitans değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.33.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>)*

P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının 2 A g<sup>-1</sup> sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 195 F g<sup>-1</sup> ve 65 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Tablo 4.7).

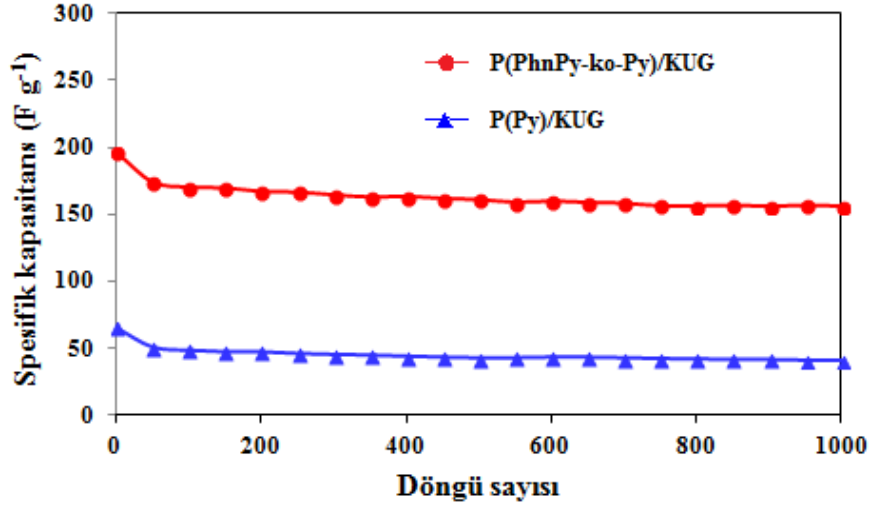
**Tablo 4.7.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri*

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ (F g <sup>-1</sup> )
P(PhnPy-ko-Py)/KUG	195 F g <sup>-1</sup>
P(Py)/KUG	65 F g <sup>-1</sup>

Şekil 4.34’de elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PhnPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının 1000 döngü ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodun spesifik kapasitans değerinin P(Py)/KUG elektrodu ile kıyaslandığında yaklaşık 3,0 kat arttığı sonucuna ulaşılmıştır. P(PhnPy-ko-Py)/KUG



elektrodu ile elde edilen bu sonuç kopolimerin iletkenlik ve etkin yüzey alanının artması ile daha elektroaktif özelliğe sahip olmasından kaynaklı olarak kapasitans değerinin artması sonucunda gerçekleşmektedir.



**Şekil 4.34.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG* (—●—) ve *P(Py)/KUG* (—▲—) modifiye elektrotlarının *1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2 A g^{-1}$ , döngü sayısı: 1000)

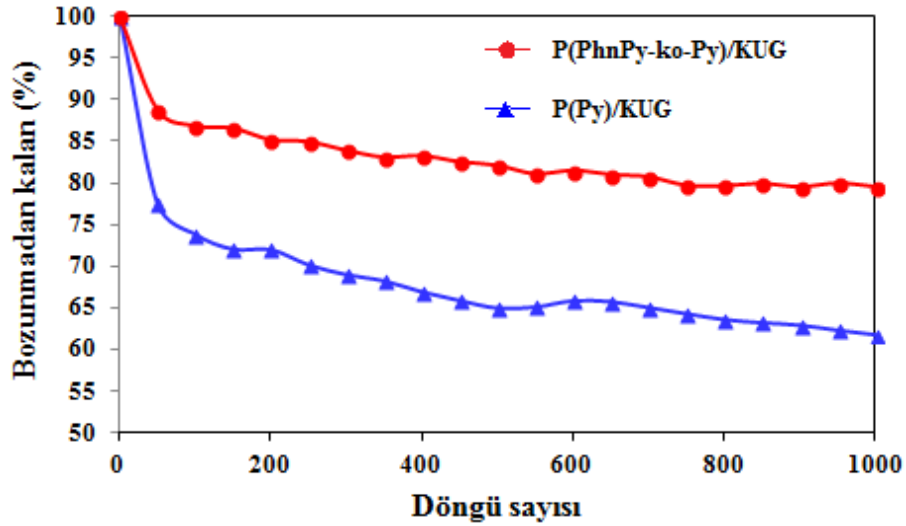
Şekil 4.35’de *P(PhnPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotları ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda 1000 döngü sonrası bozunmadan kalan değerler gösterilmiştir. *P(PhnPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotları için elde edilen değerler sırasıyla %80 ve %62 olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.8).

**Tablo 4.8.** *P(PhnPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
<i>P(PhnPy-ko-Py)/KUG</i>	%80
<i>P(Py)/KUG</i>	%62

Elde edilen sonuçlara göre, *P(PhnPy-ko-Py)* kopolimerinin *P(Py)/KUG* elektrodu ile kıyaslandığında daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Gerçekleştirilen

galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda daha yüksek spesifik kapasitans ve döngü ömrüne sahip olmasından dolayı P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodu P(Py)/KUG elektrodunun özelliklerinin önemli derecede arttırmasını sağlamıştır.

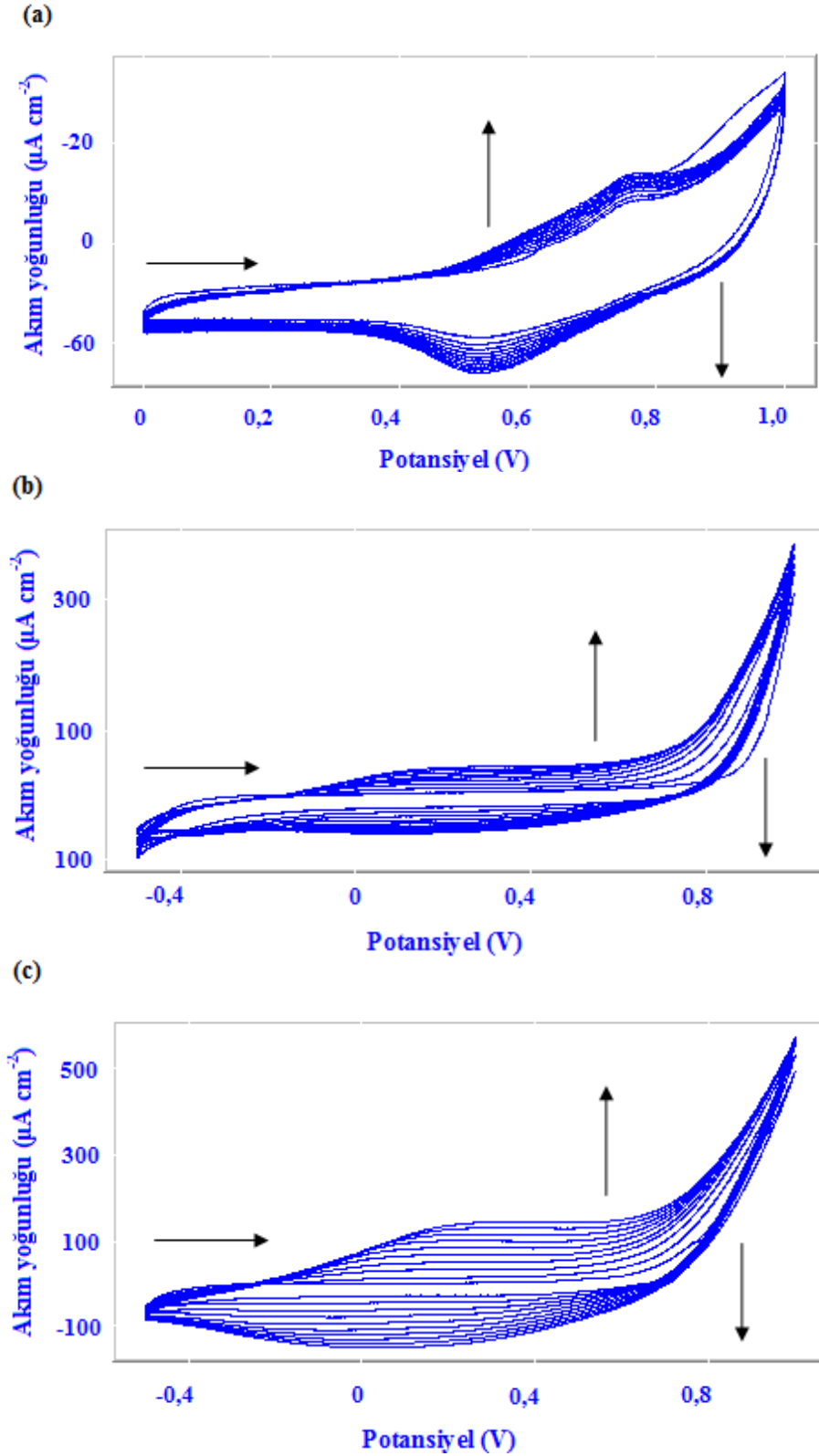


**Şekil 4.35.** P(PhnPy-ko-Py)/KUG (—●—) ve P(Py)/KUG (—▲—) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)

#### 4.24. P(PyrPy), P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi

PyrPy monomerinin, pirol monomerinin ve PyrPy monomeri ile pirol monomerlerinin bir arada 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde elektroaktiviteleri dönüşümlü voltametri çalışmaları 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.36). Deneylerde KUG çalışma elektrodu, Ag tel pseudo-referans ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 10<sup>-3</sup> M PyrPy monomerinin 0 ile +1 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltametri deneyi sonucunda, P(PyrPy) filminin KUG çalışma elektrodu yüzeyinde oluştuğu tespit edilmiştir. PyrPy monomerinin etanol çözücüsü içerisinde yaklaşık +0,75 V değerinde tersinmez bir yükseltgenme piki verdiği görülmektedir. Birinci döngüden sonraki döngülerde, P(PyrPy) filminin etanol çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir yükseltgenme piki 0,65 V civarında, indirgenme pikinin ise 0,53 V civarında oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 4.36 a). Elde edilen voltamogram incelendiğinde artan döngü sayısı ile birlikte yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu verilerden yararlanarak P(PyrPy) polimerinin etanol çözücüsü

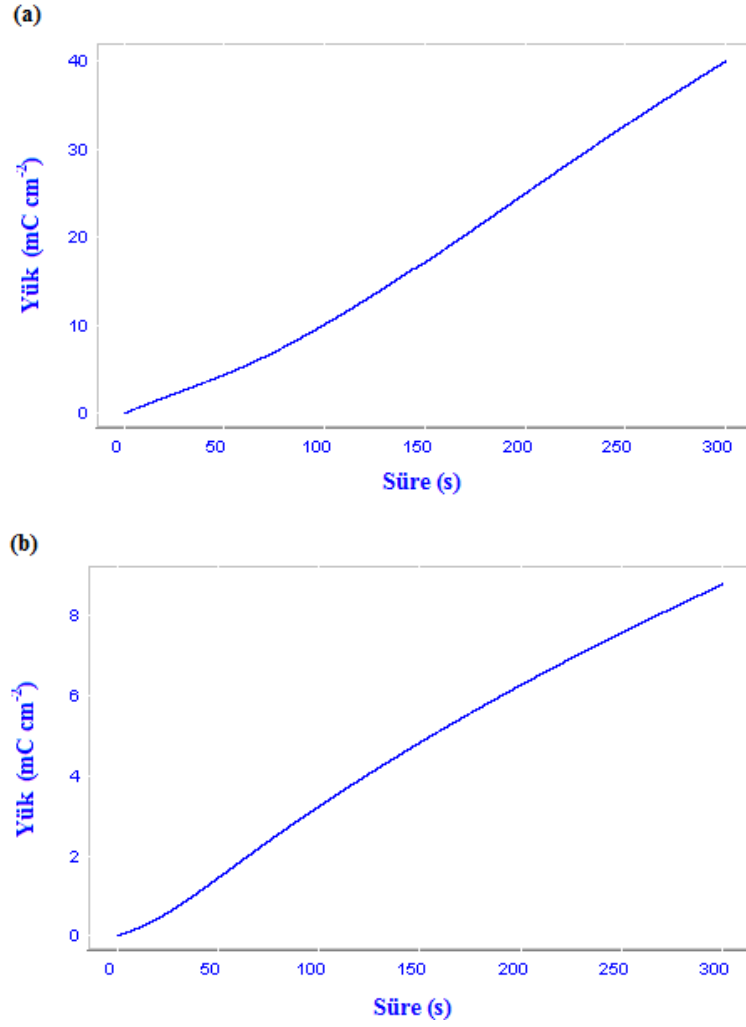
içerisinde KUG elektrot yüzeyinde polimerleştiğini söyleyebiliriz. Pirolün elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, -0,5 ile +1,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen CV deneyi sonucunda, pirol monomeri yaklaşık +0,85 V değerinde yükseltgenmiştir. Dönüşümlü voltamogramdan elde edilen yayvan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluşumu ve artan döngü sayısı ile birlikte bu piklerin akım yoğunluklarının artması polipirolün oluşumunu göstermektedir (Şekil 4.36 b). PyrPy ve pirol monomerlerinin bir arada gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmasına bakıldığında, yükseltgenme ve indirgenme piklerinin hem PyrPy hem de pirolünkinden farklı olması ile birlikte akım yoğunluğu cevabının artışı kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır (Şekil 4.36 c).



