

Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal
Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Andaç Arslan

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2019

Chemical Synthesis, Electropolymerization and Characterization of Thiophene Derivatives as
an Electrode Material for Supercapacitors

Andaç Arslan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

April 2019

Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal
Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Andaç Arslan

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

Danışman: Prof. Dr. Evrim HÜR

Nisan 2019

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Andaç Arslan'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Evrim HÜR

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Evrim HÜR

Üye : Prof. Dr. Aysel YURT

Üye : Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

Üye : Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Üye : Doç. Dr. Levent ÖZCAN

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Evrim HÜR danışmanlığında hazırlamış olduğum “Süperkapasitör Elektrot Malzemesi Olarak Kullanılacak Tiyofen Türevlerinin Kimyasal Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallarına göre sunduğumu beyan ederim. 15/04/2019

Andaç ARSLAN

ÖZET

Bu tez çalışmasında, süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmak üzere literatürde daha önce hiç sentezlenmemiş olan üç farklı tiyofen türevi monomerin; 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(4)**, 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(8)** ve 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(12)**; sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomerlerin spektroskopik karakterizasyonu nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılan elektrotlar, kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyinde monomerlerin polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan elektrotların (PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx) yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Elektrotların kapasitif özellikleri ikili ve üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemleriyle araştırılmıştır. İkili elektrot sistemi ile elektrotlar hem anot hem de katot olarak kullanılarak simetrik (Tip 1) süperkapasitör hücreleri oluşturulmuştur. GCD yöntemi ile hücrelerin 1000 döngü sonunda %70,00'ten daha yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un süperkapasitör uygulamaları için umut verici malzemeler olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tiyofen, elektropolimerizasyon, kalem grafit elektrot, süperkapasitör.

SUMMARY

In this thesis, three different thiophene-derived monomers; 2-(4-(5-oxo-4-(thiophene-2-ylmethylene)-4,5-dihydrooxazol-2-yl)phenyl)-4-(thiophene-2-ylmethylene)oxazol-5(4H)-one, **(4)**, 2-(6-(5-oxo-4-(thiophene-2-ylmethylene)-4,5-dihydrooxazol-2-yl)naphthalene-2-yl)-4-(thiophene-2-ylmethylene)oxazol-5(4H)-one, **(8)** and 2-(5-(5-oxo-4-(thiophene-2-ylmethylene)-4,5-dihydrooxazol-2-yl)pyridine-2-yl)-4-(thiophene-2-ylmethylene)oxazol-5(4H)-one, **(12)**; which have not been previously synthesized in the literature have been synthesized to investigate the availability in supercapacitor applications. Spectroscopic characterization of the obtained monomers has been performed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Electrodes used as electrode active materials in supercapacitor applications have been obtained by polymerizing monomers on pencil graphite electrode (PGE). The morphological characterization of the prepared electrodes (PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx) has been monitored by scanning electron microscopy (SEM). Capacitive properties of the electrodes have been investigated by CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge-discharge (GCD) methods using two or three electrode systems. Symmetrical (Type 1) supercapacitor cells have been formed by using each electrode both as anode and cathode in two electrode system. It has been found to have a charge-discharge stability of supercapacitor cells of more than 70.00% at the end of 1000 cycles by GCD. It is concluded that PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx are promising materials as a result of electrochemical measurements.

Keywords: Thiophene, electropolymerization, pencil graphite electrode, supercapacitor.

Ada Gülcan'a...

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde; yer alan tüm adımlar boyunca rehberliği ve desteği için danışman hocam Sayın Prof. Dr. Evrim HÜR'e,

Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi'nde monomerlerin sentezi ve karakterizasyonu aşamasında çalışma yapmam için laboratuvar imkânları sağlayan, yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Deniz HÜR'e,

Yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Müjdat ÇAĞLAR, Sayın Doç. Dr. Özer GÖK ve Sayın Arş. Gör. Dr. Seval AKSOY'a,

Çalışmalarım boyunca her ihtiyacımdaya yardımına koşan, desteğini esirgemeyen, bütün zorlukları beraber atlattığımız arkadaşlarım Deniz UĞURAĞ, Şeyma AVCI, Burcu YAZICI, Ramis KILIÇ, Hüseyin DIĞAN, Kerra DIĞAN, Kemal İLTERBERK, Ali VATANSEVER ve Gediz KARAHASAN'a,

Beni bu günlere getiren aileme, özellikle de bugüne kadar benden hiçbir desteği esirgemeyen ve her şeyin en iyisini hak eden ablam Çağdaş ARSLAN GÜLCAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması yeğenim Ada GÜLCAN'a ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Enerji Depolama Sistemleri	3
2.2. Süperkapasitörler	5
2.3. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları	7
2.4. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması	9
2.4.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler	9
2.4.2. Pseudokapasitörler	10
2.4.3. Hibrit kapasitörler	11
2.5. Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrot Malzemeleri	12
2.5.1. Metal oksitler	14
2.5.2. Karbon temelli malzemeler	16
2.5.2.1. <u>Kalem grafit elektrot</u>	19
2.5.3. İletken polimerler	20
2.5.3.1. <u>Politiyofen ve türevleri</u>	23
2.6. Süperkapasitör Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	25
2.6.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi	26
2.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi	27
2.6.3. Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi	28

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	31
3.2. Monomerlerin Kimyasal Sentezi	31
3.2.1. Diaçil klorür (2, 6, 10) sentezi	33
3.2.2. Diglisinamid (3, 7, 11) sentezi	33
3.2.3. Monomerlerin (4, 8, 12) sentezi	34
3.3. Monomerlerin Spektroskopik Karakterizasyonu	34
3.4. Elektrotların Hazırlanması	35
3.5. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	36
3.5.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	36
3.5.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	36
3.5.3. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları	37
3.6. Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Elektrotların Hazırlanması	39
4.1.1. Poli(2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi	39
4.1.2. Poli(2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi	43
4.1.3. Poli(2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi	46
4.2. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	48
4.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	49
4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.2.1. Elektriksel eşdeğer devre analizi.....	57
4.2.3. Galvanostatik şerj-deşarj çalışmaları	59
4.2.3.1. <u>0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları</u>	59
4.2.3.2. <u>0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları</u>	63
4.2.3.3. <u>Farklı gerilim aralıklarındaki şarj-deşarj davranışlarının karşılaştırılması</u>	67
4.3. Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu.....	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
5.1. Monomerlerin Sentezi Sonuçları	73
5.2. Elektrotların Hazırlanması Sonuçları.....	73
5.3. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu Sonuçları	73
KAYNAKLAR DİZİNİ	76
EK AÇIKLAMALAR	86
Ek Açıklamalar-A: 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (4) , Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	87
Ek Açıklamalar-B: 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (8) , Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	88
Ek Açıklamalar-C: 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (12) , Monomerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	89
ÖZGEÇMİŞ	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ragone Grafiği: Enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji yoğunluklarının karşılaştırması	4
2.2. Süperkapasitörlerin şematik gösterimi	5
2.3. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.....	9
2.4. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin enerji depolama mekanizması	10
2.5. Pseudokapasitörlerin enerji depolama mekanizması.....	11
2.6. Hibrit kapasitörlerin şematik gösterimi	12
2.7. Metal oksitler, karbon temelli malzemeler ve iletken polimerlerin spesifik kapasitans ve gerilim aralığı değerlerinin karşılaştırılması.....	14
2.8. PGE'un şematik gösterimi.....	20
2.9. (a) EDLCs ve (b) pseudokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait dönüşümlü voltamogram	27
2.10. EDLCs ve pseudokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait Nyquist grafiği	28
2.11. Süperkapasitörler için GCD eğrisi.....	29
2.12. (a) EDLCs ve (b) pseudokapasitör malzemeleri için şarj-deşarj grafiği	30
3.1. 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on, (4), monomerinin kimyasal sentez yöntemi	32
3.2. 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on, (8), monomerinin kimyasal sentez yöntem.....	32
3.3. 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on, (12), monomerinin kimyasal sentez yöntemi.....	33
3.4. GCD ölçümlerinde kullanılan PGE/PThPhOx hücresinin şematik gösterimi	37
4.1. PThPhOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO ₄ derişiminin etkisi	40
4.2. 1,00×10 ⁻⁴ M 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO ₄ ve 0,07 M HClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 30 mV s ⁻¹ ; Döngü sayısı: 25) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü	41
4.3. PThPhOx'un oluşum mekanizması.	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4. PThNapOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO ₄ derişiminin etkisi	43
4.5. 1,00×10 ⁻⁴ M 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO ₄ ve 0,06 M HClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 30 mV s ⁻¹ ; Döngü sayısı: 35) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü.....	44
4.6. PThPhOx'un oluşum mekanizması	45
4.7. PThPydOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO ₄ derişiminin etkisi	46
4.8. 1,00×10 ⁻⁴ M 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO ₄ ve 0,06 M HClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 10 mV s ⁻¹ ; Döngü sayısı: 40) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü	47
4.9. PThPydOx'un oluşum mekanizması	48
4.10. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx ve (c) PGE/PThPydOx'un 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde 1 mV s ⁻¹ tarama hızında alınan tek döngülü voltamogramları ve her bir elektrodun elektrokimyasal davranışının PGE ile karşılaştırılması.....	50
4.11. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx ve (c) PGE/PThPydOx'un 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü voltamogramları	51
4.12. Elektrotların spesifik kapasitanslarının tarama hızıyla değişimi	52
4.13. (a) PGE/PThPhOx, (b) +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE, (c) PGE/PThNapOx, (d) +0,40 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE, (e) PGE/PThPydOx ve (f) +0,20 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE,'un 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisindeki elektrokimyasal kararlılıklarına ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ , Döngü sayısı: 100)	53
4.14. Elektrotların spesifik kapasitansının döngü sayısı ile değişimi.....	54
4.15. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE'un 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist grafikleri. Ekli küçük grafikler: Elektrotların 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgelerinin büyütölmüş hali	55
4.16. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE'un Z _{im} ile 1/(2πf) değerleri arasındaki doğrusal ilişki	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17. PGE/PThPhOx'un 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözültisi içerisinde +1,19 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist grafiği. Ekli küçük grafik: Elektrodun 0,10 M LiClO ₄ içeren ACN çözültisi içerisinde +1,19 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist grafiğinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali	57
4.18. (a) PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx ve (b) PGE için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modelleri.....	58
4.19. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1. döngüsü.....	60
4.20. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1000. döngüsü.....	61
4.21. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki şarj-deşarj ölçümlerinin (a) 1. ve (b) 1000. döngülerinden elde edilen <i>E</i> ve <i>P</i> değerleri kullanılarak çizilen Ragone grafikleri.....	62
4.22. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin spesifik kapasitanslarının döngü sayısı ile değişimi	63
4.23. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1. döngüsü.....	64
4.24. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1000. döngüsü.....	65
4.25. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki şarj-deşarj ölçümlerinin (a) 1. ve (b) 1000. döngülerinden elde edilen <i>E</i> ve <i>P</i> değerleri kullanılarak çizilen Ragone grafikleri.....	66
4.26. (a) PGE/PThPhOx (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin spesifik kapasitanslarının döngü sayısı ile değişimi	67
4.27. Elektrotların 10000 ve 25000 büyütmelerdeki SEM görüntüleri	71
4.28. 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında gerçekleştirilen 1000 döngülük GCD ölçümlerinden sonra alınan elektrotların 10000 ve 25000 büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Polimer filmi kaplı elektrotların fitleme sonucunda elektriksel eşdeğer devreden elde edilen parametre değerleri	58
4.2. Kaplanmamış elektrodun fitleme sonucunda elektriksel eşdeğer devreden elde edilen parametre değerleri.....	59
4.3. Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki GCD ölçümlerinin 1. döngüsünden hesaplanan η ve IR düşüşü değerleri.....	61
4.4. Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki GCD davranışlarından hesaplanan spesifik kapasitans, E ve P değerleri	62
4.5. Hücrelerin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki GCD ölçümlerinin 1. döngüsünden hesaplanan η ve IR düşüşü değerleri.....	65
4.6. Hücrelerin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki GCD davranışlarından hesaplanan spesifik kapasitans, E ve P değerleri	66
4.7. Süperkapasitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılan elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığı hakkında yayınlanmış veriler	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Amper
C	Kapasitans
C_{HClO_4}	Perklorik asit derişimi
cm	Santimetre
C_s	Spesifik kapasitans
d	Doublet
dd	Doublet'in doublet'i
dv/dt	Tarama hızı
E	Elektrodun gerilimi
E	Enerji yoğunluğu
F	Farad
f	Frekans
g	Gram
h	Saat
Hz	Hertz
I	Akım
J	Eşleşme sabiti (Hz)
kg	Kilogram
kW	Kilowatt
L	Litre
M	Derişim (Molar)
m	Elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filminin ağırlığını
m	Multiplet
mA	Miliamper
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mV	Milivolt
η	Kulombik verim

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrad derece
P	Güç yoğunluğu
Q	Sabit faz elementi
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_s	Çözelti direnci
s	Saniye
s	Singlet
t	Triplet
t	Zaman
V	Volt
W	Watt
Z_{im}	Sanal/kapasitif empedans bileşeni
Z_{real}	Gerçek/rezistif empedans bileşeni
Δt_c	Şarj süresi
Δt_d	Deşarj süresi
ΔV	Deşarj sürecindeki gerilim farkı
π	Pi sayısı
Ω	Ohm
δ	NMR'da kimyasal kayma (ppm)
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AC	Aktif karbon
ACN	Asetonitril
a-G-PANi	Kimyasal yöntemle graft edilmiş grafen-PANi
$CDCl_3$	Dötero kloroform
CNT	Karbon nanotüp
CV	Dönüşümlü voltametri
EDLCs	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
GCE	Camsı karbon elektrot
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik asit
LED	Işık yayan diyot
LiClO ₄	Lityum perklorat
MnO ₂	Mangan dioksit
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
NaOAc	Sodyum asetat
NaOH	Sodyum klorür
Ni(OH) ₂	Nikel hidroksit
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OCP	Açık devre potansiyeli
PANi	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEDOT/GO	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ile grafen oksit hibriti
PGE	Kalem grafit elektrot
PGE/ PThPhOx	poli(2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on) kaplı kalem grafit elektrot
PGE/PThNapOx	poli(2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on) kaplı kalem grafit elektrot

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PGE/PThPydOx	Poli (2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on) kaplı kalem grafit elektrot
ppm	Bir litre çözültideki çözünen maddenin milyonda bir cinsinden değeri
PPy	Polipirol
Pt	Platin
PTh	Politiyofen
PThNapOx	poli(2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on)
PThPhOx	poli(2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on)
PThPydOx	poli (2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on)
RuO ₂	Rutenyum(IV) oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SOCl ₂	Tiyonil klorür
SS	Paslanmaz çelik
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
THF	Tetrahidrofur

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Elektrokimyasal kapasitörler veya ultrakapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler, günümüzdeki enerji sorununu çözerek yeni teknolojilere katkı sağlamak için, son yıllarda üzerinde sıkça çalışmalar yapılan enerji depolama sistemlerindedir. Alternatif enerji depolama sistemleri olarak sunulan süperkapasitörler, endüstride önemli ve ekonomik faydalar sağlamaktadırlar. Süperkapasitörlere olan talebin günden güne artmasının sebebi, diğer enerji depolama sistemlerine göre daha avantajlı özelliklere sahip olmalarıdır. Bu avantajların başında yüksek güç yoğunluğuna, uzun kullanım ömrüne ve kısa şarj süresine sahip olmaları, çok fazla bakım gerektirmemeleri ve en önemlisi de çevre dostu malzemeler kullanılarak dizayn edilmeleridir. Süperkapasitörlerin oluşturulmasında kullanılan elektrot aktif malzemeleri süperkapasitörün performansını belirleyen en önemli faktördür. Bu nedenle, kullanılan elektrot aktif malzemelerinin iyi elektriksel iletkenliğe ve yüksek kapasitans değerine sahip olmaları gerekmektedir. Bu bağlamda, süperkapasitör teknolojisini geliştirmek için yapılan araştırmalar yıllardır devam etmektedir. Ulaşılabilir literatür incelendiğinde, bu alanda yapılmış olan araştırmaların bir bölümünde; literatüre daha önceden sunulmuş elektrot aktif malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek hedeflenirken, bir bölümünde ise literatürdeki malzemelere alternatif olarak daha iyi özelliklere sahip yeni elektrot aktif malzemelerinin sunulması amaçlanmaktadır. Süperkapasitör oluşturmada çok çeşitli elektrot malzemeleri ve bu malzemelerin bileşimleri denemekle birlikte, farklı elektrot hazırlama teknikleri de verilmektedir.

Bu tez çalışmasında, süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmak üzere literatürde daha önce hiç sentezlenmemiş olan yeni tiyofen türevi monomerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu monomerlerin PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntem kullanılarak polimerleştirilmesiyle elde edilen elektrotların süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliği yine elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Bu tez çalışması ile, hazırlanan elektrotların başta politiyofen (PTh) ve bazı PTh türevlerine alternatif olmak üzere, iletken polimer temelli süperkapasitör uygulamaları için yeni, ucuz maliyetli, etkili ve metal oksitlere göre daha çevre dostu olan elektrot aktif

malzemelerinin hazırlanması ve literatüre daha önce hiç kullanılmamış kapasitans değeri yüksek malzemelerin kazandırılması amaçlanmıştır.

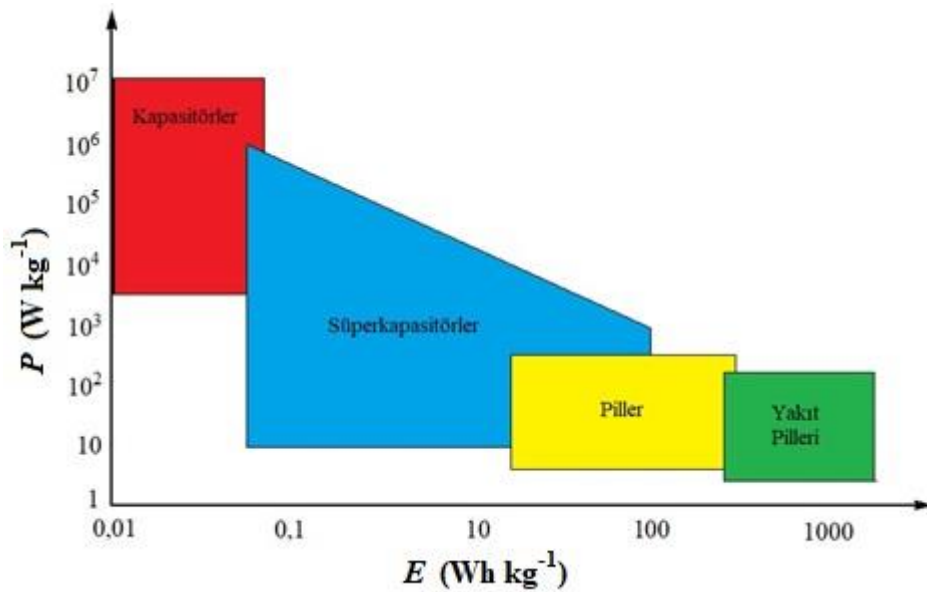
Bu amaç için ilk aşamada monomerlerin kimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez yönteminde literatürden farklı olarak ara basamaklardan birisinde benzotriazol kimyası kullanılmıştır. Sentezlenen monomerlerin karakterizasyonu NMR ile gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise, sentezlenen monomerler ilk defa bu tez kapsamında elektrokimyasal yöntemle PGE yüzeyinde polimerleştirilmiştir. Elde edilen elektrotların yüzey morfolojileri SEM kullanılarak görüntülenmiştir. Elektrotların süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliği ise; CV, EIS ve GCD yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde, dünyadaki enerji ihtiyacının çoğu hidrokarbon içeriğine sahip olan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar yenilenemez özelliğe sahiptirler ve mevcut kaynakları sınırlıdır. Ayrıca, fosil yakıt türlerinin çok kullanımı asit yağmuru oluşturmak, havanın karbondioksit oranını arttırmak, iklim değişikliğine sebep olmak gibi çevresel zararlara da neden olmaktadır. Dünya çapında günden güne artan enerji ihtiyacını karşılamak, karşılanan enerjinin etkin ve sürdürülebilir olmasını sağlamak için, yenilenebilir ve çevre dostu enerji kaynakları odak noktası haline gelmiştir. Alternatif enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ve geliştirilen bu enerji depolama sistemlerinin daha verimli hale gelmesi için farklı malzemelerin özelliklerinin araştırılması günümüzde büyük bir öneme sahiptir.

Piller, kapasitörler, süperkapasitörler ve güneş pilleri en bilinen enerji depolama sistemleridir. Bu cihazlarda, kimyasal enerji elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir (Chen vd., 2014). Bu enerji depolama sistemlerinin performansı iki parametreyle belirlenir: enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu. Enerji yoğunluğu ne kadar enerjinin depolanabileceğini, güç yoğunluğu ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilirliğini göstermektedir (Moussa vd., 2016). Enerji depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluklarının karşılaştırılmasında Şekil 2.1'de verilen Ragone grafiği kullanılmaktadır.



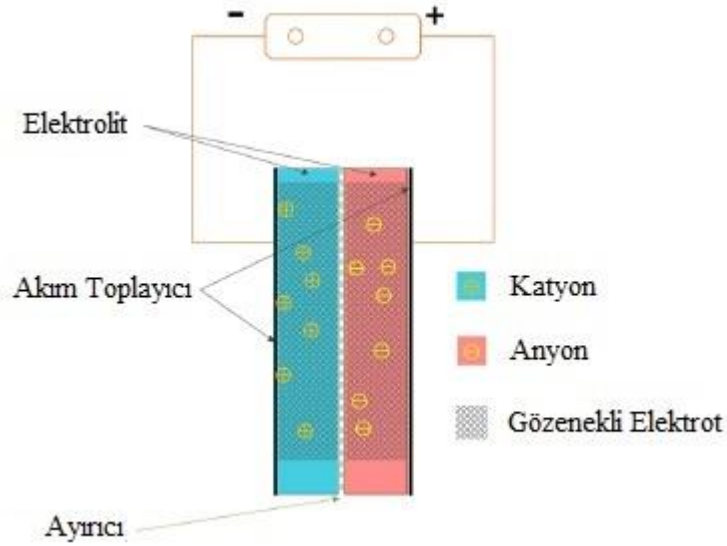
Şekil 2.1. Ragone Grafiği: Enerji depolama sistemlerinin güç ve enerji yoğunluklarının karşılaştırması.

Piller ve kapasitörler, enerji depolama için en yaygın olarak kullanılan cihazlardır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan piller, kapasitörlere göre daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptirler. Ancak, güç yoğunlukları düşük ve kullanım ömürleri kısadır. Bu nedenle, daha çok enerjinin uzun süreli kullanımına ihtiyaç duyulan uygulamalarda kullanılırlar (Lin vd., 2018). Kapasitörler ise, daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Pillere göre enerjiyi daha yüksek hızda ulaştırırlar ve kullanım ömürleri uzundur. Kapasitörlerin dezavantajı, enerji yoğunluklarının düşük olmasıdır. Enerjinin verimli bir şekilde depolanması için, enerji depolama sistemlerinin hem yüksek güç ve enerji yoğunluğuna hem de uzun kullanım ömrüne sahip olması gerekmektedir (Afzal vd., 2017). Bu nedenle, piller ve kapasitörler enerji depolama uygulamalarında yetersiz kalmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, enerjiyi hızlı depolayıp hızlı boşaltabilme özelliği ve düşük maliyet gibi çeşitli avantajları nedeniyle enerji depolama için en umut verici elektrokimyasal sistemleri temsil etmektedir (Gao vd., 2014). Bu avantajlarına dayanarak, pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, süperkapasitörler, kapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi diğer enerji sistemleri arasındaki boşluğu doldurmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006; Snook vd., 2011). Süperkapasitörler, çok kısa bir sürede büyük miktarda enerji depolaması veya boşaltılması gerektiği uygulamalarda kullanılır (Libich

vd, 2018). Süperkapasitörlerin bir diğer büyük avantajı ise uzun kullanım ömürleridir. Enerji depolama ve boşaltma esnasında süperkapasitörün elektrodunda herhangi bir kimyasal değişim olmadığı için, elektrot binlerce döngü şarj-deşarja dayanabilmektedir. Bu özellik, süperkapasitörlerin en iyi pil ömrünü aşmasını sağlamaktadır (González vd., 2016).

2.2. Süperkapasitörler

Şekil 2.2’de şematik olarak gösterimi verilen süperkapasitörler, kapasitörlere benzer şekilde yalıtkan bir membranla birbirinden ayrılmış ve elektrolite daldırılmış iki gözenekli elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Süperkapasitörün şematik gösterimi (Qui ve Koenig'ten, 2017).

(i) Elektrotlar yüksek iletkenliğe, inertlik olarak da adlandırılan uzun süreli kimyasal kararlılığa, yüksek korozyon direncine ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip elektrotlarla yüksek kapasitans değerleri elde edilmektedir. Diğer gereksinimler ise çevre dostu olma ve düşük maliyettir.

(ii) Elektrolitler, katyonlara ve anyonlara ayrışan bir çözücü ve çözünmüş kimyasallardan oluşan, elektriksel olarak iletken maddelerdir. Süperkapasitörlerde elektrolitler, iki elektrot arasındaki elektriksel iletkenliği sağlarlar.

Elektrolitler sulu ve organik olmak üzere iki gruba ayrılırlar (González vd., 2016; Hall vd., 2010; Kötzt ve Carlen, 2000). Sulu elektrolitlerle yapılan süperkapasitör çalışmalarında uygulanan gerilim aralığı, suyun +1,23 V'ta ayrışması nedeniyle +1,00 V ile sınırlıdır. Ancak, sulu elektrolitleri kullanmanın birçok avantajı vardır. Sulu elektrolitler daha yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bununla birlikte iyon yarıçapları daha küçük ve derişik haldeki çözeltilerde düşük viskoziteye sahiptirler. Bu özellikleri sebebiyle sulu elektrolitlerle daha hızlı şarj-deşarj hızları elde edilebilmektedir. Ayrıca, organik elektrolitlere göre maliyetleri daha düşük olup korozif ve alevlenir olmama özelliklerine sahiptirler. En yaygın olarak kullanılan sulu elektrolitlere, sülfürik asit (H₂SO₄) ve potasyum hidroksit çözeltileri örnek verilebilir. Organik elektrolitler kullanılarak yapılan çalışmalarda ise gerilim aralığı +3,00 V'a kadar artırılarak, daha yüksek enerji yoğunlukları elde edilebilmektedir. Ancak, organik elektrolitlerdeki su içeriğı 3 ile 5 ppm altında tutulmalıdır. Elektrolit ayrışmadan daha yüksek gerilimlere çıkabilmek için, organik elektrolitlerde suyun tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu da endüstriyel üretimde maliyeti artırmaktadır. Organik elektrolitler arasında, en yaygın kullanılan çözücüler asetonitril (ACN) ve propilen karbonattır. ACN daha fazla miktarda tuz çözme kabiliyetine sahiptir, ancak propilen karbonat temelli elektrolitler daha çevre dostu olup, geniş çalışma gerilimi ve sıcaklığına sahip olup sulu çözeltilere göre daha iyi iletkenlik sağlamaktadırlar. İyonların elektrot yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırmak için organik çözücülere tuzlar ilave edilmektedir. Hekzaflorofosfat ve tetrafloroborat anyonlarının tetralkilamonyum tuzları, yüksek çözünürlüğü, yüksek dielektrik iletkenliği ve diğer organik çözeltilere göre daha yüksek iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedirler.

(iii) Ayırıcı, doğrudan temasla kısa devreyi önlemek için iki elektrodu fiziksel olarak birbirinden ayıran malzemedir. Elektrolitin kararlılığını ve iletkenliğini korumak için kimyasal olarak inert olmalıdır. Kullanılan elektrolit türüne göre farklı ayırıcılar kullanılabilir. Tipik örnekler arasında Nafion filmleri, polimerler, kağıtlar ve cam elyaf tabakaları bulunur.

2.3. Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları

Süperkapasitörler kısa sürelerde fazla güce ihtiyaç duyulan, çok fazla şarj/deşarj döngüsünün veya daha uzun bir kullanım ömrünün gerekli olduğu uygulamalarda avantajlara sahiptirler. Bu nedenle, taşınabilir elektronik cihazlardan büyük endüstriyel makineler ve hibrit araçlara kadar uzanan geniş bir alanda kullanılmaktadırlar (S. vd., 2013; Masikhwa vd., 2017; Rajesh vd., 2017). Süperkapasitörlerin kullanım amaçları güç depolama ve sağlama, güç kalite uygulamaları ve yedekleme, güvenlik ve az bakım uygulamaları olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir (Hall vd., 2010). Bu uygulamalara aşağıdaki örnekler verilebilir:

(i) Yüksek çözünürlüğe sahip ışık yayan diyotlu (LED) kameraların flaşlarında veya mekanik enerjinin elektrik enerjisine çevrildiği, fotokopi makineleri, tarayıcılar, yazıcılar, iş makineleri ve vantilatör gibi makinalarda kullanılan doğru akım motorlarında anlık güç kaynağının gerekli olduğu durumlarda, güç kaynağından elektrik beslemesini desteklemek için kullanılmaktadır.

(ii) Çok büyük olan kapasitörler yerine, ana güç kaynağı kesintiye uğradığında süperkapasitörler yedek güç kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle üretim sektörü, telekomünikasyon veya veri depolama merkezleri gibi geniş alanlarda hizmet kaybını engellemek için kullanılmaktadırlar.

(iii) Pillerin geriliminin kararsız hale geldiği durumlarda, piller üzerindeki yük çok büyük olduğundan, pillerin yükünü azaltmaya yardımcı olurlar. Bu özelliklerinden yararlanılarak süperkapasitörler ses kalitesini iyileştirmek için iletişim ekipmanı ve ses ekipmanlarında kullanılmaktadırlar.

(iv) Dizüstü bilgisayarlar, taşınabilir medya oynatıcılar ve fotovoltaik sistemler gibi dalgalı yüklere sahip uygulamalarda, süperkapasitörler güç kaynağının kararlı hale getirilmesinde kullanılırlar.

(v) Elektronik cihazlarda birincil enerji kaynağı değiştirildiğinde yedek enerji depolaması yaparak, tarih ve saat gibi temel bilgilerin kaydedilmesini sağlamaktadırlar.

(vi) Pillere kıyasla daha uzun kullanım ömrüne ve daha kısa şarj sürelerine sahip olmaları nedeniyle kablosuz aletlerde kullanılmaktadırlar.

(vii) Hibrit elektrikli araçların verimliliğini çeşitli yollarla arttırmak için süper kapasitörler kullanılmaktadır. Günümüzde hibrit araçlar süperkapasitörlerde depolanan enerjiyi kullanarak tekrar verimli bir şekilde çalıştırılmaktadırlar. Araçların çalışma ve durdurma sistemlerinde marş gücü ve gerilim stabilizasyonu sağlayarak maksimum güç sağlamaktadırlar. Hibrit otobüslerde frenleme sistemlerinden gelen gücü depolayarak, otobüsün hızlanmasına yardımcı olmak için gücü serbest bırakılmaktadırlar. Süperkapasitörlerin kullanıldığı otobüslerde yakıt tüketimi, kapasitörlerin kullanıldığı otobüslere göre %10 ile 15 oranında azalmaktadır.

(viii) Ani salınım gerektirmeyen LED aydınlatmalı el fenerlerinde de süperkapasitörler kullanılmaktadır. Şarj edilirken bu fenerin endüstriyel bir örneği güneş enerjisiyle bir saatte, USB olarak da bilinen seri bağlantı yolu ile de 90 saniyede şarj olabilmekte ve iki saatlik bir kullanım sunmaktadır.

