

**Polianilin, polipirol, PEDOT/nano-CuO Metal Oksit  
Kompozitlerinin ve Kopolimer Kompozitlerinin  
Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Davranışları**

**Proje No:** NKU.BAP.00.10.AR.14.11

Doç.Dr. Murat ATEŞ  
Mehmet Akif SERİN  
İlker EKMEK

HAZİRAN 2015  
TEKİRDAĞ

## ÖNSÖZ

Proje kapsamında polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile nano-CuO kompozitleri ve bunlardan ANI-co-EDOT ile EDOT-co-Py kopolimerlerinin farklı CuO kompozisyonlarında (%1, %3, %5) kompozitleri camı karbon elektrot (GCE) üzerine elektrokimyasal yöntemle (Döngülü Voltametri) (DV) sentezlendi. Kompozit film elektrot karakterizasyonları DV, Fourier-transform infrared reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) gibi yöntemlerle gerçekleştirilip süperkapasitif davranışları EES ve DV yöntemleri ile incelenerek devre analizleri empedans sonuçları ile birlikte araştırıldı. Sonuç veriler, Uluslar arası dergilerde yayın yapılabilecek nitelikte olup, Polimer Bulletin dergisinde çalışmaların bir kısmı yayınlanmış diğer bir kısmı için yayın hazırlık çalışmaları devam etmektedir. Proje Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi (NKU.BAP.00.10.AR.14.11) olarak desteklenmiştir. Ayrıca, projenin gerçekleştirilmesini sağlayan Namık Kemal Üniversitesi ve BAP birimine sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

Doç.Dr. Murat ATEŞ

NKU.BAP.00.10.AR.14.11 Nolu Proje Yöneticisi

## İÇİNDEKİLER

<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>18</b>
1.1. Kronoamperometri (CA) Tekniği.....	18
1.2. Kompozit malzemeler.....	19
1.3. Süperkapasitörler.....	19
<b>2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>20</b>
2.1. Kimyasal Malzemeler.....	20
2.2. Cihazlar.....	20
2.3. KFME'un Hazırlanması.....	20
2.4. EES ve Modelleme.....	20
<b>3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>20</b>
3.1. PANI/CuO kompozitinin sentezi.....	20
3.2. PANI/CuO kompozitinin FT-IR analizi.....	21
3.3. PANI/CuO kompozitinin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması.....	21
3.4. PANI/CuO kompozit elektrot için Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	23
3.5. PANI/CuO için Stabilite Testi.....	24
4. PEDOT/CuO kompozitinin sentezlenmesi.....	25
4.1. PEDOT/CuO kompozitinin FTIR-ATR analizi.....	25
4.2. PEDOT/CuO kompozitinin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması.....	27
4.3. PEDOT/CuO kompozit elektrot için Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi.....	28
4.4. PEDOT/CuO için Stabilite Testi.....	29
5. PPy/CuO kompozitinin sentezi.....	29
5.1. PPy/CuO kompozitinin FTIR-ATR analizi.....	30
5.2. PPy/CuO kompozitinin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması.....	31
5.3. PPy/CuO kompozit elektrodu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	32
5.4. PPy/CuO için Stabilite testi.....	33
6. PANI/CuO, PEDOT/CuO, PPy/CuO kompozitlerinin Eşdeğer devre uygulaması.....	34
7. P(ANI-co-EDOT)/CuO'nun Elektrokaplama.....	36
7.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 değerinde %1, %3, %5 CuO kompozit çalışması.....	38
7.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO FTIR-ATR analizi.....	38
7.1.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1 CuO nanokompozit.....	38
7.1.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %3 CuO nanokompozit.....	39
7.1.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %3 CuO nanokompozit.....	40
7.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO'nun SEM-EDX Analizi.....	40
7.1.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1 CuO	

nanokompozit.....	40
7.1.2.2.P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1 CuO nanokompozit.....	42
7.1.2.3.P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %5 CuO nanokompozit.....	43
7.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektrokimyasal empedans spektroskopi sonuçları.....	44
7.1.4. P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozitinin Stabilite Testi.....	46
7.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %1, %3, %5 CuO kompozit çalışması.....	46
7.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde FTIR-ATR Analizi.....	48
7.2.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %1 CuO nanokompozit.....	48
7.2.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %3 CuO nanokompozit.....	48
7.2.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %5 CuO nanokompozit.....	49
7.2.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO'in SEM-EDX Analizi.....	50
7.2.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %1 CuO nanokompozitin SEM-EDX Analizi.....	50
7.2.2.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %3 CuO nanokompozitin SEM-EDX Analizi.....	51
7.2.2.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, değerinde %5 CuO nanokompozitin SEM-EDX Analizi.....	52
7.2.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları.....	53
8. P(EDOT-co-Py)/CuO Nanokompoziti Elektrokimyasal sentezi.....	55
8.1. P(EDOT-co-Py)/CuO Nanokompoziti, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO kompozitinin Elektrokimyasal sentezi.....	55
8.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO için FTIR-ATR Analizi.....	58
8.1.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren kompozit .....	58
8.1.1.2. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozit SEM-EDX Analizleri.....	59
8.1.1.3. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitin EES Sonuçları.....	60
8.2. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren kompozitinin Elektrokimyasal sentezi.....	63
8.2.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren kompozitinin FTIR-ATR Analizi.....	66
8.2.1.2. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitinin SEM-EDX Analizleri.....	67
8.2.1.3. P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren kompozitinin EES Analizi.....	68
<b>4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>70</b>
<b>5. REFERANSLAR.....</b>	<b>72</b>