**Şekil 4.36.** (a)  $10^{-3}$  M PyrPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c)  $10^{-3}$  M PyrPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , döngü sayısı: 10)

#### **4.25. P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi**

P(PyrPy-ko-Py) kopolimeri  $10^{-3}$  M PyrPy, 0,05 M Py monomerleri ve 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında etanol çözücüsü içerisinde kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal sentez işlemi +800 mV sabit potansiyel değerinde 300 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.37 a). PyrPy monomerini içermeden aynı reaksiyon şartlarında elektrokimyasal olarak sentezlenen P(Py)/KUG elektroduna ait kronokulomogram Şekil 4.37 b'de gösterilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemi sonrasında modifiye edilen KUG elektrotlar, yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için etanol çözücüsü içerisine daldırılarak temizlenmiştir. P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) iletken filmlerin KUG elektrotların yüzeyinde polimerleştiği ve elektrotların morfolojisinin değiştiği elde edilen kronokulomogramlar ile açıklanabilir. P(PyrPy-ko-Py)/KUG elektrot ile elde edilen kronokulomogramda polipirole göre daha yüksek yük yoğunluğu elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar ile sentezlenen P(PyrPy-ko-Py) filminin P(Py) filminden daha iletken bir yapıda olduğu söylenebilir.

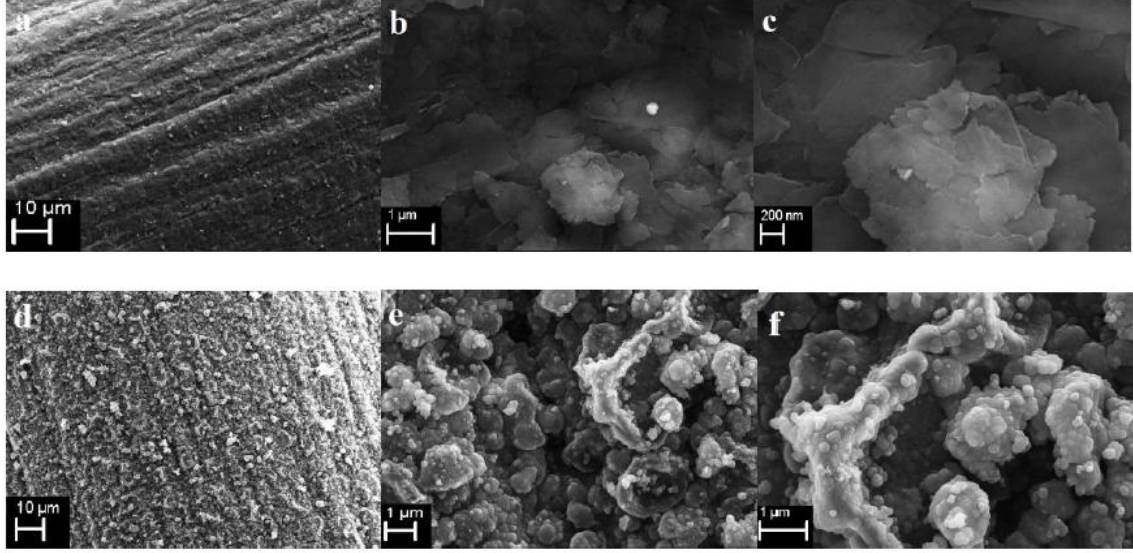


**Şekil 4.37.** (a)  $10^{-3}$  M PyrPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800 mV, süre: 300 s)

#### 4.26. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının FESEM Analizleri

Elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PyrPy-ko-Py) ve P(Py) filmlerinin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için FESEM yöntemi ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı büyütme kullanılarak yapılan analizler sonucunda modifiye edilen KUG elektrotların FESEM görüntüleri Şekil 38'de gösterilmektedir. P(Py) ile kaplanan KUG elektrodun yüzey morfolojileri incelendiğinde homojen fakat oldukça ince bir film yapısında olduğu görünmektedir (Şekil 4.38 a, b ve c). Buna karşın, P(PyrPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodunun daha yoğun ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu Şekil Şekil 4.38 d, e ve f'de görünmektedir. FESEM analizlerinden elde edilen bu sonuçlara göre, oluşumu filmin etkin yüzey alanının ve elektroaktivitesinin artışı sağlanmıştır.

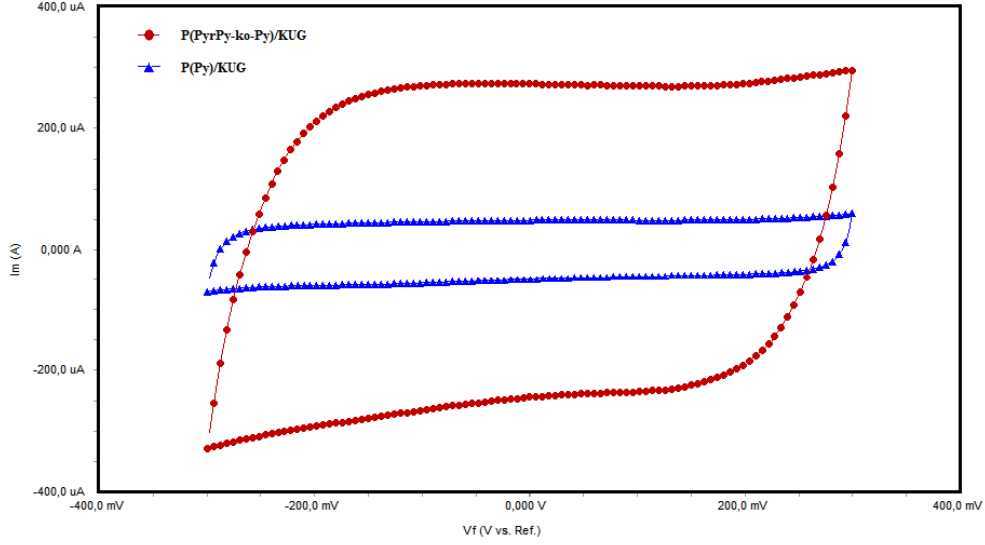
Böylelikle, P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında, P(PyrPy-ko-Py)/KUG elektrot yüzeyinde iyonların daha fazla difüzyonundan kaynaklı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir. CV, EES ve GCD deneylerinden elde edilen sonuçlar, FESEM analizleri ile elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.



**Şekil 4.38.** *P(Py)* (a, b ve c) ve *P(PyrPy-ko-Py)* (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri (a, d:1000X; b, e:10000X ve c, f:20000X)

#### 4.27. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları

P(PhPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemek için dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.39'da P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları ile elde edilen voltamogramlara göre çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki gözlenmemiş ve dikdörtgen biçimine oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. Voltamogramlarda görülen bu sonuçlar elektrotların kapasitif özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında P(PyrPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodu ile daha yüksek akım değerlerinin elde edilmesi ile kapasitans değerinin arttığı sonucuna ulaşılabilir.



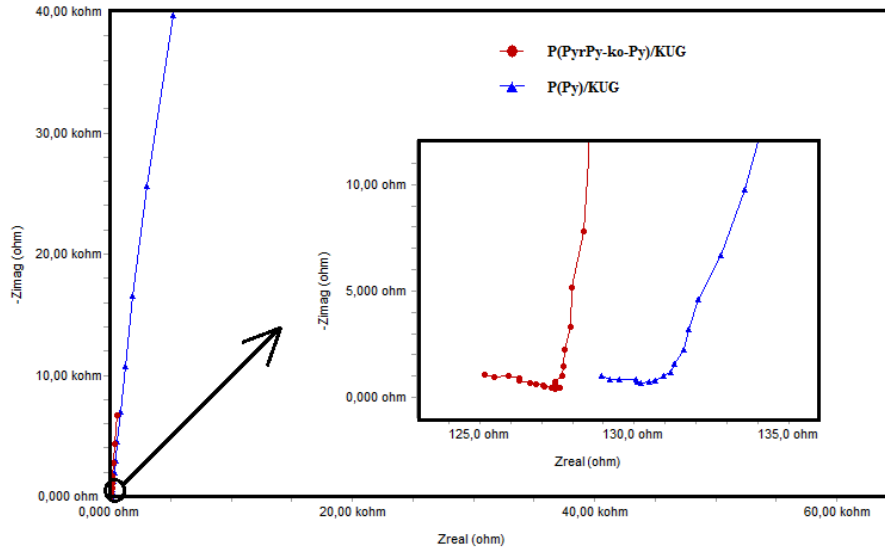
**Şekil 4.39.** *P(PyPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>)*

#### 4.28. P(PyPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri

(PyPy-ko-Py) ve P(Py) ile modifiye edilen KUG elektrotların elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.40'da (PyPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarına ait Nyquist spektrumları gösterilmektedir. Elektrokimyasal empedans analizleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 10 mV genlikte AC uygulanarak yapılmıştır. Yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktalarına ait R<sub>s</sub> değerleri karşılaştırıldığında P(PyPy-ko-Py)/KUG elektrodu ile daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodunun daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Elektrot-elektrolit arayüzünde şarj transfer direncine ait R<sub>ct</sub> değerleri karşılaştırıldığında ise yaklaşık 2 ohm değerlerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Buna karşın, P(PyPy-ko-Py)/KUG elektrodunun düşük frekans bölgesindeki eğimi P(Py) ile modifiye edilen KUG elektrodu ile kıyaslandığında daha büyük olduğu görülmektedir. Böylelikle, difüzyon direncinin düşük olmasından kaynaklı olarak elektrolit içindeki iyonların P(PyPy-ko-Py)/KUG elektrodu yüzeyine daha hızlı bir şekilde difüzyonu gerçekleştiği söylenebilir. Polipirol filmi ile kıyaslandığında P(PhnPy-ko-Py) filminin iletkenliğinin



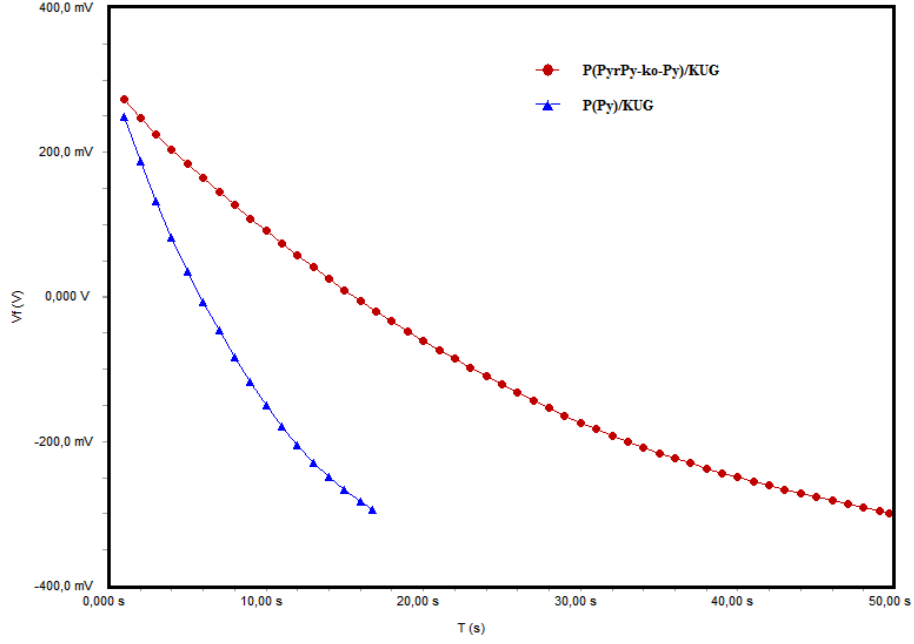
ve etkin yüzey alanının artması sonucunda P(PhnPy-ko-Py)/KUG elektrodunun daha fazla kapasitif özelliklere sahip olduğu Nyquist spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile açıklanabilir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile gerçekleştirilen analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde, P(PyrPy-ko-Py)/KUG elektrodunun P(Py)/KUG elektrodundan daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, EES ile elde edilen sonuçlar CV, GCD ve FESEM analizleri ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.