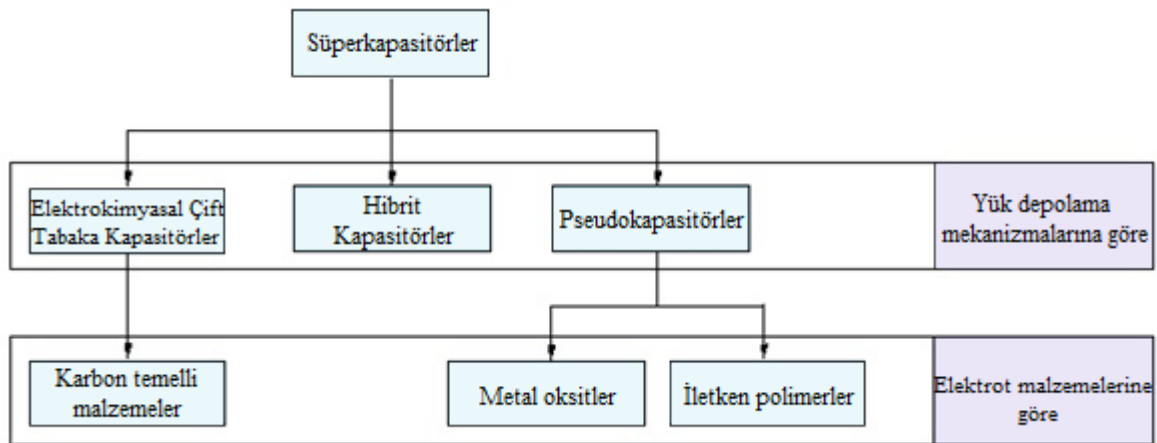
(ix) Birçok rüzgar değirmeninde, rüzgarın ani ve çok sert esmesi durumunda, ani güç patlamasını ve gereken dönme hızını sağlamak ve korumakta süperkapasitörler kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin kullanılması ile rüzgar değirmenlerinin verimi artırılmaktadır.

(x) Güneş panelleri ve güneş lambaları gibi güneş enerjisi ile çalışan sistemlerde, gün boyunca depolanan enerji, karanlık ortamlarda süperkapasitörler kullanılarak aktarılmaktadır.

(xi) Uzun kullanım ömrüne sahip olmaları nedeniyle az bakım gerektirirler ve bazı uygulamalarda akülerle karşılaştırıldığında daha hafif olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Bu özelliklerinden yararlanılarak yolcu uçaklarının acil çıkış kapılarında ve kaçış sistemlerinde entegre güç kaynağı olarak süperkapasitörler kullanılmaktadır.

2.4. Süperkapasitörlerin Sınıflandırılması

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmaları ve oluşturuldukları elektrot malzemelerinin türüne göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılan elektrot malzemelerine göre üç ana kategori vardır. Bunlar; karbon temelli malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlerdir. Yük depolama mekanizmalarına göre ise süperkapasitörler üç grupta sınıflandırılmıştır (Kötz ve Karlen, 2000; Iro vd., 2016). Süperkapasitörlerin elektrot malzemesi ve yük depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılması Şekil 2.3'te verilmiştir.

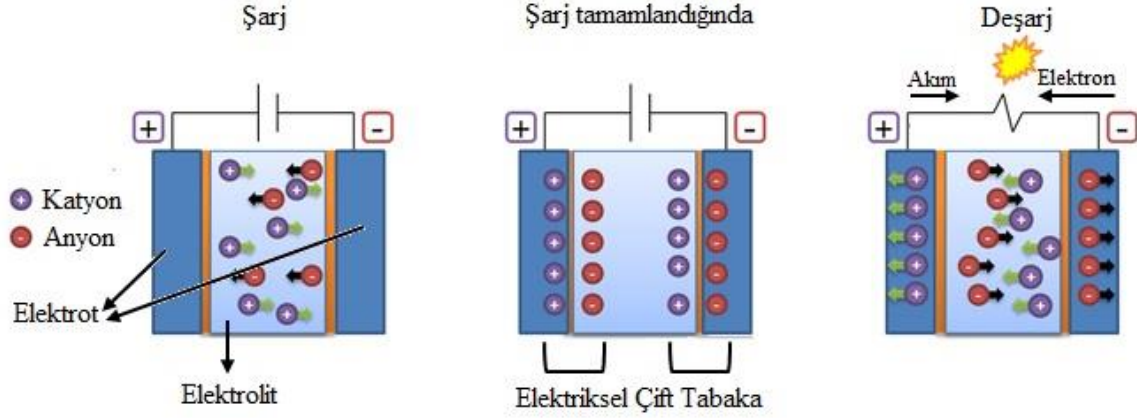


Şekil 2.3. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması (González vd.'nden, 2016).

2.4.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde (EDLCs) elektrik enerjisi elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yüklerin fiziksel birikimi yoluyla depolanır. EDLCs'de uygun bir elektrolit içine daldırılmış ve bir seperatör ile birbirinden ayrılmış iki elektrot bulunur. Seperatör iyon geçişine uygundur. Bu nedenle elektrotlar elektrolit ile elektriksel olarak birbirine bağlıdır (Mombeshora ve Nyamori, 2015). Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, elektrotlara gerilim uygulandığında (elektrotlar şarj olduğunda), elektrolit içerisinde bulunan iyonlar ile elektrot yüzeyi etkileşime girer. Elektrot yüzeyi zıt yüklü iyonları çeker ve aynı yüklü iyonları iter. İyonlar, ayırıcıdan geçerek, yükler elektrotların yüzeyinde birikir. Bunun sonucunda, elektrot yüzeyinde zıt yüklü iyonlardan oluşan ve elektriksel çift

tabaka adı verilen çift tabakalı bir katman oluşur. İyonlar elektrotlara doğru hareket ederken elektronlar bir dış akım kaynağı aracılığıyla pozitif elektrottan negatif elektroda aktarılır. Deşarj sürecinde ise elektronlar, negatif elektrottan pozitif elektroda geçer ve iyonlar elektrot yüzeylerinden elektrolite geri döner (Vol'fkovich ve Serdyuk, 2002). Böylelikle, EDLCs'de iyonların hareketliliği ile elektriksel enerji sağlanmış olur.



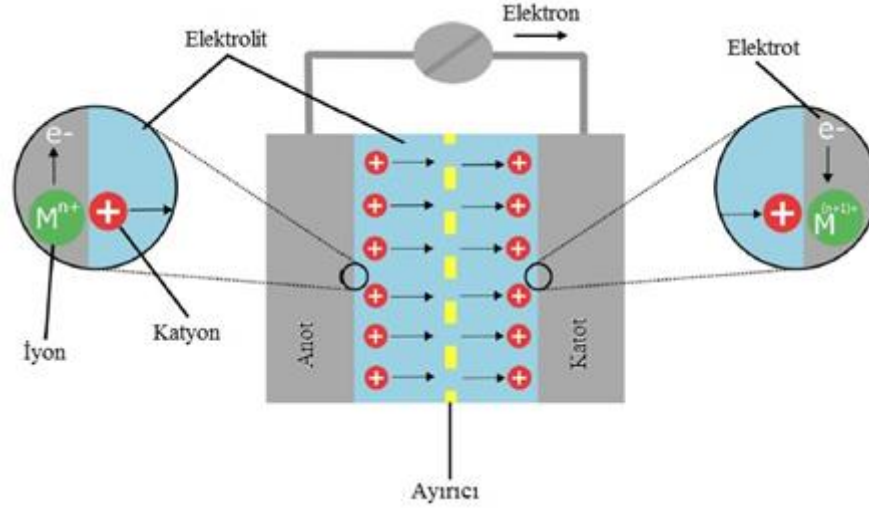
Şekil 2.4. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin enerji depolama mekanizması.

EDLCS'de enerjinin depolanması Faradayik olmayan bir süreçtir. Elektrot ile elektrolit arasında yük transferi gerçekleşmediği için, EDLCs'de enerjinin depolanması oldukça tersinirdir. Elektrot şarj-deşarj süresince elektrokimyasal olarak oldukça kararlıdır. Bu özellik, EDLCs'lerin çok uzun kullanım ömrüne sahip olmasına olanak sağlamaktadır (Li ve Zhi, 2018). Ayrıca, elektrot yüzeyine yakın çözelti ara yüzeyindeki iyonların hızlı absorpsiyon ve desorpsiyonu nedeniyle güç yoğunlukları çok yüksektir (Shown vd., 2015). En büyük dezavantajları, kullanılan elektrot malzemeleri elektrolit ile sınırlı bir ara yüzeye sahip olmaları nedeniyle düşük kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır (Moussa vd., 2016). Aktif karbon, karbon nanofiber, karbon nanotüp ve grafen gibi büyük yüzey alanına sahip karbon temelli malzemeler EDLCs'de elektrot aktif malzemesi olarak en çok kullanılan malzemelerdir.

2.4.2. Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler, elektrik enerjisini elektrot ve elektrolit arasında hızlı ve tersinir olarak gerçekleşen Faradayik reaksiyonlar (yük aktarımı) ile depolar. Pseudokapasitöre gerilim uygulandığında, sadece elektrot malzemesinin yüzeyinde değil, elektrot

malzemesinin içinde de yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar esnasında çift tabaka boyunca yük geçişi olur ve süperkapasitör hücresinden akım geçer (Iro vd., 2016). Pseudokapasitörlerin enerji depolama mekanizması Şekil 2.5'te verilmiştir.



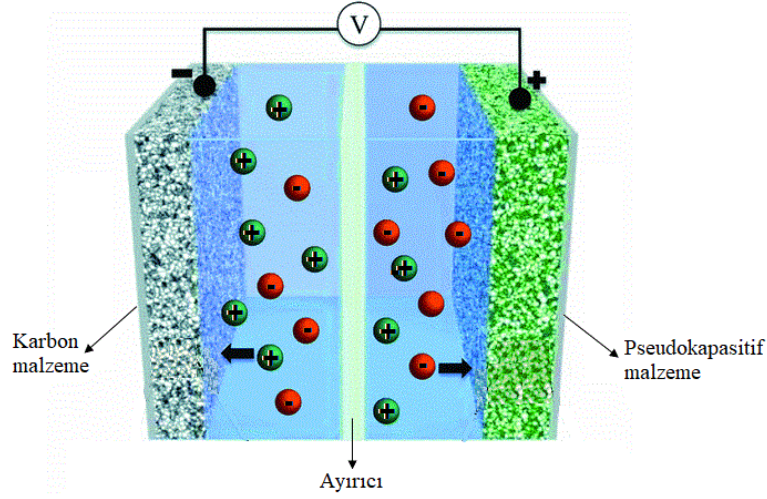
Şekil 2.5. Pseudokapasitörlerin enerji depolama mekanizması (Miller vd.'nden, 2018).

Pseudokapasitörlerin elektrot malzemelerinde gerçekleşen üç tür Faradayik süreç vardır. Bunlar; elektrolitteki iyonların yüzey adsorpsiyonu, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları ve iletken polimer temelli elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal doping (katkılama) ve undoping tersinir süreçleridir (Burke, 2000; Vol'fkovich ve Serdyuk, 2002). Elektrot malzemelerinde gerçekleşen bu Faradayik süreçler, pseudokapasitörlerin EDLCs'e göre daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olmalarına olanak tanımaktadır. Ancak, çoğu durumda, pseudokapasitörlerdeki Faradayik süreçler elektrot malzemelerinin yüzeyi ile sınırlıdır ve Faradayik süreçlerle elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon gerçekleşmesi sebebiyle uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde düşük kararlılığa (kısa çevrim ömrüne) sahiptirler (Choi ve Yoon, 2015).

2.4.3. Hibrit kapasitörler

Asimetrik kapasitörler olarak da adlandırılan hibrit kapasitörler, geleneksel EDLCs ve pseudokapasitörlere alternatif olarak iki farklı türde elektrot malzemesinden oluşan ve aynı hücre içerisinde asimetrik elektrotlar kullanarak, pseudokapasitörler ile EDLCs'i

birleştiren cihazlardır. Günümüzde, hibrit kapasitörlerde yaygın olarak iki tür elektrot dizaynı kullanılmaktadır. Bunlar: (i) Metal oksitler ile karbon malzemeler ve (ii) Lityum iyon pili malzemeleri ile karbon malzemelerdir (Simon ve Gogotsi, 2008). Karbon malzemeler anot, pseudokapasitif malzemeler ise katot elektrodu olarak kullanılırlar (Zhao ve Zheng, 2015). Elektrotlara gerilim uygulandığında, negatif yüklü iyonlar pozitif elektrot tarafından çekilir ve yükseltgenme gerçekleşir. Serbest kalan elektronlar, katottan anoda geçer ve anot, pozitif yüklü iyonları çeker. Deşarj sırasında ise süreç tersine çevrilir. Şekil 2.6'da hibrit kapasitörler şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Hibrit kapasitörlerin şematik gösterimi.

Hibrit kapasitörlerde iki farklı elektrodun kullanılması EDLCs'in ve pseudokapasitörlerin avantajlarını birleştirerek hem yüksek çevrim ömrü hem de yüksek güç ve enerji yoğunluğu elde edilmesine olanak sağlar (Chen vd., 2017). Hibrit süperkapasitörler pseudokapasitörlerden daha yüksek çevrim ömrüne, EDLCs'den de daha yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bununla birlikte, pseudokapasitif elektrotlar Faradayik reaksiyonlarla yük biriktirerek kapasitörün kapasitansını arttırmakla kalmaz, aynı zamanda çalıştığı gerilim aralığını da uzatır (Zhang vd., 2009).

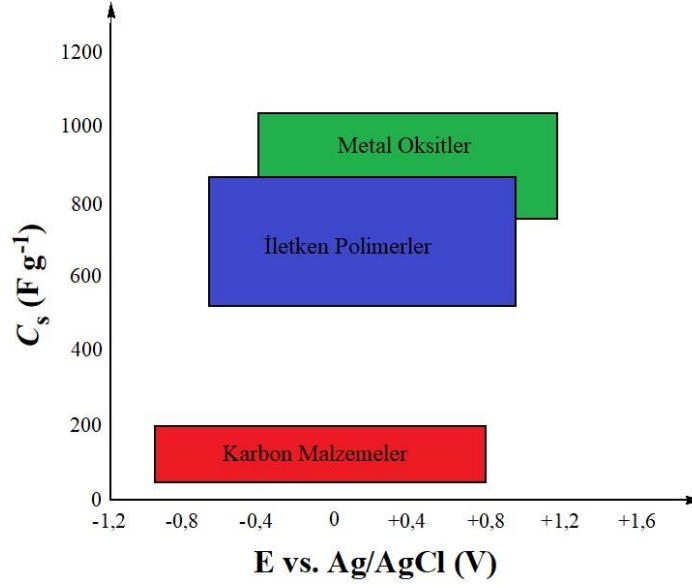
2.5. Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Bir süperkapasitörün depoladığı enerji ve kapasitansı büyük ölçüde süperkapasitörü oluşturan elektrot malzemelerine bağlıdır. Bu nedenle, süperkapasitörler için en büyük

amaç yeni tasarlanan malzemelerin yüksek kapasitansa sahip olması ve literatürdeki diğer malzemelere kıyasla daha iyi performans göstermesidir. Amaçlanan bu özelliklere sahip elektrot malzemelerinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması beklenmektedir:

- Elektrokimyasal olarak geniş erişilebilir alan (elektrokimyasal aktif yüzey alanı),
- Uygun morfolojik yapı
- İyi yüzey ıslanabilirliği,
- Yüksek elektriksel iletkenlik ve
- Uzun döngü kararlılığıdır (Kim vd., 2015; Cai vd., 2018; Raza vd., 2018).

Günümüzde, süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot aktif malzemeleri üç ana kategoriye ayrılmaktadır: metal oksitler, karbon temelli malzemeler ve iletken polimerler (Xu vd., 2010). Bu malzemelerin spesifik kapasitans ve gerilim aralığı değerlerinin karşılaştırılması Şekil 2.7’de verilmiştir. Genellikle karbon temelli malzemeler 200,00 F g⁻¹ ve altında spesifik kapasitans değerlerine sahipken, rutenyum(IV) oksit (RuO₂) 1000,00 F g⁻¹ spesifik kapasitans değeri göstermektedir. İletken polimerler de yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip malzemelerdir. Sulu çözeltilerde uygulanabilir gerilim aralığı değerleri incelendiğinde, karbon malzemelerin çok geniş bir gerilim aralığına sahip olduğu söylenebilmektedir (Peng vd., 2008). Karbon malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlere göre daha düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olmalarına rağmen, büyük yüzey alanına ve uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde yüksek kararlılığa sahip olmalarından dolayı süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar (Fu vd., 2012). Metal oksitler ve iletken polimerler de uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde karbon malzemeler kadar kararlı değildirler. Ancak, spesifik kapasitans değerleri çok yüksektir. Bu nedenle, metal oksit ve iletken polimerler süperkapasitör uygulamalarında karbon malzemeler ile birlikte kullanılarak hem yüksek kapasitansa hem de uzun bir çevrim ömrüne sahip süperkapasitör elektrot aktif malzemeleri elde edilmektedir.



Şekil 2.7. Metal oksitler, karbon temelli malzemeler ve iletken polimerlerin spesifik kapasitans ve gerilim aralığı değerlerinin karşılaştırılması (Peng vd.'nden, 2008).

2.5.1. Metal oksitler

Metal oksitler, üstün fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle süperkapasitör uygulamaları için en çok kullanılan elektrot aktif malzemelerinden biridir. Belirli gerilim değerlerinde birden fazla yükseltgenme reaksiyonları verebildikleri için yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olan nikel, kobalt, rutenyum, manganez, vanadyum ve kalay metalleri gibi metal oksit/hidroksitler süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Kim vd., 2015). Bu metal oksitler arasında, RuO_2 en yüksek spesifik kapasitansa sahip olması nedeniyle süperkapasitör uygulamaları için en çok araştırılan elektrot malzemesidir (Gurav vd., 2013). RuO_2 'in geniş bir gerilim aralığında çalışabilme, yüksek oranda tersinir redoks reaksiyonlarına, iyi termal kararlılığa, uzun döngü kararlılığına ve metalik tipi iletkenliğe sahip olma gibi üstünlükleri de vardır (Kim ve Kim, 2006; Lee vd., 2010). Zheng ve arkadaşları 1995 yılında yaptıkları çalışmada sol-jel yöntemi ile teflon bant üzerinde sulu RuO_2 elektrodunu hazırlayarak kapasitif özelliklerini araştırmışlardır. Farklı sıcaklıklarda tavlanan elektrotların kapasitif özelliklerini 0,50 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV ve GCD yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini CV yöntemi ile 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında $2 mV s^{-1}$ tarama hızında, $150 ^\circ C$ 'de tavllanmış elektrot için $720,00 F g^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Hu ve arkadaşları 2004 yılında yaptıkları bir çalışmada ise, grafit

elektrot yüzeyinde RuO₂'i aktif karbon (AC) ile kompozit halinde sentezlemişlerdir. Nanorod morfolojisinde hazırladıkları elektrotları iki saat süreyle 200 °C'de tavladıkları elektrodun elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğini 0,10 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde CV ve EIS yöntemleri kullanarak araştırmışlardır. Elektrot için en yüksek spesifik kapasitans değerini CV yöntemi ile 25 mV s⁻¹ tarama hızı ve 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığında 1340,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Ancak tüm bu avantajlarının yanında, rutenyum metalinin doğada az bulunur olması nedeniyle pahalı olması ve çok toksik özelliğe sahip olmasından dolayı süperkapasitör uygulamaları kısıtlıdır (Dubal vd., 2013a; Yuksel vd., 2016).

Ucuz ve toksisitesinin az olması sebebiyle mangan dioksit (MnO₂), RuO₂'e alternatif olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda MnO₂, zayıf elektriksel iletkenliğe ve kısıtlı döngü kararlılığına sahip olduğu ortaya konmuştur (Reddy vd., 2010). Hu ve Thou 2002 yılında yaptıkları çalışmada, sulu MnO₂'i kronoamperometri yöntemi ile grafit elektrot yüzeyine kaplayarak, elde ettikleri elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonlarını 0,10 M sodyum sülfat çözeltisinde CV ve kronopotansiyometri yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini kronopotansiyometri yöntemi ile 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığı ve 500 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 320,00 F g⁻¹ elde etmişlerdir. Khandare ve Terdale 2016 yılında yaptıkları çalışmada ise karbon kağıt üzerinde nanotel morfolojisine sahip MnO₂'i altın nanopartikülleri ile kaplayarak süperkapasitör çalışması gerçekleştirmişlerdir. CV, EIS ve GCD yöntemleri ile elektrodun kapasitif özelliklerini inceleyerek, en yüksek spesifik kapasitans değerini GCD yöntemi ile 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığı ve 1 mA g⁻¹ akım yoğunluğunda 267,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir.

Patil ve arkadaşları (2008) nikel(II) oksit filmlerini çelik elektrot yüzeyinde kimyasal banyo depozisyonu yöntemiyle biriktirerek, elektrodun kapasitif karakterizasyonlarını farklı derişimlerdeki potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde CV yöntemi ile araştırmışlardır. En yüksek spesifik kapasitans değeri, 2,00 M potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde 167,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Zang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada nikel hidroksit (Ni(OH)₂) nanolevhalarını grafen oksit üzerinde solvotermal yöntemle biriktirmişlerdir. Elektrokimyasal karakterizasyonu CV,

EIS ve GCD yöntemleri ile gerçekleştirmişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerlerini GCD yöntemi ile 0,00 ve +0,50 V gerilim aralığında 5 ve 30 A g⁻¹ akım yoğunluğu değerlerinde sırasıyla 1886,00 ve 1362,00 F g⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

Lin ve arkadaşları (1998) kserojel formundaki kobalt oksitlerin süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Elektrotlara farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulayarak, en uygun sıcaklık değerini belirlemişlerdir. Karakterizasyon yöntemi olarak CV yöntemini kullanarak -0,30 ile +0,50 V gerilim aralığı ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında 150 °C'de ısıl işlem görmüş elektrot için en yüksek spesifik kapasitansı (291,00 F g⁻¹) elde etmişlerdir. Wang ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada iki farklı metal oksidi karbon nanotüp (CNT) ile kompozit ederek iki farklı elektrot hazırlamışlardır. Elektrokimyasal yöntemle kobalt oksit-CNT kompozit elektrodunu, sol-jel yöntemi ile de RuO₂-CNT kompozit elektrodunu hazırlayarak, elektrotları CV, EIS ve şarj-deşarj yöntemleri ile 6,00 M potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde karakterize etmişlerdir. Kobalt oksit-CNT ve RuO₂-CNT kompozit elektrotları için en yüksek spesifik kapasitans değerlerini CV yöntemi ile sırasıyla 322,00 ve 785,00 F g⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, katot olarak kobalt oksit-CNT, anot olarak ise RuO₂-CNT kompozit elektrodu kullanarak hibrit kapasitör oluşturmuşlardır. Oluşturdukları hibrit kapasitörün maksimum enerji ve güç yoğunluklarını şarj-deşarj yöntemi ile +0,30 ile +1,40 V gerilim aralığı ve 20 mA cm⁻² akım yoğunluğunda sırasıyla 23,70 Wh kg⁻¹ ve 8,10 kW kg⁻¹ olarak elde etmişlerdir.

Metal oksitler zengin çalışma çeşitliliğine sahip olmalarına rağmen, pratik uygulamalara yönelik çok sayıda engelleri vardır. Diğer elektrot malzemeleri ile kıyaslandığında, özellikle yüksek maliyetleri, toksisiteleri ve düşük döngü kararlılıkları gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu nedenle, yüksek performanslı, düşük maliyetli ve güvenli enerji depolama aygıtları için metal oksit ile yapılan çalışmalara günümüzde devam edilmektedir.

2.5.2. Karbon temelli malzemeler

Karbon temelli malzemeler süperkapasitör uygulamalarında diğer elektrotlara göre sahip oldukları avantajları nedeniyle sıklıkla tercih edilen malzemelerdir. Karbon temelli

malzemelerin avantajları; yüksek yüzey alanı, gözenekli morfoloji, düşük maliyet, kompozit malzemelerle uyum, yüksek korozyon direnci, toksik olmama, iyi kimyasal kararlılık, kolay işlenebilirlik ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı olarak sıralanabilir (Zhang vd., 2009). Karbon malzemelerin yük depolama mekanizması EDLCs temellidir. Bu nedenle, kapasitans esas olarak elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanına dayanmaktadır. Karbon malzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olması, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde daha fazla yük biriktirilmesini sağlar (Bo vd., 2012).

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılan AC, CNT ve grafen gibi birçok karbon temelli malzeme vardır. AC'lar genellikle atık, kömür, kuruyemiş kabukları ve odun gibi karbon içerikli malzemelerin fiziksel veya kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle elde edilmektedir. Elde edilen AC'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri kullanılan ham maddeye ve aktivasyon yöntemine göre değişmektedir (Yeganeh vd., 2006). Sun ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada AC'ü *Eucommia Ulmoides* ağaçlarından hidrotermal önileme sonrasında yapılan kimyasal aktivasyon işlemi ile elde ederek, elektrodun performansını CV, EIS ve GCD yöntemleri ile 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde test etmişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini CV yöntemi ile -0,80 ile +0,40 V gerilim aralığı ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında 185,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, GCD yöntemi ile aynı gerilim aralığında 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunu 5000 döngü boyunca elektroda uygulayarak, elektrodun 5000 döngü sonunda %93,00 elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Wang ve arkadaşları (2019) süperkapasitör uygulamalarında kullanmak üzere AC'ü biyogaz tesislerinden elde ettikleri anaerobik sindirim artıklarını kullanarak hazırlamışlardır. Aktivasyon işleminde farklı sıcaklıklar uygulayarak, süperkapasitör uygulamaları için en ideal elektrodu elde etmeye çalışmışlardır. En yüksek yüzey alanına sahip olan elektrodun 700 °C'de aktive edilen elektrot olduğunu belirleyerek, elektrodun performansını 6,00 M potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemleri ile değerlendirmişlerdir. -1,00 ile 0,00 V gerilim aralığı ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD ölçümlerinde, en yüksek spesifik kapasitans değerini 184,91 F g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Aynı gerilim aralığında 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunu 5000 döngü boyunca uygulayarak, elektrodun elektrokimyasal kararlılığını %94,80 olarak belirlemişlerdir.

Bazı hidrokarbonların ayrıştırılması ile elde edilen CNT'ler, üstün elektrokimyasal özelliklere sahip malzemeler olarak bilinmektedirler. Sentez parametrelerine bağlı olarak, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) hazırlanabilmektedir. SWCNT, nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek katmanlı kalın bir karbon levhasından oluşur. MWCNT ise iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır. Yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahiptirler ve yüksek akım değerlerinde kararlıdırlar (Inagaki vd., 2010). Ayrıca, hiçbir katkı maddesi olmaksızın, CNT'lerin geometrik parametrelerinin (çapı, tüp yüzeyinin yönü vs.) değiştirilmesiyle elektronik özelliklerinin de değiştirilebilmesi nedeniyle uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Zhang ve arkadaşları (2009) CNT'ün yüzeyine ultrasonik sprey piroliz tekniği ile nanorod yapısında çinko oksidi kaplayarak elektrot malzemesini oluşturmuşlardır. Kaplamayı farklı sürelerde yaparak 4 ayrı elektrot hazırlamışlardır. Elektrokimyasal karakterizasyonu CV, EIS ve GCD yöntemlerini kullanarak jel formundaki poli(vinil alkol)-fosfomolibdik asit çözeltisi içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal ölçümlerin sonuçlarına göre süperkapasitör uygulamaları için en uygun elektrodun 5 dakika kaplama yapılmasıyla elde edildiğini ve en yüksek spesifik kapasitans değerinin CV yöntemi ile $323,90 \text{ F g}^{-1}$ olduğunu ortaya koymuşlardır. Wang ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, süperkapasitör elektrodu olarak üç aşamalı yöntemle sentezledikleri CNT-MnO₂ kompozit elektrodu oluşturmuşlardır. Üçlü elektrot sistemini kullanarak CV yöntemini, ikili elektrot ile de GCD kullanarak 0,50 M sodyum sülfat çözeltisi içerisinde elektrokimyasal ölçümler yapmışlardır. 0,00 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 5 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen CV yöntemi ile elektrodun en yüksek spesifik kapasitans değerini $348,00 \text{ F g}^{-1}$, aynı gerilim aralığı ve 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda gerçekleştirdikleri 5000 döngülük GCD ölçümleri sonucunda ise elektrodun elektrokimyasal kararlılığının %91,30 olduğunu belirtmişlerdir. Ding ve arkadaşları (2018) CNT ve nanolevha morfolojisine sahip grafenden oluşturdukları elektrodun enerji depolama özelliklerini CV, EIS ve GCD yöntemleri ile araştırmışlardır. CV yöntemi ile elektrodun en yüksek spesifik kapasitans değerini $202,00 \text{ F g}^{-1}$, GCD yöntemi ile de 20000 döngü sonunda elektrodun kararlılığını ise %103,00 olarak elde etmişlerdir.

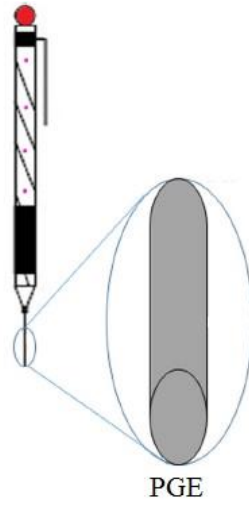
Bir diğerk önemli karbon malzeme, grafen, karbon atomlarının arı peteği şeklinde iki boyutlu olarak dizilmesiyle oluşmaktadır. Grafen, yüksek performanslı enerji depolama sistemleri için uygun malzemelerdir (Chen vd., 2008). Li ve arkadaşları (2017) bakır folyo üzerine hazırlanan grafen levhaların süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini 0,10 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemleri ile araştırmışlardır. 0,00 ile +0,50 V gerilim aralığı ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında elektrodun en yüksek spesifik kapasitans değerini 100,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Jadhav ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada nanorod morfolojisine sahip MnO₂ ile grafeni kullanarak kompozit elektrot oluşturmuşlardır. 1,00 M sodyum sülfat çözeltisinde 0,00 ile +0,90 V gerilim aralığı ve 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekteştirilen GCD ölçümlerinden elektrodun spesifik kapasitansını 758,00 F g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. 3000 döngü sonunda ise, elektrodun spesifik kapasitansının ilk döngüde elde edilen spesifik kapasitansına göre %12,00 azaldığını saptamışlardır.

Süperkapasitör uygulamalarında AC, CNT ve grafen dışında sıklıkla kullanılan diğerk karbon malzemelere karbon nanofiberler ve nanosüngerler örnek verilebilir.

2.5.2.1. Kalem grafit elektrot

Diğerk karbon temelli elektrotlarla karşılaştırıldığında, PGE'lar yüksek elektrokimyasal aktivite, herhangi bir kitapçada kolayca bulunabilirlik, düşük maliyet, yenileme ve minyatürleştirme gibi bazı avantajlara sahiptir (Dilgin vd., 2012). Tek kullanımlık olmaları nedeniyle elektrot temizleme işlemlerine gerek yoktur. Yeni bir elektrot yüzeyi oluşturmak kolay ve hızlıdır, ayrıca bu elektrotların tekrar üretilebilirliği yüksektir. PGE oldukça elastik bir yapıya sahiptir; ne diğerk karbon temelli malzemeler kadar kırılğan ne de serttirler. Bu ilginç özellikler, PGE'yi elektrokimyasal uygulamalar için çekici hale getirmektedir. Elektrot olarak farklı sertlik ve çapta her yerde bulunabilen ticari mekanik kurşun kalem uçlarından yararlanılır. Kalem uçları grafit (~% 65,00), kil (~% 30,00) ve bir bağlayıcı (balmumu, reçineler veya yüksek polimer) içeren kompozit malzemelerdir. Avrupa Mektup Skalası'na göre kalem uçları, H (sertlik) ve B (siyahlık) harfleriyle ve 9H (en sert) ile 8B (en yumuşak) arasındaki sertlik veya siyahlık derecesini gösteren sayılarla işareetlenmiştir. Kalem ucunun farklı sertlik ve siyahlıkları ticari olarak

grafit ve kil oranlarının ve sıcaklığının değiştirilmesi ile elde edilmektedir. B tipi uçlar daha fazla grafit içermekte olup daha yumuşaktırlar. H tipi uçlar ise daha serttirler; daha fazla kurşun içerirler. HB tipi uçlarda eşit miktarda grafit ve kil bulunmaktadır (Gong vd., 2012; David vd., 2017). Bu nedenle, PGE kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde doğru kalem sertliğinin seçimi de önemlidir (Tavares and Barbeira, 2008). PGE'un şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. PGE'un şematik gösterimi (Koyun ve Sahin'den, 2018).