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa Numarası

<b>Tablo 1.</b>	PANI/CuO kompozitinin akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regrasyon katsayısı değerleri.	22
<b>Tablo 2.</b>	PANI/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.	23
<b>Tablo 3.</b>	PANI/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans kapasitans değerleri.	24
<b>Tablo 4.</b>	Akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regrasyon katsayısı değerleri	26
<b>Tablo 5.</b>	PEDOT/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.	28
<b>Tablo 6.</b>	PEDOT/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans kapasitans değerleri	29
<b>Tablo 7.</b>	Akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regrasyon katsayısı değerleri	31
<b>Tablo 8.</b>	PPy/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.	32
<b>Tablo 9.</b>	PPy/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans kapasitans değerleri.	33
<b>Tablo 10.</b>	Nyquist grafiği için $R(C(R(Q(RW))))$ devre modeli elemanlarının PANI/CuO, PEDOT/CuO, PPy/CuO kompozitlerinin için değerleri.	35

<b>Tablo 11.</b>	P(ANI-co-EDOT)'in Tarama Hızı karşı AkımYoğunluğu ve (Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regrasyon katsayıları, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5.	38
<b>Tablo 12.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 % 1 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.	41
<b>Tablo 13.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, % 3 CuO nanokompozit'in EDX Analizi	42
<b>Tablo 14.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %5 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.	43
<b>Tablo 15.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, oranlarında %1-3-5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin CV den farklı tarama hızlarına karşı kapasitans miktarları.	45
<b>Tablo 16.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 oranlarında %1-3-5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları.	46
<b>Tablo 17.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, Tarama Hızı karşı AkımYoğunluğu ve (Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regrasyon katsayıları.	48
<b>Tablo 18.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 1 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.	51
<b>Tablo 19.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %3 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.	51
<b>Tablo 20.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 5 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.	52
<b>Tablo 21.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10 oranlarında %1, %3, %5 CuO nanokompozitin CV den farklı tarama hızlarına karşı kapasitans miktarları.	54
<b>Tablo 22.</b>	P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10 oranlarında %1, %3, %5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları.	54
<b>Tablo 23.</b>	P(EDOT-co-Py)/CuO, %1, %3, %5 CuO Kompozitinin Elektrokimyasal parametreleri	55
<b>Tablo 24.</b>	P(EDOT-co-Py)/CuO, %1, %3, %5 CuO Kompozitinin regresyon katsayıları.	58

<b>Tablo 25.</b>	[EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5 oranlarında %1, %3, %5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları, faz açıları, admirans değerleri.	62
<b>Tablo 26.</b>	P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, oranlarında, % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler için elektrokimyasal parametreler.	63
<b>Tablo 27.</b>	P(EDOT-co- Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler için regrasyon katsayıları.	66
<b>Tablo 28.</b>	P(EDOT-co- Py)/CuO kompozitinin [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/10, % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler EIS den elde edilen C <sub>sp</sub> , C <sub>dl</sub> , $\theta$ , Y' değerleri.	70

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa Numara

- Şekil 1.** :Anilin monomerinin GCE üzerine 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.15M SDS/ %1 CuO çözeltisinde [ANI]<sub>0</sub>= 0.1M, başlangıç monomer konsantrasyonunda kronoamperometri grafiği. Potansiyel: 0.8 V, 600 saniye koşullarında deney gerçekleştirilmiştir. Q : 7.719x 10<sup>-1</sup> C. 21
- Şekil 2.** :PANI ve PANI/CuO'nun FTIR-ATR spektrumu 21
- Şekil 3.** :PANI/CuO/GCE **a)** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarında 0-0.6 V arasında döngülü voltamogramları. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu-Tarama hızının karekök grafiği. 22
- Şekil 4.** :PANI/CuO için **a)** Nyquist **b)** Bode-magnitude, **c)** Bode-faz, **d)** Admitans graikleri 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitut, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans aralığında alınmıştır. 23
- Şekil 5.** :PANI/CuO için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Stabilite testi (500 Döngü) 100 mv/s<sup>-1</sup> tarama hızında ölçümler alınmıştır. 24
- Şekil 6.** :EDOT monomerinin GCE üzerine 0.01 M Hegzadesil 3-metil amonyum bromür / %1 CuO / Bütanol çözeltisinde [EDOT]<sub>0</sub>= 100 mM başlangıç monomer konsantrasyonunda Kronoamperometri grafiği. Sabit potansiyel: 1.2 V, 600 saniye koşullarında deney gerçekleştirilmiştir. Q : 3.279x10<sup>-3</sup> C. 25
- Şekil 7.** :PEDOT ve PEDOT/CuO'nun FTIR-ATR Spektrumu. 26
- Şekil 8.** :PEDOT/CuO/GCE, **a)** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında 0-0.6 V arasında döngülü voltamogramları. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği. 27
- Şekil 9.** :PEDOT/CuO için **a)** Nyquist, **b)** Bode-magnitude, **c)** Bode-faz, **d)** Admitans grafikleri, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitut, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. 28