**Şekil 4.40.** *P(PyrPy-ko-Py)/KUG (-●-) ve P(Py)/KUG (-▲-) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları*

#### 4.29. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilerek modifiye edilen KUG elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığı kullanılarak şarj-deşarj deneyleri üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Şarj-deşarj ölçümleri sabit 2 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğu değerleri kullanılarak yapılmıştır. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotları ile elde edilen galvanostatikdeşarj eğrileri Şekil 4.41’de gösterilmektedir. Elde edilendeşarj eğrilerinden modifiye elektrotların kapasitans değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.41.** *P(PyPy-ko-Py)/KUG* (●) ve *P(Py)/KUG* (▲) modifiye elektrotlarının 1 M  $H_2SO_4$  elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2 A g^{-1}$ )

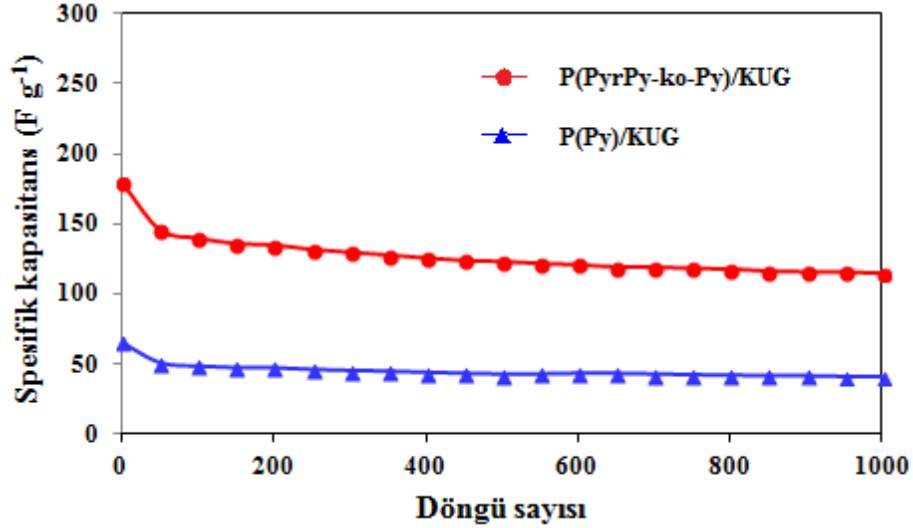
*P(PyPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* elektrotlarının  $2 A g^{-1}$  sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $178 F g^{-1}$  ve  $65 F g^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da gösterilmektedir.

**Tablo 4.9.** *P(PyPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ ( $F g^{-1}$ )
<i>P(PyPy-ko-Py)/KUG</i>	$178 F g^{-1}$
<i>P(Py)/KUG</i>	$65 F g^{-1}$

*P(PyPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotlarının 1000 döngü ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.42’de gösterilmektedir. *P(PyPy-ko-Py)/KUG* elektrodunun spesifik kapasitans değeri *P(Py)/KUG* elektrodu ile karşılaştırıldığında yaklaşık 2,7 kat daha yüksek elde edilmiştir. *P(PyPy-ko-Py)* filminin iletkenliğinin ve etkin yüzey

alanının artması ile daha elektroaktif özelliğe sahip olduğu şarj-deşarj testlerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.



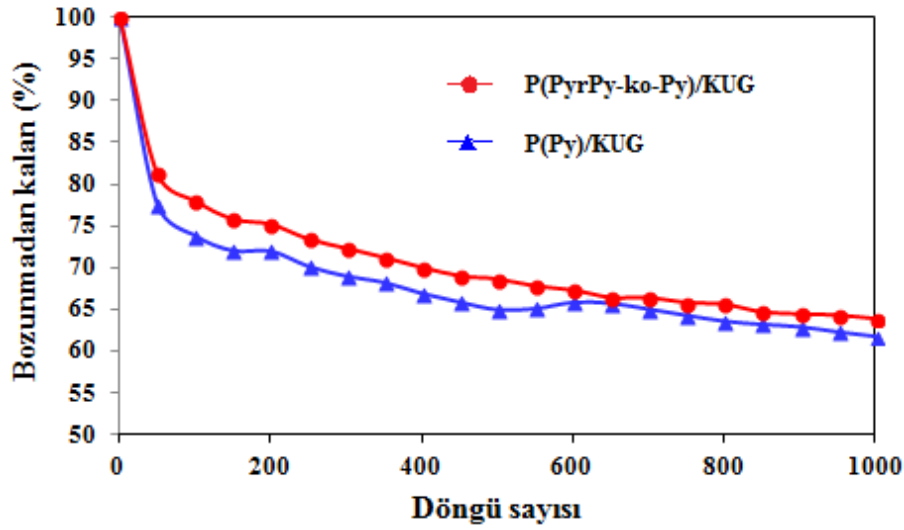
**Şekil 4.42.** *P(PyrPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)*

1000 döngü ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının döngü sayısına karşı spesifik kapasitans değerlerindeki azalma Şekil 4.43’de gösterilmektedir. P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları için 1000 döngü sonrasında spesifik kapasitans değerlerinin sırasıyla %64 ve %62’sinin koruduğu elde edilmiştir (Tablo 4.10).

**Tablo 4.10.** *P(PyrPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri*

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
P(PyrPy-ko-Py)/KUG	%64
P(Py)/KUG	%62

P(PyPy-ko-Py) ve P(Py)/KUG elde edilen birbirine yakın sonuçlar sentezlenen kopolimer ve polipirolün çok kararlı bir yapıya sahip olmadığını göstermektedir. Galvanostatik şarj-deşarj deneylerinden elde edilen sonuçlara göre P(PyPy-ko-Py) filmi polipirole göre yüksek kapasitans değerine sahip olmasına karşın diğer kopolimerler ile kıyaslandığında döngü ömründeki kararsızlığı sentezlenen kopolimerin mekaniksel özelliğinin düşük olduğunu göstermektedir.

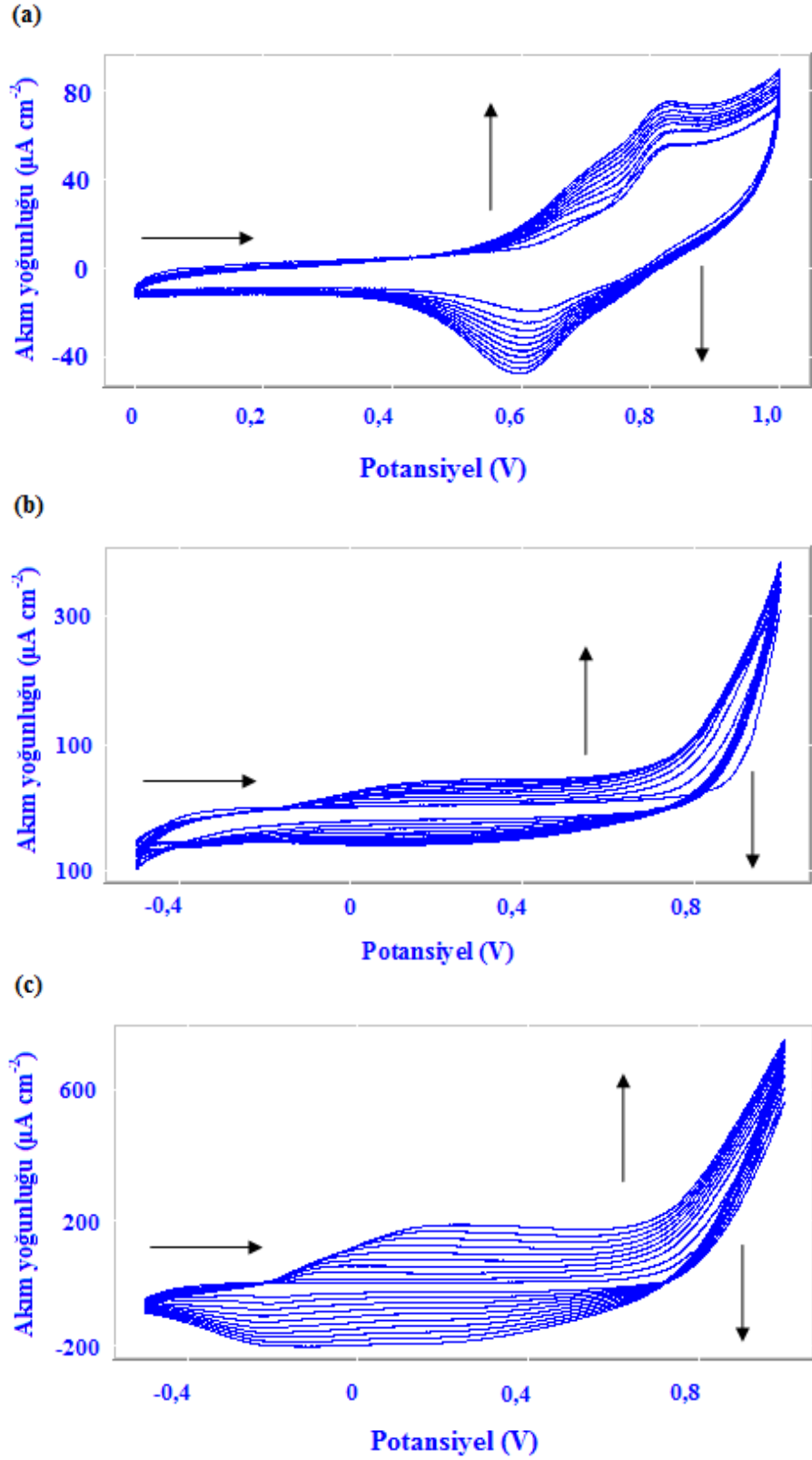


**Şekil 4.43.** *P(PyPy-ko-Py)/KUG (—●—) ve P(Py)/KUG (—▲—) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Uygulanan akım yoğunluğu: 2 A g<sup>-1</sup>, döngü sayısı: 1000)*

#### 4.30. P(ChryPy), P(Py) ve P(ChryPy-ko-Py) Filmlerinin Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi

ChryPy monomerinin, pirol monomerinin ve ChryPy monomeri ile pirol monomerlerinin bir arada 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde elektroaktiviteleri dönüşümlü voltametri çalışmaları 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.44). Deneylerde KUG çalışma elektrodu, Ag tel pseudo-referans ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 10<sup>-3</sup> M ChryPy monomerinin 0 ile +1 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyi sonucunda, KUG çalışma elektrodu yüzeyinde P(ChryPy) filminin oluştuğu tespit edilmiştir. ChryPy monomerinin etanol çözücüsü içerisinde yaklaşık +0,83 V değerinde yükseltgenme piki verdiği görülmektedir. Birinci döngüden sonraki döngülerde, P(ChryPy) filminin etanol çözücüsü içerisindeki polimerizasyonuna ait ikinci bir

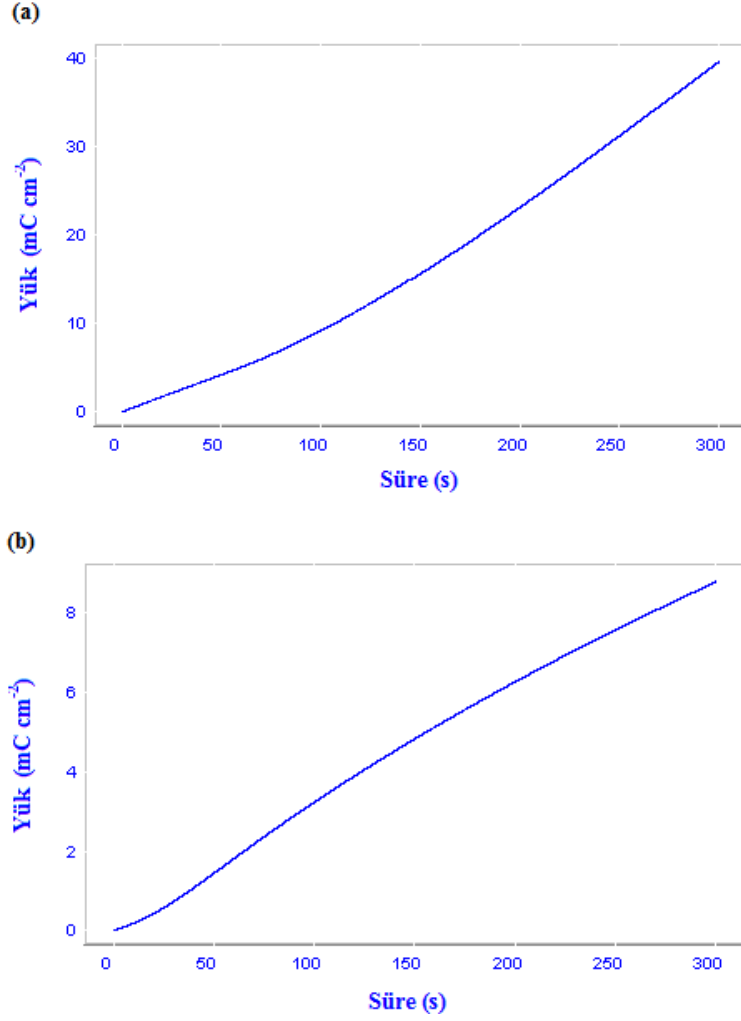
yükseltgenme piki 0,67 V civarında, indirgenme pikinin ise 0,6 V civarında olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.44 a). Elde edilen voltamogram incelendiğinde artan döngü sayısı ile yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu verilerden yararlanarak P(ChryPy) polimerinin etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrot yüzeyinde oluştuğunu söyleyebiliriz. Pirolün elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, -0,5 ile +1,0 V aralığında yükseltgenmesi yaklaşık +0,85 V değerinde gerçekleşmiştir. Yükseltgenme piki pirol radikal katyonunun oluşumunu göstermektedir. Şekil 4.44 b'de gösterilen dönüşümlü voltamograma göre, yayvan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluşumu ve artan döngü sayısı ile birlikte bu piklerin akım yoğunluklarının artması polipirolün oluşumunu ispatlamaktadır. ChryPy ve pirol monomerlerinin bir arada gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda, yükseltgenme ve indirgenme piklerinin hem ChryPy hem de pirolünkinden farklı olması ile birlikte akım yoğunluğu cevabının artışı kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır (Şekil 4.44).