2.5.3. İletken polimerler

İletken polimerler, metal oksitlere göre daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilme ve düşük maliyetle kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenebilme özelliklerine sahip olmalarından dolayı süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Karbon malzemelere göre de daha yüksek iletkenlik ve spesifik kapasitans değerlerine sahiptirler (Ryu vd., 2002; Iro vd., 2016). İletken polimerler, elektrot elektrolit ara yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları veren π -orbital konjugasyonuna sahip olduklarından elektriksel iletkenlik göstermektedirler (Hall vd., 2010) ve bu nedenle faradayik süreçlerde kapasitif davranış sergilerler. Metal oksitlerin aksine, yükseltgenme gerçekleştiğinde, iyonlar polimer omurgasına aktarılır. İndirgenme gerçekleştiğinde ise, iyonlar bu omurgadan elektrolite salınır. İletken polimerlerde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları karbon malzemelerdeki gibi sadece yüzeyde değil, tüm polimer zinciri boyunca gerçekleşir. Bu özellikler, iletken polimerlerin düşük

elektriksel iç direnç ve yüksek spesifik kapasitans, enerji ve güç sergilemelerine olanak sağlamaktadır. İletken polimerler süperkapasitör uygulamalarında birçok avantajlı özelliklere sahip olsalar da, iletken polimerler de metal oksitler gibi karbon malzemelere göre göre daha düşük çevrim ömrüne sahiptirler Polimer zincirindeki redoks bölgeleri birçok kez tekrarlanan redoks işlemleri için yeterince kararlı değildirler (Mastragostino vd, 2002; Li vd., 2013a). Bu nedenle, iletken polimerler süperkapasitör uygulamalarında karbon malzemeler ile birlikte kullanılarak hem yüksek kapasitans hem de uzun bir çevrim ömrüne sahip, süperkapasitör elektrot aktif malzemeleri elde edilmesine olanak vermektedirler. Yüksek kapasitans değerine sahip olmalarından dolayı polianilin (PANI), polipirrol (PPy), PTh ve bu polimerlerin bazı türevleri süperkapasitör aktif malzemesi olarak en çok kullanılan polimerlerdir. Son yıllarda ise hem literatüre yeni bir polimer kazandırmak hem de bu polimerlerin özelliklerini daha da iyileştirmek adına, polimerlerin farklı organik moleküllerle modifikasyonu dikkat çekmektedir. Organik moleküller ve iletken polimerlerin modifikasyonu ile konjugasyon artırılarak polimerlerin iletkenliği artırılmakta ve böylelikle daha yüksek kapasitans değerine sahip elektrot aktif malzemeleri elde edilmektedir.

Mi ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada grafit elektrot yüzeyinde nano-fiber yapılı PANi'i kimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. Elde ettikleri elektrodun süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. -0,20 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yöntemi ile 428,00 F g⁻¹ olarak en yüksek spesifik kapasitans değerini elde etmişlerdir. Li ve arkadaşları (2010a) kimyasal yöntemle H₂SO₄ katkılı PANi'i AC elektrodu üzerinde hazırlayarak 6,00 M potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemleri ile elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. 0,00 ile + 1,00 V gerilim aralığı ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yöntemi ile elektrodun spesifik kapasitansını 235,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, aynı gerilim aralığında farklı akım yoğunluklarını (1, 3, 5, 7, 9 ve 11 A g⁻¹) 10000 döngü boyunca uygulayarak elektrotların %99,90 değerinde üstün elektrokimyasal kararlılığa sahip olduklarını ortaya koymuşlardır. Horng ve arkadaşları (2010) nanotel morfolojisine sahip PANi'i karbon örtü ile kompozit elde ederek hazırladıkları elektrodu süperkapasitör uygulamaları için 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde

CV, EIS ve GCD yöntemleri ile test etmişlerdir. 0,00 ile +0,70 V gerilim aralığı ve 1,73 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yönteminde elektrodun spesifik kapasitansını 1079,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Aynı gerilim aralığı ve 8,65 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 2100 döngü boyunca da gerçekleştirilen GCD yöntemiyle elektrodun elektrokimyasal kararlılığını %86,00 olarak tespit etmişlerdir. Mujawar ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada titanyum oksit nanotüp üzerinde elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile PANi'i sentezlemişlerdir. Elde ettikleri elektrodun 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde yapılan CV testi ile -0,20 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 5 mV s⁻¹ tarama hızında 740,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. 0,00 ile + 1,00 V gerilim aralığında 3 A g⁻¹ akım yoğunluğunu 1100 döngü boyunca uygulayarak elektrodun %87,00 elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Dhawale ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada paslanmaz çelik üzerinde PANi'i kimyasal yöntemle sentezleyerek elektrodun 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde CV ve şarj-deşarj yöntemleriyle kullanılabilirliğini araştırmışlardır. -0,10 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında en yüksek spesifik kapasitans değerini 503,00 F g⁻¹ elde etmişlerdir. CV yöntemini aynı gerilim aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızını 10000 döngü boyunca uygulayarak elektrodun yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Wu ve arkadaşları (2012) aktif karbon boncuklarının üzerinde kimyasal polimerizasyon yöntemi ile PANi'i kompoziti elde ederek süperkapasitör uygulamalarında kullanmak üzere elektrot hazırlamışlardır. Kompozit elektrodun süperkapasitif özelliklerini 1,00 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde CV ve GCD yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. CV yöntemiyle -0,20 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 10 mV s⁻¹ tarama hızında en yüksek spesifik kapasitansı 433,75 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. GCD yöntemini kullanarak da -0,20 ile + 0,80 V gerilim aralığında 0,25 A g⁻¹ akım yoğunluğunu 500 döngü boyunca uygulayarak elektrodun yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuşlardır. Li ve çalışma arkadaşları (2013a) nanotel morfolojisine sahip grafen oksit-PPy kompozitini camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde in situ kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezleyerek süperkapasitör elektrodu oluşturmuşlardır. Elektrodun elektrokimyasal özelliklerini 1,00 M potasyum klorür çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. GCD yöntemi ile -0,30 ile +0,70 V gerilim aralığı ve 0,50 A g⁻¹ akım yoğunluğunda hazırladıkları elektrodun spesifik kapasitans değerini 728,00 F g⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, hazırlanan kompozit elektrodun spesifik

kapasitans değerinin aynı koşullarda grafen oksit ile kompozit edilmemiş PPy elektrodun spesifik kapasitansından ($251,00 \text{ F g}^{-1}$) daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. 1000 döngü sonunda elektrodun %93,00 elektrokimyasal kararlılığına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Dubal ve arkadaşları (2013b), Paslanmaz elik (SS) elektrot yüzeyinde kimyasal polimerizasyon yöntemini kullanarak PANi-PPy nanokompozitini oluşturmuşlardır. Elektrodun elektrokimyasal özelliklerini 1,00 M H_2SO_4 zltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini CV yöntemi ile -0,20 ile +0,80 V gerilim aralığı ve 5 mV s^{-1} tarama hızında $737,00 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir.

2.5.3.1. Politiyofen ve türevleri

İletken polimerler arasında, PTh ve türevleri, birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Pth ve türevleri, hem sulu hem de susuz elektrolitlerle uygun yapıya sahip olmalarından, geniş potansiyel aralıklarında çalışabilmelerinden, diğer iletken polimerlere göre daha uzun çevrim ömrüne, yüksek elektriksel iletkenliğe ve kapasitansa sahip olmalarından dolayı dikkat çekmektedirler (Min vd., 2009; Ates, 2011). Bu avantajları nedeniyle, PTh ve türevleri süperkapasitör uygulamaları için umut vaat eden malzemelerdir ve elektrot aktif malzemesi olarak özellikleri sıklıkla araştırılmaktadır.

Alvi ve arkadaşları (2011) grafen-poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kompozitini kimyasal polimerizasyon yöntemi ile grafit elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Hazırladıkları elektrotların elektrokimyasal özelliklerini ayrı ayrı 2,00 M hidroklorik asit (HCl) ve 2,00 M H_2SO_4 zltileri içerisinde incelemişlerdir. CV, EIS ve şarj-deşarj yöntemlerini kullanarak yaptıkları testlerde, elektrodun 2,00 M HCl zltisi içerisinde daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu belirlemişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini şarj-deşarj yöntemi ile HCl zltisi içerisinde -1,40 ile +1,40 V gerilim aralığı ve $0,01 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda $374,00 \text{ F g}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Fu ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, GCE ile modifiye edilmiş MWCNT zerinde PTh'i elektrokimyasal yöntemle sentezleyerek, elde ettikleri elektrodun süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğini 0,50 M H_2SO_4 zltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemleri ile araştırmışlardır. -0,60 ile +0,80 V gerilim aralığı ve $1,00 \text{ A g}^{-1}$

akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yöntemi ile elektrodun spesifik kapasitansını $110,00 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Ayrıca hazırlanan elektrodun kapasitif özelliklerinin ayrı ayrı MWCNT ve PTh ile hazırlanan elektrotlardan daha iyi olduğunu raporlamışlardır. Li ve arkadaşları (2010b) yaptıkları çalışmada farklı morfolojilere (mikro/nanorod, partikül ve blok) sahip PEDOT filmlerini tantal levha üzerinde galvanostatik yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Elde edilen PEDOT filmlerini CV ve GCD yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. CV yöntemi ile $-0,40$ ile $+0,60 \text{ V}$ gerilim aralığı ve 50 mV s^{-1} tarama hızında mikro/nanorod, partikül ve blok yapısındaki PEDOT filmlerinin sırasıyla $86,80$, $29,44$ ve $15,22 \text{ F g}^{-1}$ kapasitans değerlerine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Pandey ve Rastogi 2013 yaptıkları çalışmada grafit elektrot yüzeyinde PEDOT filmlerini farklı elektrokimyasal yöntemlerle (galvanostatik ve potansiyostatik polimerizasyon) sentezlemişlerdir. Hazırladıkları elektrotları CV ve GCD yöntemleriyle karakterize ederek galvanostatik yöntemle hazırlanan elektrodun daha gözenekli yapıya sahip olduğundan daha kapasitif davranış gösterdiklerini belirlemişlerdir. Galvanostatik ve potansiyostatik yöntemlerle hazırlanan elektrotlar için en yüksek spesifik kapasitans değerlerini $1,00 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde $+0,05$ ve $+0,80 \text{ V}$ gerilim aralığı ve $2,00 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yöntemini kullanarak sırasıyla $126,50$ ve $100,00 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir.

Güllü ve Yiğit 2012 yılında yaptıkları çalışmada, grafit elektrot yüzeyinde, PEDOT ve poli(5,12-dihidrotyeno[3',4':2,3][1,4]dioksosino[6,7-b]kuinokzalin)'i CV yöntemiyle sentezleyerek iki elektrot hazırlamışlardır. Elde ettikleri elektrotları kullanarak oluşturdukları süperkapasitörün özelliklerini CV, EIS ve GCD yöntemleri ile $0,10 \text{ M}$ tetrabutilamonyum tetrafloroborat içeren ACN çözeltisi içerisinde incelemişlerdir. Süperkapasitör için en yüksek spesifik kapasitans değerini $+0,20$ ile $+0,93 \text{ V}$ gerilim aralığı ve 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $213,70 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Yue ve arkadaşları (2012a) PPy-poli(3-(4-tert-bütilfenil)tiyofen) kopolimerini kronopotansiyometri yöntemi ile SS elektrodu yüzeyinde sentezlemişlerdir. Hazırladıkları elektrodun kapasitif özelliklerini $1,00 \text{ M}$ tetraetilamonyum tetrafloroborat içeren ACN çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. En yüksek spesifik kapasitans değerini CV yöntemi ile $0,00$ ile $+1,50 \text{ V}$ gerilim aralığı ve 5 mV s^{-1} tarama hızında $291,00 \text{ F g}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, elde edilen elektrodun spesifik kapasitansının aynı

koşullarda PPy ve poli(3-(4-tert-bütilfenil)tiyofen) kaplanarak hazırlanan SS elektrotlarından daha yüksek olduğunu, kopolimer oluşturarak polimer filmlerinin kapasitans değerlerinin arttırılabildiğini ortaya koymuşlardır. Mo ve arkadaşları (2014) yaptıkları çalışmada politiyofen temelli süperkapasitör elektrotlarına alternatif olarak poli(5,5'-bis(2,3-dihidrotyeno-[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-2,2'-bitiyofen)'i elektrokimyasal yöntemle platin (Pt) elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Elde ettikleri elektrodu CV, EIS ve GCD yöntemleri ile 0,10 M tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat içeren ACN çözeltisi içerisinde incelemişlerdir. 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığı ve 1,00 A g⁻¹ akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GCD yöntemi ile elektrodun en yüksek spesifik kapasitans değerini 171,00 F g⁻¹ olarak elde etmişlerdir. Elektrodun 1000 döngülük şarj-deşarj deneyleri ile elektrodun %71,00 elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

2.6. Süperkapasitör Elektrot Malzemelerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

Süperkapasitör elektrot aktif malzemelerinin performansı spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, döngü kararlılığı, kulombik etki ve iç direnç gibi parametrelerin belirlenmesi ile değerlendirilmektedir (Zhang ve Pan, 2015). Bu parametreler;

(i) Kapasitans: Depolanan yükün uygulanan gerilime oranı olarak tanımlanır ve farad (F) ile ölçülür. Kapasitans, elektrot aktif malzemesinin yük depolama gücüne göre sınıflandırılır (Moussa vd., 2016):

- Kütle-spesifik kapasitans: gram başına düşen farad miktarı (F g⁻¹);
- Hacim-spesifik kapasitans: santimetreküp başına düşen farad miktarı (F cm⁻³)
- Alan-spesifik kapasitans: santimetrekare başına düşen farad miktarı (F cm⁻²)

(ii) Şarj: Elektrot aktif malzemesinin enerji biriktirmesi, enerji depolamasıdır.

(iii) Deşarj: Elektrot aktif malzemesinin depolanan enerjiyi harici bir dış yüke aktarması işlemidir.

(iv) Enerji yoğunluğu (E): Bir elektrot malzemesinin veya bir süperkapasitörün kilogram başına watt-saat (Wh kg^{-1}) veya litre başına watt-saat cinsinden (Wh L^{-1}) enerji depolama kapasitesine karşılık gelir.

(v) Güç yoğunluğu (P): Bir elektrodun veya bir süperkapasitörün kilogram başına watt (W kg^{-1}) veya litre başına watt (W L^{-1}) cinsinden enerjiyi aktarma hızıdır.

(vi) Kulombik verim (η): Şarj sırasında elektrot aktif malzemesinin depoladığı yük sayısının, deşarj sırasında elektrot aktif malzemesinden çıkan yük sayısına oranıdır. Şarj süresinin, deşarj süresine oranı olarak da tanımlanmaktadır (Chen vd., 2014).

(vii) Döngü kararlılığı: Bir süperkapasitörün spesifik kapasitansının ilk şarj-deşarj döngüsündeki spesifik kapasitans değerinin %70'inin altına düşmeden önce gerçekleştirebileceği tam şarj-deşarj döngü sayısıdır.

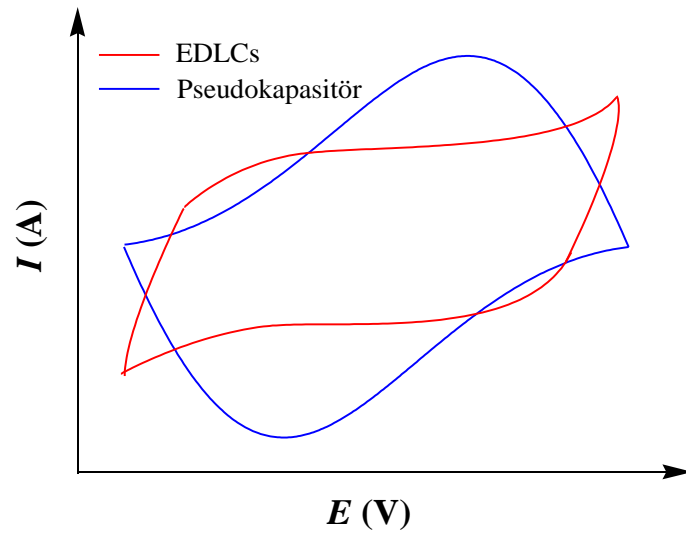
(viii) IR düşüşü: Süperkapasitör hücresinde yük hareketine karşı gösterilen dirençten kaynaklanan gerilim farkıdır.

Yukarıda verilen parametreleri hesaplamak ve süperkapasitör elektrot aktif malzemesinin performansını değerlendirmek için genel olarak üç farklı elektrokimyasal yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler; CV, EIS ve GCD'dır.

2.6.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi

CV yöntemi, elektrot malzemelerinin kapasitif davranışını ve kararlılığını araştırmak için yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir (Li vd., 2019). Bu yöntem ile çalışma elektrodunda oluşan elektrokimyasal olaylarla ilgili nicel ve nitel veriler elde edilebilmektedir (Kim vd., 2015). Süperkapasitör uygulamalarında CV yönteminin genel amacı, elektrot malzemelerinin uygun çalışma gerilim aralığını, kararlılığını, geniş bir tarama hızı aralığında değiştirerek belirlemektir (Liu vd., 2019). CV yöntemi, çalışma ve karşıt elektrot arasına gerilim uygulanırken, çalışma ve referans elektrodu arasındaki akım ölçülerek gerçekleştirilir. Bu nedenle CV ölçümleri için üçlü elektrot sistemi gereklidir (Muzaffar vd., 2019). Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözelti içerisinde çalışma elektrodunun gerilimi sabit bir hızda taranır ve bunun sonucunda, çalışma elektrodundaki akım, gerilime karşı grafiğe geçirilir. CV ölçümlerinden elde edilen bu grafiklere dönüşümlü voltamogram adı verilir (Casado vd., 2016).

Şekil 2.9'da EDLCs ve pseudokapasitörlere ait dönüşümlü voltamogram örneği verilmiştir. Genel olarak, EDLCs davranışına sahip elektrot aktif malzemelerinin yüzeyinde herhangi bir redoks reaksiyonu olmadığından, dikdörtgen şeklinde dönüşümlü voltamogram vermektedir. Pseudokapasitif özelliklere sahip elektrot malzemelerinin CV davranışı, tipik dikdörtgen şeklinden sapmaktadır. Belli gerilim değerlerinde meydana gelen pikler, elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını işaret etmektedir (Frackowiak ve Beguin; 2001).



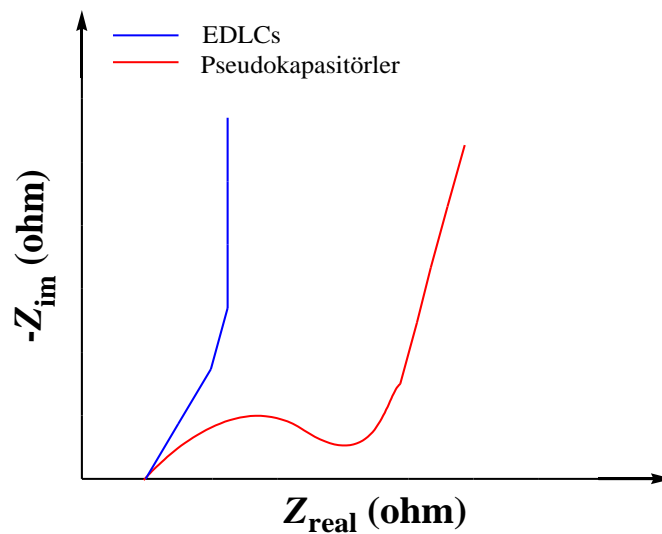
Şekil 2.9. (a) EDLCs ve (b) pseudokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait dönüşümlü voltamogram.

2.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi

Empedans, süperkapsitörlerin frekans davranışını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Xie vd., 2018). Genel olarak EIS ölçümleri, geniş bir frekans aralığında ($10^{-2} - 10^5$ Hz) küçük bir genlikte (5 – 10 mV) alternatif bir gerilim uygulanarak açık devre potansiyelinde (OCP) toplanır (Zhang ve Zhao, 2012). Empedans, gerçek/rezistif (Z_{real}) ve sanal/kapasitif (Z_{im}) olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Empedans ölçümlerini karakterize etmeye yarayan grafiklerden biri Nyquist grafiğidir. Bu grafik, frekans yüksekten küçüğe giderken, x ekseninde Z_{real} 'e karşı y ekseninde Z_{im} 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilir (Casado vd., 2016; Mombeshora ve Nyamori, 2015). Süperkapsitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılacak elektrotların Nyquist grafikleri iki bölgeye ayrılmaktadır: yüksek frekans bölgesindeki yarım daire ve düşük

frekans bölgesindeki doğrusal eğri. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen faradayik sürecin göstergesi olup, elektrokimyasal çift tabaka kapasitans ve yük transfer direncinin bileşimidir. Düşük frekans bölgesindeki doğrusal eğri ise ideal kapasitif davranış olup, elektrottaki difüzyon kontrollü süreci ifade etmektedir. Grafikteki bu ani yükseliş, iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun ve adsorpsiyonunun çok hızlı olduğunu göstermektedir (Mi vd., 2008; Dubal vd., 2012; Heli vd., 2012; Mirmohseni vd., 2012; Dubal ve Holze, 2013).

Nyquist grafikleri EDCLs ve pseudokapasitörleri ayırt etmek için de kullanılır. Şekil 2.10'da EDLCs ve pseudokapasitörler için tipik Nyquist grafikleri verilmiştir. Genellikle EDLCs'lerde faradayik bir süreç gerçekleşmediğinden, elektrotlar EIS ölçümlerinde sadece doğrusal eğri sergiler. EDLCs'in Nyquist grafiklerinde faradayik süreci ifade eden yarım daire gözlenmez. Pseudokapasitörlerin EIS sonuçları ise, Faradayik süreçten dolayı bir yarım daire ve ardından doğrusal eğriye sahiptir.



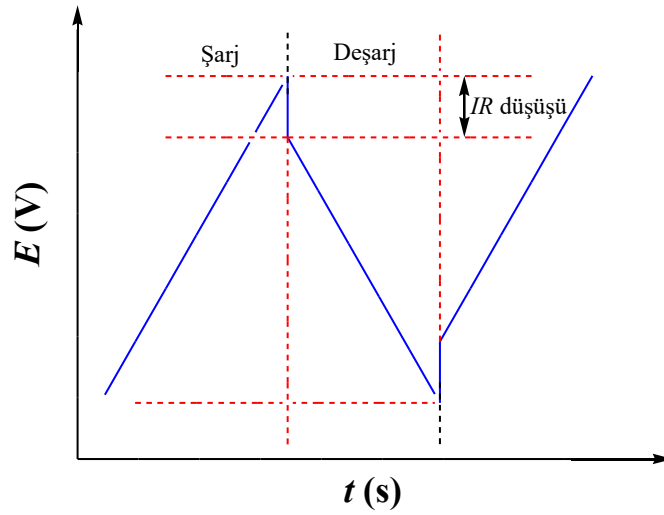
Şekil 2.10. EDLCs ve pseudokapasitör elektrot aktif malzemelerine ait Nyquist grafiği.

2.6.3. Galvanostatik şarj-deşarj yöntemi

GCD yönteminde elektrot malzemesine sabit bir akım uygulanarak zamana bağlı potansiyeli ölçülür. Bu yöntemle, binlerce döngü boyunca şarj-deşarj uygulanarak malzeme/elektrolit kararlılığı değerlendirilebilmektedir. Bu nedenle, şarj-deşarj kararlılığını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu teknik kullanılarak

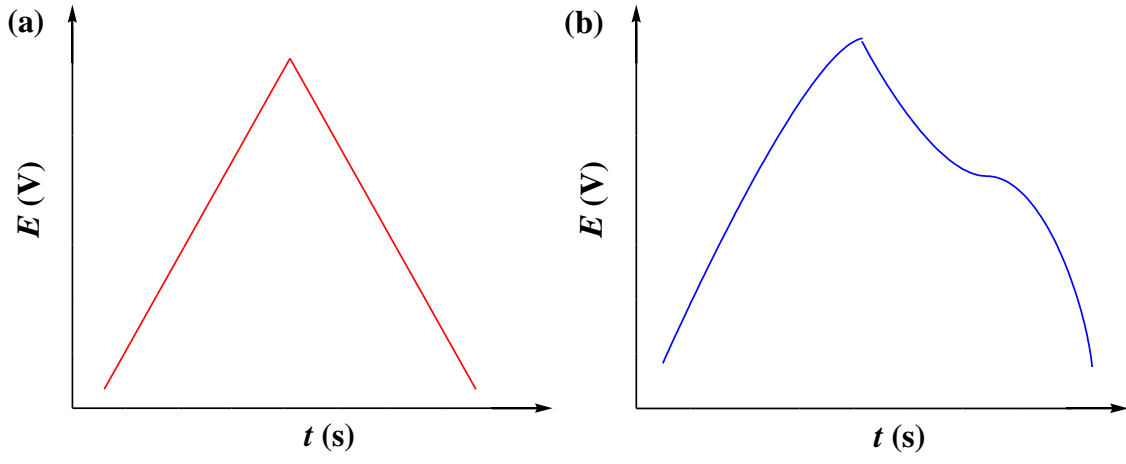
süperkapasitör malzemelerinin laboratuvar ölçeğinde endüstriyel uygulaması hakkında fikir elde edilebilmektedir (Liu vd., 2019).

GCD ölçümleri iki adımdan oluşmaktadır: ilk olarak çalışma elektrodu önceden belirlenmiş gerilim değerine sabit akım yoluyla şarj edilir, ikinci olarak ise kapasitansın belirlenmesi için belirli bir zaman ya da gerilim aralığında deşarj işlemi gerçekleşir (Kim vd., 2015; Raza vd., 2018). Ölçümler sonucunda, şarj-deşarj süresine karşı, gerilim grafiği elde edilir. Şarj-deşarj eğrileri iki bölümden oluşur (Şekil 2.11). Bu bölümler; süperkapasitördeki enerji değişimi nedeniyle gerilim değişimden üretilen kapasitif bir parça ve süperkapasitörün eşdeğer seri direncine bağlı gerilim değişimini temsil eden dirençli parçadır.



Şekil 2.11. Süperkapasitörler için GCD eğrisi (Moussa vd.'den, 2016).

CV davranışlarına benzer şekilde, EDLC ve pseudokapasitör elektrot malzemeleri farklı GCD davranışı sergilemektedir. Şekil 2.12'de EDLCs ve pseudokapasitörlere ait şarj-deşarj grafiği örneği verilmiştir. EDLC elektrot malzemeleri doğrusal bir şarj-deşarj eğrisi davranışı sergilerken, redoks reaksiyonları gerçekleştiğinden dolayı pseudokapasitör elektrot malzemeleri doğrusal eğrilerden sapmış şarj-deşarj davranışları sergilemektedirler (Allagui vd., 2018).



Şekil 2.12. (a) EDLCs ve (b) pseudokapasitör elektrot aktif malzemeleri için şarj-deşarj grafiği (Allagui vd., 2018'den).

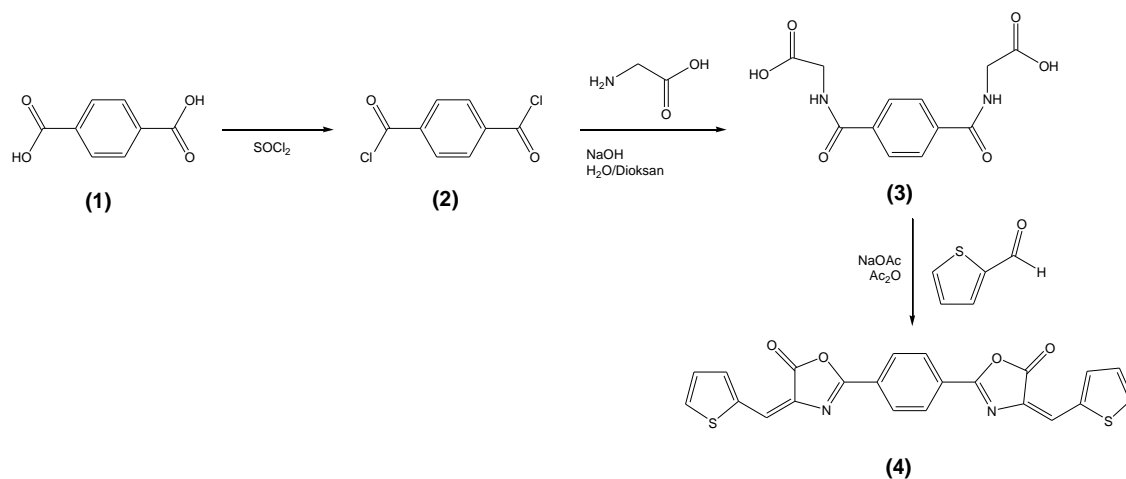
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

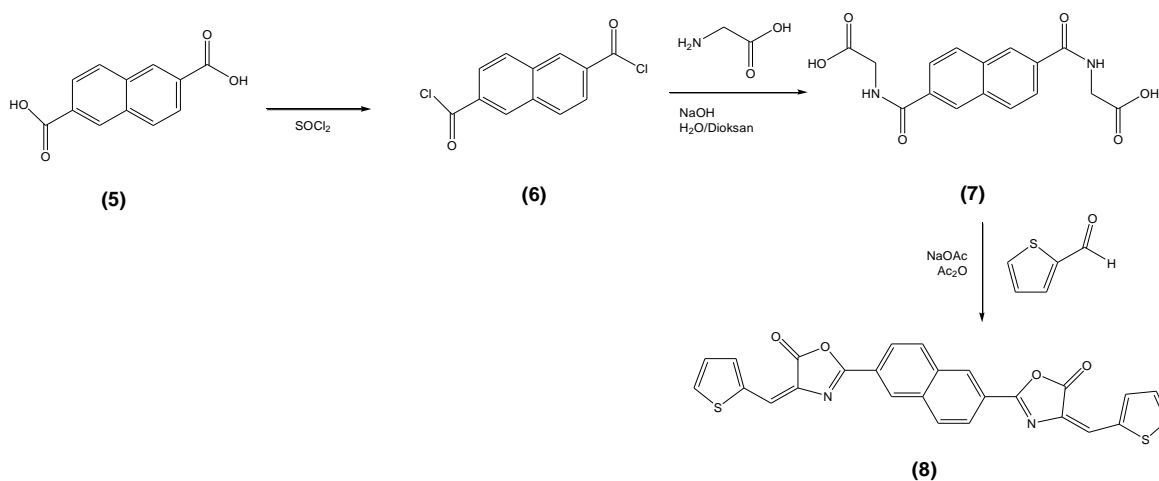
Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF) sodyum metali ve benzofenon üzerinden kurutulup, damıtılarak saflaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar hiçbir saflaştırma yapılmadan tedarikçilerinden temin edildiği gibi kullanılmıştır. Kolon kromatografisi uygulamalarında Fluka 60 F₂₅₄ partikül boyutu 200-425 mesh olan silikajel kullanılmıştır. GCD yöntemi dışındaki tüm elektrokimyasal deneyler üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak PGE, karşıt elektrot olarak Pt levha ve referans elektrot olarak yalancı gümüş tel kullanılmıştır. Çalışmalarda verilen tüm gerilim değerleri, bu referans elektroda göredir. PGE 0,5 mm Tombo kalem uçlarından hazırlanmıştır. Kalem uçları 3,00 cm kesilerek hazırlanmış ve 2 cm'lik (0,31 cm²) yüzeyi çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine yerleştirilmiştir. Deneylerden önce tüm elektrotlar ACN çözeltisine daldırılarak "Bandelin Sonarex" marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Tüm elektrokimyasal deneyler "Gamry instruments reference 3000 potentiostat/galvanostat/ZRA system (Wilmington, USA)" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bilgisayarda kayıt edilerek "Gamry CMS-300 (version 5.50b) framework/analysis" yazılım programı kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm elektrokimyasal deneyler 25 °C'de havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir.