<b>Şekil 10.</b>	: PEDOT/CuO için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Stabilite testi (500 Döngü) 100 mV/s tarama hızında	29
<b>Şekil 11.</b>	:Piról monomerinin GCE üzerine polimerizasyonu; sulu 0.1 M SDS / %1 CuO çözeltisinde [Py] <sub>0</sub> = 0.1M, başlangıç monomer konsantrasyonunda kronamperometri grafiği. Sabit potansiyel: 0.9 V, 400 saniye. Q: 1.019×10 <sup>-1</sup> C.	30
<b>Şekil 12.</b>	:PPy ve PPy/CuO'nun FTIR-ATR spektrumu.	30
<b>Şekil 13.</b>	:PPy/CuO/GCE <b>a)</b> 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki 0-0.8 v arasında döngülu voltamogramları, <b>b)</b> Akım yoğunluğu tarama hızı, <b>c)</b> Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.	31
<b>Şekil 14.</b>	:PPy/CuO için <b>a)</b> Nuquist, <b>b)</b> Bode-magnitude, <b>c)</b> Bode-faz, <b>d)</b> Admitans grafikleri, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitut, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans değerlerinde elde edilmiştir.	33
<b>Şekil 15.</b>	:PPy/CuO için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Stabilite testi (500 Döngü).	33
<b>Şekil 16.</b>	:Kompozit malzemeler için kullanılan R(C(R(Q(RW)))) eşdeğer devre modeli.	34
<b>Şekil 17.</b>	:Nyquist grafiği için <b>a)</b> PANI/CuO, <b>b)</b> PEDOT/CuO, <b>c)</b> PPy/CuO kompozitlerinin GCE üzerine elektrokimyasal kaplamasının R(C(R(Q(RW)))) model eşdeğer devre uygulaması grafikleri.	34
<b>Şekil 18.</b>	:Bode-magnitude ve faz grafiği için <b>a)</b> PANI/CuO, <b>b)</b> PEDOT/CuO, <b>c)</b> PPy/CuO kompozitlerinin GCE üzerine elektrokimyasal kaplamasının R(C(R(Q(RW)))) eşdeğer devre model uygulaması grafikleri.	36
<b>Şekil 19.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1/5 oranında monomerlerden eklenerek <i>Glassy elektrot</i> üzerine 0.1 M LiClO <sub>4</sub> içersine 0.15 M SDS çözeltisinde <b>a)</b> %1 CuO, <b>b)</b> %3 CuO, <b>c)</b> %5 CuO, döngülu voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: -1.4 V – 1.4 V, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVxs <sup>-1</sup> .	37
<b>Şekil 20.</b>	:Glassy elektrot üzerine [PANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, başlangıç monomer konsantrasyonunda <b>a)</b> %1 CuO, <b>b)</b> %3 CuO, <b>c)</b> %5 CuO içeren içeren 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monomer-free	

	grafığı. Potansiyel aralığı -1V ile +1V. (Her satır aynı grafik için geçerlidir.)	37
<b>Şekil 21.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 %1CuO nanokompozit FTIR Analizi.	39
<b>Şekil 22.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %3 CuO nanokompozit FTIR Analizi.	40
<b>Şekil 23.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %5 CuO nanokompozit FTIR Analizi.	40
<b>Şekil 24.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 % 1 CuO nanokompozit <b>a)</b> SEM görüntüsü, 100 µm, <b>b)</b> SEM Görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	41
<b>Şekil 25.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5 % 3 CuO nanokompozit <b>a)</b> SEM görüntüsü, 100 µm, <b>b)</b> SEM Görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	42
<b>Şekil 26.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %5 CuO nanokompozit <b>a)</b> SEM görüntüsü, 100 µm, <b>b)</b> SEM Görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	43
<b>Şekil 27.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1-3-5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Nyquist grafiğı.	44
<b>Şekil 28.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1-3-5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Bode–magnitude grafiğı.	44
<b>Şekil 29.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1-3-5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Bode – faz grafiğı.	45
<b>Şekil 30.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, %1-3-5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Admitans grafiğı.	45
<b>Şekil 31.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/5, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi için Stabilite Testi.	46
<b>Şekil 32.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10 oranında Glassy elektrot üzerine 0.1 M LiClO <sub>4</sub> içersine 0.15 M SDS çözeltisinde <b>a)</b> %1 CuO, <b>b)</b> %3 CuO, <b>c)</b> %5 CuO, ilavesiyle döngülü voltametri grafiğı. Potansiyel aralığı: -1.4 V – 1.4 V, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV×s <sup>-1</sup> .	47
<b>Şekil 33.</b>	:Glassy elektrot üzerine [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında <b>a)</b> %1 CuO, <b>b)</b> %3 CuO, <b>c)</b> %5 CuO içeren 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde	

	monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. Potansiyel aralığı -1V ile +1V. (Her satır aynı grafik için geçerlidir).	47
<b>Şekil 34.</b>	: P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1CuO nanokompozit için FTIR Analizi	49
<b>Şekil 35.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 3 CuO nanokompozit için FTIR Analizi.	49
<b>Şekil 36.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 5 CuO nanokompozit için FTIR Analizi.	50
<b>Şekil 37.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 1 CuO nanokompozit için <b>a)</b> SEM görüntüsü 100 µm, <b>b)</b> SEM görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	50
<b>Şekil 38.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 3 CuO nanokompozit için <b>a)</b> SEM görüntüsü 100 µm, <b>b)</b> SEM görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	51
<b>Şekil 39.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, % 5 CuO nanokompozit için <b>a)</b> SEM görüntüsü 100 µm, <b>b)</b> SEM görüntüsü, 20 µm, <b>c)</b> EDX analizi.	52
<b>Şekil 40.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Nyquist grafiği.	53
<b>Şekil 41.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Bode – magnitude grafiği.	53
<b>Şekil 42.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Bode – faz grafiği.	53
<b>Şekil 43.</b>	:P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> = 1/10, %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde Admitans grafiği.	54
<b>Şekil 44.</b>	:[EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5 oranlarında Glassy elektrot üzerine 50 mM ve 100 mL SDS çözeltisinde <b>a)</b> %1 CuO. [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, <b>b)</b> %3 CuO, <b>c)</b> %5 CuO, 8 döngü olarak alınmış CV grafiği.	55
<b>Şekil 45.</b>	:Glassy elektrot üzerine <b>a)</b> %1CuO [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. <b>b)</b> Akım yoğunluğu	

	tarama hızı, <b>c)</b> Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.	56
<b>Şekil 46.</b>	:Glassy elektrot üzerine <b>a)</b> %3CuO [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. <b>b)</b> Akım yoğunluğu tarama hızı, <b>c)</b> Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.	57
<b>Şekil 47.</b>	:Glassy elektrot üzerine <b>a)</b> %5 CuO [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs <sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. <b>b)</b> Akım yoğunluğu tarama hızı, <b>c)</b> Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.	57
<b>Şekil 48.</b>	:P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.	58
<b>Şekil 49.</b>	:P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %3 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.	59
<b>Şekil 50.</b>	:P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %5 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.	59
<b>Şekil 51.</b>	: [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, oranlarında %1 CuO ile kaplanmış fiberin <b>a)</b> SEM görüntüleri <b>b)</b> EDAX analizi.	59
<b>Şekil 52.</b>	: [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1/5, oranlarında %3 CuO ile kaplanmış fiberin <b>a)</b> SEM görüntüleri <b>b)</b> EDAX analizi.	60
<b>Şekil 53.</b>	: [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, oranlarında %5 CuO ile kaplanmış fiberin <b>a)</b> SEM görüntüleri <b>b)</b> EDAX analizi.	60
<b>Şekil 54.</b>	: P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO Nyquist grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.	61
<b>Şekil 55.</b>	: P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO Bode-magnitude grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.	61
<b>Şekil 56.</b>	: P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki [EDOT] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1/5, %1, %3, %5 CuO	

- Bode-faz grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 61
- Şekil 57.** : P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, %1, %3, %5 CuO Admitans grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 62
- Şekil 58.** : P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, oranlarında, Glassy elektrot üzerine 50 mM ve 100 mL SDS çözeltisinde **a)** %1 CuO, **b)** %3 CuO, **c)** %5 CuO, 8 döngü olarak alınmış CV grafiği. 63
- Şekil 59.** : P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine **a)** %1CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monomer free grafiği. **b)** Akım yoğunluğu-tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu-Tarama hızının karekök grafiği. 64
- Şekil 60.** :P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine **a)** %3CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği. 65
- Şekil 61.** :P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine **a)** %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monomer-free grafiği. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği. 65
- Şekil 62.** :P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %1 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi. 66
- Şekil 63.** :P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %3 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi. 66
- Şekil 64.** :P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>=1/10, %5 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi. 67
- Şekil 65.** :P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Nyquist grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 67

- Şekil 66.** :P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Bode-magnitude grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltilinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 67
- Şekil 67.** :P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Bode-faz grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltilinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 68
- Şekil 68.** :P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Admitans grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltilinde GC elektrot üzerine alınmıştır. 68
- Şekil 69.** :P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$  oranlarında %1 CuO ile kaplanmış fiberin **a)** SEM görüntüleri **b)** EDAX analizi. 69
- Şekil 70.** : P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0=1/10$  oranlarında %3 CuO ile kaplanmış fiberin **a)** SEM görüntüleri **b)** EDAX analizi. 70
- Şekil 71.** : P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$  oranlarında %5 CuO ile kaplanmış fiberin **a)** SEM görüntüleri **b)** EDAX analizi. 70

## KISALTMA VE SEMBOL LİSTESİ

<b>KFME</b>	: Karbon fiber mikro elektrot
<b>DV</b>	: Döngülü voltametri
<b>FTIR-ATR</b>	: Fourier-transform infrared- Attenuated Reflektans spektroskopisi
<b>SEM-EDX</b>	: Taramalı elektron mikroskobu-Enerji Dispersif X-Işını
<b>EES</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>R<sub>ct</sub></b>	: Yük transfer direnci
<b>R<sub>s</sub></b>	: Çözelti Direnci
<b>GCE</b>	: Glassy karbon elektrot
<b>SDS</b>	: Sodyumdodesilsülfat
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>NaClO<sub>4</sub></b>	: Sodyum perklorat
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>EDLC</b>	: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitans
<b>İP</b>	: İletken polimerler
<b>PANI</b>	: Polianilin
<b>ANI</b>	: Anilin
<b>PEDOT</b>	: Polietilendioksitiyofen
<b>EDOT</b>	: Etilendioksitiyofen
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>C<sub>dl</sub></b>	: Çift katmanlı kapasitans
<b>C<sub>sp</sub></b>	: Spesifik kapasitans
<b>Py</b>	: Piyrol