**Şekil 4.44.** (a)  $10^{-3}$  M ChryPy monomerinin (b) 0,05 M Py monomerinin ve (c)  $10^{-3}$  M ChryPy ve 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında EtOH çözücüsü içerisinde KUG elektrotları ile elde edilen elektropolimerleşme ve elektrokopolimerleşmeye ait dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , döngü sayısı: 10)

#### **4.31. P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) Filmlerinin Kronokulometri Yöntemi ile Elektrokimyasal Sentezi**

P(ChryPy-ko-Py) iletken filmi  $10^{-3}$  M ChryPy, 0,05 M Py monomerlerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında etanol ortamında +800 mV sabit potansiyel değerinde KUG elektrot yüzeyinde 300 saniye boyunca kronokulometri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Şekil 4.45 a). Aynı reaksiyon şartlarında elektrokimyasal olarak sentezlenen P(Py) iletken polimerine ait kronokulomogram Şekil 4.45 b'de gösterilmiştir. Polimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen modifiye elektrotlar yüzeyinde kalan monomer, oligomer ve destek elektrolit gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için etanol çözücüsü içerisine daldırılarak temizlenmiştir. P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) iletken polimer filmlerinin KUG elektrot yüzeyinde polimerleştiği ve KUG elektrotların morfolojisinin değiştiği elde edilen kronokulomogramlar ile açıklanabilir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektroduna ait kronokulomogramdan elde edilen sonuca göre, polipirole göre daha yüksek yük yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak elektrokimyasal olarak sentezlenen P(ChryPy-ko-Py) filminin P(Py) filmine kıyasla daha iletken özellikte olmasından dolayı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu sonucuna ulaşılabilir.



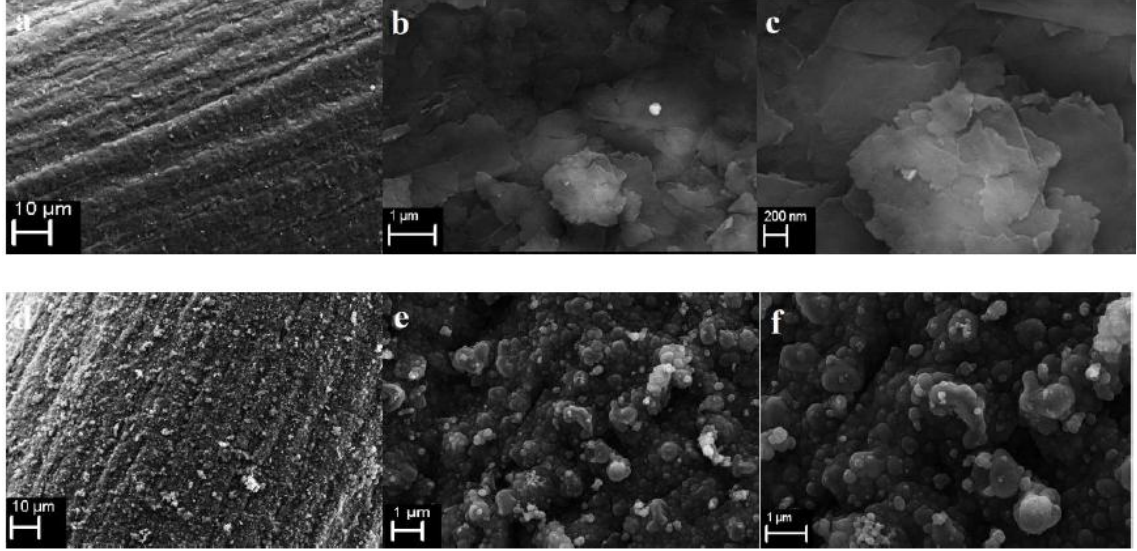
**Şekil 4.45.** (a)  $10^{-3}$  M ChryPy ve 0,05 M Py monomerlerinin (b) 0,05 M Py monomerinin 0,1 M TBABF<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrotları yüzeyinde elde edilen kopolimere ve polipirole ait kronokulomogramlar (Uygulanan potansiyel: +800 mV, süre: 300 s)

#### 4.32. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının FESEM Analizleri

P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotların yüzey morfolojilerini incelemek için FESEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı büyütme kullanılarak gerçekleştirilen FESEM analizlerine ait görüntüler Şekil 4.46'da gösterilmektedir. P(Py) iletken polimeri ile kaplanan KUG elektrodun yüzey morfolojileri incelendiğinde homojen ve oldukça ince bir film yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.46 a, b ve c). Buna karşın, P(ChryPy-ko-Py)/KUG modifiye elektroduna ait görüntülerde daha yoğun ve gözenekli bir yapı oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.46 d, e ve f). FESEM analizlerinden elde edilen görüntülere göre, kopolimer oluşumu filmin etkin yüzey alanının ve elektroaktivitesinin artmasını sağlamıştır. Bu sonuç, P(ChryPy-ko-Py)/KUG



elektrodunda etkin yüzey alanının artması ile elektrot yüzeyinde iyonların daha fazla difüzyonundan kaynaklı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir. CV, EES ve GCD deneylerinden elde edilen sonuçlar, FESEM analizleri ile elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.

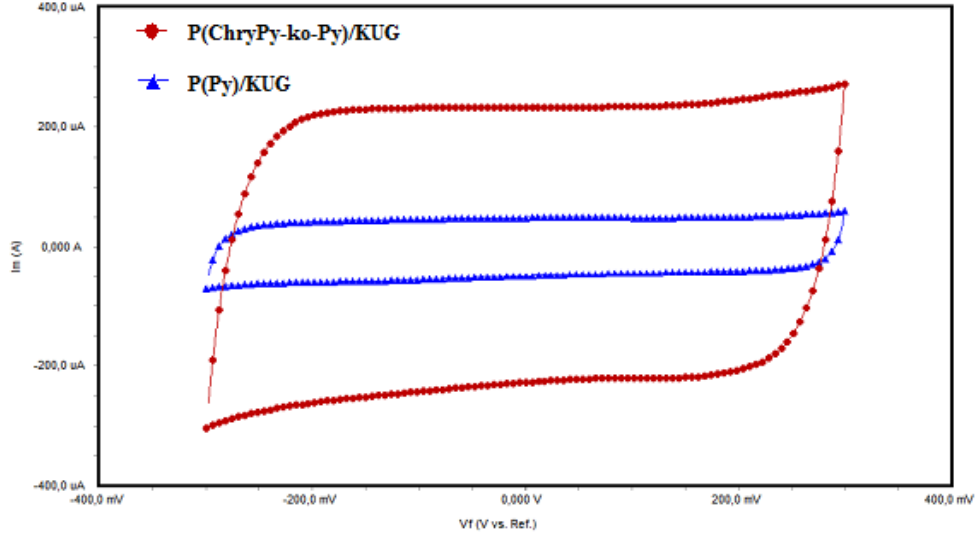


**Şekil 4.46.** *P(Py)* (a, b ve c) ve *P(PChryPy-ko-Py)* (d, e ve f) modifiye KUG elektrotların farklı büyütme ile elde edilen FESEM görüntüleri (a, d:1000X; b, e:10000X ve c, f:20000X)

#### **4.33. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Dönüşümlü Voltametri Sonuçları**

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarının elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. CV deneyleri -0,3 ile +0,3 V çalışma aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotlarına ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.47’de bir arada gösterilmektedir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG modifiye elektrotları ile elde edilen voltamogramlara göre çalışılan potansiyel aralığında herhangi bir yükseltgenme-indirgenme piki vermediği görülmektedir. Bununla birlikte ideal bir süperkapasitörün sergilemesi gereken dikdörtgen biçiminde voltamograma oldukça yakın davranışlar göstermişlerdir. Elde edilen bu sonuç modifiye edilen KUG elektrotlarının kapasitif özelliklere sahip olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca, P(ChryPy-ko-Py)/KUG modifiye elektrodu P(Py)/KUG elektrodu ile karşılaştırıldığında

daha yüksek akım değerinde elektrokimyasal davranışlar sergilemesinden dolayı daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu söylenebilir.

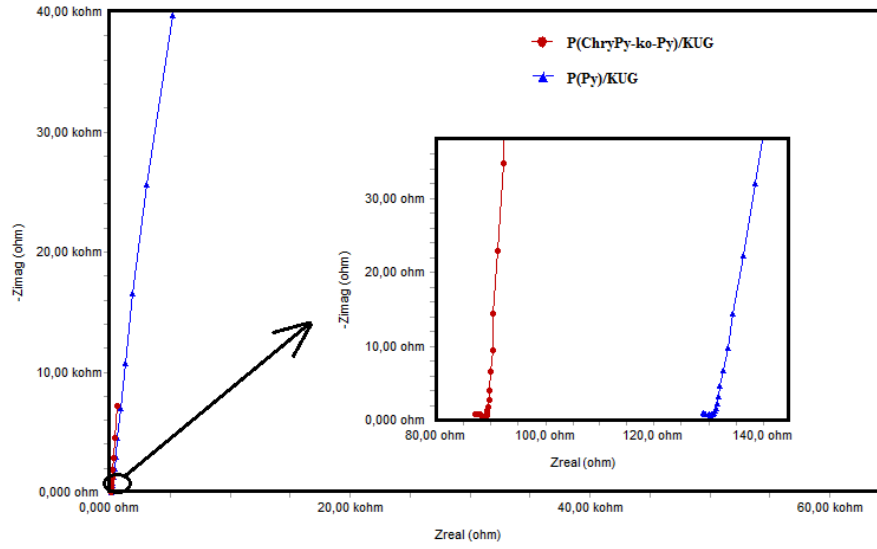


**Şekil 4.47.** *P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) modifiye elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>)*

#### **4.34. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Elektrokimyasal Empedans Analizleri**

P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans analizleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisinde 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığı ve 10 mV genlikte AC uygulanarak gerçekleştirilmiştir. EES analizleri sonucunda P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarına ait Nyquist spektrumları Şekil 4.48'de gösterilmektedir. Yüksek frekans bölgesinde gerçek eksen üzerindeki kesim noktalarına ait  $R_s$  değerleri karşılaştırıldığında P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektrodu ile daha düşük sonuçların elde edildiği Nyquist spektrumlarından görülmektedir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektrodunun daha iletken bir yapıya sahip olduğu elde edilen bu sonuçlar ile açıklanabilir. Yarım daire şeklinde elde edilen elektrot-elektrolit arayüzünde şarj transfer direncine ait  $R_{ct}$  değerleri karşılaştırıldığında ise yaklaşık 2 ohm değerlerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektrodunun düşük frekans bölgesindeki eğimi P(Py) ile modifiye edilen KUG elektrodu ile kıyaslandığında daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç ile difüzyon direncinin daha düşük olmasından dolayı

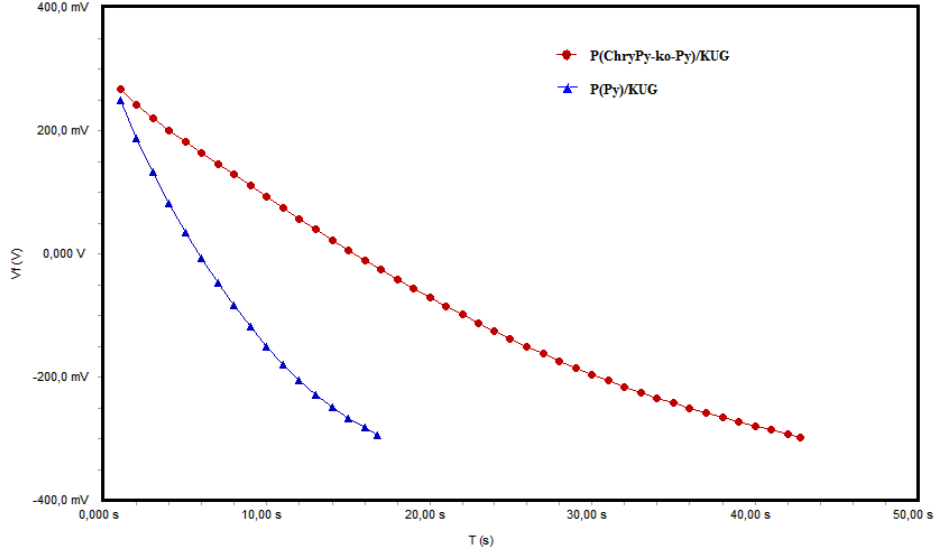
elektrolit içerisindeki iyonların P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektrodu yüzeyine daha hızlı bir şekilde difüze olduğu ile açıklanabilir. P(ChryPy-ko-Py) filminin iletkenliğinin ve etkin yüzey alanının artmasından dolayı P(ChryPy-ko-Py)/KUG elektrodunun kapasitif özelliklerinin daha yüksek olduğu Nyquist spektrumlarından elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir. Sonuç olarak, EES ile elde edilen sonuçlar CV, GCD ve FESEM analizleri ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.