3.2. Monomerlerin Kimyasal Sentezi

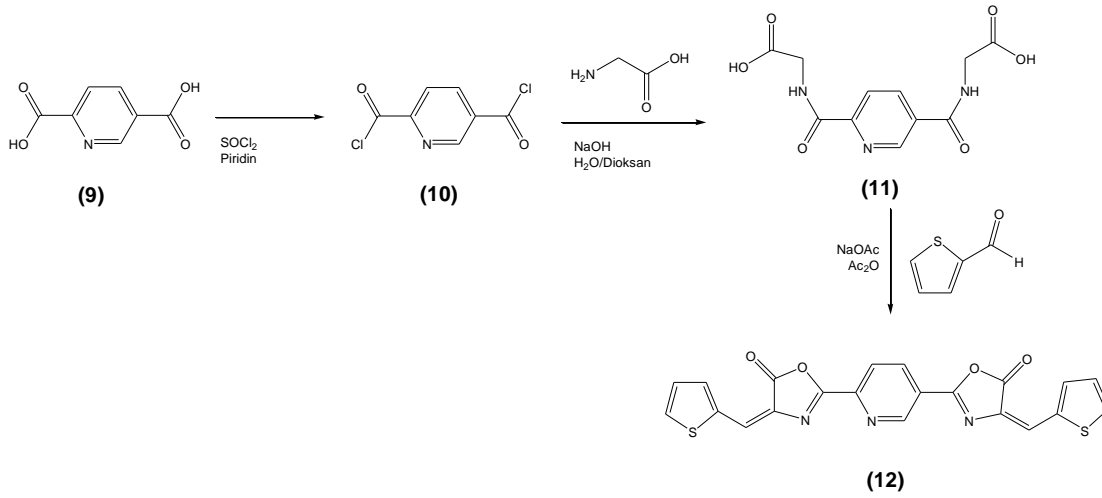
Monomerler sırasıyla Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te gösterilen yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Saravanan vd., 2005; Hür vd., 2011).



Şekil 3.1. 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (4), monomerinin kimyasal sentez yöntemi.



Şekil 3.2. 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (8), monomerinin kimyasal sentez yöntemi.



Şekil 3.3. 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksaazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksaazol-5(4H)-on, (12), monomerinin kimyasal sentez yöntemi.

3.2.1. Diaçil klorür (2, 6, 10) sentezi

Dikarboksilik asidin (1 eşdeğer) üzerine damla damla tiyonil klorür (SOCl_2) (2 eşdeğer) ilave edilmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımına dimetilformamid (0,5 mL) eklenerek, karışım 5 saat süreyle reflaks edilmiştir. Piridin-2,5-dikarbonil diklorür, (10), sentezi için ayrıca reaksiyon karışımına piridin (0,1 mL) eklenmiştir. Bu süre sonunda çözücü SOCl_2 vakum altında uzaklaştırılmıştır. Eser miktarda kalan SOCl_2 'ü uzaklaştırmak için, kalan katı karışım diklorometan ile yıkanarak çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Verim: %90-100.

3.2.2. Diglisinamid (3, 7, 11) sentezi

Diasit klorürün (1 eşdeğer) dioksan içindeki (80 ml) çözeltisi, 2-aminoasetik asit'in (1 eşdeğer) saf su içindeki (40 mL) çözeltisi ve sodyum hidroksit (NaOH) (1 eşdeğer) 2 saat süreyle karıştırılmış ve bu süre sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Kalan reaksiyon karışımı etil asetat ile yıkanarak (3×30 mL) toplanan su fazlarının pH'ı 2 olacak şekilde %10'luk HCl çözeltisi ile asitlendirilmiştir. Bu çözelti etil asetat ile yıkanmıştır (2×30 mL). Toplanan organik fazlar sodyum sülfat üzerinden kurutularak çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Verim: %70-100.

3.2.3. Monomerlerin (4, 8, 12) sentezi

Diglisinamid (1 eşdeğer), tiyofen-2-karbaldehid (1 eşdeğer) ve sodyum asetatın (NaOAc) (1 eşdeğer) asetik asit içindeki (50 mL) çözeltisi 2 saat süreyle refluks edilmiştir. Bu süre sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Kalan katı reaksiyon karışımına etanol eklenerek 1 gün 5°C'de bekletilmiştir. Daha sonra çöken katılar süzülerek kurutulmuştur. Verim: %80-100.

3.3. Monomerlerin Spektroskopik Karakterizasyonu

Sentezlenen monomerlerin spektroskopik karakterizasyonu Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi bünyesinde NMR analizleri 500 MHz (¹H) "Bruker UltraShield NMR" cihazı ile dötero kloroform (CdCl₃) çözücüsü içinde tetrametilsilan standardına göre gerçekleştirilmiştir (Spektrumlar için: bkz. Ek Açıklamalar-A, B ve C).

2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on, (4), (turuncu mikrokristal, %85,00), ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.35 (s, 2H), 7.81 (d, 2H, *J*=5.14 Hz), 7.70 (d, 2H, *J*=3.60 Hz), 7.60 (s, 2H), 7.23 (t, 2H, *J*=4.26; 8.52 Hz).

2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on, (8), (turuncu mikrokristal, %87,00), ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.71 (s, 2H), 8.38 (d, 2H, *J*=8.55 Hz), 8.15 (d, 2H, *J*=8.67 Hz), 7.81 (d, 2H, *J*=4.95 Hz), 7.71 (d, 2H, *J*=3.98 Hz), 7.60 (s, 2H), 7.24 (dd, 2H, *J*=5.05; 3.70 Hz).

2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on, (12), (kahverengi mikrokristal, %95,00), ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, Tetrametilsilan) δ: 9.58 (d, 1H, *J*= 1.67 Hz), 8.60 (dd, 1H, *J*= 2.06, 8.30 Hz), 8.49 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 7.86-7.85 (m, 2H), 7.75 (d, 1H, *J*= 3.33 Hz), 7.72 (d, 1H, *J*= 3.62 Hz), 7.69 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.25 (d, 1H, *J*= 3.85 Hz), 7.24 (d, 1H, *J*= 3.82 Hz) ppm.

3.4. Elektrotların Hazırlanması

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılacak elektrotlar, PGE yüzeyinde poli(2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on) (PThPhOx), poli(2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on) (PThNapOx) ve poli(2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on) (PThPydOx)'un CV yöntemi kullanılarak sentezlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Her bir polimer için, polimerizasyondan önce en uygun CV şartlarını belirlemek için sırasıyla gerilim aralığı, döngü sayısı, tarama hızı ve asit miktarı optimizasyonları yapılmıştır. Optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, elektrokimyasal polimerizasyon için CV yöntemi;

- PGE/PThPhOx için $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M lityum perklorat (LiClO_4) ve 0,07 M perklorik asit (HClO_4) içeren ACN çözeltisi içerisinde +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında 30 mV s^{-1} tarama hızı ile art arda 25 döngünün alınması ile,
- PGE/PThNapOx için $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M LiClO_4 ve 0,06 M HClO_4 içeren ACN çözeltisi içerisinde +0,40 ile +2,00 V gerilim aralığında 30 mV s^{-1} tarama hızı ile art arda 35 döngünün alınması ile,
- PGE/PThPydOx için $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M LiClO_4 ve 0,06 M HClO_4 içeren ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,00 V gerilim aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızı ile art arda 40 döngünün alınması ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun ardından, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx çözelti ortamından çıkarılarak, ACN içerisinde yıkanıp monomer kalıntılardan arındırılarak vakumda kurutulmuştur. Polimer filmlerinin ağırlığı, vakumda kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak belirlenmiştir.

3.5. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

3.5.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

CV ölçümleri her elektrot için elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleştirildiği gerilim aralığı ve farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 20 ve 50 mV s⁻¹) tek döngünün alınması ile gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri ayrıca her elektroda elektrokimyasal polimerizasyonun gerçekleştirildiği gerilim aralığı ve 50 mV s⁻¹ tarama hızında 100 döngünün alınması ile de gerçekleştirilmiştir. Elektrotların CV yöntemi ile spesifik kapasitansları (C_s) her bir tarama hızında aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = \frac{I}{(dV/dt)m} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Eşitlikte “ I ” akımı, “ dv/dt ” tarama hızını, “ m ” ise elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filminin ağırlığını göstermektedir (Li vd., 2010b).

3.5.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

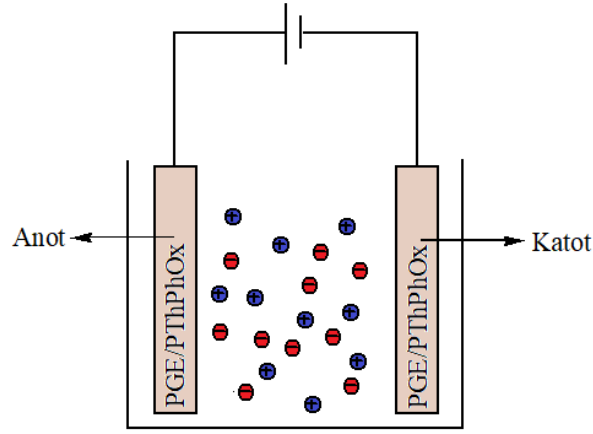
Elektrotların elektrokimyasal empedans ölçümleri OCP’de, 10⁵ ile 10⁻² Hz frekans aralığında ve 10 mV genlikte yüzey taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların OCP değerleri, her deneyden önce 1800 sn sürede polimer filmlerinin kararlı hale gelinceye kadar beklenmesi ile belirlenmiştir. Elektrotların spesifik kapasitansları EIS ölçümlerinden, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = -\frac{1}{2\pi f Z_{im} m} \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Eşitlikte “ f ”, “ Z_{im} ” ve “ m ” sırasıyla frekansı, empedans spektrumunun sanal eksenini ve elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filminin ağırlığını göstermektedir (Jin vd., 2011).

3.5.3. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları

GCD ölçümleri ikili elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, PGE, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un her biri hem anot hem de katot olarak kullanılarak, simetrik (Tip 1) süperkapasitör hücreleri oluşturulmuştur. Şematik gösterim için PGE/PThPhOx hücresi Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu hücrelerin GCD davranışları 0,00 ve +1,00 V ile 0,00 ve +1,50 V olmak üzere iki farklı gerilim aralığında 1 mA akımın 1000 döngü boyunca elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. GCD ölçümlerinde kullanılan PGE/PThPhOx hücresinin şematik gösterimi.

Hücrelerin spesifik kapasitans, E , P ve η değerleri şarj-deşarj eğrilerinden sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = 2 \frac{I \Delta t_d}{\Delta V_m} \quad (\text{Denklem 3.3})$$

$$E = \frac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \quad (\text{Denklem 3.4})$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_d} \quad (\text{Denklem 3.5})$$

$$\eta = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \times 100 \text{ (Denklem 3.6)}$$

Eşitliklerde, “ I ” deşarj akımını, “ Δt_d ” deşarj süresini, “ Δt_c ” şarj süresini “ ΔV ” deşarj sürecindeki gerilim farkını ve “ m ” elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filminin ağırlığını göstermektedir (Dubal vd., 2012; Sen ve De, 2010).

3.6. Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasındaki SEM analizleri; PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx elektrotlarının yüzey morfolojilerini görüntülemek için kullanılmıştır. SEM analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi bünyesinde bulunan “Zeiss” marka “Ultra Plus” model “Field Emission Scanning Electron Microscope” cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

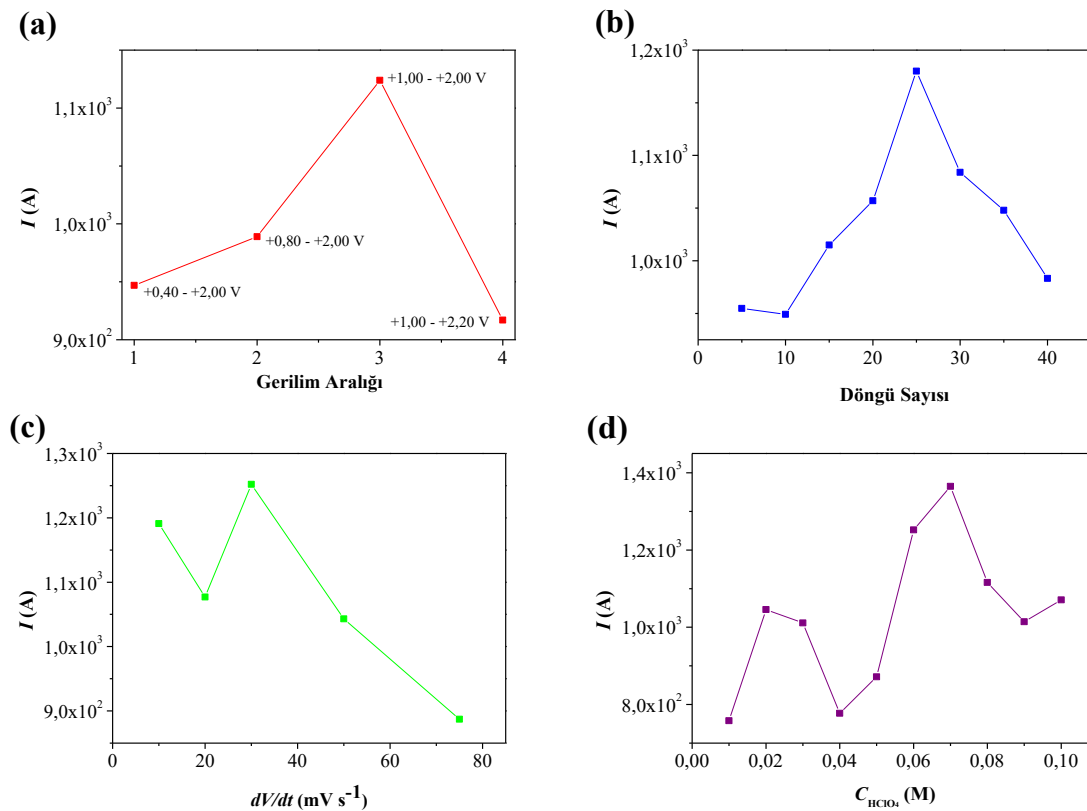
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrotların Hazırlanması

4.1.1. Poli(2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi

PGE/PThPhO_x, PThPhO_x filminin PGE yüzeyinde CV yöntemi kullanılarak sentezlenmesiyle hazırlanmıştır. PGE/PThPhO_x'un hazırlanmasında gerilim aralığı, döngü sayısı, tarama hızı ve HClO₄ konsantrasyonu etkisini belirlemek için optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon deneyleri 1,00×10⁻⁴ M monomer, 0,10 M LiClO₄ ve 0,07 M HClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, PThPhO_x filmleri PGE yüzeyinde 30 mV s⁻¹ tarama hızında farklı gerilim aralıklarında 10 döngünün alınması ile sentezlenmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları döngü sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.1a). Bu grafiğe göre en yüksek akım cevabı +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında sentezlenen polimer filmi için elde edilmiştir. Daha sonra, PThPhO_x filmleri PGE yüzeyinde +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında 30 mV s⁻¹ tarama hızında farklı döngülerin (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) alınmasıyla sentezlenmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları döngü sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.1b). Bu grafiğe göre en yüksek akım cevabı 25 döngü için elde edilmiştir. Tarama hızı optimizasyonu için, PThPhO_x filmleri PGE yüzeyinde +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında 25 döngü boyunca farklı tarama hızlarında (10, 20, 30, 50 ve 75 mV s⁻¹) sentezlenmiştir. Elde edilen filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.1c). Bu grafiğe göre en yüksek akım cevabı 30 mV s⁻¹ tarama hızı için elde edilmiştir. En uygun asit miktarını belirlemek için 1,00×10⁻⁴ M monomer ve 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisine, giderek artan miktarlarda HClO₄ eklenerek PGE yüzeyinde PThPhO_x filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları HClO₄ derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.1d). Bu grafiğe göre en yüksek akım cevabı

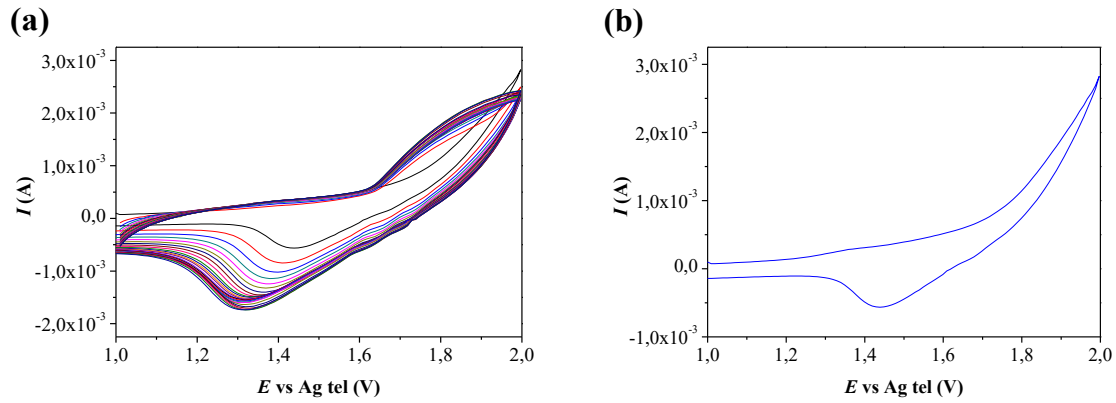
0,07 M HClO₄ asit derişimi için elde edilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, en uygun elektrodun PThPhOx filminin $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M LiClO₄ ve 0,07 M HClO₄ içeren ACN çözeltilisi içerisinde +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında ve 30 mV s^{-1} tarama hızında 25 döngü boyunca PGE yüzeyinde sentezlenmesiyle elde edildiği söylenebilmektedir. Bu nedenle süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılacak PGE/PThPhOx bu şartlarda hazırlanmıştır.



Şekil 4.1. PThPhOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO₄ derişiminin etkisi.

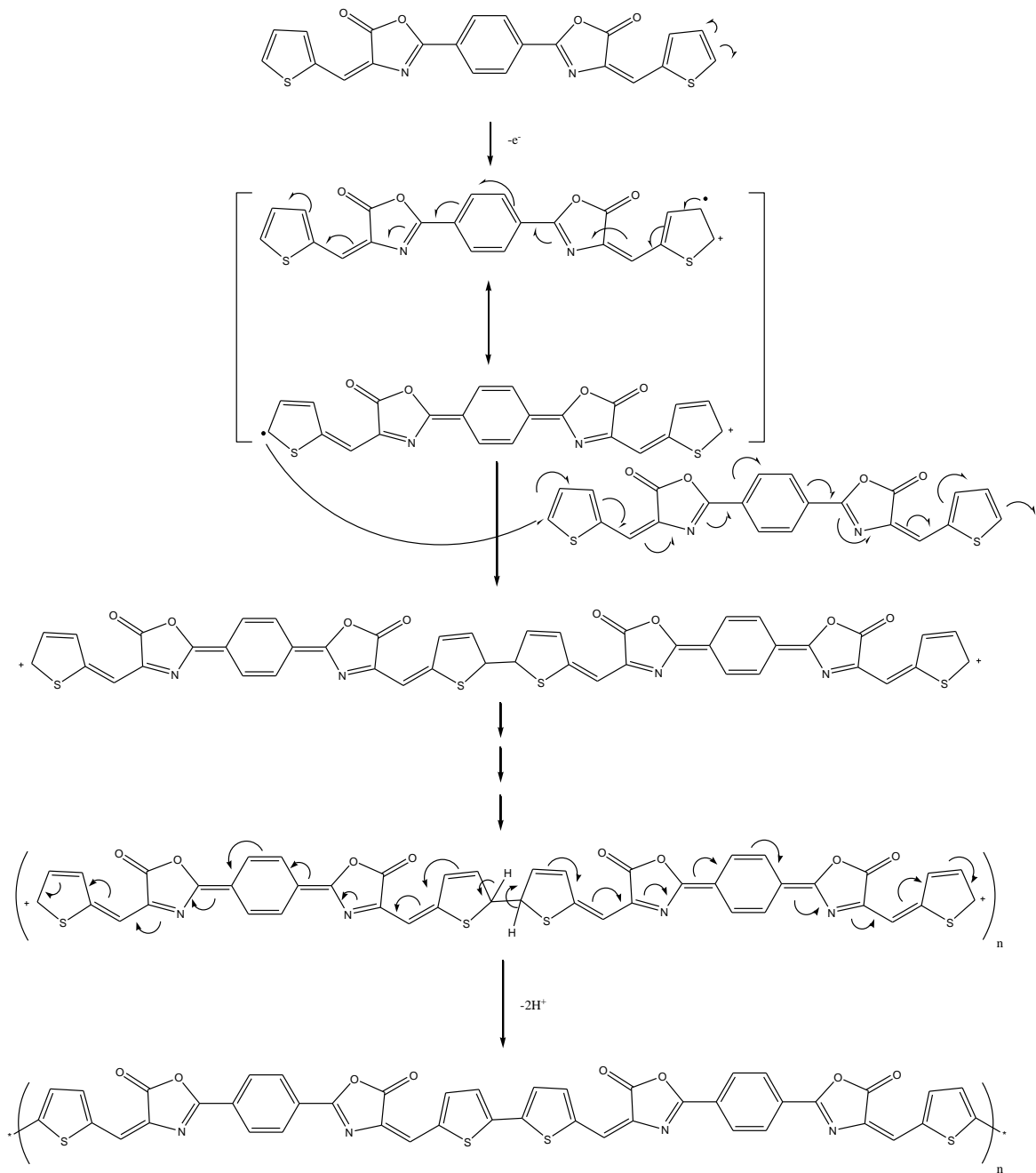
PThPhOx filminin PGE yüzeyinde büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2a'da yer almaktadır. Voltamogram incelendiğinde 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidroksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **4**, monomerinin ilk döngüde +1,72 V civarında yükseltgenmeye başladığı (Şekil 4.2b) ve artan döngü sayısı ile birlikte monomer yükseltgenme geriliminin katodik yöne kaydığı görülmektedir. Birinci döngüden sonra, PThPhOx filminin oluşumuna ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin sırasıyla +1,81 ve +1,41 V civarında oluştuğu gözlenmektedir. Bu yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Bu sonuçlar

elektro aktif PThPhOx filminin PGE yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir (Data vd., 2014).



Şekil 4.2. $1,00 \times 10^{-4}$ M 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO_4 ve 0,07 M HClO_4 içeren ACN çözeltisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 30 mV s^{-1} ; Döngü sayısı: 25) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü.

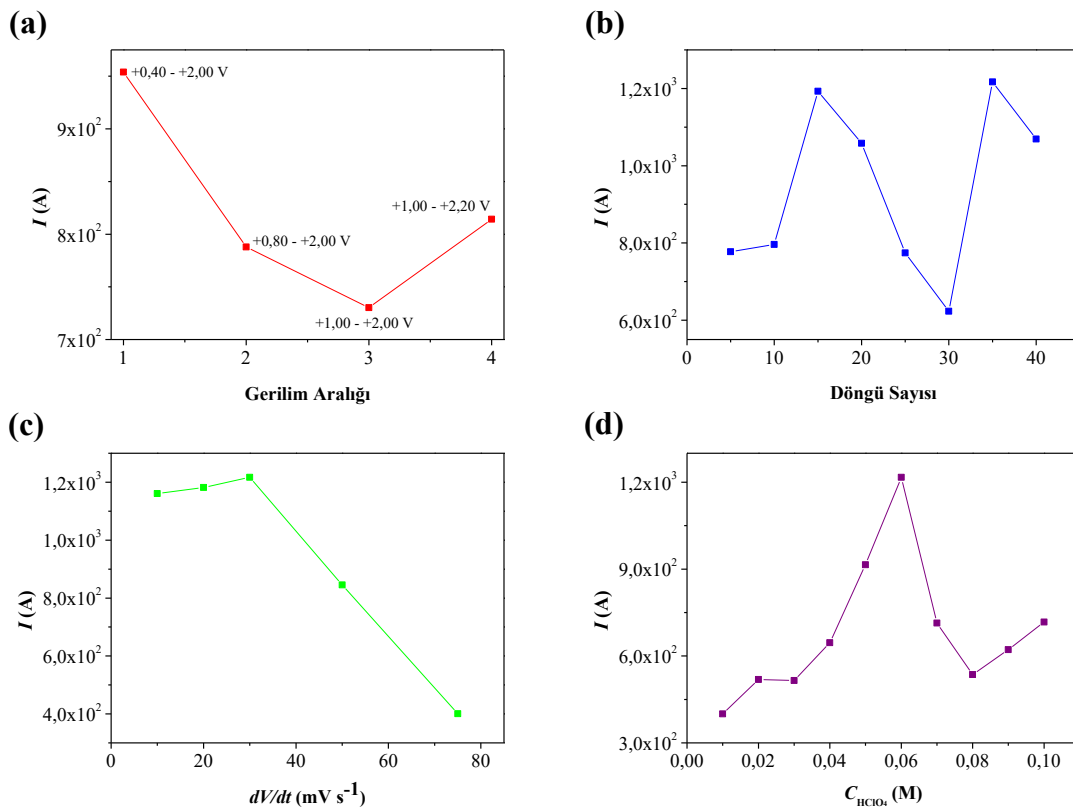
PThPhOx'un oluşum mekanizması Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. PThPhOx'un oluşum mekanizması.

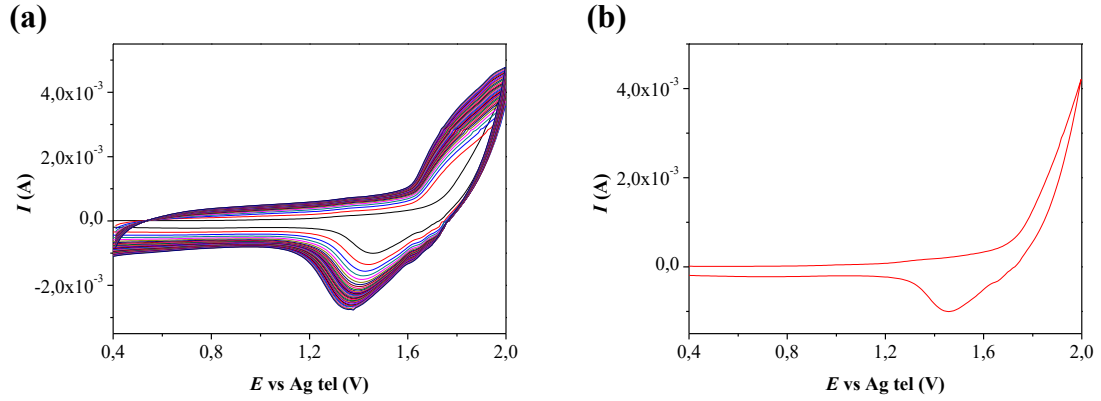
4.1.2. Poli(2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi

PGE/PThNapOx, PThNapOx filminin PGE yüzeyinde CV yöntemi kullanılarak sentezlenmesiyle hazırlanmıştır. PGE/PThNapOx'un hazırlanmasında gerilim aralığı, döngü sayısı, tarama hızı ve HClO₄ konsantrasyonu etkisini belirlemek için Bölüm 4.1.1'de verildiği gibi optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.4a-d'de verilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, en uygun elektrodun PThNapOx filminin $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde +0,40 ile +2,00 V gerilim aralığında ve 30 mV s^{-1} tarama hızında 35 döngü boyunca PGE yüzeyinde sentezlenmesiyle elde edildiği söylenebilmektedir. Bu nedenle süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılacak PGE/PThNapOx bu şartlarda hazırlanmıştır.



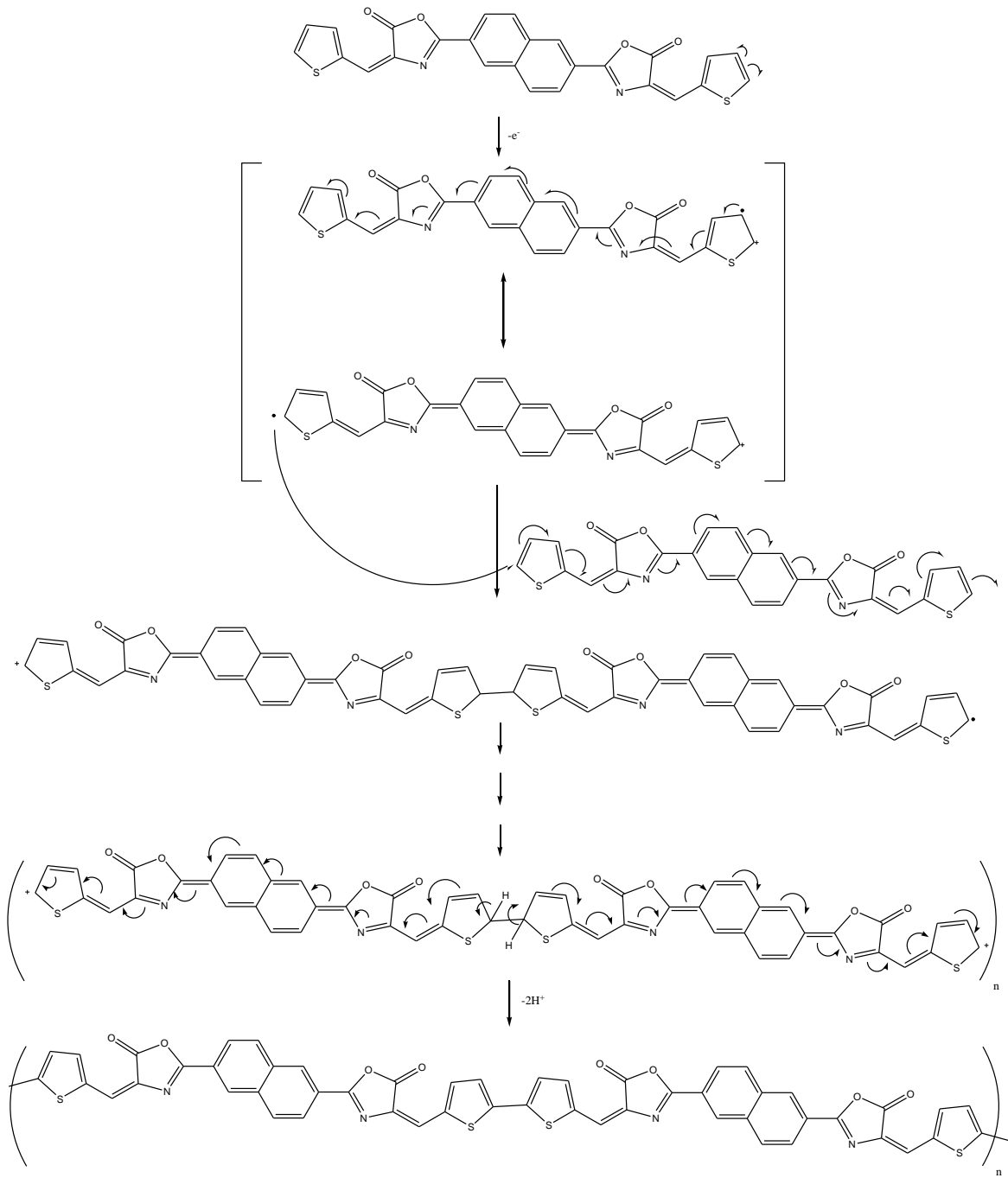
Şekil 4.4. PThNapOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO₄ derişiminin etkisi.