## ÖZET

İletken polimerlerin kullanımları son yıllarda süperkapasitör cihaz ve batarya sistemlerinde, enerji depolama sistemlerinde çok hızlı olarak artmaktadır. İletken polimerler, elektronik ve optik özelliklerinin yüksek olması, esneklik kabiliyetleri, kolay işlenebilme, ucuz maliyetleri, aşınmaya karşı gösterdikleri direnç, çevreye karşı dayanıklı olmaları ve uygun sentez edilebilmelerinden dolayı birçok malzemeye göre üstünlükler sağlamışlardır. Bu amaçla hedeflenen polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile CuO nanokompozitler ve bunlardan ANI-co-EDOT ile EDOT-co-Py kopolimerlerinin farklı CuO yüzde kompozisyonlarında (%1, %3, %5) kompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin karakterizasyonları elektrokimyasal yöntemle (Döngülü Voltametri) (DV), Fourier-transform infrared reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskopu-Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) gibi yöntemlerle gerçekleştirilip süperkapasitif davranışları incelenerek devre analizleri empedans sonuçları ile birlikte araştırıldı.

Sonuç olarak, bu projede 3 farklı kompozit film (PANI/CuO, PPy/CuO ve PEDOT/CuO) ile 2 farklı kopolimer kompozit filmin (P(ANI-co-EDOT)/CuO ve P(EDOT-co-Py)/CuO) farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  veya  $1/10$  ile  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$  veya  $1/10$  sistematik olarak redoks davranışları ve elektrokimyasal empedans sonuçları karşılaştırılarak, devre modelleme ile optimum şartlarda yük depolama boşaltma kapasiteleri detaylı olarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Polianilin/CuO; PEDOT/CuO; PPy/CuO; P(ANI-co-EDOT)/CuO; P(EDOT-co-Py)/CuO, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; Süperkapasitör, Kompozit.



## ABSTRACT

Recently, new advances in conducting polymers have rapidly been increased in supercapacitor device and battery systems. Conducting polymers have many advantages than many materials due to their highly electronic, optic, and flexible properties, easy machinability, cheap cost, resistance to corrosion, stability, and synthesized by convenient methods. The aim in this project has been electropolymerized polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) with CuO nanocomposites and copolymers with ANI-co-EDOT, EDOT-co-Py in different CuO percent compositions (%1, %3, %3) were synthesized.

Composite film characterizations have been obtained by CV, Fourier-Transform Infrared Attenuated-Reflection spectroscopy (FTIR-ATR), Scanning electron microscopy-Energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Capacitive behaviours of modified electrodes were examined via circuit analysis.

As a result, in this project 3 different composite films (PANI/CuO, PPy/CuO and PEDOT/CuO) and 2 different copolymer composite films (P(ANI-co-EDOT)/CuO and P(EDOT-co-Py)/CuO, in different initial monomer concentration ratios  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  or  $1/10$  and  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$  or  $1/10$  were systematically examined by redox behaviours and results of electrochemical impedance spectroscopy together with equivalent circuit models.

**Keywords:** Polyaniline/CuO; PEDOT/CuO; PPy/CuO; P(ANI-co-EDOT)/CuO; P(EDOT-co-Py)/CuO, Electrochemical impedance spectroscopy; Supercapacitor, Composite.

## 1. GİRİŞ

İletken polimerler (İP), iletkenliği, elektro-aktivitesinin yüksek olması sonucu olarak teknolojide oldukça yoğun uygulamalarıyla son derece popüler malzemelerdir. Ayrıca, iletken polimerler yeni uygulamalar için de önemli bir potansiyele sahiptir [1]. İletken polimerler ilk keşifleri olan 1970'lerden itibaren günümüze kadar yoğun olarak çalışılmaktadırlar [2, 3, 4]. İP'in uygulama alanları arasında optik ve elektronik cihazlar [5], organik transistörler [6], ışık yayıcı diyotlar [7], korozyon önleyici malzemeler [8], süperkapasitör [9], sensör [10] ve güneş pilleri [11] gibi potansiyel uygulamalar yer almaktadır [12]. İP kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle nispeten kolay sentezi, iletkenlikleri ve iyi kararlılık göstermeleri nedeniyle diğer polimer sistemlerine göre üstünlüklere sahiptir [13, 14].