**Şekil 4.48.** *P(ChryPy-ko-Py)/KUG (●) ve P(Py)/KUG (▲) elektrotlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları*

#### 4.35. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG Elektrotlarının Galvanostatik Şarj-Deşarj Deneyleri

P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilerek buradan elde edilen veriler ile modifiye elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin hesaplanmıştır. Şarj-deşarj deneyleri dönüşümlü voltametri deneylerinden elde edilen sonuçlara göre -0,3 ile +0,3 V potansiyel aralığı kullanılarak yapılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj analizleri üçlü elektrot sistemi ile sabit 2 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarını ile elde edilen galvanostatik deşarj eğrileri Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Elde edilen deşarj eğrilerinden modifiye elektrotların kapasitans değerleri Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



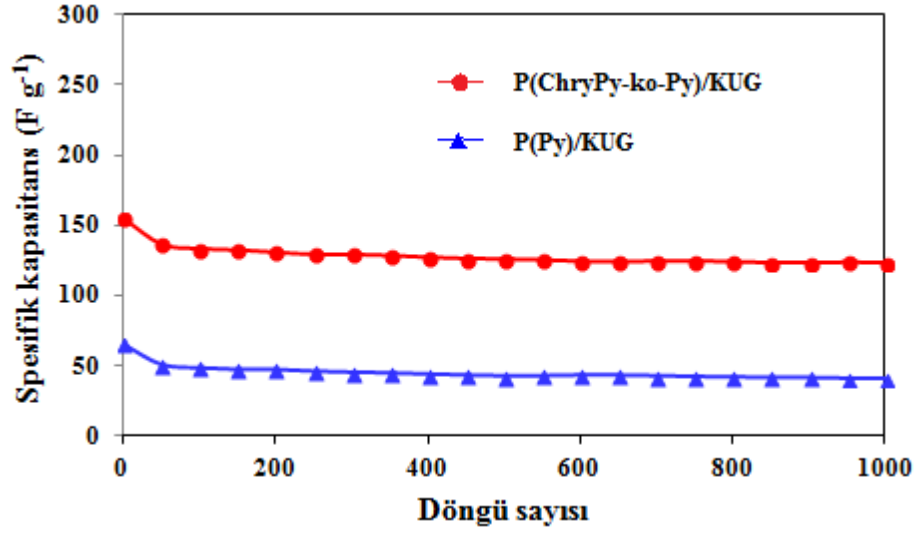
**Şekil 4.49.** *P(ChryPhPy-ko-Py)/KUG* (—●—) ve *P(Py)/KUG* (—▲—) modifiye elektrotlarının  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  elektrolit çözeltisi içerisindeki deşarj eğrileri (Uygulanan akım yoğunluğu:  $2\text{ A g}^{-1}$ )

*P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* elektrotlarının  $2\text{ A g}^{-1}$  sabit akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $155\text{ F g}^{-1}$  ve  $65\text{ F g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.11).

**Tablo 4.11.** *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	SPESİFİK KAPASİTANS DEĞERLERİ ( $\text{F g}^{-1}$ )
<i>P(ChryPy-ko-Py)/KUG</i>	$155\text{ F g}^{-1}$
<i>P(Py)/KUG</i>	$65\text{ F g}^{-1}$

Elektrokimyasal olarak sentezlenen *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)* iletken filmleri ile modifiye edilen KUG elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.50’de gösterilmektedir. *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* elektrodunun spesifik kapasitans değeri *P(Py)/KUG* elektrodu ile kıyaslandığında yaklaşık 2,4 kat fazla elde edilmiştir. *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* elektrodu ile elde edilen bu sonuç kopolimerin iletkenliğinin ve etkin yüzey alanının artmasından kaynaklı olarak daha elektroaktif özelliğe sahip olmasını ispatlamaktadır.



**Şekil 4.50.** *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* (●) ve *P(Py)/KUG* (▲) modifiye elektrotlarının  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisindeki spesifik kapasitans değerleri (Akım yoğunluğu:  $2\text{ A g}^{-1}$ , döngü sayısı: 1000)

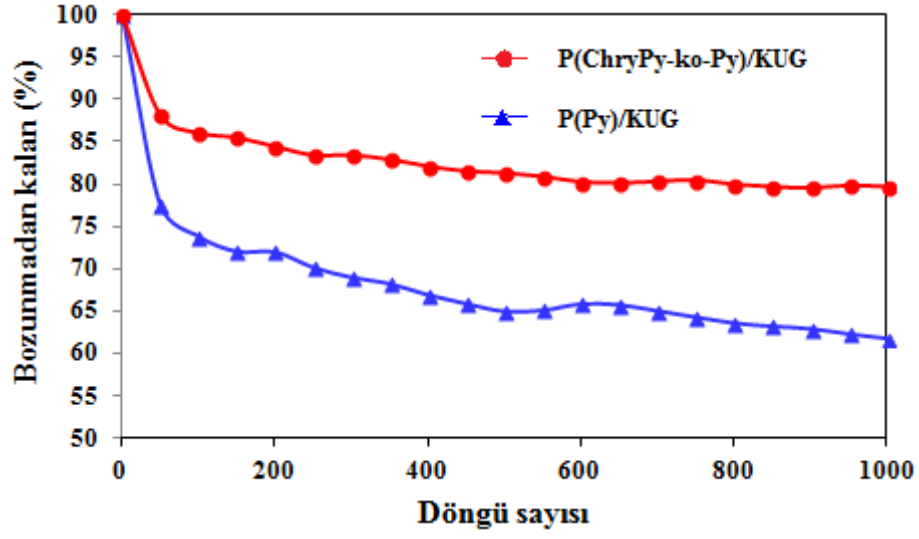
*P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotları ile gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda 1000 döngü sonrası bozunmadan kalan değerler *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotları için sırasıyla %80 ve %62 olarak elde edilmiştir (Tablo 4.12).

**Tablo 4.12.** *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* ve *P(Py)/KUG* modifiye elektrotlarının bozunmadan kalan % değerleri

MODİFİYE ELEKTROTLAR	BOZUNMADAN KALAN % DEĞERLERİ
<i>P(ChryPy-ko-Py)/KUG</i>	%80
<i>P(Py)/KUG</i>	%62

Modifiye elektrotlar için döngü sayısına karşı bozunmadan kalan % değerleri Şekil 4.51'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* kopolimerinin *P(Py)/KUG* elektrodu ile karşılaştırıldığında daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj deneyleri sonucunda *P(ChryPy-ko-Py)/KUG* elektrodu ile daha yüksek spesifik kapasitans ve döngü ömrü değerleri elde edilmiştir. Böylelikle, elektrokimyasal olarak sentezlenen *P(ChryPy-ko-*

Py) iletken filmi polipirrolün elektrokimyasal ve mekaniksel özelliklerini önemli derecede arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.51.  $P(\text{ChryPy-ko-Py})/\text{KUG}$  (—●—) ve  $P(\text{Py})/\text{KUG}$  (—▲—) modifiye elektrotlarının  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisindeki bozunmadan kalan % değerleri (Akım yoğunluğu:  $2 \text{ A g}^{-1}$ , döngü sayısı: 1000)

## 5. GENEL DEĞERLENDİRME

Gerçekleştirilen bu tez kapsamında, dört farklı monomerin kimyasal sentezleri gerçekleştirilerek yapıları  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. PhPy monomeri 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG elektrot yüzeyinde +800 mV sabit gerilim değerinde kronokulometri yöntemleri ile elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Bu gerilim değerlerinde polimerleşen polipirol iletken polimerinin hem kapasitif hem de mekaniksel özelliklerini arttırmak için kopolimer oluşumu gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak uygun çözücü seçimi P(PhPy-ko-Py) etanol, metanol ve asetonitril ortamında 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında kalem ucu grafit çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, etanol içerisinde sentezlenen kopolimerin CV, EES ve GCD elektrokimyasal teknikleri ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kapasitans ve kararlılığında önemli derecede artış sağlanmıştır. Bundan dolayı elektrokimyasal sentez işlemleri etanol çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çözücü seçiminden sonra farklı katkı maddelerinin kullanılması ile sentezlenen P(PhPy-ko-Py) kopolimerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, TBAClO<sub>4</sub> katkı maddesinin kullanılması ile kopolimer sentezi aynı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. TBAClO<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PhPy-ko-Py) filminin döngü kararlılığı daha iyi olmasına karşın, bu kopolimerin kapasitans değeri TBABF<sub>4</sub> ile sentezlenen P(PhPy-ko-Py) filminin kapasitans değerinin yarısından daha düşük olması nedeniyle katkı maddesi olarak TBABF<sub>4</sub> tercih edilmiştir. P(PhnPy-ko-Py), P(PyrPy-ko-Py), P(ChryPy-ko-Py) ve P(Py) iletken filmleri 0,1 M TBABF<sub>4</sub> katkı maddesi varlığında etanol çözücüsü içerisinde KUG çalışma elektrodu yüzeyinde kronokulometri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bütün modifiye kalem ucu grafit elektrotların yüzey analizleri FESEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kopolimerler ve polipirol ile modifiye edilen KUG elektrotların elektrokimyasal ölçümleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleri ile 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik şarj-deşarj deneylerinden elde edilen verilerden modifiye kalem ucu elektrotların kapasitans ve spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre spesifik kapasitans değerleri sırasıyla P(PhPy-ko-Py)/KUG, P(PhnPy-ko-Py)/KUG, P(PyrPy-ko-

Py)/KUG, P(ChryPy-ko-Py)/KUG ve P(Py)/KUG elektrotlarında artış göstermiştir. Ayrıca, KUG elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimerlerin 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilen şarj-deşarj deneyleri sonucunda spesifik kapasitans değerlerindeki azalma P(Py)/KUG elektroduna göre daha düşüktür. Böylelikle, sentezlenen kopolimerlerin mekaniksel özelliğinde de önemli derecede bir artış sağlanmıştır.

Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, KUG elektrot üzerinde elde edilen kopolimer filmlerinin polipirol iyi karşılaştırıldığında daha yüksek kapasitans ve döngü kararlılığı değerlerine sahip olmasından dolayı elektrokimyasal süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi öngörülmüştür.



## KAYNAKÇA

- [1] Editorial. (2015). *Appl. Energ.*, 153, 1-2.
- [2] Wei, F., Jiang, J., Yu, G., Sui Y. (2015). A novel cobalt-carbon composite for the electrochemical supercapacitor electrode material. *Mater. Lett.*, 146, 20-22.
- [3] Dorraji, M.S.S., Ahadzadeh, I. and Rasoulifard, M.H. (2014). Chitosan/polyaniline/MWCNT nanocomposite fibers as an electrode material for electrical double layer capacitors. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39, 9350-9355.
- [4] Xu, X., Shen, J., Li, N., Ye, M. (2014). Facile synthesis of reduced graphene oxide/CoWO<sub>4</sub> nanocomposites with enhanced electrochemical performances for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 150, 23-34.
- [5] Vidyadharan, B., Misnon, I.I., Ismail, J., Yusoff, M.M., Jose, R. (2015). High performance asymmetric supercapacitors using electrospun copper oxide nanowires anode. *J. Alloy. Compd.*, 633, 22-30.
- [6] Chen, Y., Du, L., Yang, P., Sun, P., Yu, X., Mai, W. (2015). Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole. *J. Power Sources*, 287, 68-74.
- [7] Zhou, J., Huang, Y., Cao, X., Ouyang, B., Sun, W., Tan, C., Zhang, Y., Ma, Q., Liang, S., Yan, Q., Zhang, H. (2015). Two-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet-coated three-dimensional graphene networks for high-rate, long-cycle-life supercapacitors. *Nanoscale*, 7, 7035-7039.
- [8] Shaikh, S.F., Lim, J.Y. and Joo, O.S. (2013). Two-dimensional NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheet-coated three-dimensional graphene networks for high-rate, long-cycle-life supercapacitors. *Curr. Appl. Phys.*, 13, 758-761.
- [9] Li, J., Xie, H. and Li, Y. (2014). Enhanced electrochemical performance of poly(*N*-acetylaniline)/graphene composites as electrode materials for supercapacitors. *Mater. Lett.*, 124, 215-218.
- [10] Srimuk, P., Luanwuthi, S., Krittayavathananon, A., Sawangphruk, M. (2015). Solid-type supercapacitor of reduced graphene oxide-metal organic framework composite coated on carbon fiber paper. *Electrochim. Acta*, 157, 69-77.
- [11] Xie, Y., Du, H. and Xia, C. (2015). Porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoarray used for flexible supercapacitor. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 204, 163-172.
- [12] Huang, K.J., Zhang, J.Z. and Fan, Y. (2015). One-step solvothermal synthesis of different morphologies CuS nanosheets compared as supercapacitor electrode materials, *J. Alloy. Compd.*, 625, 158-163.