PThNapOx filminin PGE yüzeyinde büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.5a'da yer almaktadır. Voltamogram incelendiğinde 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on, **8**, monomerinin ilk döngüde +1,69 V civarında yükseltgenmeye başladığı (Şekil 4.5.b) ve artan döngü sayısı ile birlikte monomer yükseltgenme geriliminin katodik yöne kaydığı görülmektedir. Birinci döngüden sonra, PThNapOx filminin oluşumuna ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin sırasıyla +1,80 ve +1,33 V civarında oluştuğu gözlenmektedir. Bu yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Bu sonuçlar elektro aktif PThNapOx filminin PGE yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir (Data vd., 2014).



Şekil 4.5. $1,00 \times 10^{-4}$ M 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmtilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmtilen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO_4 ve 0,06 M HClO_4 içeren ACN çözeltisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 30 mV s^{-1} ; Döngü sayısı: 35) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü.

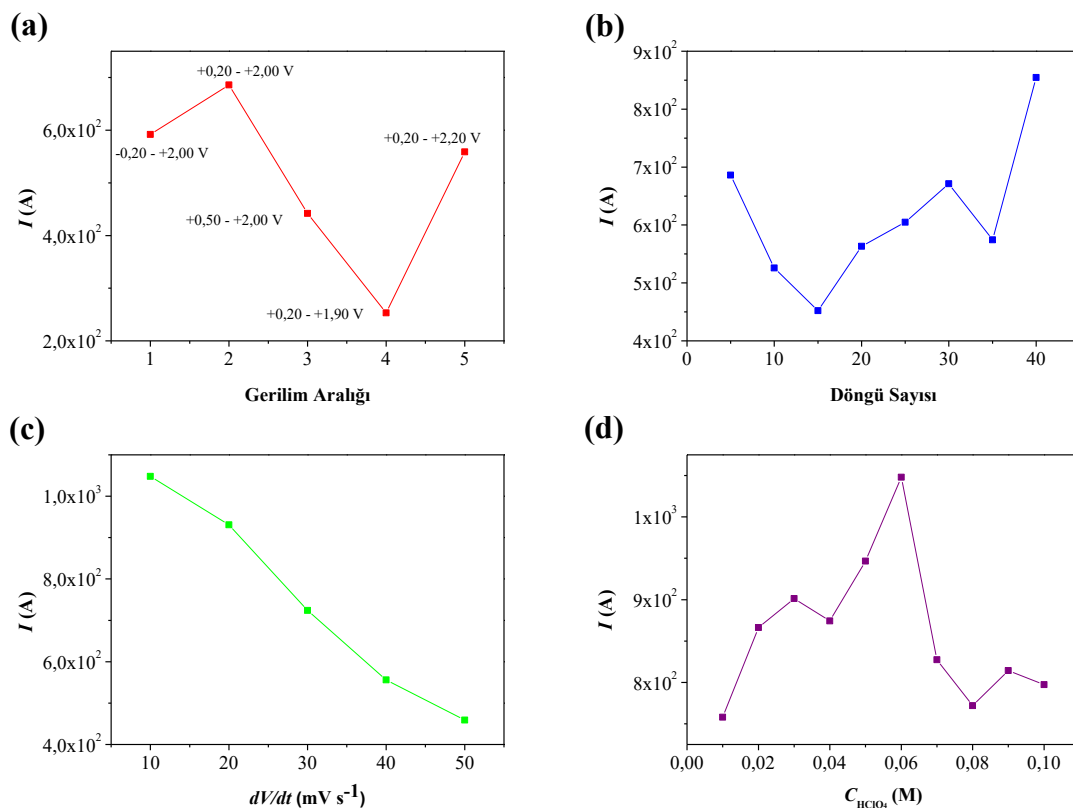
PThNapOx'un oluşum mekanizması Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. PThNapOx'un oluşum mekanizması.

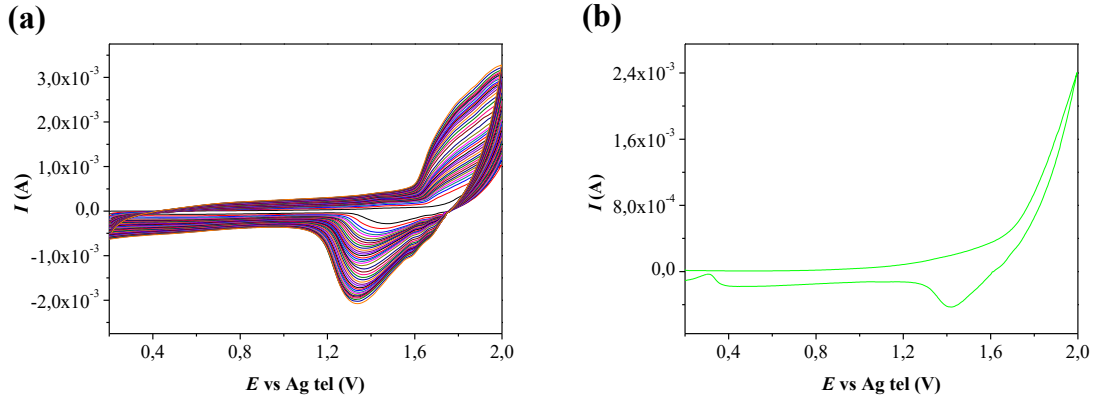
4.1.3. Poli(2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksoazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksoazol-5(4H-on)'un kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezi

PGE/PThPydOx, PThPydOx filminin PGE yüzeyinde CV yöntemi kullanılarak sentezlenmesiyle hazırlanmıştır. PGE/PThPydOx'un hazırlanmasında gerilim aralığı, döngü sayısı, tarama hızı ve HClO₄ konsantrasyonu etkisini belirlemek için Bölüm 4.1.1'de verildiği gibi optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7a-d'de verilmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak, en uygun elektrodun PThPydOx filminin $1,00 \times 10^{-4}$ M monomer, 0,10 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,00 V gerilim aralığında ve 10 mV s^{-1} tarama hızında 40 döngü boyunca PGE yüzeyinde sentezlenmesiyle elde edildiği söylenebilmektedir. Bu nedenle süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılacak PGE/PThPydOx bu şartlarda hazırlanmıştır.



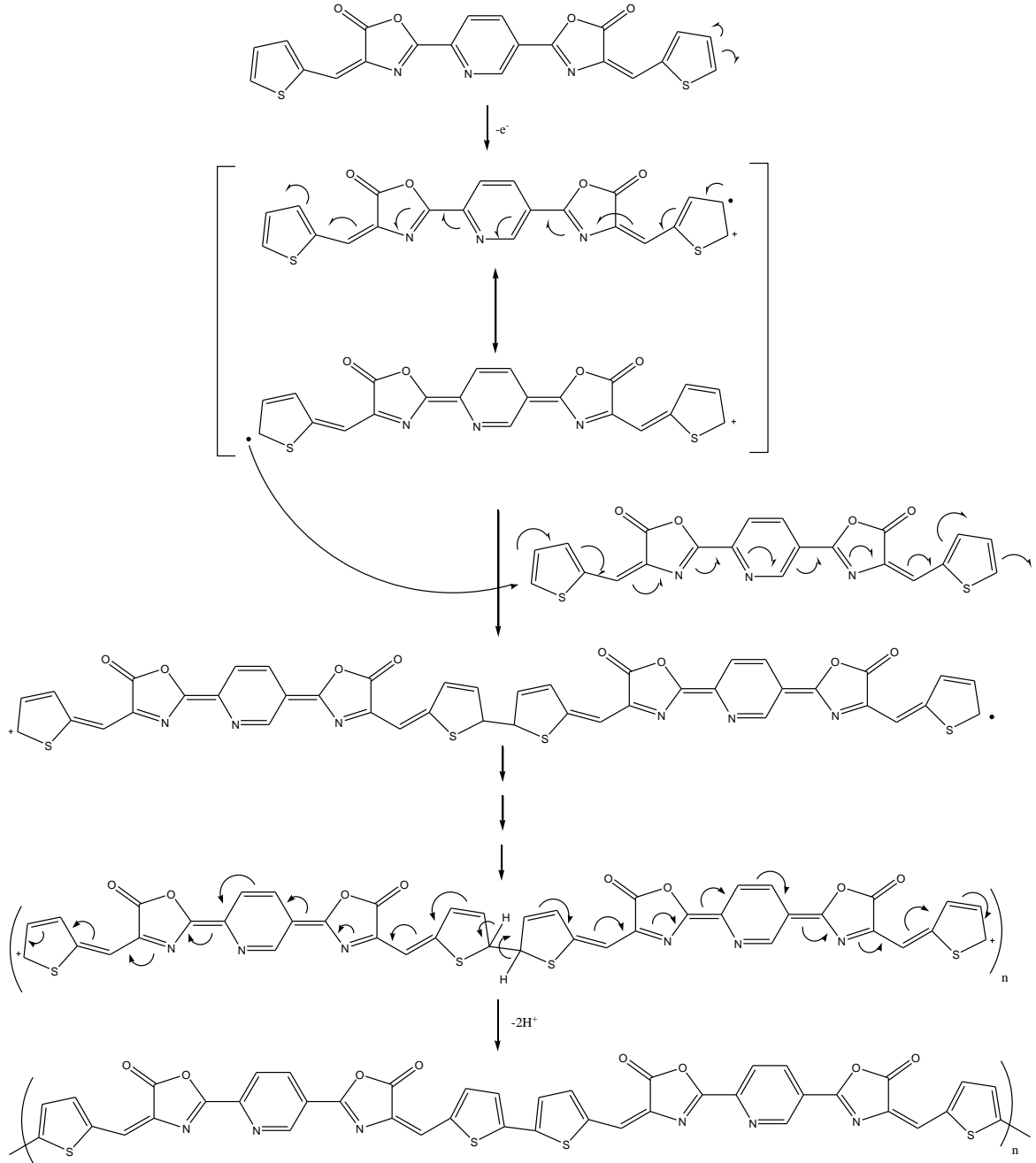
Şekil 4.7. PThPydOx filminin oluşumuna (a) gerilim aralığının, (b) döngü sayısının, (c) tarama hızının ve (d) HClO₄ derişiminin etkisi.

PThPydOx filminin PGE yüzeyinde büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.8a'da yer almaktadır. Voltamogram incelendiğinde 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **12**, monomerinin ilk döngüde +1,72 V civarında yükseltgenmeye başladığı (Şekil 4.8b) ve artan döngü sayısı ile birlikte monomer yükseltgenme geriliminin katodik yöne kaydığı görülmektedir. Birinci döngüden sonra, PThPydOx filminin oluşumuna ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin sırasıyla +1,82 ve +1,34 V civarında oluştuğu gözlenmektedir. Bu yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait akım değerleri artan döngü sayısı ile artmaktadır. Bu sonuçlar elektro aktif PThPydOx filminin PGE yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir (Data vd., 2014).



Şekil 4.8. $1,00 \times 10^{-4}$ M 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on'un 0,10 M LiClO_4 ve 0,06 M HClO_4 içeren ACN çözeltisi içerisinde PGE yüzeyine elektrokimyasal sentezini gösteren (a) dönüşümlü voltamogramı (Tarama Hızı: 10 mV s^{-1} ; Döngü sayısı: 40) ve (b) voltamogramın ilk döngüsü.

PThPydOx'un oluşum mekanizması Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. PThPydOx'un oluşum mekanizması.

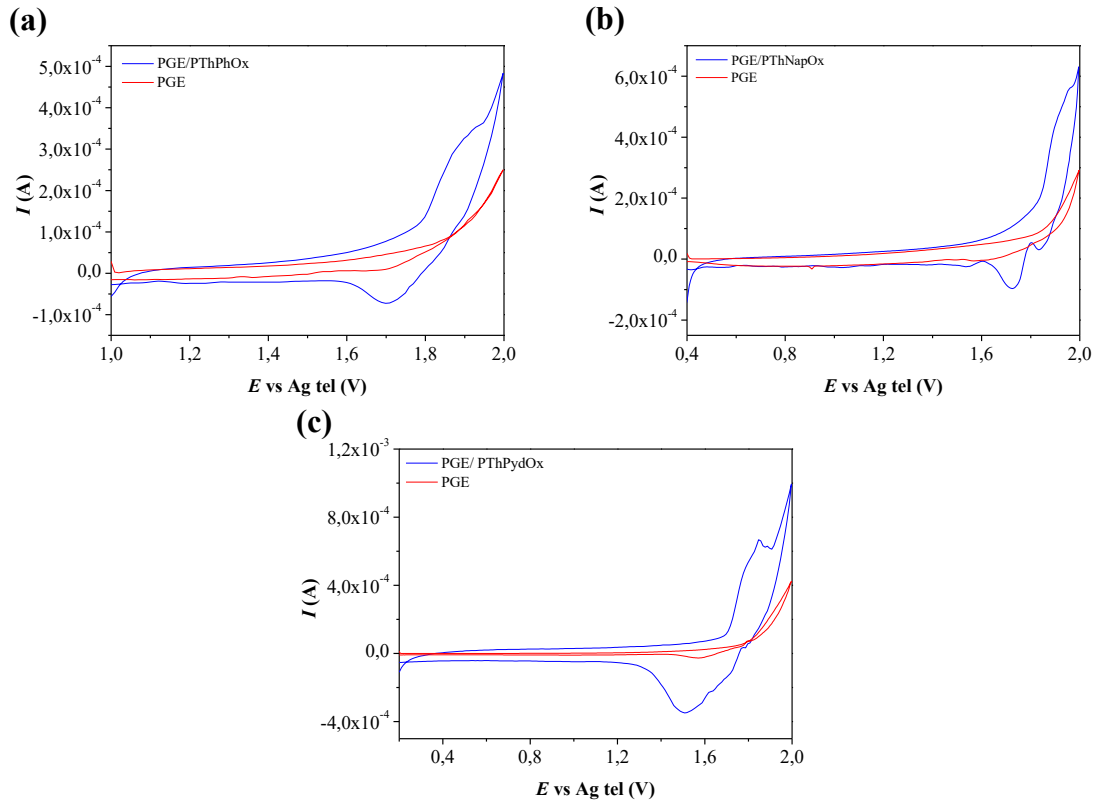
4.2. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un süperkapasitör uygulamalarında elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilirliği 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD yöntemleriyle test edilerek PGE ile karşılaştırılmıştır. Elektrotların spesifik kapasitanslarına tarama hızının ve döngü sayısının

etkisi CV yöntemi ile araştırılırken, EIS yöntemi ile elektrotların farklı frekanslardaki davranışları karakterize edilmiştir. Elektrotların şarj-deşarj davranışları ve kararlılıkları ise sırasıyla GCD yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

4.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Elektrotların CV ölçümleri, elektrotların hazırlanmasında kullanılan polimerlerin elektrokimyasal sentezinin gerçekleştirildiği gerilim aralığında ve 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10a-c, PGE, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un 1 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 4.10a-c incelendiğinde, polimer filmi ile kaplı PGE'lerin, PGE'tan daha yüksek akım değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un yüzey alanının PGE'un yüzey alanından daha büyük olduğunu ve bu elektrotların daha yüksek elektriksel iletkenlik ve spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Polimer filmlerinin kaplanmasıyla, PGE'un kapasitif özelliklerinin geliştirildiği söylenebilir (Li vd., 2013b; Du vd., 2013). Elektrotların spesifik kapasitansları CV eğrilerinin akımlarından her bir tarama hızında Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un spesifik kapasitans değerleri 1 mV s⁻¹ tarama hızında sırasıyla 677,00, 620,00 ve 850,00 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Her elektrodun spesifik kapasitansı voltamogramların kaydedildiği gerilim aralığında, PGE'un spesifik kapasitansından (sırasıyla 9,90, 9,80 ve 8,88 F g⁻¹) büyüktür.

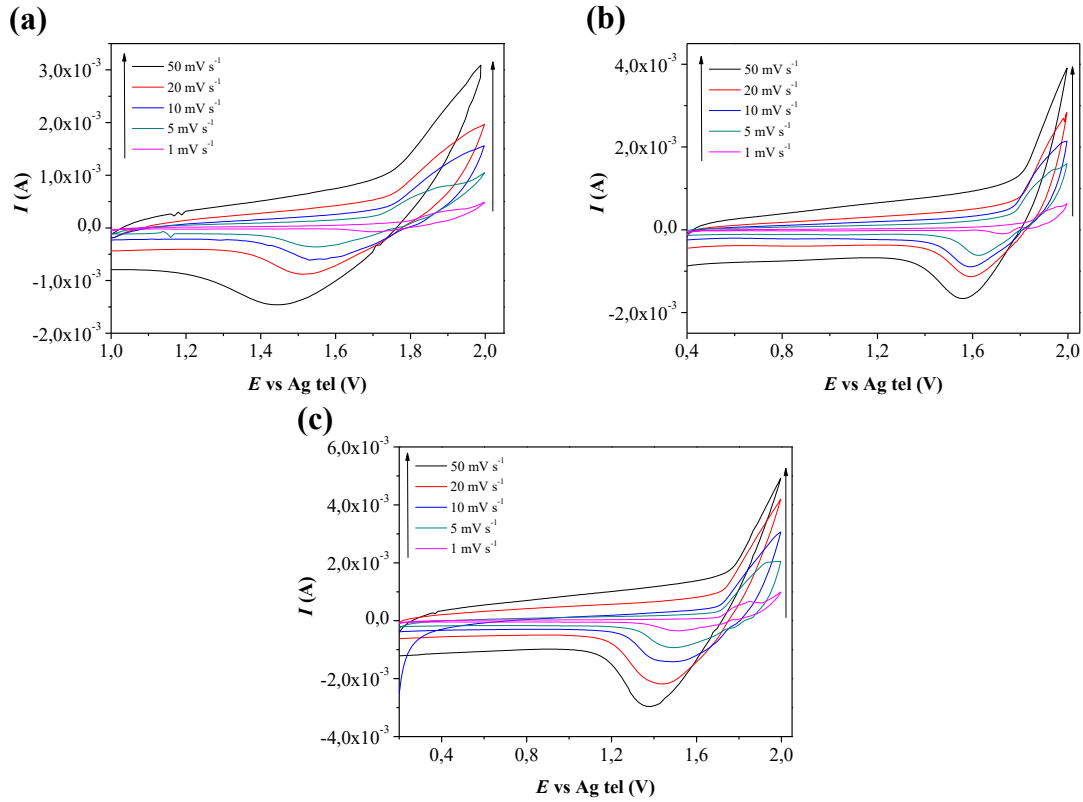


Şekil 4.10. (a) PGE/PTThPhOx, (b) PGE/PTThNapOx ve (c) PGE/PTThPydOx'un 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde 1 mV s⁻¹ tarama hızında alınan tek döngülü voltamogramları ve her bir elektrodun elektrokimyasal davranışının PGE ile karşılaştırılması.

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitansına sahip malzemelerde faradayik süreçler gerçekleşmediğinden, bu tür malzemelerin CV ölçümlerinden elde edilen voltamogramlarının genellikle dikdörtgen şekline sahip olması beklenir. Şekil 4.10'de verilen CV sonuçlarından, polimer filmi kaplı PGE'lerin dikdörtgen şekline farklı CV davranışı sergiledikleri görülmektedir. Bu farklılığın sebebi; PGE yüzeyinde sentezlenen PThPhOx, PThNapOx ve PThPydOx filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları vermesiyle oluşan pseudokapasitif davranıştır (Frackowiak ve Béguin, 2001). Bu sonuçtan, PGE/PTThPhOx, PGE/PTThNapOx ve PGE/PTThPydOx'un elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin hem elektrokimyasal çift tabaka hem de pseudokapasitans temelli olduğu söylenebilmektedir.

Elektrotların spesifik kapasitansları üzerine tarama hızının etkisini belirlemek için, elektrotların elektropolimerizasyonun gerçekleştirildiği gerilim aralığında ve farklı tarama hızlarında (1, 5, 10, 20 ve 50 mV s⁻¹) tek döngülü voltamogramları kaydedilmiştir. Elde

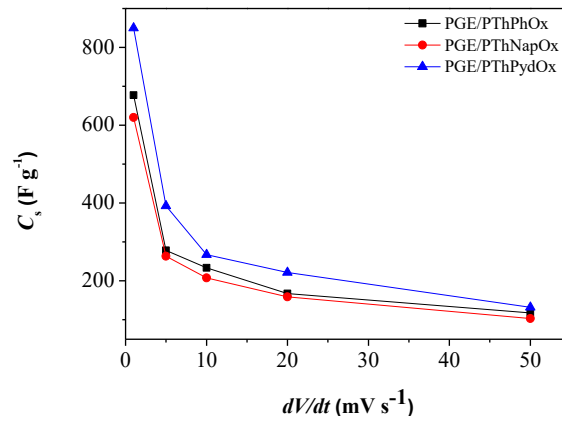
edilen sonuçlar Şekil 4.11a-c’de verilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitansları Şekil 4.11a-c’de verilen CV eğrilerinin akımlarından her bir tarama hızı için Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx ve (c) PGE/PThPydOx’un 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü voltamogramları.

Elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı ile değişimi Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’den görüleceği üzere, her bir tarama hızında spesifik kapasitans değerleri büyükten küçüğe PGE/PThPydOx > PGE/PThPhOx > PGE/PThNapOx olarak değişmektedir. Elektrotlar için en yüksek spesifik kapasitans değerleri 1 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir. Tarama hızının artması ile spesifik kapasitans değerleri azalmaktadır. Bu sonuç, süperkapasitör uygulamalarında kullanılan elektrot aktif malzemeleri için tipik bir davranış olup, elektrot malzemesinin ideal kapasitif özellik sergilediğini ortaya koymaktadır. Polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları sırasında, elektrot ara yüzeyinde iyon alışverişi gerçekleşir. Düşük tarama hızlarında iyon difüzyonu yavaştır ve iyonlar elektrodun neredeyse tüm yük birikimi için

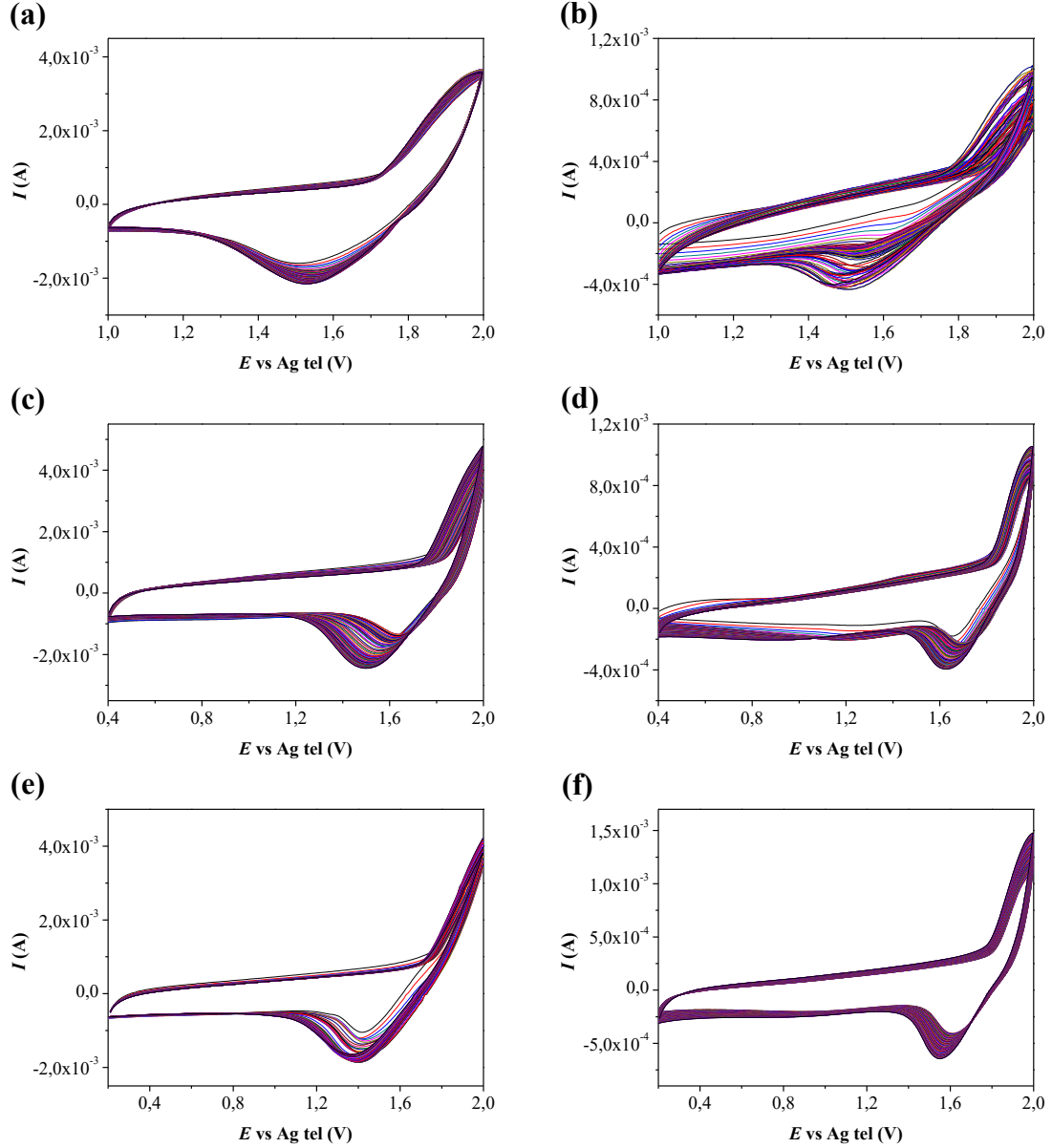
kullanılabilir olan alanlarına erişebilir. Bu nedenle, düşük tarama hızlarında elektrot aktif malzemelerinde biriken yük miktarı daha fazladır. Tarama hızı arttıkça, polimer filmi gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını sürdürmez ve iyonlar elektrot malzemesinin yüzeyinin sadece belirli bir kısmına erişebilir. Yüksek tarama hızlarında iyonlar için elektrot malzemesinin yüzeyinin bir kısmı ulaşılmaz hale gelir. Bu nedenle artan tarama hızıyla birlikte spesifik kapasitans değeri azalır (Patil vd., 2008; Mujawar vd., 2011; Dhawale vd., 2011; Dubal ve Lokhande, 2013; Abidin vd., 2018).



Şekil 4.12. Elektrotların spesifik kapasitanslarının tarama hızıyla değişimi.

İletken polimerler redoks özellik gösterdiklerinden, iletken polimer kullanılarak oluşturulan elektrotlar sahip oldukları elektrokimyasal kararlılıklarına bağlı olarak şarj-deşarj olma yeteneğine sahiptirler. Bu nedenle, iletken bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme durumundaki elektrokimyasal kararlılığı, teknolojik uygulamalar için ömrünü belirleyen önemli bir parametredir (Duran vd., 2011). Elektrotların elektrokimyasal kararlılıkları, CV yöntemi ile elektrotların hazırlanmasında kullanılan polimerlerin elektrokimyasal sentezinin gerçekleştirildiği gerilim aralığında ve 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızınının 100 döngü boyunca uygulanması ile araştırılmıştır. Her elektrodun elektrokimyasal kararlılığı, ölçümlerin yapıldığı gerilim aralığında PGE ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.13a-f, elektrotların elektrokimyasal kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramları içermektedir. Bu ölçümlerde, polimer filmine ait yükseltgenme pik akım değeri artan döngü sayısı ile değişmektedir. Polimer filminin yükseltgenme pik akımındaki değişim ne kadar az ise

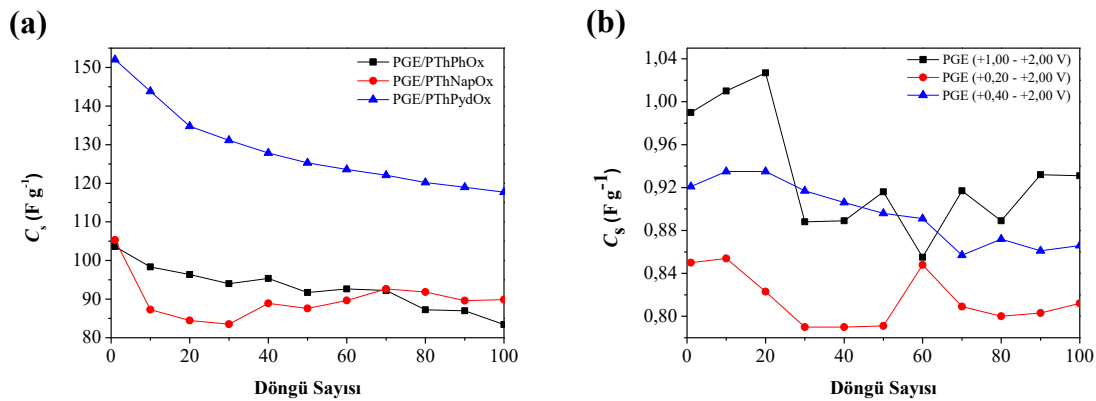
polimer filminin elektrokimyasal olarak o kadar kararlı olduğu söylenmektedir (Saraç vd., 2006).



Şekil 4.13. (a) PGE/PThPhOx, (b) +1,00 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE, (c) PGE/PThNapOx, (d) +0,40 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE, (e) PGE/PThPydOx ve (f) +0,20 ile +2,00 V gerilim aralığında PGE, 'un 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal kararlılıklarına ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s⁻¹, Döngü sayısı: 100).

Elektrotların spesifik kapasitansının, döngü sayısı ile değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un spesifik kapasitans değerleri, 100 döngü sonunda başlangıçtaki spesifik kapasitans değerlerinden sırasıyla

16,57, 14,85 ve 22,57% azalmaktadır. Bu değerler, PGE için aynı gerilim aralıklarında sırasıyla 5,96, 4,47 ve 5,98% olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak, elektrotların elektrokimyasal kararlılıklarının $\text{PGE/PThNapOx} > \text{PGE/PThPhOx} > \text{PGE/PThPydOx}$ olarak değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca, PGE'un elektrokimyasal kararlılıklarının polimer filmleri ile kaplanmasıyla azaldığı, ancak spesifik kapasitesinin önemli ölçüde arttığı söylenebilir.