Metal oksitlerin ticari cihazlarda kullanılması, yüksek spesifik güçleri ile sonuçlanan çok düşük dirençleri ile eşleşen yüksek kapasitanslarından dolayıdır. Bu yüzden süperkapasitörler için kullanılabilirler [15, 17]. Çok yaygın şekilde pseudokapasitörlerde elektro-aktif materyal olarak metal oksitler ve daha önce belirtildiği gibi iletken polimerlerde kullanılırlar. Yüksek spesifik kapasitans, çok uzun kullanım ömrü gibi avantajlara sahipken, ticari uygulamalarda yüksek maliyetinden dolayı kullanımı sınırlıdır. Ir, Co, Mo, Ti, V, Sn, Fe, CuO ve diğer metal oksitler süperkapasitörler için elektrot materyali olarak kullanılabilirler [18]. Metal oksitler daha önce bahsedildiği gibi süperkapasitörler materyali olarak kullanılmaktadır. Bundan dolayı bize benzersiz özellikler sunmaktadır. Örneğin; yüksek yüzey alanı, iyi elektrik iletkenliği, uzun dolum-boşaltım döngüsü, yüksek kapasitans ve yararlı mekanik özelliklerdir [19]. Metal oksitler arasından Bakır Oksit (CuO) p-tipi yarıiletken ve band boşluğu (1.2 eV) düşüktür. Çevre dostu olduğundan ve ucuz olmasından iyi pseudokapasitif davranışlar sergilemesinden dolayı superkapasitör elektrot materyali için en iyi adaylardan biridir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) bir sistemin çift tabaka kapasitans, difüzyon empedansı, yük transferini, çözelti direnci gibi elektrokimyasal karakterizasyonunu yapabilmek için tercih edilen en etkili ve güvenilir yöntemlerden biridir [20]. EES, polimer ile kaplanmış elektrotun davranışını açıklamak için düzgün [20] ve gözenekli [21] ortamlar olarak adlandırılan iki teorik modeli kullanmaktadır.

Projenin ilk dönemi kapsamında anilin, EDOT, ve pirol monomerleri ile CuO nanopartikülleri kullanılarak polimer kompozitleri sentezlenmiş FTIR & ATR, döngülü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sulu sülfürik asit çözeltisinde döngülü voltametri (DV) ve EES tekniği kullanılarak spesifik kapasitansları ve ayrıca DV ile yüklenip boşalmaya karşı stabilite testleri araştırılmıştır.

### 1.1.Kronoamperometri (CA) Tekniği

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden ( $E_1$ ), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ( $E_2$ ) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe "Kronoamperometri" (CA) tekniği adı verilir.

Bu teknikte akım-zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir. Başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve  $O + ne^- \rightarrow R$  reaksiyonu esnasında, öncelikle çalışma elektrotuna indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir  $E_1$  potansiyeli uygulanır. Daha sonra

potansiyel ani olarak, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele değiştirilir.

Uygulanan  $E_2$  potansiyeli belirli bir süre sabit tutulur ve bu potansiyel uygulanırken oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu değişim Cottrell eşitliği ile verilir. Cottrell eşitliğine göre;

$$i(t) = \frac{n \times F \times A \times C \times D^{1/2}}{\pi^{1/2} \times t^{1/2}} = k \times t^{-1/2}$$

Bu denklemde,  $I$ : akım,  $F$ : Faraday sabiti,  $D$ : difüzyon katsayısı,  $C$ : O türünün derişimi ve  $t$ : zaman'dır. Cottrell Eşitliği'nden de görüldüğü gibi, akım  $t^{1/2}$  ile doğru orantılı olarak değişir.  $I$  değerleri  $t^{1/2}$  ye karşı grafiğe geçirildiğinde orjinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden faydalanarak bir maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrotunun gerçek alanı bulunabilir. Ayrıca kronoamperometri tekniği kullanılarak, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir, elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

## 1.2.Kompozit malzemeler

İstenen amaca yönelik olarak farklı 2 veya daha fazla malzemeyi belirli şartlar ve miktarlarda fiziksel olarak biraraya getirme işlemine kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeler bileşenlerinden farklı özellikler gösterirler ancak bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir. Günümüzde birçok alanda kompozit malzeme kullanılabilir. Bunlar arasında ev aletleri, elektrik ve elektronik sanayi, havacılık sanayi, otomotiv sanayi, iş makineleri ve inşaat sektörü sayılabilir. Kompozit malzemeler arasında en ilgi ve dikkat çekici olanı polimerik kompozit malzemelerdir. Bu tür malzemeler korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilere biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek olan malzemelerdir. İletken polimerik kompozitler ise bunlar arasında çok önemlidir. PPy, PEDOT ve PANI'nin değişik malzemelerle CuO nanopartikülleri oluşturacakları kompozitler enerji depolama sistemlerinde, süperkapasitörlerde ve pil sistemlerinde kullanımları açısından son derece önem arzeden kompozit malzemelerdir.

## 1.3.Süperkapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) elektrik enerjisini cihazlara depolamak için yaygın olarak kullanılan aygıtlardır. Süperkapasitörler elektrot ve elektrolit ara yüzü arasında yük birikmesini sağlayan enerjinin depolanıp boşalması temeline dayanırlar. Genelde semicircle elektrot/elektrolit arayüzünde kendi yük transfer direnci ile düşünülür ve malzeme dirençli demektir. Kapasitör davranış göstermesi azdır. Süperkapasitör malzemelerde yük transfer direnci küçüktür. Nyquist grafiğinden dik bir doğru elde edilmesi kapasitör davranışın yüksek olması ve süperkapasitör olabileceğine işaret eder.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kimyasal Malzemeler

Deneylerde kullanılan kimyasallar; 3.4-Etilen dioksit tiyofen (EDOT, %97), Anilin (ANI), Pirool (Py, %97), sodyum dodesilsulfat (SDS), hegzadesil-3-metil amonyum bromür Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Bütanol ve sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %96) çözücüleri Merck'ten satın alınmıştır. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneylerde kullanılmıştır.