- [13] Ng, C.H., Lim, H.N., Hayase, S., Harrison, I., Pandikumar, A., Huang, N.M. (2015). Potential active materials for photo-supercapacitor: A review. *J. Power Sources*, 296, 169-185.
- [14] Chen, W., Xia, C., Rakhi, R.B., Alshareef, H.N. (2014). A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes. *J. Power Sources*, 267, 521-526.
- [15] Miao, F., Shao, C., Li, X., Zhang, Y., Lu, N., Wang, K., Liu, Y. (2014). One-dimensional heterostructures of beta-nickel hydroxide nanoplates/electrospun carbon nanofibers: Controlled fabrication and high capacitive property. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39, 16162-16170.
- [16] Hsu, C.T., Hu, C.C., Wu, T.H., Chen, J.C., Rajkumar, M. (2014). How the electrochemical reversibility of a battery-type material affects the charge balance and performances of asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 146, 759-768.
- [17] Chen, J., Xia, Z., Li, H., Li, Q., Zhang, Y. (2015). Preparation of highly capacitive polyaniline/black TiO<sub>2</sub> nanotubes as supercapacitor electrode by hydrogenation and electrochemical deposition. *Electrochim. Acta*, 166, 174-182.
- [18] Ye, Y., Zhang, H., Chen, Y., Deng, P., Huang, Z., Liu, L., Qian, Y., Li, Y., Li, Q. (2015). Core-shell structure carbon coated ferric oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C) nanoparticles for supercapacitors with superior electrochemical performance, *J. Alloy. Compd.*, 639, 422-427.
- [19] Teng, S., Siegel, G., Prestgard, M.C., Wang, W., Tiwari, A. (2015). Synthesis and characterization of copper-infiltrated carbonized wood monoliths for supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 161, 343-350.
- [20] Xu, J., Sun, H., Li, Z., Lu, S., Zhang, X., Jiang, S., Zhu, Q., Zakharova, G.S. (2014). Synthesis and electrochemical properties of graphene/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogels nanocomposites as supercapacitor electrodes. *Solid State Ionics*, 262, 234-237.
- [21] Yu, L., Yang, B., Liu, Q., Liu, J., Wang, X., Song, D., Wang, J., Jing, X. (2015). Interconnected NiS nanosheets supported by nickel foam: Soaking fabrication and supercapacitors application. *J. Electroanal. Chem.*, 739, 156-163.
- [22] Zhou, H., Han, G., Xiao, Y., Chang, Y., Zhai, H.J. (2015). A comparative study on long and short carbon nanotubes-incorporated polypyrrole/poly(sodium4-styrenesulfonate) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Synth. Met.*, 209, 405-411.
- [23] Hashmi, S.A. and Upadhyaya, H.M. (2002). Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 152-153, 883-889.
- [24] Xiao, Q. and Zhou, X. (2003). The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 48, 575-580.

- [25] Alvi, F., Ram, M.K., Basnayaka, P.A., Stefanakos, E., Goswami, Y., Kumar, A. (2011). Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 56, 9406-9412.
- [26] Chen, W., Xia, C., Rakhi, R.B., Alshareef, H.N. (2014). A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes. *J. Power Sources*, 267, 521-526.
- [27] Fathi, M., Saghafi, M., Mahboubi, F., Mohajerzadeh, S. (2014). Synthesis and electrochemical investigation of polyaniline/unzipped carbon nanotube composites as electrode material in supercapacitors. *Synth. Met.*, 198, 345-356.
- [28] Xu, J., Hou, J., Xiao, Q., Wei, Q., Zhang, R., Zhang, S., Pu, S. (2006). A novel conducting polymer polyfluoranthene: Electrosyntheses and characterization. *Mater. Lett.*, 60, 1156-1160.
- [29] D'Eramo, F., Z'on, M.A., Fern'andez, H., Sereno, L., Arevalo, A.H. (2008). Studies of a novel conducting polymer by cyclic and square wave voltammetries: Its synthesis and characterization. *Electrochim. Acta*, 53, 7182-7190.
- [30] Su, Y. and Zhitomirsky, I. (2015). Asymmetric electrochemical supercapacitor, based on polypyrrole coated carbon nanotube electrodes. *Applied Energy*, 153, 48-55.
- [31] Zhu, Y. and Shi, K., Zhitomirsky, I. (2014). Polypyrrole coated carbon nanotubes for supercapacitor devices with enhanced electrochemical performance. *J. Power Sources*, 268, 233-239.
- [32] Keskinen, J., Tuurala, S., Sjödin, M., Kiri, K., Nyholm, L., Flyktman, T., Strømme, M., Smolander, M. (2015). Asymmetric and symmetric supercapacitors based on polypyrrole and activated carbon electrodes. *Synth. Met.*, 203, 192-199.
- [33] Hu, J., Wang, H. and Huang, X. (2012). Improved electrochemical performance of hierarchical porous carbon/polyaniline composites. *Electrochim. Acta*, 74, 98-104.
- [34] Liang, B., Qin, Z., Li, T., Dou, Z., Zeng, F., Cai, Y., Zhu, M., Zhou, Z. (2015). Poly(aniline-co-pyrrole) on the surface of reduced graphene oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 177, 335-342.
- [35] Qia, K., Qiu, Y. and Guo, X. (2014). Pulse electrochemical incorporation of graphene oxide into polypyrrole films for supercapacitor electrode materials, *Electrochim. Acta*, 137, 685-692.
- [36] Alvi, F., Ram, M.K., Basnayaka, P.A., Stefanakos, E., Goswami, Y., Kumar, A. (2011). Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 56, 9406-9412.
- [37] Wang, P., Zheng, Y. and Li, B. (2013). Preparation and electrochemical properties of polypyrrole/graphite oxide composites with various feed ratios of pyrrole to graphite oxide. *Synth. Met.*, 166, 33-39.

- [38] Shen, K., Ran, F., Zhang, X., Liu, C., Wang, N., Niu, X., Liu, Y., Zhang, D., Kong, L., Kang, L., Chen, S. (2015). Supercapacitor electrodes based on nano-polyaniline deposited on hollow carbon spheres derived from cross-linked co-polymers. *Synth. Met.*, 209, 369-376.
- [39] Weng, Y.T., Tsai, C.B., Ho, W.H., Wu, N.L. (2013). A new nanocomposite: Carbon cloth based polyaniline for an electrochemical supercapacitor. *Electrochem. Commun.*, 27, 172-175.
- [40] Lai, L., Wang, L., Yang, H., Sahoo, N.G., Tam, Q.X., Liu, J., Poh, C.K., Lim, S.H., Shen, Z., Lin, J. (2012). Electrochemical reduction of ultrathin graphene oxide/polyaniline films for supercapacitor electrodes with a high specific capacitance. *Nano Energ.*, 1, 723-731.
- [41] Muthulakshmi, B., Kalpana, D., Pitchumani, S., Renganathan, N.G. (2006). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *J. Power Sources*, 158, 1533-1537.
- [42] He, X., Gao, B., Wang, G., Wei, J., Zhao, C. (2013). A new nanocomposite: Carbon cloth based polyaniline for an electrochemical supercapacitor *Electrochim. Acta*, 111, 210-215.
- [43] Sarker, A.K. and Hong, J.D. (2013). Electrochemical reduction of ultrathin graphene oxide/polyaniline films for supercapacitor electrodes with a high specific capacitance. *Colloid Surface A*, 436, 967-974.
- [44] Frackowiak, E. and Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950.
- [45] Çelik, B., Çelik, İ., Dolaş, H., Görçay, H., Şahin, Y., Saraç, A.S., Pekmez, K. (2014). Electrochemical synthesis, characterization and capacitive properties of novel thiophene based conjugated polymer. *React. Funct. Polym.*, 83, 107-112.
- [46] Özcan, L., Şahin, Y. and Türk, H. (2008). Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate. *Biosens. Bioelectron.*, 24, 512-517.
- [47] Güllü, M. and Yiğit, D. (2012). A novel asymmetric pseudocapacitor based on poly(5,12-dihydrothieno [3',4':2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]quinoxaline) coated graphite anode and poly(ethylenedioxythiophene) coated graphite cathode. *Synth. Met.*, 162, 1434-1442.
- [48] Xu, R., Guo, F., Cui, X., Zhang, L., Wang, K., Wei, J. (2015). High performance carbon nanotube based fibershaped supercapacitors using redox additives of polypyrrole and hydroquinone. *J. Mater. Chem.*, 3, 22353-22360.
- [49] Huang, S., Chen, P., Lin, W., Lyu, S., Chen, G., Yin, X., Chen, W. (2016). Electrodeposition of polypyrrole on carbon nanotube-coated cotton fabrics for all-solid flexible supercapacitor electrodes. *RSC Adv.*, 6, 13359-13364.

- [50] Chen, K., Xue, D. and Komarneni, S. (2017). Nanoclay assisted electrochemical exfoliation of pencil core to high conductive graphene thin-film electrode. *J. Colloid Interf. Sci.*, 487, 156-161.
- [51] Hür, E., Varol, G.A. and Arslan, A. (2013) The study of polythiophene, poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications. *Synth. Met.*, 184, 16-22.
- [52] Hür, E. and Arslan, A. (2014) New electrode active materials for supercapacitors: Pencil graphite electrode coated with cobalt ion doped poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth. Met.*, 193, 81-88.
- [53] Çağlar, M., Arslan, A., Kılıç, R., Hür, E. (2015). Electrochemically synthesized Sn<sup>2+</sup> doped poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for supercapacitors *Synth. Met.*, 206, 8-14.
- [54] Wolfart, F., Hryniewicz, B.M., Marchesi, L.F., Orth, E.S., Dubal, D.P., Gómez-Romero, P., Vidotti, M. (2017). Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. *Electrochim. Acta*, 243, 260-269.
- [55] Yue, B., Wang, C., Wagner, P., Yang, Y., Ding, X., Officer, D.L., Wallace, G.G. (2012). Electrodeposition of pyrrole and 3-(4-tert-butylphenyl)thiophene copolymer for supercapacitor applications. *Synth. Met.*, 162 2216-2221.
- [56] Kozak, M. ve Kozak, Ş. (2012). Enerji depolama yöntemleri. *SDU Int. J. Tech. Sci.*, 4, 17-29.
- [57] Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K. (2008). Simple Capacitors to Supercapacitors-An Overview. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 1196-1217.
- [58] Dehghanpour, H. (2015). *Süperkapasitörler İçin Polipirol ve Farklı Yapılardaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi.
- [59] Yoo, J., Kim, J. and Kim, Y.S. (2015). Liquid electrolyte-free cylindrical Al polymer capacitor review: Materials and characteristics. *J. Power Sources*, 284, 466-480.
- [60] Chang, J.H. (2009). *Modeling of An Electrochemical Cell*. Master of Applied Science. Toronto: University of Toronto.
- [61] White, A.M., and Slade, R.C.T. (2003). Polymer electrodes doped with heteropolymetallates and their use within solid-state supercapacitors. *Synth. Met.*, 139, 123-131.
- [62] Dubal, D.P., Lee, S.H., Kim, J.G., Kim, W.B., Lokhande, C.D. (2012). Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor. *J. Mater.Chem.*, 22, 3044-3052.