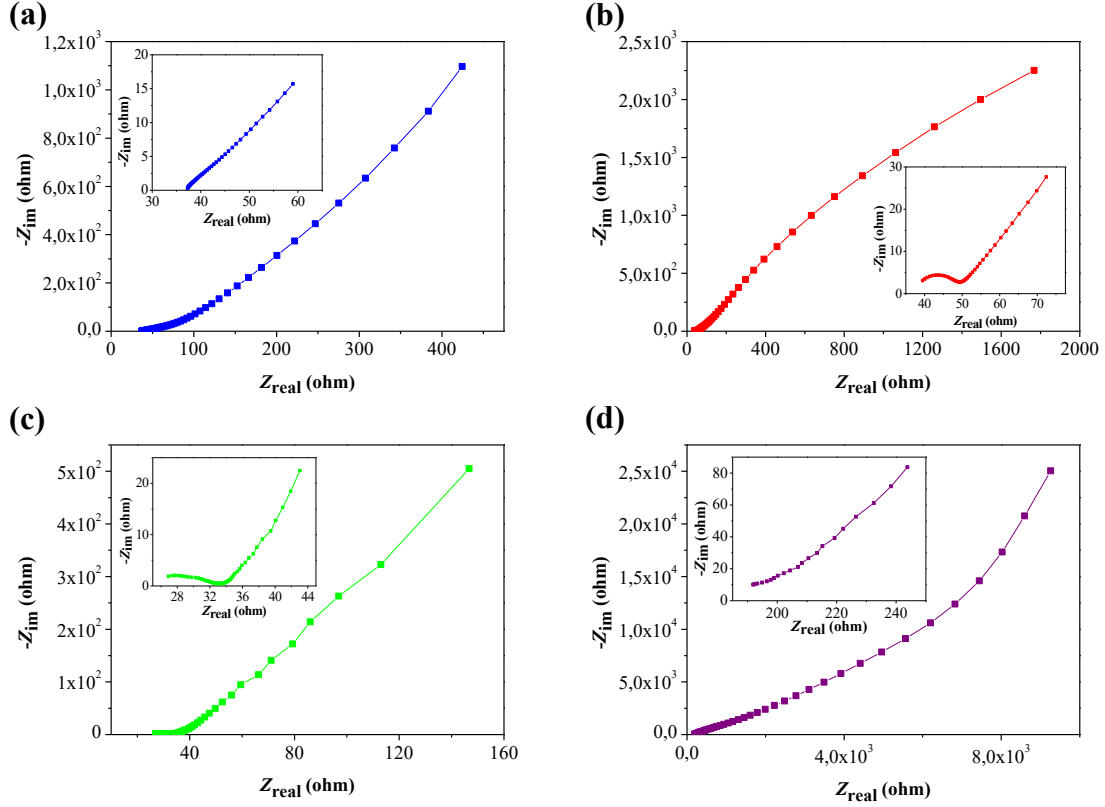


Şekil 4.14. Elektrotların spesifik kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi.

4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

EIS yönteminden elde edilen spesifik kapasite değerleri CV ve GCD yönteminden elde edilen sonuçlara göre genellikle küçük olmasına rağmen, EIS elektrot aktif malzemelerinin frekans davranışını karakterize etmek için en temel yöntemdir (Lota vd., 2004). Elektrotların empedans ölçümleri filmlerin kararlı hale geldikleri OCP değerinde, 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığı ve 10 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce 1800 s süreyle ölçülen OCP değerleri PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx, PGE/PThPydOx ve PGE için sırasıyla +1,04, +1,00, +0,63 ve +0,25 V olarak belirlenmiştir. Elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.15a-d'de verilmiştir. Şekil 4.15'ten PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un Nyquist grafiklerinin yüksek frekans bölgelerinde yarım daire ve düşük frekans bölgelerinde ise doğrusal eğri gözlenmektedir. Bu sonuç, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin hem elektriksel çift tabaka kapasitansa hem de pseudokapasitansa dayandığını göstermektedir. Ancak, PGE/PThPhOx ve PGE'ları için ölçümlerin yapıldığı frekans aralığında sadece doğrusal eğri gözlenmiştir. Bu davranış

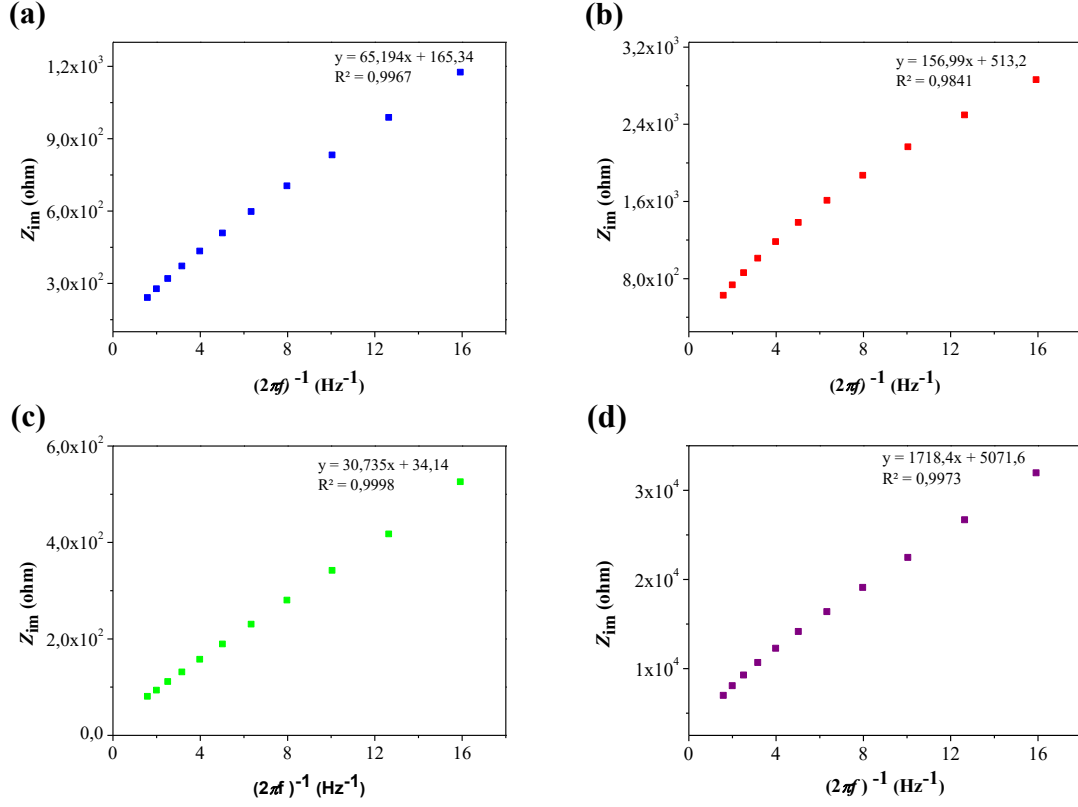
ideal bir EDLC davranışdır. Elektrotların düşük yük aktarım direncine sahip olduklarını ve ölçümlerin yapıldığı OCP değerlerinde herhangi bir redoks reaksiyonunun meydana gelmediğini göstermektedir (Sharma ve Zhai, 2009; Heli vd., 2012).



Şekil 4.15. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE'nin 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist grafikleri. Ekli küçük grafikler: Elektrotların 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgelerinin büyütülmüş hali.

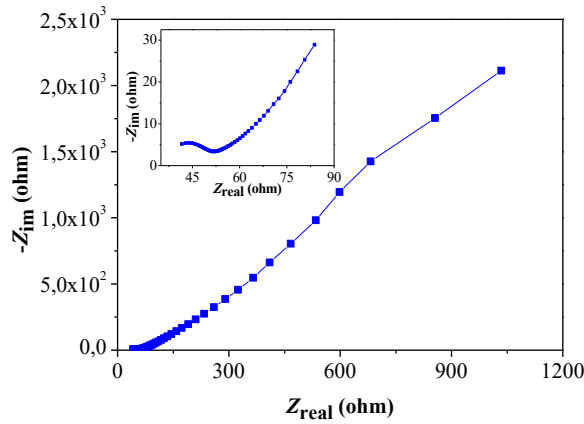
Empedans ölçümlerinden elektrotların spesifik kapasitansı Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu nedenle $1/(2\pi f)$ değerine karşı Z_{im} değerleri grafiğe geçirildiğinde, elde edilen grafiğin eğiminin tersi kapasitans değerini vermektedir (Snook vd., 2011). Süperkapasitörler için EIS yöntemi ile en yüksek spesifik kapasitans düşük frekans bölgesinde elde edildiğinden, elektrotların spesifik kapasitansı hesaplanırken düşük frekans bölgesindeki veriler dikkate alınmaktadır (Jin vd., 2011). Şekil 4.16, elektrotların düşük frekans bölgesinde (10^{-2} ile 10^{-1} Hz aralığında) elde edilen $1/(2\pi f) - Z_{im}$ grafiğini göstermektedir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx, PGE/PThPydOx ve PGE'nin spesifik

kapasitansları bu grafiklerden sırasıyla 76,69, 21,23, 108,45 ve 0,07 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE'un Z_{im} ile $1/(2\pi f)$ değerleri arasındaki doğrusal ilişki.

PGE/PThPhOx'un EIS davranışının hem elektriksel çift tabaka kapasitans hem de pseudokapasitans temelli olduğu gerilim değerini bulmak için aynı frekans aralığında farklı gerilimler uygulanarak EIS ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda, PGE/PThPhOx'un +1,19 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist grafiğinde yüksek frekans bölgelerinde yarım daire ve düşük frekans bölgelerinde ise doğrusal eğri elde edilmiştir. Bu grafik Şekil 4.17'de verilmiştir.

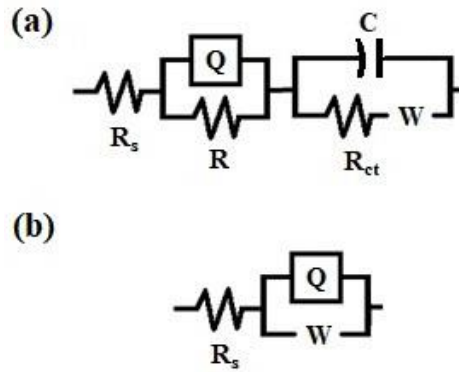


Şekil 4.17. PGE/PThPhOx'un 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde +1,19 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist grafiği. Ekli küçük grafik: Elektrodun 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde +1,19 V gerilim değerinde elde edilen Nyquist grafiğinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali.

PGE/PThPhOx'un +1,19 V gerilim değerinde yapılan EIS ölçümlerinden, Denklem 3.2 kullanılarak spesifik kapasitansı 33,84 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

4.2.2.1. Elektriksel eşdeğer devre analizi

Elektrotların EIS parametreleri ZsimpWin programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel işlemler sonucunda elde edilen veriler, elektriksel devre modellerinin daha önceden hesaplanmış sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotlar ve kaplanmamış elektrot için deneysel sonuçların karşılaştırıldığı eşdeğer devreler Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. (a) PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx ve (b) PGE için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modelleri.

Bu devrelerde yer alan R_s ve R_{ct} sırasıyla çözelti ve yük transferinin oluşturduğu dirençleri ifade etmektedir. Q sabit faz elementi olarak tanımlanan ve kapasitörün ideal davranış göstermediği durumlarda kabul edilen sabit değerdir. C elektrot kapasitansı olup, W ise iyonların difüzyonuna karşılık gelen Warburg empedansını ifade etmektedir. Çizelge 4.1 ve 4.2’de sırasıyla polimer filmi kaplı elektrotların ve kaplanmamış elektrodun empedans verilerine dayanarak Şekil 4.18’de yer alan elektriksel eşdeğer devre ile karşılaştırma sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Polimer filmi kaplı elektrotların fileme sonucunda elektriksel eşdeğer devreden elde edilen parametre değerleri.

	PGE/PThPhOx	PGE/PThNapOx	PGE/PThPydOx
R_s (Ω)	42,45	39,08	27,54
$Q-Y_0$ (Ss^{-n})	$8,95 \times 10^{-3}$	$5,05 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-2}$
$Q-n$	0,89	0,92	0,98
R (Ω)	$9,78 \times 10^{15}$	4172,00	1736,00
C (F)	$6,34 \times 10^{-7}$	$6,48 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-6}$
R_{ct} (Ω)	11,73	9,18	5,24
W (Ss^{-n})	$5,20 \times 10^{-3}$	$3,94 \times 10^{-3}$	$5,14 \times 10^{-2}$
Chi squared (χ^2)	$2,97 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$5,16 \times 10^{-4}$

Çizelge 4.2. Kaplanmamış elektrodun fitleme sonucunda elektriksel eşdeğer devreden elde edilen parametre değerleri.

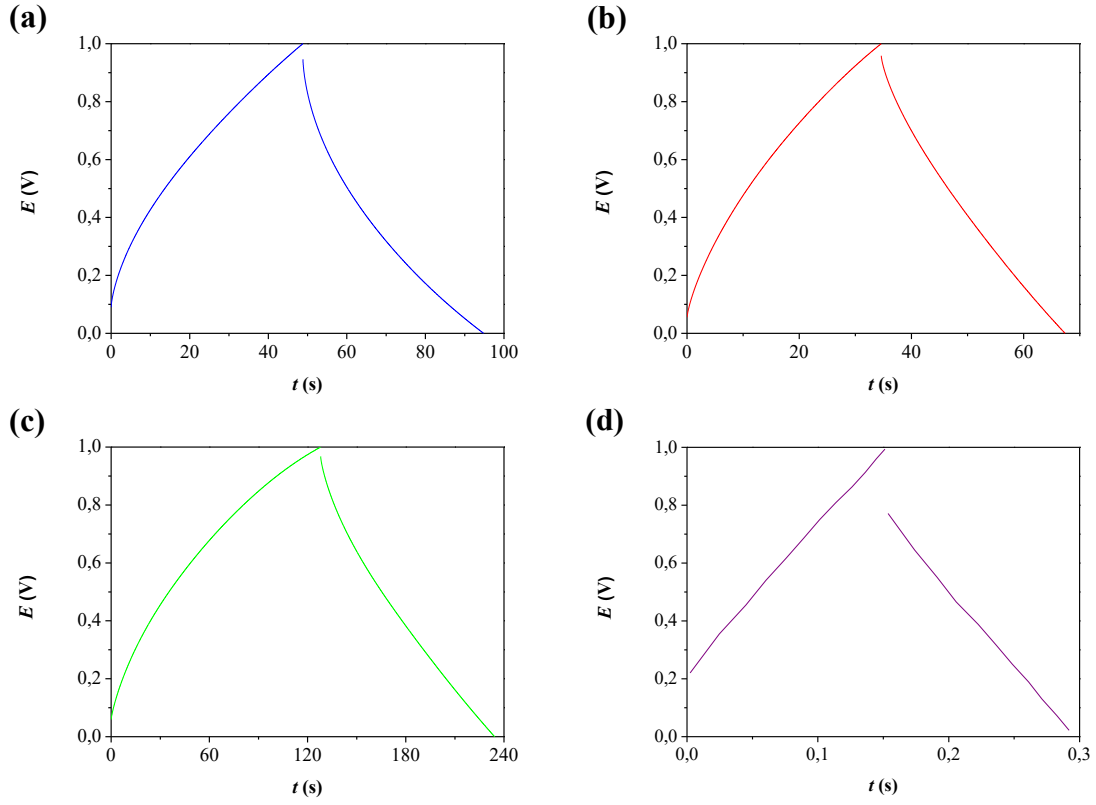
	PGE
R_s (ohm)	187,50
Q-Y₀ (Ss⁻ⁿ)	0,18×10 ⁻³
Q-n	0,61
W (Ss⁻ⁿ)	1,59×10 ⁻⁴
Chi squared (χ²)	6,79×10 ⁻⁴

4.2.3. Galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları

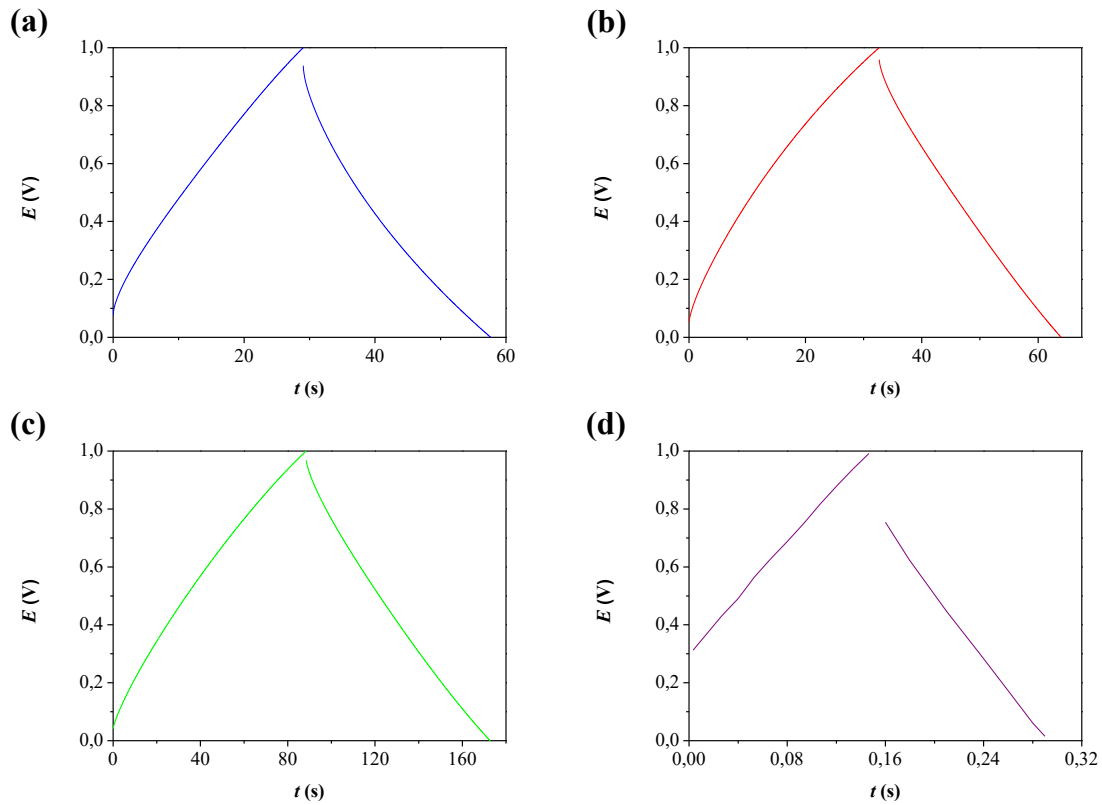
Döngü dayanıklılığı olarak da adlandırılan şarj-deşarj döngü kararlılığı ve tersinirliği, süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak elektrot aktif malzemelerinin ömrünün belirlenmesinde önemli bir faktördür. İkili elektrot sistemi kullanılarak oluşturulan simetrik (Tip 1) süperkapasitör hücrelerinin elektrokimyasal kararlılıkları 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde GCD yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Hücrelerin GCD ölçümleri iki farklı gerilim aralığında (0,00 ile +1,00 V ve 0,00 ile +1,50 V) 1 mA akımın 1000 döngü boyunca elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları

Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük GCD ölçümlerinin ilk ve son döngülerinden elde edilen şarj-deşarj profilleri sırasıyla Şekil 4.19a-d ve 4.20a-d'de verilmiştir.



Şekil 4.19. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1. döngüsü.



Şekil 4.20. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1000. döngüsü.

Hücrelerin Şekil 4.19'daki şarj-deşarj eğrilerinden Denklem 3.6 kullanılarak hesaplanan η değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki GCD ölçümlerinin 1. döngüsünden hesaplanan η ve IR düşüşü değerleri.

Hücreler	η (%)	IR düşüşü (V)
PGE/PThPhOx	94,26	0,08
PGE/PThNapOx	94,68	0,09
PGE/PThPydOx	83,04	0,05
PGE	96,73	0,23

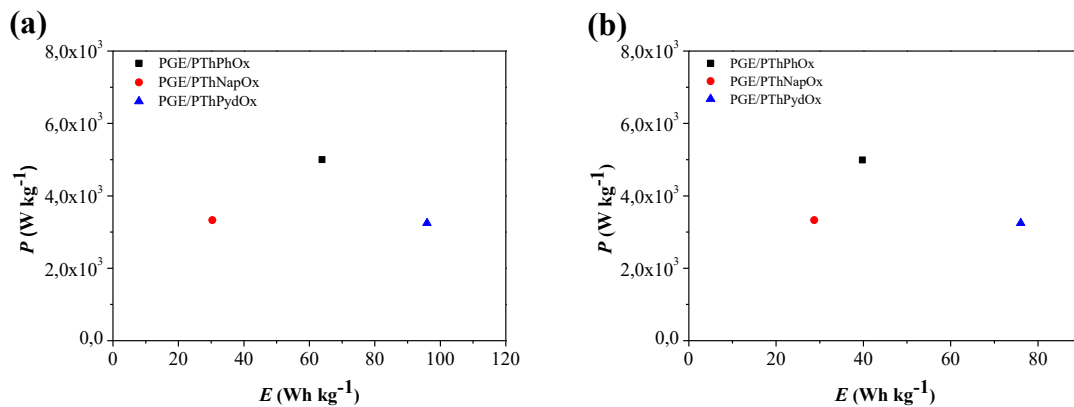
Hücrelerin spesifik kapasitans, E ve P değerleri Şekil 4.19 ve 4.20'deki şarj-deşarj eğrilerinden sırasıyla Denklem 3.3, 3.4 ve 3.5 kullanılarak hesaplanmış ve hesaplanan değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Tam bir şarj-deşarj döngüsünde, hücrenin şarj-deşarj süresinin yüksek olması, spesifik kapasitansının yüksek olduğunun bir göstergesidir (Yue

vd., 2012b). Şekil 4.19'daki şarj-deşarj ölçümlerinin ilk döngüsünden görüleceği üzere hücrelerin şarj-deşarj sürelerinin büyüklüğü sırasıyla $t_{d, \text{PGE/PThPydOx}} > t_{d, \text{PGE/PThPhOx}} > t_{d, \text{PGE/PThNapOx}} > t_{d, \text{PGE}}$ şeklindedir. Bu sonuçların, Çizelge 4.4'te verilen spesifik kapasitans değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki GCD davranışlarından hesaplanan spesifik kapasitans, E ve P değerleri.

Hücreler	1. Döngü			1000. Döngü		
	C_s ($F g^{-1}$)	E ($Wh kg^{-1}$)	P ($kW kg^{-1}$)	C_s ($F g^{-1}$)	E ($Wh kg^{-1}$)	P ($kW kg^{-1}$)
PGE/PThPhOx	459,90	63,88	4,99	286,30	39,76	4,99
PGE/PThNapOx	218,46	30,34	3,33	206,09	28,73	3,33
PGE/PThPydOx	708,67	95,93	3,25	561,8	76,04	3,25
PGE	$3,41 \times 10^{-2}$	$4,17 \times 10^{-3}$	0,10	$3,36 \times 10^{-2}$	$4,11 \times 10^{-3}$	0,10

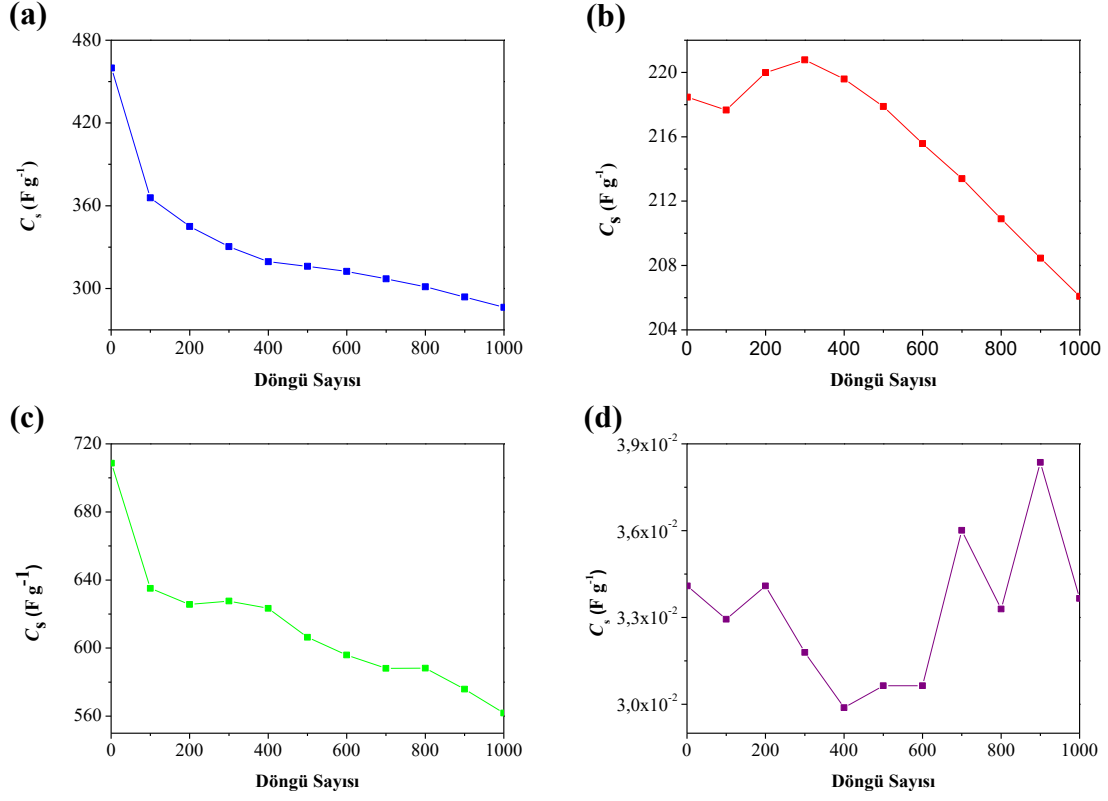
Çizelge 4.4'teki E ve P değerleri kullanılarak PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücreleri için elde edilen Ragone grafikleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığındaki şarj-deşarj ölçümlerinin (a) 1. ve (b) 1000. döngülerinden elde edilen E ve P değerleri kullanılarak çizilen Ragone grafikleri.

Şekil 4.22a-d, 1000 döngülük şarj-deşarj ölçümlerinde, hücrelerin spesifik kapasitanslarının artan döngü sayısı ile değişimini göstermektedir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx, PGE/PThPydOx ve PGE hücreleri 1000 döngü sonunda başlangıç spesifik kapasitanslarının sırasıyla %62,25, 94,33, 79,27 ve 98,73'ünü korumaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, hücrelerin elektrokimyasal kararlılıklarının 0,00 ile +1,00 V gerilim

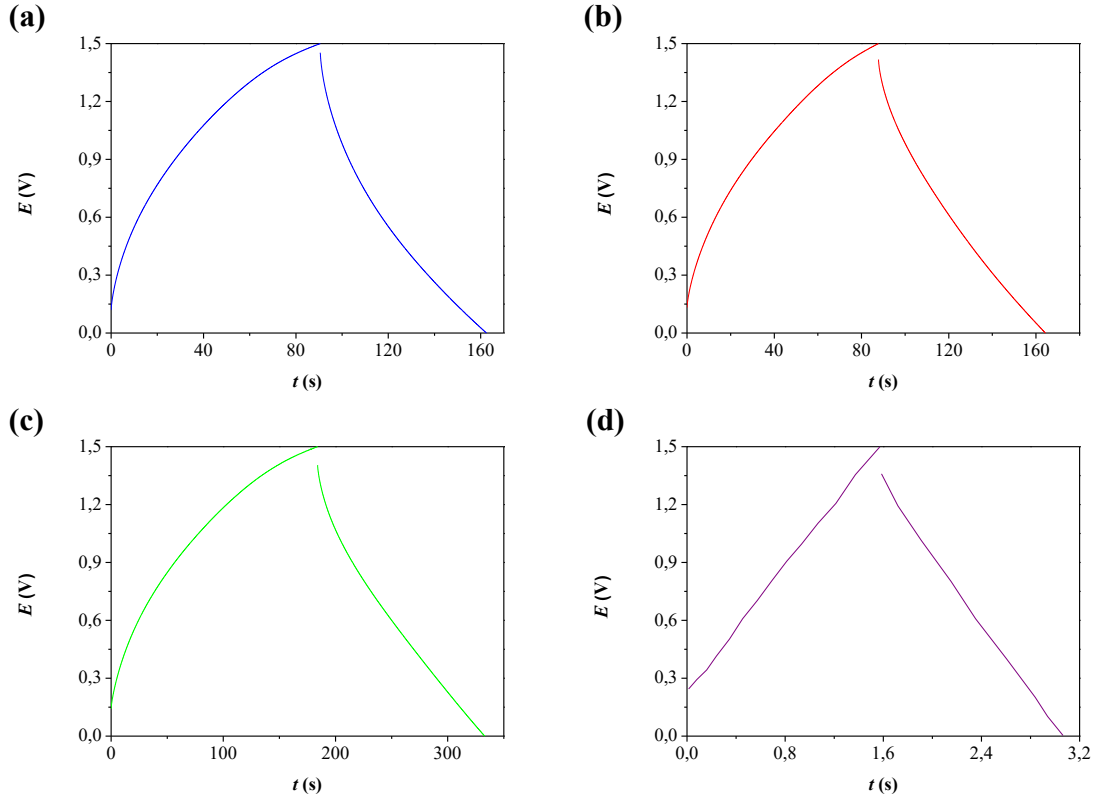
aralığında $PGE > PGE/PThNapOx > PGE/PThPydOx > PGE/PThPhOx$ olarak değiştiği gözlenmiştir.



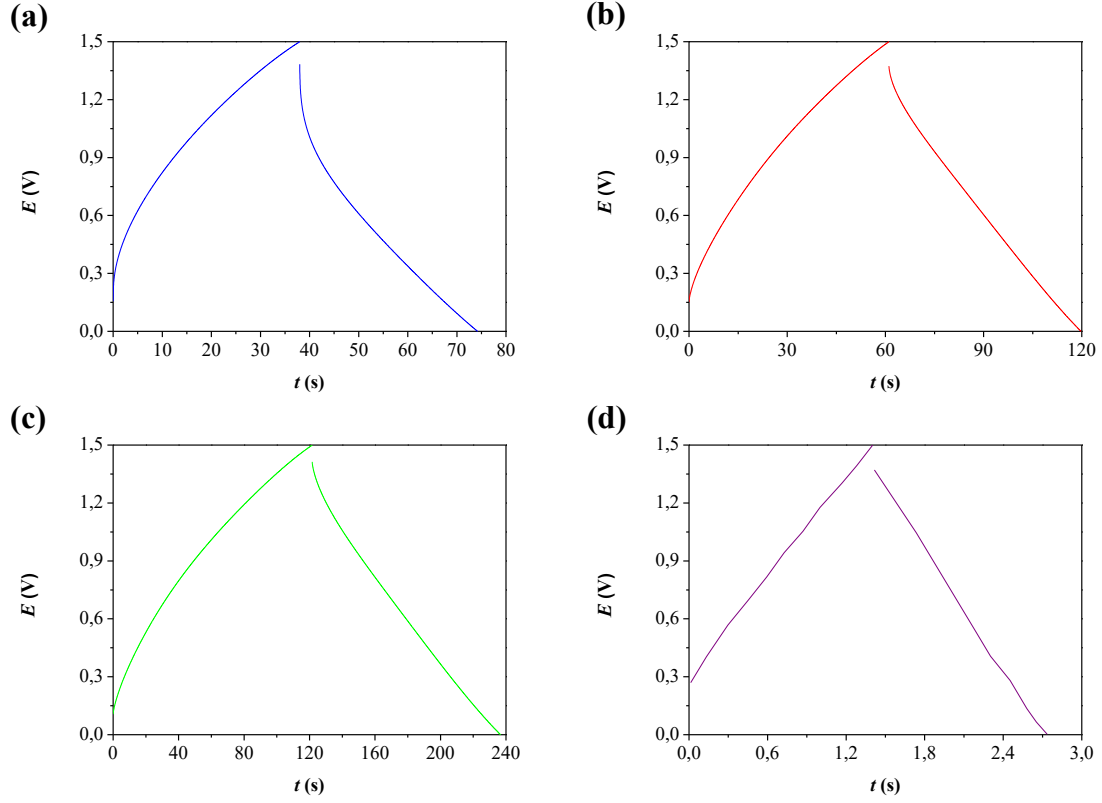
şekil 4.22. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin spesifik kapasitanslarının döngü sayısı ile değişimi.

4.2.3.2. 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki galvanostatik şarj-deşarj çalışmaları

PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx, PGE/PThPydOx ve PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük GCD ölçümlerinin ilk ve son döngülerinden elde edilen şarj-deşarj profilleri sırasıyla şekil 4.23a-d ve 4.24a-d'de verilmiştir.



Şekil 4.23. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1. döngüsü.



Şekil 4.24. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki 1000 döngülük şarj-deşarj eğrilerinin 1000. döngüsü.

Hücrelerin Şekil 4.23'teki şarj-deşarj eğrilerinden Denklem 3.6 kullanılarak hesaplanan η değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Hücrelerin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki GCD ölçümlerinin 1. döngüsünden hesaplanan η ve IR düşüşü değerleri.