### 2.2. Cihazlar

Elektropolimerizasyon işlemi ve karakterizasyon çalışmaları İvium Vertex marka cihaz ile üçlü elektrot sistemi (camsı karbon çalışma elektrodu olarak, platin tel karşıt elektrot olarak, gümüş telde pseudo referans elektrot olarak) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer Spectrum One B marka Infrared (FTIR & ATR) Spektroskopisi kullanılmıştır. Yardımcı olarak Ultrasonik Banyo (Elma, E3OH, Elmasonic), Deiyonize su ekipmanı (Purelab Option-Q, ELGA, DV25), Hasas Terazi (Precisa XB 620M) kullanılmıştır.

### 2.3. KFME'un Hazırlanması

SGL SIGRAFIL C 320 B (yüksek elektrik iletkenlikli karbon fiberler ile eşlenmiş yüksek güçlü ve yüksek genlikli elastik ) (SGL Carbon Group) marka karbon fiberler çalışan elektrot olarak kullanıldı. Bütün elektrotlar yaklaşık 10 tek karbon fiber (Çapı yaklaşık 7 µm) bir bakır tel üzerine karbon fiberler carbon cement (LEIT-C-Plast) ile tutturularak hazırlandı. Elektrot alanı yaklaşık 1 cm daldırma boyutu ile yaklaşık 0,022 cm<sup>2</sup> ye ayarlandı ve fiberin kalan kısmı teflon band ile sarıldı.

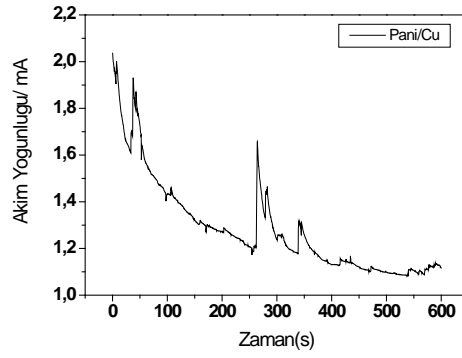
### 2.4. EES ve Modelleme

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ölçümleri üçlü elektrot hücre konfigürasyonu kullanılarak oda sıcaklığında (25 °C ±1) alındı. PANI/CuO, PPy/CuO ve PEDOT/CuO ile P(ANI-co-EDOT)/CuO ve P(EDOT-co-Py)/CuO'un kompozit filmlerin elektrokimyasal redoks ve empedans parametreleri Princeton Applied Research firmasından temin edilen ZSimpWin (Version 3.22) yazılımı ile değerlendirildi. EES ölçümleri monomersiz elektrolit çözeltisinde 10 mV sinyal genliğinde 0,01 Hz-100 kHz frekans aralığında PARSTAT 2273 (yazılım; powersuit) cihazlarını kullanılarak gerçekleştirildi. Eşdeğer devre modeli R(C(R(Q(RW)))) kullanılarak EES sonuçları yorumlandı.

## 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

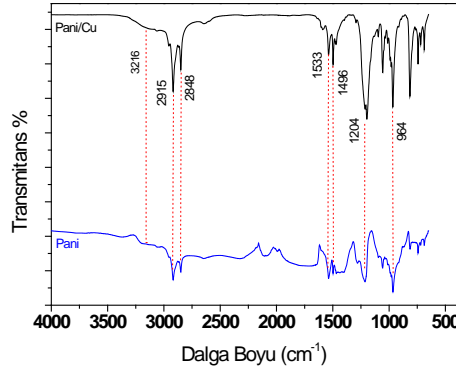
### 3.1. PANI/CuO kompozitinin sentezi.

0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisine 0.15 M SDS eklenmiştir CuO/Monomer oranı %1 olacak şekilde (0,9 mg) CuO nanometali çözeltiye eklenerek 45 dakika ultrasonik banyoda iyi bir şekilde karışması sağlanmıştır. Daha sonra 5 ml hücreye çözelti alınarak üzerine 0,1M olacak şekilde Anilin monomeri eklenmiş ve 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. PANI/CuO kompozit Kronoamperometri yöntemi ile camsı karbon elektrot üzerine, potansiyostat/galvanostat ile üçlü elektrot düzeninde kaplanmıştır. Pt karşıt elektrot ve Ag referans elektrot olarak kullanılmıştır. Polimerleşme işlemi 0.8 V sabit akımda 600 sn de gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 1.** Anilin monomerinin camı karbon elektrot (GCE) üzerine 0.20 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.15M SDS, %1 CuO çözeltisinde, [ANI]<sub>o</sub>= 0.1M, kronoamperometri grafiği. Potansiyel: 0.8 V, 600 sn koşullarında deney gerçekleştirilmiştir. Q: 0.772 C.

### 3.2. PANI/CuO kompozitinin FT-IR analizi



**Şekil 2.** PANI ve PANI/CuO'nun FTIR-ATR spektrumu.

PANI'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. PANI için ilk olarak gözükten 3216 cm<sup>-1</sup> de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2915 ve 2848 cm<sup>-1</sup> de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1533 halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1204 cm<sup>-1</sup> pik uç noktasından çatallanmış olup ikincil amin C-N gerilmesini göstermektedir. 964 cm<sup>-1</sup> mono pikini göstermektedir. PANI/CuO kompozitine gelindiğinde fazla bir değişme gözlemlenmemiştir.