- [63] Çelik, B. (2012). *Tiyofen Esaslı İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [64] Ariyanayagam, D.K. (2011). *Advanced Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors*. Master of Applied Science. McMaster University: Hamilton.
- [65] Kalafat, F. (2010). *Karboksilik asit içeren polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- [66] Ramadoss, A. and Kim, S.J. (2013). Vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for electrochemical supercapacitor. *J. Alloy. Compd.*, 561, 262-267.
- [67] Yang, X., Wang, G., Wang, R., Li, X. (2010). A novel layered manganese oxide/poly(aniline-co-o-anisidine) nanocomposite and its application for electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 55, 5414-5419.
- [68] Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., Chen, G.Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Prog. Nat. Sci.*, 18, 777-788.
- [69] Frackowiak, E. and B'eguin, F. (2010). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950.
- [70] Chu, X., and Kinoshita, K. (1996). Electrochemical capacitors. *The Electrochem. Soc. P. Series*, 235-245.
- [71] Potphode, D.D., Mishra, S.P., Sivaraman, P., Patri, M. (2017). Asymmetric supercapacitor devices based on dendritic conducting polymer and activated carbon. *Electrochim. Acta*, 230, 29-38.
- [72] Sharma, A.L. (2009). Electrochemical synthesis of poly(aniline-co-fluoroaniline) films and their application as humidity sensing material. *Thin Solid Films*, 517, 3350-3356.
- [73] Wang, J., Xu, Y., Chen, X., Sun, X. (2007). Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films. *Compos. Sci. Technol.*, 67, 2981-2985.
- [74] Yue, B., Wang, C., Wagner, P., Yang, Y., Ding, X., Officer, D.L. ve Wallace, G.G. (2012). Electrodeposition of pyrrole and 3-(4-tert-butylphenyl)thiophene copolymer for supercapacitor applications. *Synth. Met.*, 162, 2216-2221.
- [75] Snook, G. A., Kao, P. and Best, A.S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources*, 196, 1-12.
- [76] Kim, B.K., Sy, S., Yu, A., Zhang, J. (2014). *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion*. Handbook of Clean Energy Systems. John Wiley & Sons Ltd: Canada.
- [77] Soğancı, T. (2013). *Ferrosenil ditiyofosfonat içeren iletken polimerlerin sentezi ve biyosensör uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi. Denizli: Pamukkale Üniversitesi.

- [78] Gerard, M., Chaubey, A. and Malhotra, B. D. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 17, 345-359.
- [79] Saçak, M. (2004). İletken Polimerler. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*, Ankara, 426-433.
- [80] Wang, P.C., Liu, L.H., Mengistie, D.A., Li, K.H., Wen, B.J., Liu, T.S., Chu, C.W. (2013). Transparent electrodes based on conducting polymers for display applications. *Displays*, 34, 301-314.
- [81] Rebis, T. and Milczarek, G. (2016). A comparative study on the preparation of redox active bioorganic thin films based on lignosulfonate and conducting polymers. *Electrochim. Acta*, 204, 108-117.
- [82] Ateh, D.D, Navsaria, H. A. and Vadgama, P. (2006). Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *J. R. Soc. Interf.*, 3, 741-752.
- [83] Okur, Ş. (2008). *Teorik Hesaplamalara Örnekler, Notür ve Yüklü Piyrol Oligomerlerin UV/vis Soğurma Spektralarını Hesaplayarak, Polipiroldeki Doping İşleminin Teorik Olarak Modellenmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi.
- [84] Lu, X., Zhang, W., Wang, C., Wen, T.C., Wei, Y. (2011). One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 36, 671-712.
- [85] Kılıç, M.S. (2016). *Yeni amfiyilik kopolimerler ve modifiye iletken polimerler kullanılarak enzimatik yakıt hücrelerinin geliştirilmesi*. Doktora Tezi. Zonguldak: Bülent Ecevit Üniversitesi.
- [86] Özcan, L. (2008). *Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [87] Coşkun, K. (2009). *Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [88] Erkaya, E. (2009). *Etil Ferrosenilmetil 3,4-pirolidikarboksilatın Sentezi, Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Konya: Selçuk Üniversitesi.
- [89] Deore, M.S. and Freund B.A. (2007). *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons Ltd: England.
- [90] Saha, A.A. (2007). *Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characterization of Conducting Copolymers of Aniline and o-Aminophenol*. Doctor of Philosophy. Chemnitz: Chemnitz University of Technology.
- [91] Chandrasekhar, P. (1999). Basis of conducting polymers synthesis, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications a Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers: Boston/Dordrecht/London.

- [92] Toshima, N. and Hara, S. (1995). Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.*, 20, 135-141.
- [93] Malinauskas, A. (2001). Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42, 3957-3972.
- [94] <https://www.gamry.com/cells-and-accessories/electrochemical-cells/eurocell-corrosion-cell/>
- [95] Gonz'alez-Tejera, M.J., Blanca, E.S. and Carrillo, I. (2008). Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. *Synth.Met.*, 158, 165-189.
- [96] Ercan, B. (2006). *Polipirolün Elektrokimyasal Katı-faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [97] Wagner, M. (2013). *Synthesis, Characterization and Chemical Sensor Application of Conducting Polymers*. Master of Thesis. Åbo/Turku: Åbo Akademi University.
- [98] Zhou C., (2006). *Carbon Nanotube Based Electrochemical Supercapacitors*. Doctor of Philosophy. Atlanta: Georgia Institute of Technology.
- [99] Gürler, B. (2011). *Bazı Tetrasiklinlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Tayinleri İçin Moleküler Baskılanmış Polimer Modifiye Elektrotların Hazırlanması*. Doktora Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [100] Zotti, G., Schiavon, G., Berlin, A., Pagani, G. (1993). Thiophene oligomers as polythiophene models. 1. Anodic coupling of thiophene oligomers to dimers: a kinetic investigation, *Chem. Mater.*, 5, 430-436.
- [101] Kumar, S. (2016). Conducting Polymers and Their Characterization. *Int. Res. J. Eng. Technol.*, 3, 479-482.
- [102] Huang, Z., Zhang, Y.Z., Kotakic, M., Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2223-2253.
- [103] Gerard, M., Chaubey, A. and Malhotra, B.D. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 17, 345-359.
- [104] Waltman, R.J. and Bargon, J. (1986). Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Can. J. Chem.*, 64, 76-95.
- [105] Çetiner, S. (2011). *Polipirol-poli(Akrilonitril-ko-vinil asetat) Kompozit İnce Film ve Nanolif Oluşumu ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.



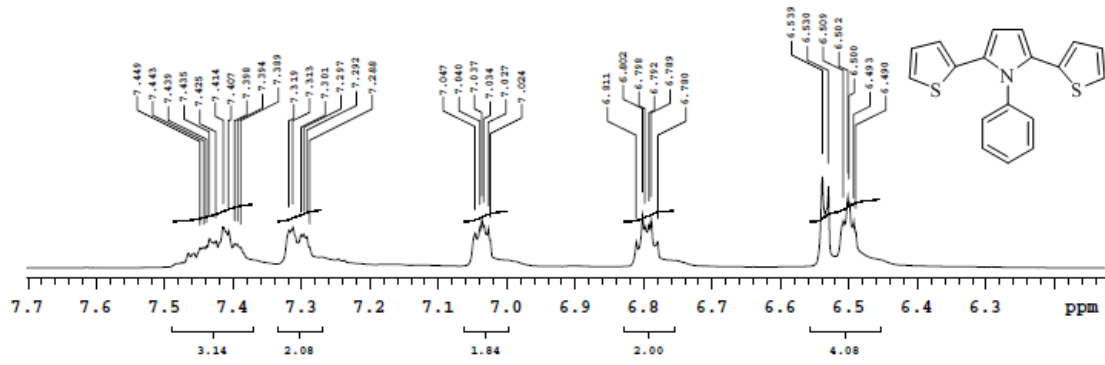
- [106] Chang, H., Chang, C., Tsai, Y., Liao, C. (2012). Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon*, 50, 2331-2336.
- [107] Kumar, D. and Sharma, R.C. (1998) Review Article Advances in Conductive Polymers. *Eur. Polym. J.*, 34, 1053-1060.
- [108] Zhou, H., Han, G., Xiao, Y., Chang, Y., Zhai, H.J. (2015). A comparative study on long and short carbon nanotubes-incorporated polypyrrole/poly(sodium 4-styrenesulfonate) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. *Synth. Met.*, 209, 405-411.
- [109] Hashmi, S.A. and Upadhyaya, H.M. (2002). Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 152–153, 883-889.
- [110] Xiao, Q. and Zhou, X. (2003). The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 48, 575-580.
- [111] Alvi, F., Ram, M.K., Basnayaka, P.A., Stefanakos, E., Goswami, Y., Kumar, A., (2003). Graphene-polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 56, 9406-9412.
- [112] Chen, W., Xia, C., Rakhi, R.B., Alshareef, H.N. (2014). A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes. *J. Power Sources*, 267, 521-526.
- [113] Fathi, M., Saghafi, M., Mahboubi, F. ve Mohajerzadeh, S. (2014). Synthesis and electrochemical investigation of polyaniline/unzipped carbon nanotube composites as electrode material in supercapacitors. *Synth. Met.*, 198, 345-356.
- [114] Xu, J., Hou, J., Xiao, Q., Wei, Q., Zhang, R., Zhang, S., Pu, S. (2006). A novel conducting polymer polyfluoranthene: Electrosyntheses and characterization. *Mater. Lett.*, 60, 1156-1160.
- [115] D'Eramo, F., Z'ou, M.A., Fernandez, H., Sereno, L. ve Arevalo, A.H. (2008). Studies of a novel conducting polymer by cyclic and square wave voltammetries: Its synthesis and characterization. *Electrochim. Acta*, 53, 7182-7190.
- [116] Su, Y. and Zhitomirsky, I. (2015). Asymmetric electrochemical supercapacitor, based on polypyrrole coated carbon nanotube electrodes. *Appl. Energ.*, 153, 48-55.
- [117] Zhu, Y., Shi, K. ve Zhitomirsky, I., (2014). Graphene/MnO<sub>2</sub>-based composites reduced via different chemical agents for supercapacitor. *J. Power Sources*, 268, 233-239.
- [118] Keskinen, J., Tuurala, S., Sjödin, M., Kiri, K., Nyholm, L., Flyktman, T., Strømme, M., Smolander, M. (2015). Asymmetric and symmetric supercapacitors based on polypyrrole and activated carbon electrodes. *Synth. Met.*, 203, 192-199.

- [119] Ateş, M., Saraç, A.S. (2009). Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications. *Prog. Org. Coat.*, 66, 337-358.
- [120] Ansarı, R. (2006). Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *J. Chem.*, 3, 186-201.
- [121] Aydın, Y. (2012). *İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklanmasıyla Yapılan Biyosensörler*. Yüksek Lisans Tezi. Karaman: Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi.
- [122] Şen, S. (2007). *Polivinilferrosen/polipirol Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [123] Lançon, A.D. (2011). *Electrochemical Analysis Supported by Macro and Microelectrode Array*. Doctor of Philosophy. Durham: Durham University.
- [124] Kızılelma, D. (2013). *Pirolün Florosülfonik Asit ve Klorosülfonik Asit Varlığında Elektrokimyasal Polimerizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- [125] Göver, T. (2011). *6-(Ferrosenil)hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Konya: Selçuk Üniversitesi.
- [126] Tekin, S. (2008). *Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle  $pK_a$  Değerlerinin Tayini*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi.
- [127] David, I.G., Popa, D., and Buleandra, M. (2017). Pencil Graphite Electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis. *J. Anal. Methods Chem.*, 2, 1-22.
- [128] Anonim, A Review of Techniques for Electrochemical Analysis. 1-15.
- [129] Bott, A.W. and Heineman, W.R. (2004). Chronocoulometry. *Curr. Sep.*, 20, 121-126.
- [130] Gökmeşe, E. (2004). *Bazı Bis-İmino-Taç Eterlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi*. Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi.
- [131] Lee, K.Y.T. (2014). Study of Flexible Multi-Wall Carbon Nano-Tubes/Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications. Master of Applied Science. Toronto: Toronto University.
- [132] Tansuğ, G. (2008). *Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polipirol (PPy), poli *n*-metil pirol (PmPy) ve PPy/PmPy filmlerinin demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerindeki etkilerinin araştırılması*. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [133] Skoog, D.A., Holler F.J. and Nieman, T.A. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Ed: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H.). Ankara: Bilim Yayıncılık.