Hücreler	η (%)	IR Düşüşü (V)
PGE/PThPhOx	79,48	0,04
PGE/PThNapOx	87,23	0,06
PGE/PThPydOx	80,92	0,03
PGE	95,94	0,14

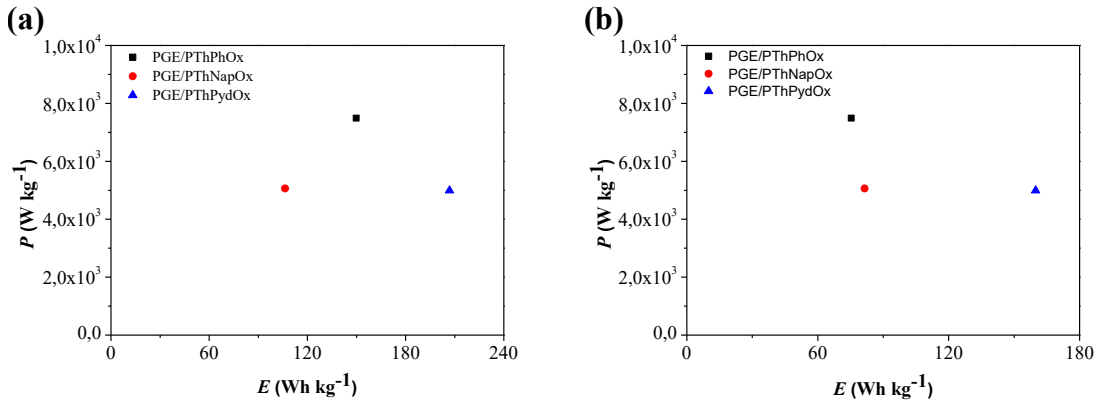
Hücrelerin spesifik kapasitans, E ve P değerleri Şekil 4.23 ve 4.24'teki şarj-deşarj eğrilerinden sırasıyla Denklem 3.3, 3.4 ve 3.5 kullanılarak hesaplanmış ve hesaplanan değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.20'den görüleceği üzere hücrelerin şarj-deşarj sürelerinin büyüklüğü sırasıyla t_d , PGE/PThPydOx > t_d , PGE/PThPhOx > t_d , PGE/PThNapOx > t_d , PGE

şeklindedir. Bu sonuçlarla Çizelge 4.6’da verilen spesifik kapasitans değerlerinin doğru orantılı görülmektedir.

Çizelge 4.6. Hücrelerin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki GCD davranışlarından hesaplanan spesifik kapasitans, E ve P değerleri.

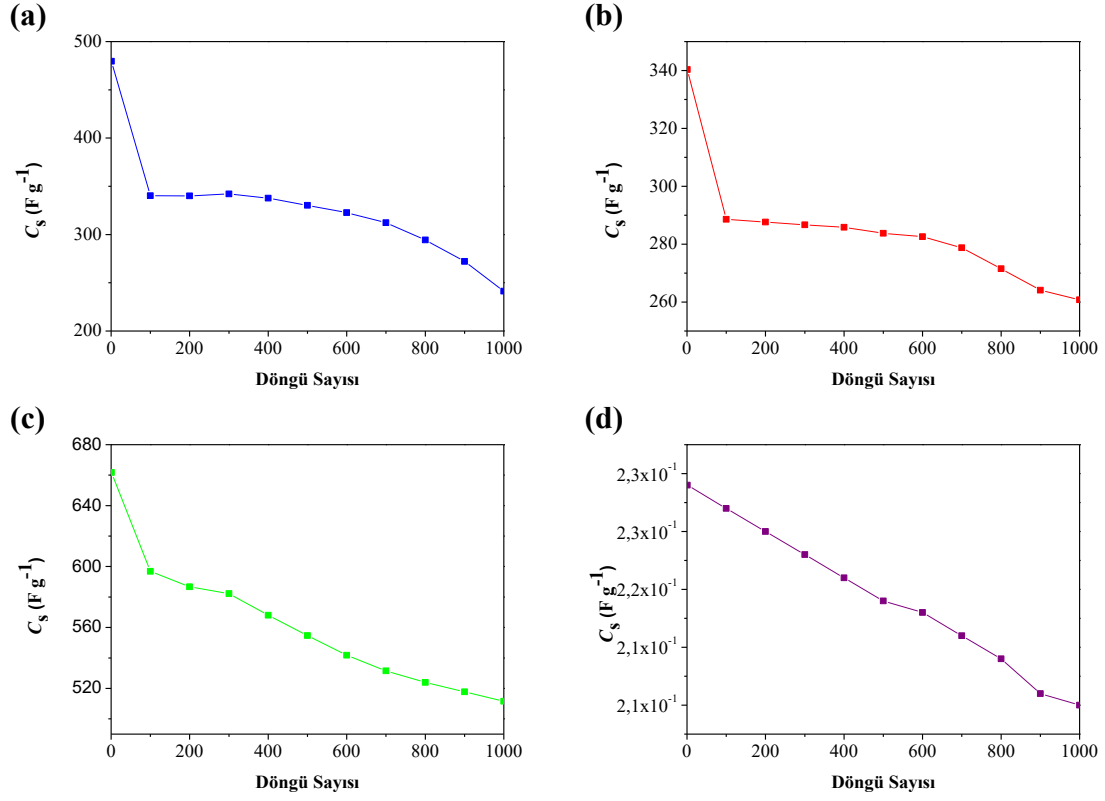
Hücreler	1. Döngü			1000. Döngü		
	C_s	E	P	C_s	E	P
	(F g ⁻¹)	(Wh kg ⁻¹)	(kW kg ⁻¹)	(F g ⁻¹)	(Wh kg ⁻¹)	(kW kg ⁻¹)
PGE/PThPhOx	479,53	149,85	7,49	241,23	75,38	7,49
PGE/PThNapOx	340,31	106,34	5,06	260,8	81,49	5,06
PGE/PThPydOx	661,78	206,8	4,99	511,54	159,85	4,99
PGE	$2,29 \times 10^{-1}$	$7,20 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-1}$	$2,10 \times 10^{-1}$	$6,60 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-1}$

Çizelge 4.6’daki E ve P değerleri kullanılarak PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücreleri için elde edilen Ragone grafikleri Şekil 4.25’te verilmiştir.



Şekil 4.25. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin 0,00 ile +1,50 V gerilim aralığındaki şarj-deşarj ölçümlerinin (a) 1. ve (b) 1000. döngülerinden elde edilen E ve P değerleri kullanılarak çizilen Ragone grafikleri.

Şekil 4.26a-d, 1000 döngülük şarj-deşarj ölçümlerinde, hücrelerin spesifik kapasitanslarının artan döngü sayısı ile değişimini göstermektedir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx, PGE/PThPydOx ve PGE hücreleri 1000 döngü sonunda başlangıç spesifik kapasitanslarının sırasıyla %50,30, 76,64, 77,30 ve 91,70’ünü korumaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, hücrelerin elektrokimyasal kararlılıklarının 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında $PGE > PGE/PThPydOx > PGE/PThNapOx > PGE/PThPhOx$ olarak değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.26. (a) PGE/PThPhOx, (b) PGE/PThNapOx, (c) PGE/PThPydOx ve (d) PGE hücrelerinin spesifik kapasitanslarının döngü sayısı ile değişimi.

4.2.3.3. Farklı gerilim aralıklarındaki şarj-deşarj davranışlarının karşılaştırılması

Şekil 4.19, 4.20, 4.23 ve 4.24'ten görüleceği üzere, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin şarj-deşarj eğrileri PGE hücresinin eğrilerinden farklı olarak doğrusal ve simetrik değişim göstermemektedir. Bu sonuçlar, uygulanan gerilim aralığında polimerlerin elektrot/elektrolit yüzeyinde meydana getirdiği yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından kaynaklanan pseudokapastif davranışın varlığını göstermektedir (Sen ve De, 2010). Her iki gerilim aralığında da PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin, PGE hücresinden daha yüksek spesifik kapasitans, E ve P değerlerine sahip olduğu Çizelge 4.4 ve 4.6'dan görülmektedir. Bu sonuç, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un PGE'tan daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğunu ve PThPhOx, PThNapOx ve PThPydOx'in kaplanmasıyla PGE'un yüzey alanının genişletildiğini ve elektrokimyasal enerji depolama performansının geliştirildiğini göstermektedir (Jagadale vd., 2013).

Şekil 4.21 ve 4.25'teki Ragone grafikleri, Şekil 2.1'de verilmiş olan Ragone grafiğinde yerine konulduğunda, +1,00 V kesme potansiyelindeki elektrotlarla oluşturulacak enerji depolama sisteminin süperkapasitörler sınıfına dahil olduğu söylenebilmektedir. Kesme potansiyeli +1,50 V olduğunda ise hücrelerin E ve P değerlerinde artış gözlemlendiğinden, bu elektrotlar kullanılarak oluşturulacak enerji depolama sisteminin ise piller sınıfına doğru kaydığı görülmektedir.

Şarj-deşarj davranışlarındaki IR düşüşü, eşdeğer seri direnç nedeniyle oluşan enerji kaybını göstermektedir (Lei vd., 2011). Şarj-deşarj esnasında süperkapasitör içerisinde biriken ve boşalan enerjinin bir bölümü eşdeğer seri direnci nedeniyle kaybolur. Eşdeğer seri direnciyle IR düşüşü değerleri doğru orantılı olduğu için, süperkapasitörler için IR düşüşü değerlerinin mümkün olduğu kadar küçük olması istenmektedir (Balbaş ve Şahin, 2015). IR düşüşü değerinin küçük olması, arayüzeyde elektron transfer işleminin daha kolay olduğunu ve dolayısıyla daha yüksek spesifik kapasitans elde edileceğinin göstergesidir (Ramya vd., 2013). Çizelge 4.3 ve 4.5'te verilen IR düşüşü değerleri incelendiğinde, her iki gerilim aralığında da polimer kaplı PGE'ların IR düşüşü değerlerinin PGE'unkilerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, PGE'un performansının polimer filmleri ile kaplandığında arttırıldığını göstermektedir (Cao vd., 2012).

Gerilim aralığı genişlediğinde, hücrelerin spesifik kapasitansı artmaktadır. Bununla birlikte, hücrelerin kulombik verimleri azalarak elektrotlar daha kapasitif olmayan davranış sergilemektedir. Daha düşük kulombik verim, daha düşük elektrokimyasal kararlılığın göstergesidir (Lee vd., 2017). Elde edilen sonuçlar bunu desteklemektedir. Gerilim aralığı genişlediğinde hücrelerin elektrokimyasal kararlılığı azalmaktadır. Bu nedenle, daha düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olmalarına rağmen, hücrelerin +1,00 V kesme potansiyelinde daha kapasitif davranış sergilediği söylenebilir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücreleri için en yüksek elektrokimyasal kararlılık +1,00 V kesme potansiyelinde sırasıyla %62,25, 94,33 ve 79,27 olarak elde edilmiştir. Literatürdeki şarj-deşarj çalışmaları incelendiğinde, %70'ten daha yüksek kararlılığa sahip olan elektrotların üstün şarj-deşarj yeteneğine sahip olduğu kabul edilmektedir. Çizelge 4.7'de süperkapasitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılan bazı elektrot

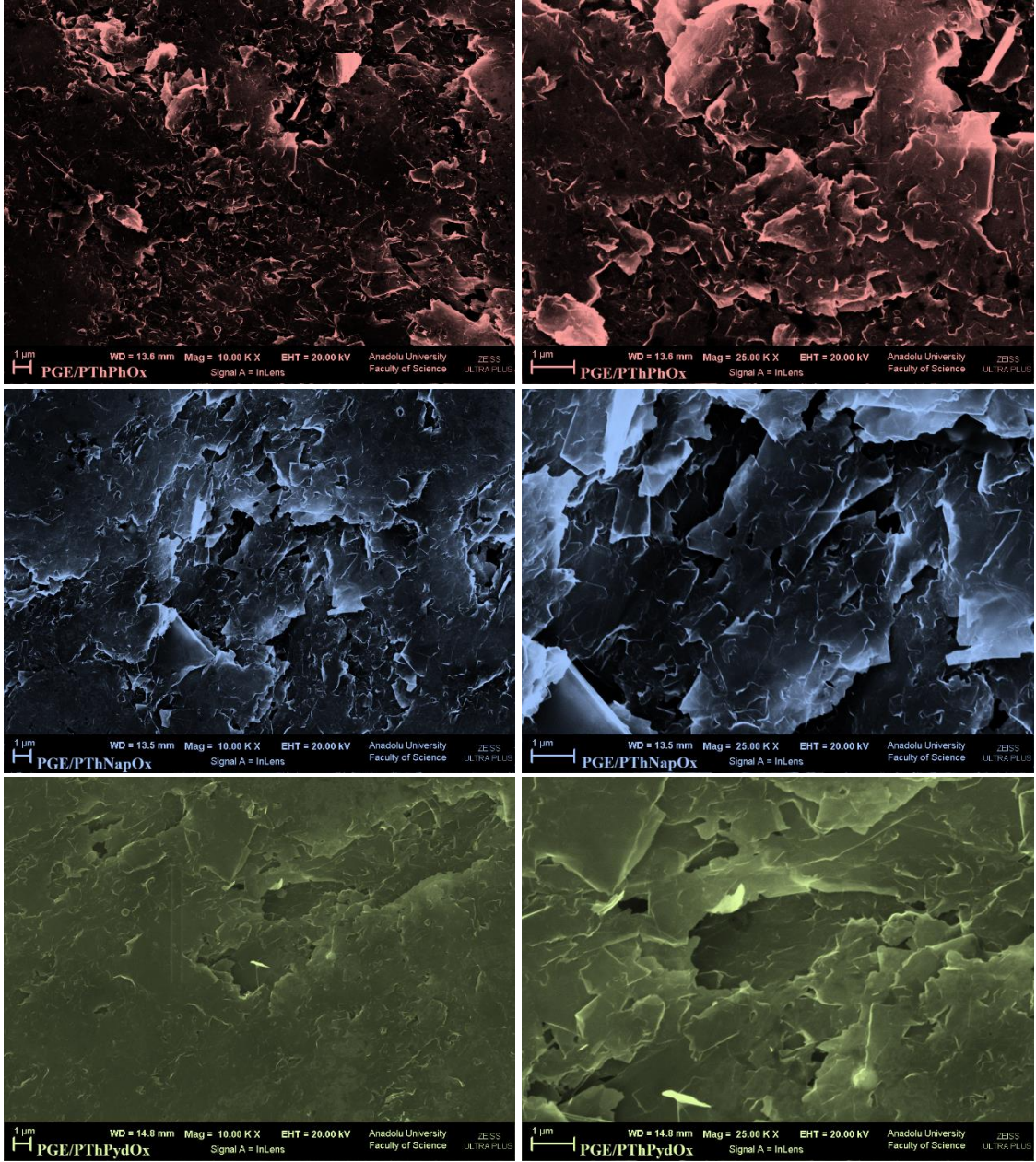
malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığına ait literatür örnekleri verilmiştir. Her iki gerilim aralığında da PGE'un elektrokimyasal kararlılığının diğer elektrotların kararlılığından daha fazla olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi, karbon temelli malzemeler iletken polimerlerden daha yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahiptir. Tüm elektrokimyasal ölçüm sonuçlarından PGE'un şarj-deşarj kararlılığının azalması ile birlikte PGE'un spesifik kapasitesinin, polimer filmlerinin yüzeyinde sentezlenmesi ile önemli ölçüde arttırıldığı açıkça görülebilir.

Çizelge 4.7. Süperkapasitör uygulamalarında aktif malzeme olarak kullanılan elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığı hakkında yayınlanmış veriler.

Malzeme	Yöntem ve parametreleri	Elektrokimyasal Kararlılık (%)
PEDOT mikro/nano çubuklar (Li vd., 2010)	GCD, 1,00 A g ⁻¹ , 0,00 – 0,60 V, 1000 döngü	90,87
MWCNT (Fu vd., 2012)	GCD, 1,00 A g ⁻¹ , -0,60 – 0,80 V, 1000 döngü	90,00
Poli(3-hekziltiyofen) (Sivaraman vd., 2012)	GCD, 1,25 mA cm ⁻² , 0,00 – 1,00 V, 1000 döngü	88,00
Demir katkılı MnO ₂ (Dubal ve Lokhande, 2013)	CV, 100 mV s ⁻¹ , -0,10 – 0,90 V, 1000 döngü	92,00
PANi (Gao vd., 2014)	GCD, 1,00 A g ⁻¹ , -1,00 – 1,00 V, 1000 döngü	68,70
PEDOT (Azman vd., 2016)	CV, 100 mV s ⁻¹ , -0,50 – 0,50 V, 500 döngü	87,00
Ni(OH) ₂ (Zang vd., 2017)	GCD, 10,00 A g ⁻¹ , 0,00 – 0,50 V, 1000 döngü	70,00
PEDOT (Abidin vd., 2018)	CV, 100 mV s ⁻¹ , 0,00 – 1,00 V, 1000 döngü	96,00

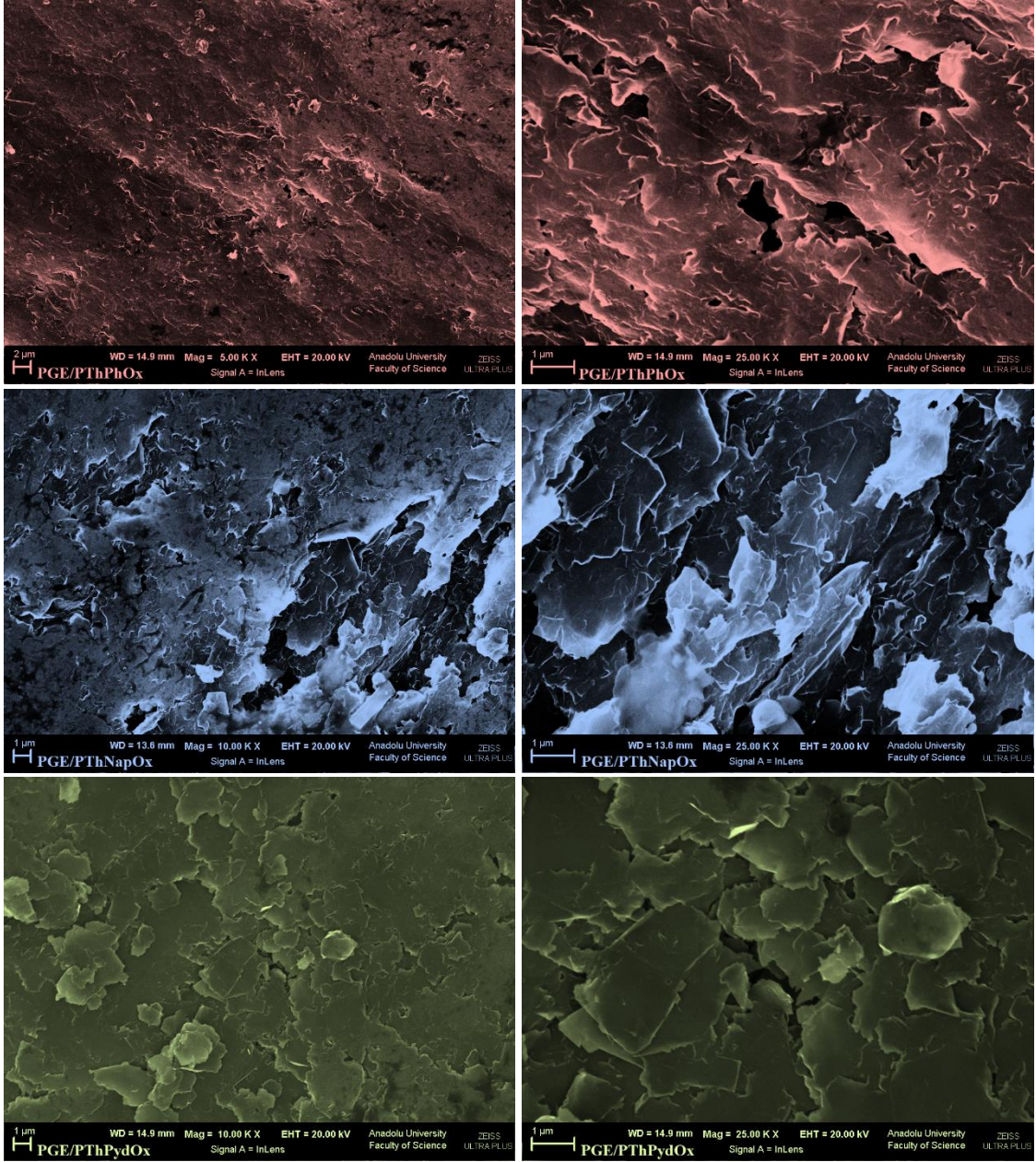
4.3. Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Karakterizasyonu

PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un yüzey morfolojileri SEM kullanılarak incelenmiştir. Elektrotların farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.27'de görülmektedir. Şekil 4.27a-f'den PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un yüzey morfolojilerinin birbirine benzediği söylenebilir. Elektrotların yüzeyleri farklı boyutlarda ve düzensiz yayılmış polimer tabakalarından oluşmaktadır. Bu durum elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olmasına olanak sağlamaktadır. Elektrokimyasal işlemler sırasında iyonik iletkenliği arttırarak karşıt iyonların daha fazla polimer filmi tabakalarına yerleştirilmesine izin vermektedir. Böylece, yük aktarma direnci azaldığı gibi faradayik yüzey reaksiyonları da hızlandırılmaktadır. Bu tür elektrotlarla yüksek iletkenlik, spesifik kapasitans, güç ve enerji elde edilebilmektedir (Zou vd., 2011).



Şekil 4.27. Elektrotların 10000 ve 25000 büyütmeledeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.28’de elektrotların en fazla kapasitif davranış sergilediği 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında gerçekleştirilen 1000 döngülük GCD ölçümlerinden sonra alınan SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden, 1000 döngü sonunda PGE/PThNapOx’un yüzeyinin çok değişmediği ve diğer elektrotlara göre yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına karşı daha dayanıklı olduğu görülmektedir. GCD ölçümlerinden elde edilen kararlılık değerleri de bu sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.28. 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında gerçekleştirilen 1000 döngülük GCD ölçümlerinden sonra alınan elektrotların 10000 ve 25000 büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır: monomerlerin sentezi, bu monomerlerin PGE yüzeyinde polimerleştirilmesi ile elektrotların hazırlanması ve hazırlanan elektrotların süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal karakterizasyonu. Tez çalışması kapsamında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

5.1. Monomerlerin Sentezi Sonuçları

2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(4)**, 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(8)** ve 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(12)** monomerleri ilk defa bu tez çalışması kapsamında sırasıyla %85,00, 87,00 ve 95,00 verimle kimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentez yönteminde literatürden farklı olarak ara basamaklardan birisinde benzotriazol kimyası kullanılmıştır. Benzotriazol ve türevleri ultraviyole-aktif olduklarından reaksiyon süreci kolaylıkla izlenebilmiştir. Elde edilen monomerlerin yapısı NMR ile doğrulanmıştır.

5.2. Elektrotların Hazırlanması Sonuçları

Elektrotlar, sentezlenen monomerlerin PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır. İlk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilen monomerlerin polimerizasyonu CV yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir monomerin polimerizasyonu için en uygun polimerizasyon şartları (gerilim aralığı, tarama hızı, döngü sayısı ve asit miktarı) yine CV yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

5.3. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu Sonuçları

PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un elektrokimyasal karakterizasyonu 0,10 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde CV, EIS ve GCD

yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Her bir yöntemle PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un elektrokimyasal özellikleri PGE ile karşılaştırılmıştır.

CV, EIS ve GCD yöntemlerinden elde edilen sonuçlar, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un enerji depolama mekanizmasının iki farklı kapasitif davranışa dayandığını ortaya koymaktadır. Elektrotlar PGE varlığından dolayı EDLCs, polimer filmleri varlığından dolayı ise pseudokapasitör davranışı sergilemektedir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre PThPhOx, PThNapOx ve PThPydOx'in kaplanmasıyla PGE'un elektrokimyasal enerji depolama performansının geliştirildiğini gözlenmiştir. CV, EIS ve GCD yöntemleri kullanılarak hesaplanan elektrotların spesifik kapasitans değerleri birbiriyle uyumlu olup, sırasıyla PGE/PThPydOx > PGE/PThPhOx > PGE/PThNapOx olarak değiştiği ve her elektrodun spesifik kapasitansının aynı şartlarda PGE'un spesifik kapasitansından büyük olduğu belirlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değerleri PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx için CV yöntemiyle 1 mV s^{-1} tarama hızında sırasıyla 677,00, 620,00 ve 850,00 F g^{-1} olarak elde edilmiştir. Spesifik kapasitans değerleri mevcut literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında, elektrotların yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

Farklı tarama hızlarında tek döngü davranışların kaydedilmesiyle gerçekleştirilen CV sonuçlarına göre tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitans değerlerinin azalması, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un ideal kapasitif davranış sergilediğini ortaya koymuştur.

İkili elektrot sistemi kullanılarak oluşturulan simetrik (Tip 1) süperkapasitör hücrelerinin GCD ölçümleri iki farklı gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir. Her iki gerilim aralığında da PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin, PGE hücresinden daha yüksek spesifik kapasitans, E ve P değerlerine sahip olduğu ve PThPhOx, PThNapOx ve PThPydOx filmlerinin kaplanmasıyla PGE'un kapasitif özelliklerinin geliştirildiği tespit edilmiştir. PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında daha süperkapasitif davranışı sergilediği gözlenmiştir. Gerilim aralığı genişlediğinde, hücrelerin spesifik kapasitansının arttığı; ancak, kulombik verimlerinin azalarak şarj-deşarj kararlılıklarının azaldığı tespit

edilmiştir. Hücrelerin 0,00 ile +1,00 V gerilim aralığında en yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahip olduğu ve 1000 döngülük şarj-deşarj ölçümleri sonucunda PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx hücrelerinin elektrokimyasal kararlılıklarının sırasıyla %62,25, 94,33, 79,27 olduğu gözlenmiştir. PGE hücresinin ise elektrokimyasal kararlılığı ise %98,73 olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi, karbon temelli malzemeler iletken polimerlerden daha yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahiptir. Sonuçlarımız da bunu desteklemektedir. Hücrelerin elektrokimyasal kararlılıkları literatürde elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, elektrotların yüksek şarj-deşarj kararlılığına sahip oldukları söylenebilir.

Sonuç olarak, PGE/PThPhOx, PGE/PThNapOx ve PGE/PThPydOx'un süperkapasitör uygulamaları için elektrot aktif malzemesi olarak hazırlanmış ve detaylı elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerin sonucunda, hazırlanan elektrotların yüksek spesifik kapasitans ve kararlılığa sahip olmaları nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilir malzemeler olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abidin, S.N.J.S.Z., Mamat, S., Rasyid, S.A., Zainal, Z., Sulaiman, Y., 2018, Electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) onto polyvinyl alcohol-graphene quantum dot-cobalt oxide nanofiber composite for high-performance supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 261: 548-556.
- Afzal, A., Abuilaiwi, F.A., Habib, A., Awais, M., Waje, S.B., Atieh, M.A., 2017, Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges, *J. Power Sources*, 352: 174-186.
- Allagui, A., Freeborn, T.J., Elwakil, A.S., Fouda, M.E., Maundy, B.J., Radwan, A.G., Said, Z., Abdelkareem, M.A., 2018, Review of fractional-order electrical characterization of supercapacitors, *J. Power Sources*, 400: 457-467.
- 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(25): 9406-9412.
- Ates, M., 2011, Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces, *Prog. Org. Coat.*, 71(1): 1-10.
- Azman, N.H.N., Lim, H.N., Sulaiman, Y. 2016, Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hibrit material for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 188: 785-792.
- Balbaşı, M., Şahin, A., 2015, Düşük aktif karbon içerikli simetrik süperkapasitör uygulaması, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 30(4): 683-692.
- Bo, Z., Wen, Z., Kim, H., Lu, G., Yu, K., Chen, J., 2012, One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal, *Carbon*, 50(12): 4379-4387.
- Cai, L.-F., Xu, J., Huang, J.-Y., Xu, H.-J., Xu, F., Liang, Y.-R., Fu, R.-W., Wu, D.-C., 2018, Structure control of powdery carbon aerogels and their use in high-voltage aqueous supercapacitors, *New Carbon Mater.*, 130(32): 550-556.
- Cao, F., Liu, Y., Chen, B., Fei, L., Wang, Y., Yuan, J., 2012, Enhancement of electrochemical capacitive properties based on complementation of morphologies, *Electrochimica Acta*, 81: 1-7.
- Casado, N., Hernández, G., Sardon, H., Mecerreyes, D., 2016, Current trends in redox polymers for energy and medicine, *Prog. Polym. Sci.*, 52: 107-135.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, H., Müller, M.B., Gilmore, K.J., Wallace, G.G., Li, D., 2008, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper, *Advanced Materials*, 20(18): 3557-3561.
- Chen, S.-M., Ramachandran, R., Mani, V., Sarawath, R., 2014, Recent advancements in electrode materials for high-performance electrochemical supercapacitors: A review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9(8): 4072-4085.
- Chen, X., Paul, R., Dai, L., 2017, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.*, 4(3): 453-489.
- Choi, H., Yoon, H., 2015, Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications, *Nanomaterials*, 5(2): 906-936.
- Data, P., Zassowski, P., Lapkowski, M., Domagala, W., Krompiec, S., Flak, T., Penkala, M., Swist, A., Soloduch, J., Danikiewicz, W., 2014, Electrochemical and spectroelectrochemical comparison of alternated monomers and their copolymers based on carbazole and thiophene derivatives, *Electrochim. Acta*, 122: 118-129.
- David, I.G., Popa, D.-E., Buleandra, M., 2017, Pencil graphite electrodes: A versatile tool in electroanalysis, *J. Anal. Methods Chem.*, 207: 1-22.
- Dhawale, D.S., Vinu, A., Lokhande, C.D., 2011, Stable nanostructured polyaniline electrode for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 56(25): 9482-9487.
- Dilgin, Y., Kızılkaya, B., Ertek, B., Işık, F., Dilgin, D.G., 2012, Electrocatalytic oxidation of sulphide using a pencil graphite electrode modified with hematoxylin, *Sens. Actuators B*, 171-172: 223-229.
- Ding, B., Guo, D., Wang, Y., Wu, X., Fan, Z., 2018, Functionalized graphene nanosheets decorated on carbon nanotubes networks for high performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 398: 113-119.
- Du, W., Liu, R., Jiang, Y., Lu, Q., Fan, Y., Gao, F., 2013, Facile synthesis of hollow Co_3O_4 boxes for high capacity supercapacitor, *J. Power Sources*, 227:101-105.
- Dubal, D.P., Gund, G.S., Holze, R., Jadhav, H.S., Lokhande, C.D., Park, C.-J., 2013a, Solution-based binder-free synthetic approach of RuO_2 thin films for all solid state supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 103: 103-109.
- Dubal, D.P., Holze, R., 2013, Self-assembly of stacked layers of Mn_3O_4 nanosheets using a scalable chemical strategy for enhanced, flexible, electrochemical energy storage, *J. Power Sources*, 238: 274-282.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dubal, D.P., Kim, W.B., Lokhande, C.D., 2012, Galvanostatically deposited Fe: MnO₂ electrodes for supercapacitor application, *J. Phys. Chem. Solids*, 73(1): 18-24.
- Dubal, D.P., Lokhande, C.D., 2013, Significant improvement in the electrochemical performances of nano-nest like amorphous MnO₂ electrodes due to Fe doping, *Ceram. Int.*, 39(1): 415-423.
- Dubal, D.P., Patil, S.V., Gund, G.S., Lokhande, C.D., 2013b, Polyaniline-polypyrrole nanograined composite via electrostatic adsorption for high performance electrochemical supercapacitors, *J. Alloys Compd.*, 552: 240-247.
- Duran, B., Bereket, G., Turhan, M.C., Virtanen, S., 2011, Poly(N-methyl aniline) thin films on copper: Synthesis, characterization and corrosion protection, *Thin Solid Films*, 519(18): 5868-5874.
- Frackowiak, E., Béguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39(6): 937-950.
- Fu, F., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J., Kuang, Y., 2012, Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites, *Mater. Chem. Phys.*, 132(2-3): 596-600.
- Gao, Z., Wang, F., Chang, J., Wu, D., Wang, X., Wang, X., Xu, F., Gao, S., Jiang, K., 2014, Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 133: 325-334.
- Gong, Z.Q., Sujari, A.N.A., Ghani, S.A., 2012, Electrochemical fabrication, characterization and application of carboxylic multi-walled carbon nanotube modified composite pencil graphite electrodes, *Electrochim. Acta*, 65, 257-265.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R., 2016, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 58: 1189-1206.
- Gurav, K.V., Patil, U.M., Shin, S.W., Agawane, G.L., Suryawanshi, M.P., Pawar, S.M., Patil, P.S., Lokhande, C.D., Kim, J.H., 2013, Room temperature chemical synthesis of Cu(OH)₂ thin films for supercapacitor applications, *J. Alloy. Compd.*, 573: 27-31.
- Güllü, M., 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 electrode, *Synth. Met.*, 162(15-16): 1434-1442.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hall, P.J., Mirzaeian, M., Fletcher, S.I., Sillars, F.B., Rennie, A.J.R., Shitta-Bey, G.O., Wilson, G., Cruden, A., Carter, R., 2010, Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance, *Energ. Environ. Sci.*, 3(9): 1238-1251.
- Heli, H., Yadegari, H., Jabbari, A., 2012, Graphene nanosheets-poly(o-aminophenol) nanocomposite for supercapacitor applications, *Mater. Chem. and Phys.*, 134(1): 21-25.
- Horng, Y.-Y., Lu, Y.-C., Hsu, Y.-K., Chen, C.-C., Chen, L.-C., Chen, K.-H., 2010, Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance, *J. Power Sources*, 195(13): 4418-4422.
- Hu, C.-C., Chen, C.-W., Chang, K.-H., 2004, How to achieve maximum utilization of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 151(2): A281-A290.
- Hu, C.-C., Tsou, T.-W., 2002, Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition, *Electrochem. Commun.*, 4(2): 105-109.
- Hür, D., Ekti Dal, S.F., Varol, G.A., Hür, E., 2011, N-acylbenzotriazole mediated microwave assisted synthesis of protected and novel unprotected ferrocenoylamidoamino acids, *J. Organomet. Chem.*, 696(13): 2543-2548.
- Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O., 2010, Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 195(24): 7880-7903.
- Iro, Z.S., Subaramani, C., Dash, S.S., 2016, A brief review on electrode materials for supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11(12): 10628-10643.
- Jadhav, S., Kalubarme, R.S., Terashima, C., Kale, B.B., Godbole, V., Fujishima, A., Gosavi, S.W., 2019, Manganese dioxide/reduced graphene oxide composite an electrode material for high-performance solid state supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 299: 34-44.
- Jagdale, A.D., Kumbhar, V.S., Dhawale, D.S., Lokhande, C.D., 2013, Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co(OH)₂] thin film electrodes, *Electrochim. Acta*, 98: 32-38.
- Jin, M., Han, G., Chang, Y., Zhao, H., Zhang, H., 2011, Flexible electrodes based on polypyrrole/manganese dioxide/polypropylene fibrous membrane composite for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 56(27): 9838-9845.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Khandare, L., Terdale S., 2017, Gold nanoparticles decorated MnO₂ nanowires for high performance supercapacitor, *Appl. Surf. Sci.*, 418: 22-29.
- Kim, B.K., Sy, S., Yu, A., Zhang, J., 2015, Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion, *Handbook of Clean Energy Systems*, 1-25.
- Kim, I.-H., Kim, K.-B., 2006, Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications, *J. Electrochem. Soc.*, 153(2): A383-A389.
- Koyun, O., Sahin, Y., 2018, Voltammetric determination of nitrite with gold nanoparticles/poly(methylene blue)-modified pencil graphite electrode: application in food and water samples, *Ionics*, 24(10): 3187-3197.
- Kötz, R., Carlen, M., 2000, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45(15-16): 2483-2498.
- Lee, H., Cho, M.S., Kim, I.H., Nam, J.D., Lee, Y., 2010, RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors, *Synth. Met.*, 160(9-10): 1055-1059.
- Lee, P.-K., Li, Y., Yu, D.Y.W., 2017, Insights from studying the origins of reversible and irreversible capacities on silicon electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 164(1): A6206-A6212.
- Lei, C., Wilson, P., Lekakou, C., 2011, Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*, 196(18): 7823-7827.
- Li, J., Xie, H., Li, Y., 2013a, Fabrication of graphene oxide/polypyrrole nanowire composite for high performance supercapacitor electrodes, *J. Power Sources*, 241: 388-395.
- Li, L., Liu, E., Li, J., Yang, Y., Shen, H., Huang, Z., Xiang, X., Li, W., 2010a, A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors, *J. Power Sources*, 195(5): 1516-1521.
- Li, Q., Guo, X., Zhang, Y., Zhang, W., Ge, C., Zhao, Li, Wang, X., Zhang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, L., 2017, Porous graphene paper for supercapacitor applications, *J. Mater. Sci. Technol.*, 33(8): 793-799.
- Li, S.-M., Wang, Y.-S., Yang, S.-Y., Liu, C.-H., Chang, K.-H., Tien, H.-W., Wen, N.-T., Ma, C.-C.M., Hu, C.-C., 2013b, Electrochemical deposition of nanostructured manganese oxide on hierarchically porous graphene-carbon nanotube structure for ultrahigh-performance electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 225: 347-355.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, X., Zhi, L., 2018, Graphene hybridization for energy storage applications, *Chem. Soc. Rev.*, 47(9): 3189-3216.
- Li, Y., Wang, B., Chen, H., Feng, W., 2010b, Improvement of the electrochemical properties via poly(3,4-ethylenedioxythiophene) oriented micro/nanorods, *J. Power Sources* 195(9): 3025-3030.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., Sedlaříková, M. 2018, Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of Energy Storage*, 17: 224-227.
- Lin, C., Ritter, J.A., Popov, B.N., 1998, Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 145(12): 4097-4102.
- Lin, Z., Goikolea, E., Balducci, A., Naoi, K., Taberna, P.L., Salanne, M., Yushin, G., Simon, P., 2018, Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough, *Mater. Today*, 21(4): 419-436.
- Liu, C.-F., Liu, Y.-C., Yi, T.-Y., Hu, C.-C., 2019, Carbon materials for high-voltage supercapacitors, *Carbon*, 145: 529-548.
- Lota, K., Khomenko, V., Frackowiak, E., 2004, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *J. Phys. Chem. Solids*, 65(2-3): 295-301.
- Masikhwa, T.M., Madito, M.J., Bello, A., Dangbegnon, J.K., Manyala, N., 2017, High performance asymmetric supercapacitor based on molybdenum disulphide/graphene foam and activated carbon from expanded graphite, *J. Colloid Interface Sci.*, 488: 155-165.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C., Soavi, F., 2002, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics*, 148(3-4): 493-498.
- Mi, H., Zhang, X., Yang, S., Ye, X., Luo, J., 2008, Polyaniline nanofibers as the electrode material for supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.*, 112(1): 127-131.
- Miller, E.E., Hua, Y., Tezel, H., 2018, Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 20: 30-40.
- Mirmohseni, A., Seyed Dorraji, M.S., Hosseini M.G., 2012, Influence of metal oxide nanoparticles on pseudocapacitive behavior of wet-spun polyaniline-multiwall carbon nanotube fibers, *Electrochimica Acta*, 70, 182-192.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mo, D., Zhou, W., Ma, X., Xu, J., Zhu, D., Lu, B., 2014, Electrochemical synthesis and capacitance properties of a novel poly(3,4-ethylenedioxythiophene bis-substitutes bithiophene) electrode material, *Electrochim. Acta*, 132: 67-74.
- Mombeshora, E.T., Nyamori, V.O., 2015, A review on the use of carbon nanostructured materials in electrochemical capacitors, *International Journal of Energy Research*, 39(15): 1955-1980.
- Moussa, M., El-Kady, M.F., Zhao, Z., Majewski, P., Ma, J., 2016, Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes, *Nanotechnology*, 27(44): 1-21.
- Mujawar, S.H., Ambade, S.B., Battumur, T., Ambade, R.B., Lee, S.-H., 2011, Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 56(12): 4462-4466.
- Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K., Thirumalai, J., 2019, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 101: 123-145.
- Pandey, G.P., Rastogi, A.C., 2013, Synthesis and characterization of pulsed polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes for high-performance electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 87: 158-168.
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157(1): 11-27.
- Patil, U.M., Salunkhe, R.R., Gurav, K.V., Lokhande, C.D., 2008, Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.*, 255(5): 2603-2607.
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., Chen, G.Z., 2008, Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Prog. Nat. Sci.*, 18(7): 777-788.
- Qui, Z., Koenig, G.M., 2017, Review article: Flow battery systems with solid electroactive materials, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 35(4): 1-27.
- Rajesh, M., Raj, C.J., Manikandan, R., Kim, B.C., Park, S.Y., Yu, K.H., 2017, A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes, *Materials Today Energy*, 6: 96-104.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ramya, R., Sivasubramanian, R., Sangaranarayanan, M.V., 2013, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors-Progress and prospects, *Electrochim. Acta*, 101: 109-129.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A., Kwon, E.E., 2018, Recent advancements in supercapacitor technology, *Nanoenergy*, 52: 441-473.
- Reddy, A.L.M., Shaijumon, M.M., Gowda, S.R., Ajayan, P.M., 2010, Multisegmented Au-MnO₂/Carbon nanotube hybrid coaxial arrays for high-power supercapacitor applications, *J. Phys. Chem. C*, 114(1): 658-663.
- Ryu, K.S., Kim, K.M., Park, N.-G., Park, Y.J., Chang, S.H., 2002, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J. Power Sources*, 103(2): 305-309.
- S., B.S., Palaniappan, S., Srinivas, P., 2013, Nano fibre polyaniline containing long chain and small molecule dopants and carbon composites for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 95: 251-259.
- Saravanan, S., Selvan, P.S., Gopal, N., Gupta, J.K., De, B., 2005, Synthesis and antibacterial activity of some imidazole-5-(4*H*)one derivatives, *Arch. Pharm.*, 338(10): 488-492.
- Sen, P., De, A., 2010, Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 55(16): 4677-4684.
- Sharma, R.K., Zhai, L., 2009, Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 54(27): 7148-7155.
- Shown, I., Ganguly, A., Chen, L.-C., Chen, K.-S., 2015, Conducting polymer-based flexible supercapacitor, *Energy Sci. Eng.*, 3(1): 2-26.
- Sivaraman, P., Mishra, S.P., Bhattacharya, A.R., Thakur, A., Shashidhara, K., Samui, A.B., 2012, Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene), *Electrochim. Acta*, 69: 134-138.
- Snook, G.A., Kao, P., Best, A.S., 2011, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 196(1): 1-12.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun, G., Qiu, L., Zhu, M., Kang, K., Guo, X., 2018, Activated carbons prepared by hydrothermal pretreatment and chemical activation of *Eucommia ulmoides* wood for supercapacitors application, *Ind. Crop. Prod.*, 125: 41-49.
- Tavares, P.H.C.P., Barbeira, P.J.S., 2008, Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 38(6): 827-832.
- Vol'fkovich, Y.M., Serdyuk, T.M., 2002, Electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 38(9): 1043-1068.
- Wang, C., Wang, J., Wu, W., Qian, J., Song, S., Yue, Z., 2019, Feasibility of activated carbon derived from anaerobic digester residues for supercapacitors, *J. Power Sources*, 412: 683-688.
- Wang, J.-W., Chen, Y., Chen, B.-Z., 2016, Synthesis and control of high-performance MnO₂/carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors, *J. Alloys Compd.*, 688: 184-197.
- Wu, C., Wang, X., Ju, B., Zhang, X., Jiang L., Wu, H., 2012, Supercapacitive behaviors of activated mesocarbon microbeads coated with polyaniline, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(9): 14365-14372.
- Xie, J., Yang, P., Wang, Y., Qi, T., Lei, Y., Li, C.M., 2018, Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions, *J. Power Sources*, 401: 213-223.
- Xu, H., Cao, Q., Wang, X., Li, W., Li, X., Deng, H., 2010, Properties and chemical oxidation polymerization of polyaniline/neutral red/TiO₂ composite electrodes, *Mater. Sci. Eng. B*, 171(1-3): 104-108.
- Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T., Soleimani, 2006, Effect of raw materials on properties of activated carbons, *Chem. Eng. Technol.*, 29(10): 1247-1251.
- Yue, B., Wang, C., Ding, X., Wallace, G.G., 2012b, Polypyrrole coated nylon lycra fabric as stretchable electrode for supercapacitor applications, *Electrochim. Acta*, 68: 18-24.
- Yue, B., Wang, C., Wagner, P., Yang, Y., Ding, X., Officer, D.L., Wallace, G.G., 2012a, Electrodeposition of pyrrole and 3-(4-*tert*-butylphenyl)thiophene copolymer for supercapacitor applications, *Synth. Met.*, 162(24): 2216-2221.
- Yuksel, R., Coskun, S., Kalay, Y.E., Unalan, H.E., 2016, Flexible, silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*, 328: 167-173.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zang, X., Sun, C., Dai, Z., Yang, J., Dong, X., 2017, Nickel hydroxide nanosheets supported of reduced graphene oxide for high-performance supercapacitor, *J. Alloys Compd.*, 691: 144-150.
- Zhang, J., Zhao, X.S., 2012, On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance, *Chem. Sus. Chem.*, 5(5): 818-841.
- Zhang, S., Pan, N., 2015, Supercapacitors performance evaluation, *Adv. Energy Mater.*, 5(5): 1-19.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., Zhang, L., 2009, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(11): 4889-4899.
- Zhang, Y., Sun, X., Pan, L., Li, H., Sun, Z., Sun, C., Tay, B.K., 2009, Carbon nanotube-ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors, *Solid State Ionics*, 180(32-35): 1525-1528.
- Zhao, C., Zhaneg, W., 2015, A review for aqueous electrochemical capacitors, *Frontiers in Energy Research*, 3: 1-11.
- Zheng, J.P., Cygan, P.J., Jow, T.R., 1995, Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 142(8): 2699-2703.
- Zou, B.-X., Liang, Y., Liu, X.-X., Diamond, D., Lau, K.-T., 2011, Electrodeposition and pseudocapacitive properties of tungsten oxide/polyaniline composite, *J. Power Sources*, 196(10): 4842-4848.

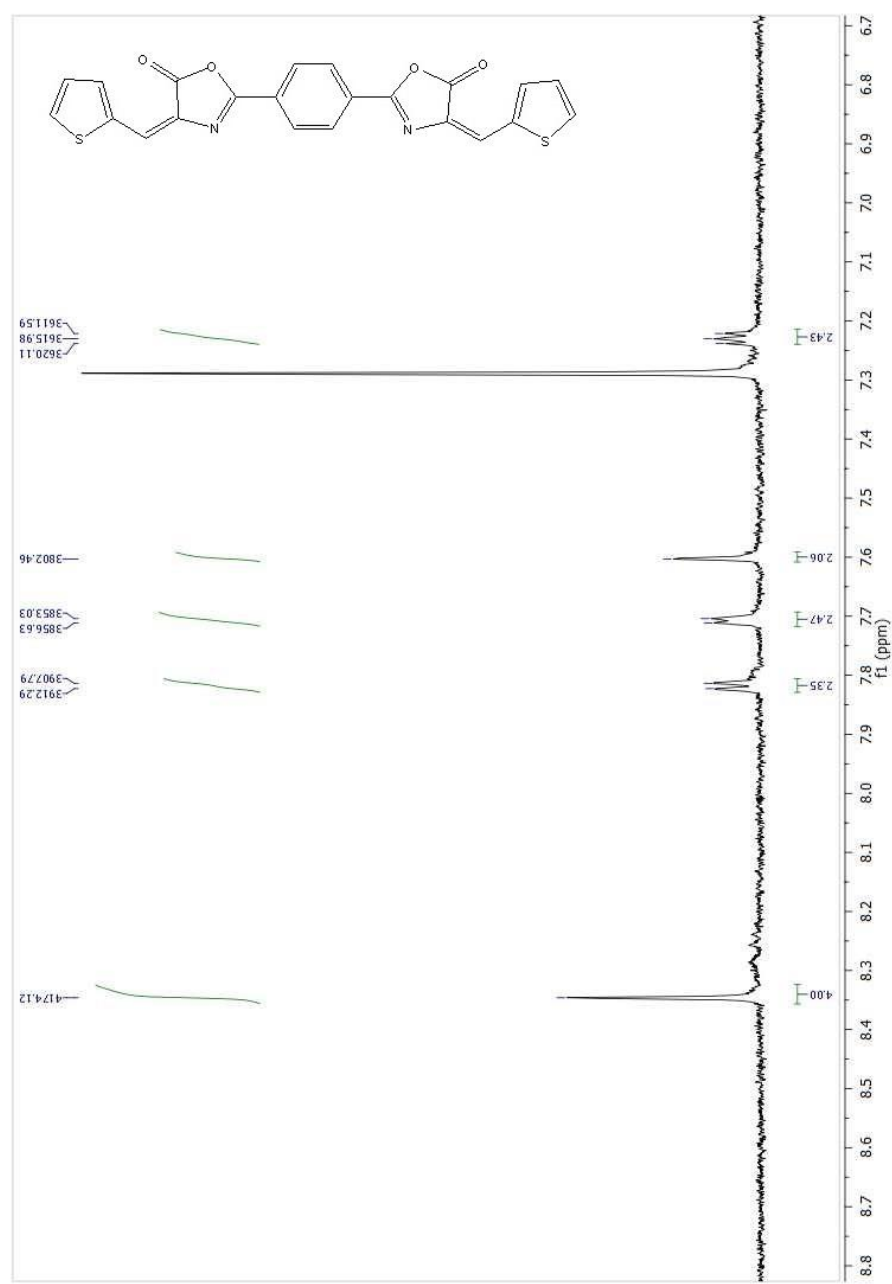
EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A: 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(4)**, Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

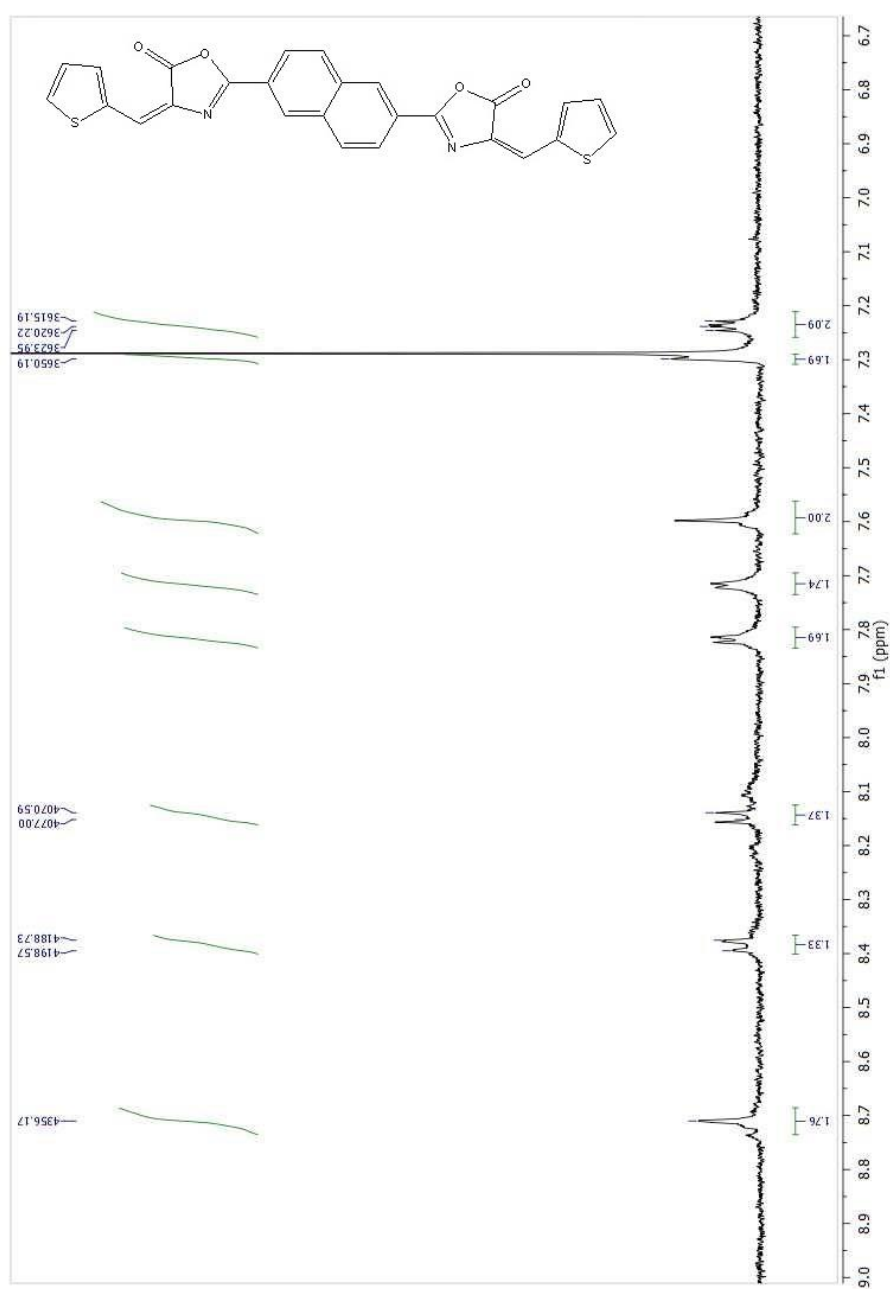
Ek Açıklamalar-B: 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(8)**, Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

Ek Açıklamalar-C: 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, **(12)**, Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

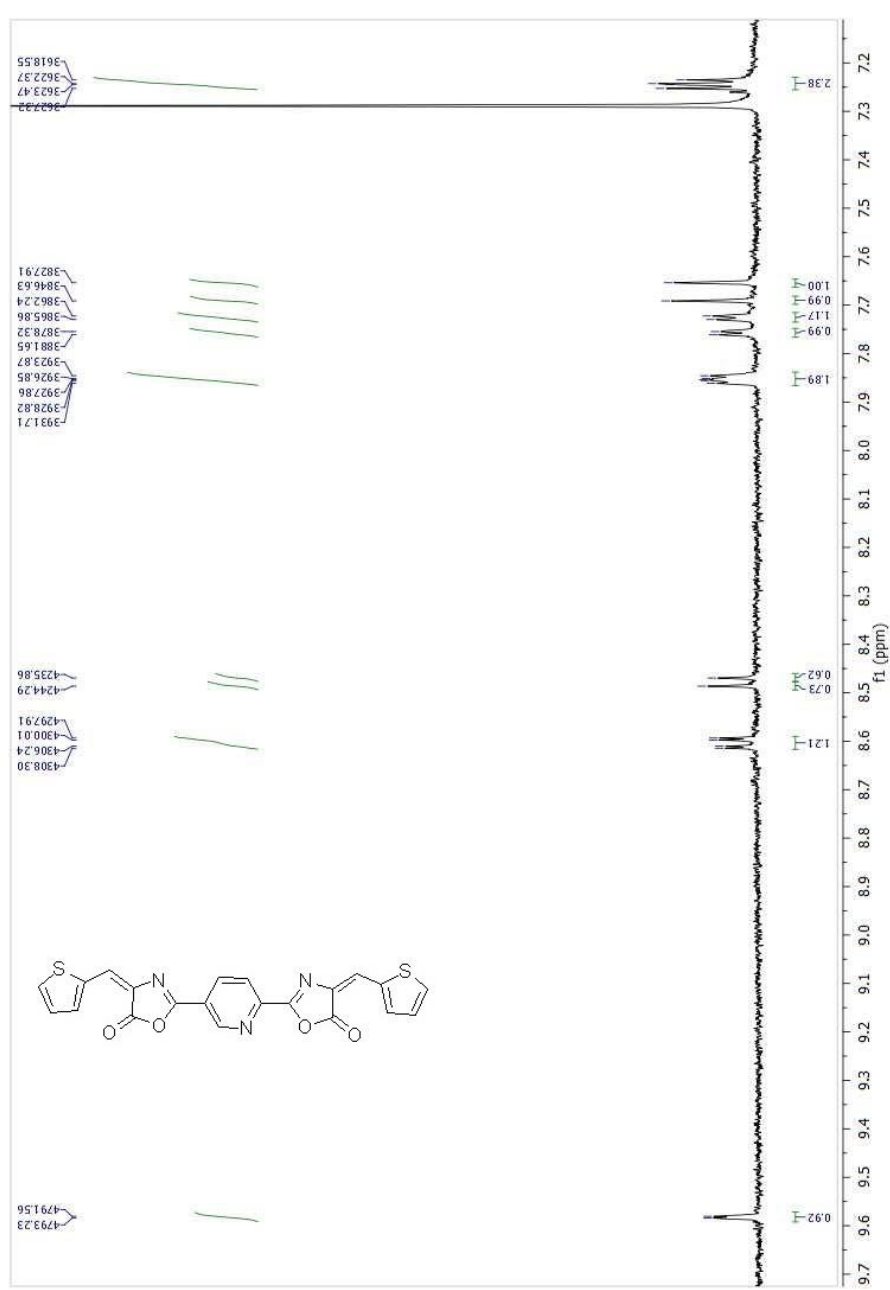
EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A: 2-(4-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetlen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)fenil)-4-(tiyofen-2-ilmetlen)oksazol-5(4H)-on, (4), Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

Ek Açıklamalar-B: 2-(6-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)naftalin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on, (8), Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Ek Açıklamalar-C: 2-(5-(5-okso-4-(tiyofen-2-ilmetilen)-4,5-dihidrooksazol-2-il)piridin-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on, (12), Monomerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad-Soyad	Andaç ARSLAN
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	21.07.1987
Uyruk	TC
Adres	Cevizli Mah. Sadık Sok. No: 17 D:1 Maltepe / İSTANBUL
Telefon	(554) 466 82 92
E-mail	n.andacarслан@gmail.com

Eğitim

2012 –	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Bilim Dalı Fizikokimya Anabilim Dalı / Doktora	Eskişehir
2010-2011	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Bilim Dalı Fizikokimya Anabilim Dalı / Yüksek Lisans	Eskişehir
2005-2010	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Lisans	Eskişehir

Bilimsel Çalışmalar

Ulusal ve Uluslararası Projeler:

1. 2-(tiyofen-2-il)-4-(tiyofen-2-ilmetilen)oksazol-5(4H)-on Monomerinin Kimyasal Sentezi, Elektrokimyasal Polimerizasyonu ve Süperkapasitör Uygulamalarında Elektrot Aktif Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 2014-458, 2014.

2. Nanoyapılı ZnO Filmlerinin Elektrokimyasal Yöntem ile Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Heteroeklem Diyotlarının Fabrikasyonu, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 1207F118, 2012.
3. İletken Polimer Temelli Süperkapasitör Prototipinin Geliştirilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 2011/19010, 2011.

Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

1. Kiliç, R., Hür, E., Arslan, A., *Chemical Papers*, 71, 1311-1321, 2017.
2. Hür, E., Arslan, A., Hür, D., *Reactive and Functional Polymers*, 99, 35-41, 2016.
3. Çağlar, M., Arslan, A., Kılıç, R., Hür, E., *Synthetic Metals*, 206, 8-14, 2015.
4. Hür, E., Arslan, A., Çağlar, M., *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Science and Engineering*, 16, 39-20, 2015.
5. Bilgic Ozden, P., Arslan, A., Arpaway, B., Ilıcan, S., Hur, E., Caglar, M., Caglar, Y., Serincan, U., Aksoy, S., *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 9, 590-595(6), 2014.
6. Hür, E., Arslan, A., *Chemical Papers*, 68, 1573-1583, 2014.
7. Hür, E., Arslan, A., *Synthetic Metals*, 193, 81-88, 2014.
8. Arslan, A., Hür E., Ilıcan, S., Caglar Y., Caglar M., *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 716-723, 2014.
9. Arslan, A., Hür, E., *Chemical Papers*, 68, 504-515, 2014.
10. Hür, E., Varol, G.A., Arslan, A., *Synthetic Metals*, 184, 16-22, 2013.
11. Çağlar, Y., Arslan, A., Ilıcan, S., Hür, E., Aksoy, S., Çağlar, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 574, 104-111, 2013.
12. Arslan, A., Hür, E., *Australian Journal of Chemistry*, 66, 825-835, 2013.
13. Arslan, A., Hür E., *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 12558-12572, 2012.
14. Hür, E., Arslan, A., Sakarya, H.C., Hür, D., *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Science and Engineering*, 12, 1-10, 2011.

Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler:

Uluslararası:

1. Bilgiç Özden, P., Arslan, A., Aksoy, S., Hür, E., Çağlar, M., Çağlar, Y., İlcan, S., *1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies*, Elazığ, 25-28 Mart 2015.
2. İlcan, S., Hur, E., Çağlar, M., Çağlar, Y., Aksoy, S., Bilgiç Özden, P., Arslan, A., *1st International Conference on Functional Integrated Nano Systems*, Graz, 03-05 Aralık 2014.
3. Bilgiç Özden, P., Arslan, A., Arpapay, B., İlcan, S, Hur, E., Çağlar, M., Çağlar, Y., Serincan, U., Aksoy, S., *14th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation*, Elazığ, 20-22 Ağustos 2014.
4. Hür, E., Arslan, A., Kılıç, R., Çağlar, M., *10th International Electrochemistry Meeting in Turkey*, Konya, 4-8 Eylül 2013.
5. İlcan, S., Arslan, A., Çağlar, Y., Hür, E., Çağlar, M., *63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Prag, 19-24 Ağustos 2012.
6. Çağlar, Y., Arslan, A., İlcan, S., Hür, E., Çağlar, M., *63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Prag, 19-24 Ağustos 2012.
7. Çağlar, M., Arslan, A., Çağlar, Y., Hür, E., İlcan, S., *63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Prag, 19-24 Ağustos 2012.
8. Arslan, A., Hür, E., *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey*, İzmir, 25-29 Ağustos 2011.
9. Arslan, A., Özen, E., Aksoy, S., Çağlar, Y., İlcan, S., Çağlar, M., Hür, E., *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey*, İzmir, 25-29 Ağustos 2011.
10. Özkütük, M., Arslan, A., Hür, E., *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey*, İzmir, 25-29 Ağustos 2011.
11. Hür, E., Arslan, A., Pat, S., Varol, G.A., *IX Kimyasal Fizik Kongresi*, İzmir, 15-18 Haziran 2010.
12. Hür, E., Arslan, A., Sakarya, H.C., Hür, D., *XII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, Eskişehir, 6-9 Ekim 2010.

- **Ulusal:**

1. Bilgiç Özden, P., Arslan, A., Aksoy, S., Ilıcan, S., Çağlar, M., Çağlar, Y., Hür, E., 20. *Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara, 26 Aralık 2014.
2. Kılıç, R., Arslan, A., Şimşek, M., Hür, E., *Kimya Günleri*, Kütahya, 22-23 Mayıs 2013.
3. Şimşek, M., Arslan, A., Kılıç, R., Hür, E., *Kimya Günleri*, Kütahya, 22-23 Mayıs 2013.
4. Arslan, A., Hür, E., *Kimya Günleri*, Kütahya, 22-23 Mayıs 2013.
5. Arslan, A., Hür, E., *Kimya Günleri*, Kütahya, 14-15 Mayıs 2012.