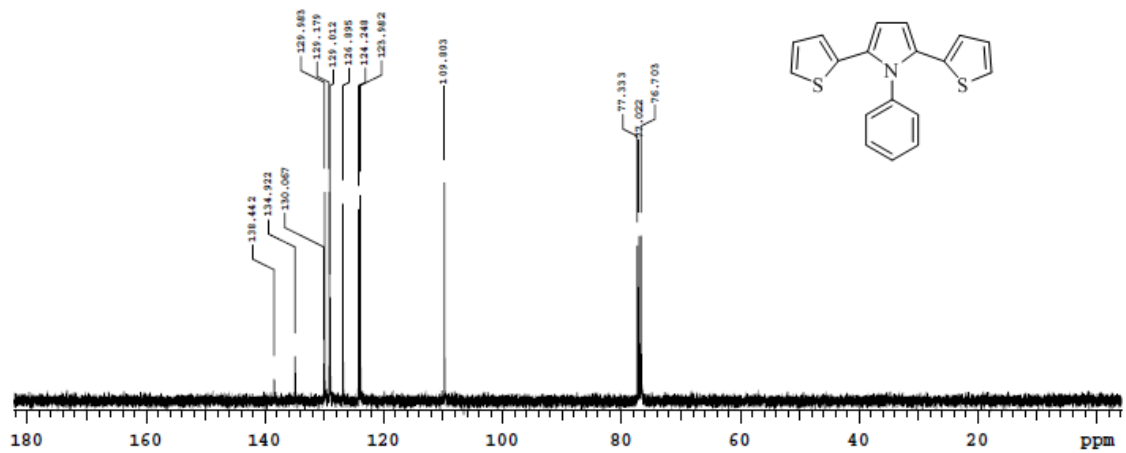
- [134] Zengin, G. (2007). *Derilerde Yağ Kusmasına Neden Olan Faktörlerin Kromatografik Yöntemlerle Araştırılması*. Doktora Tezi. İzmir: Ege Üniversitesi.
- [135] Just, P.E., Chan-Ching, K.I. and Lacaze, P.C. (2002). Synthesis of 2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole N-linked with conjugated bridges. *Tetrahedron*, 58, 3467-3472.
- [136] Vellacheri, R., Al-Haddad, A., Zhao, H., Wang, W., Wang, C., Lei, Y. (2014). High performance supercapacitor for efficient energy storage under extreme environmental temperatures. *Nano Energ.*, 8, 231-237.
- [137] Ran, F., Zhang, X., Liu, Y., Shen, K., Niu, X., Tan, Y., Kong, L., Kang, L., Xu, C., Chen, S. (2015). Super long-life supercapacitor electrode materials based on hierarchical porous hollow carbon microcapsules. *RSC Adv.*, 5, 87077-87083.
- [138] Yang, J. and Gunasekaran, S. (2013) Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon*, 51, 36-44.
- [139] Karaca, E., Pekmez, N.Ö. and Pekmez, K. (2014). Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 147, 545-556.
- [140] Ning, P., Duan, X., Ju, X., Lin, X., Tong, X., Pan, X., Wang, T., Li, Q. (2016). Facile synthesis of carbon nanofibers/MnO<sub>2</sub> nanosheets as high-performance electrodes for asymmetric supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 210, 754-761.
- [141] Liang, B., Qin, Z., Li, T., Dou, Z., Zeng, F., Cai, Y., Zhu, M., Zhou, Z. (2015). Poly(aniline-co-pyrrole) on the surface of reduced graphene oxide as high-performance electrode materials for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 177, 335-342.

## EKLER

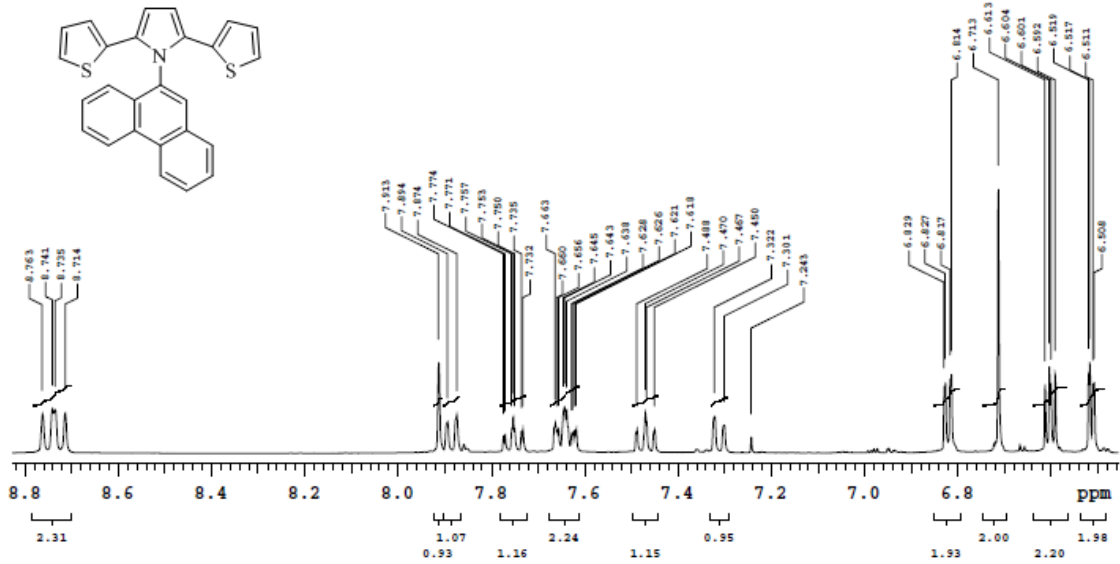
### EK-1 PhPy monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



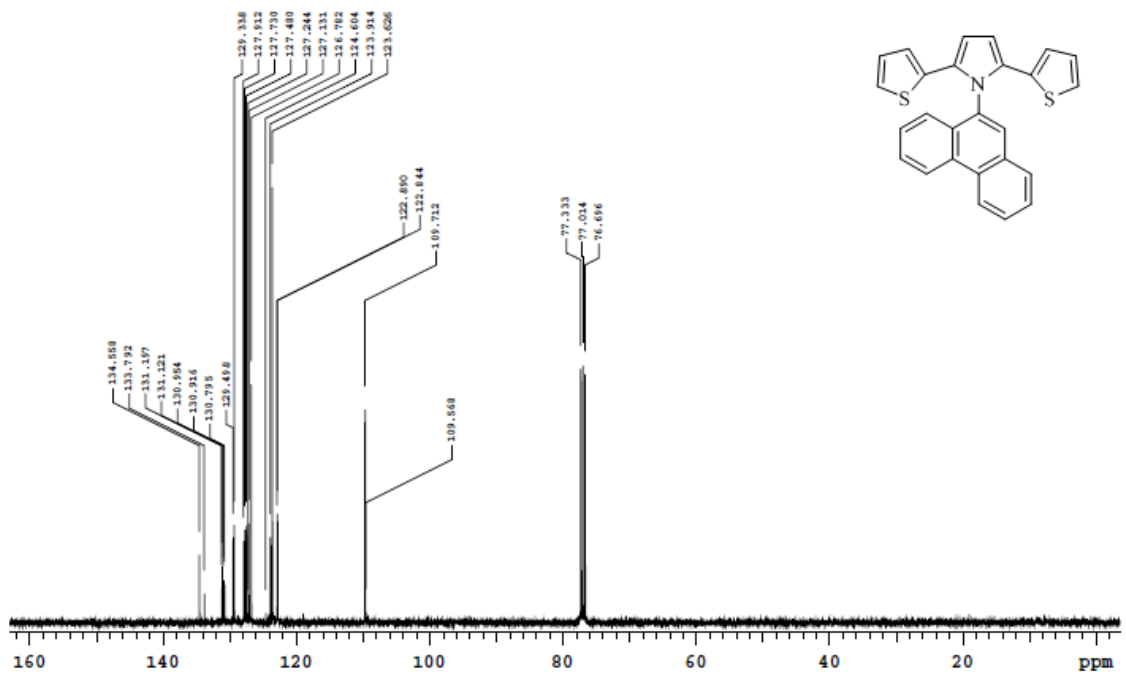
### EK-2 PhPy monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



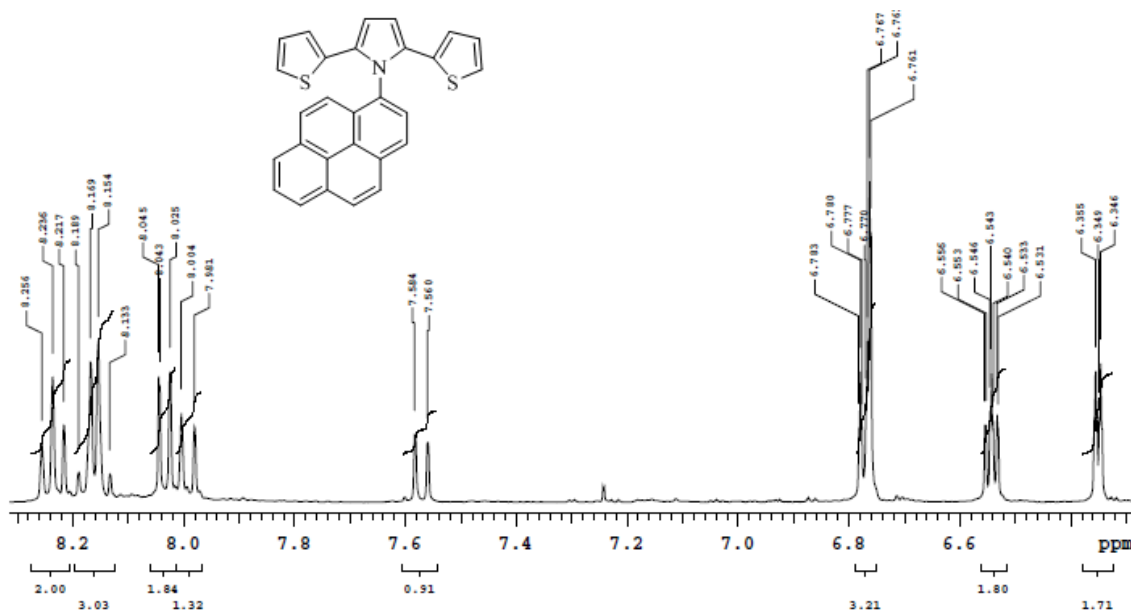
**EK-3** PhnPy monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



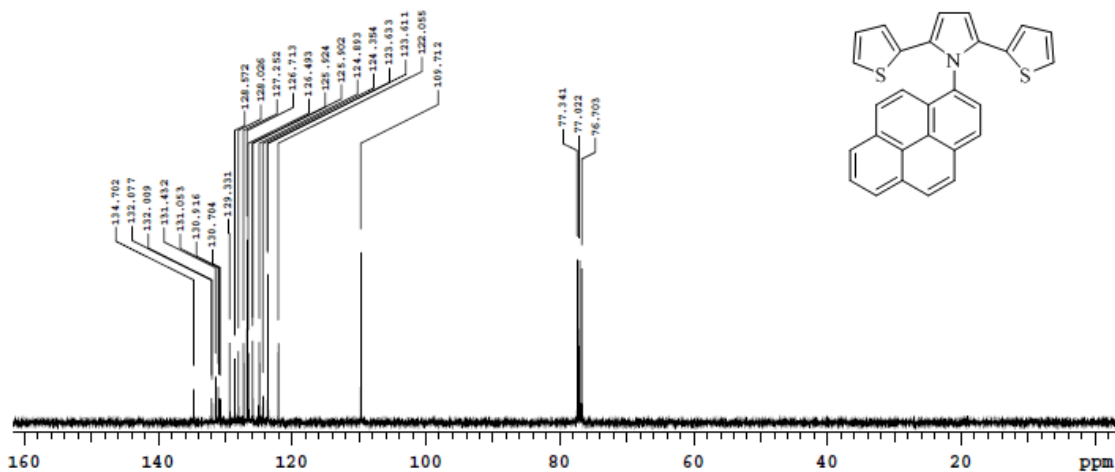
**EK-4** PhnPy monomerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



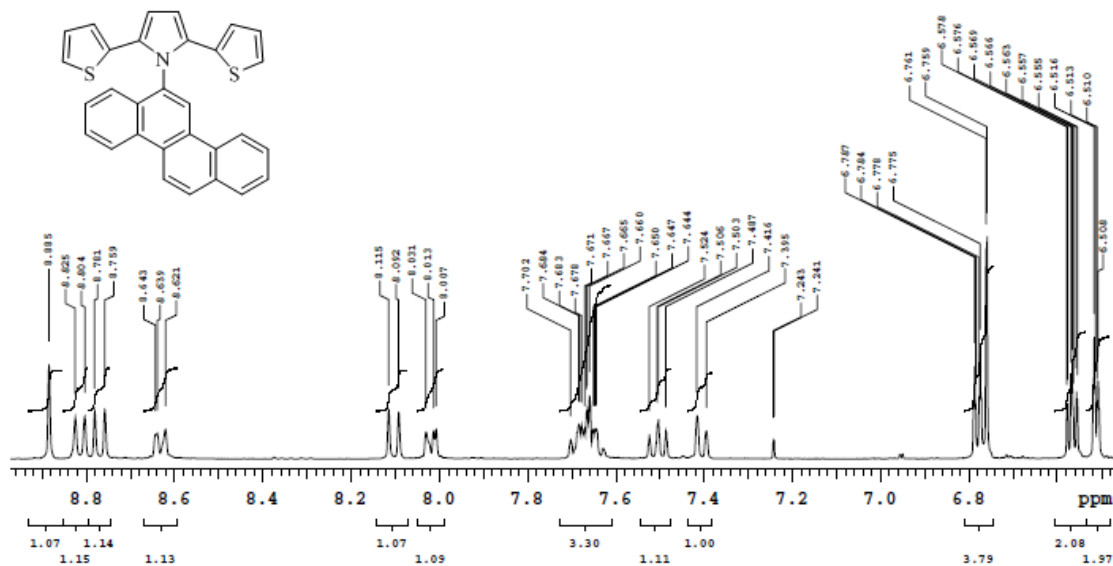
### EK-5 PryPy monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



### EK-6 PyrPy monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



**EK-7** ChryPy monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



**EK-8** ChryPy monomerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