### 3.3. PANI/CuO kompozitinin superkapasitor özelliklerinin araştırılması

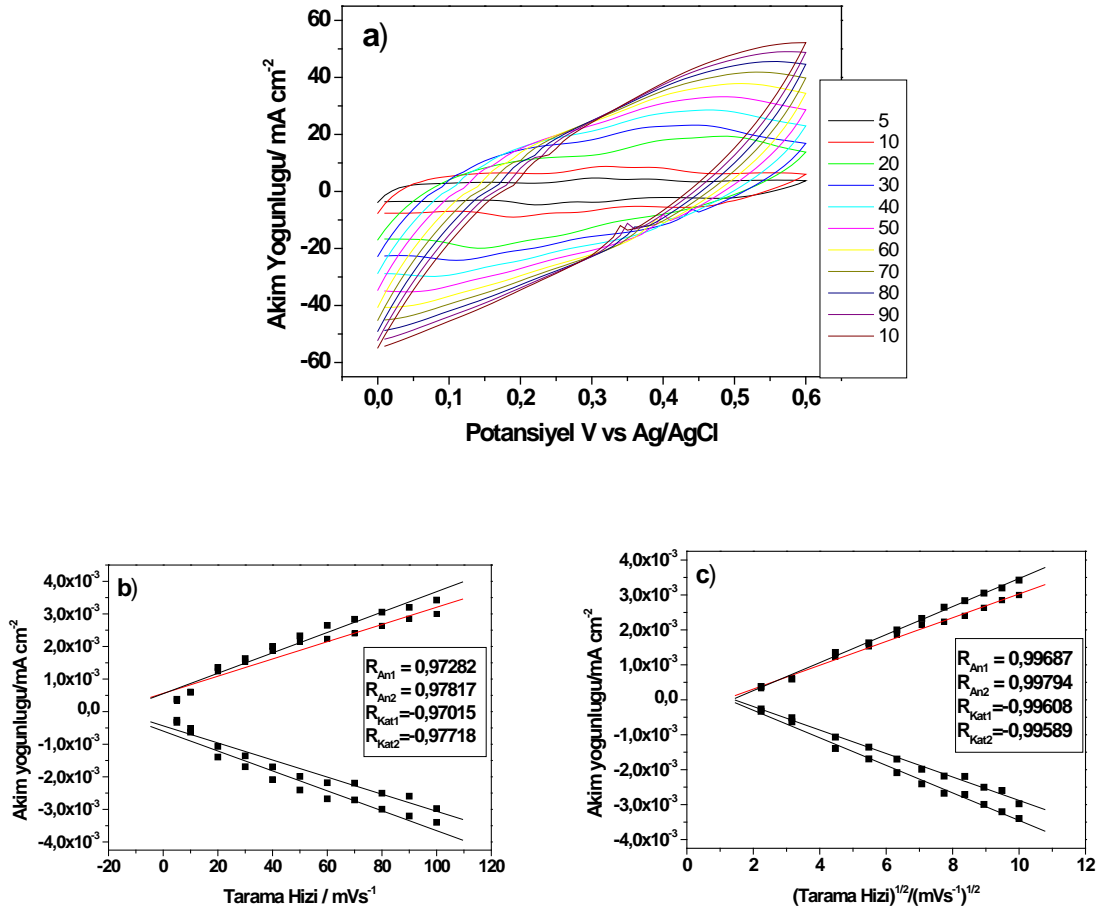
Polimerin ağırlığı= (Q<sub>deposition</sub> x MA<sub>monomer</sub>) / Z x F Bu formülde, Q<sub>deposition</sub> (kronoamperometrik yöntemle sentezlenen polimerin biriken yükü, C), MA<sub>monomer</sub> (g/mol), Z= 2 [22], F= 96485 C/mol olarak alınmıştır.

Spesifik kapasitans değerleri aşağıdaki formülü kullanarak döngülü voltametriden hesaplanmıştır.

Spesifik sığa (C<sub>sp</sub>) hesaplanması aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır [23].

$$C_{SP} = (I_+ - I_-) / Vm$$

I<sub>+</sub> ve I<sub>-</sub> değerleri maksimum akım/voltaj taramasında pozitif ve negatif değerlerdir. V ise tarama hızı; m elektrot üzerine kaplanmış polimer malzemenin ağırlığıdır.



**Şekil 3.** PANI/CuO **a)** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarında 0-0.6 V arasında döngülü voltamogramları. **b)** Akım yoğunluğu-Tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu-Tarama hızının karekök grafiği.

Şekil 3a dan da görüldüğü üzere tarama hızı 100 mVxs<sup>-1</sup> dan 5 mVxs<sup>-1</sup> a doğru azaldıkça CV nin dikdörtgen şekle yaklaştığı ve spesifik kapasitans değerlerinde artma olduğu tespit edilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans C<sub>sp</sub>= 286.347 Fxg<sup>-1</sup> değeri ile PANI/CuO kompozitinde 20 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızında tespit edilmiştir.

**Tablo 1.** PANI/CuO kompozitinin akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regrasyon katsayısı değerleri.

	Tarama Hızı- AkımYoğunluğu		(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> - Akım Yoğunluğu		Redoks Dav.
	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	
[PANI]/CuO	0.97282	0.97015	0.99687	0.99608	Difüzyon kontrollü
[PANI]/CuO	R <sub>An2</sub>	R <sub>Kat2</sub>	R <sub>An2</sub>	R <sub>Kat2</sub>	

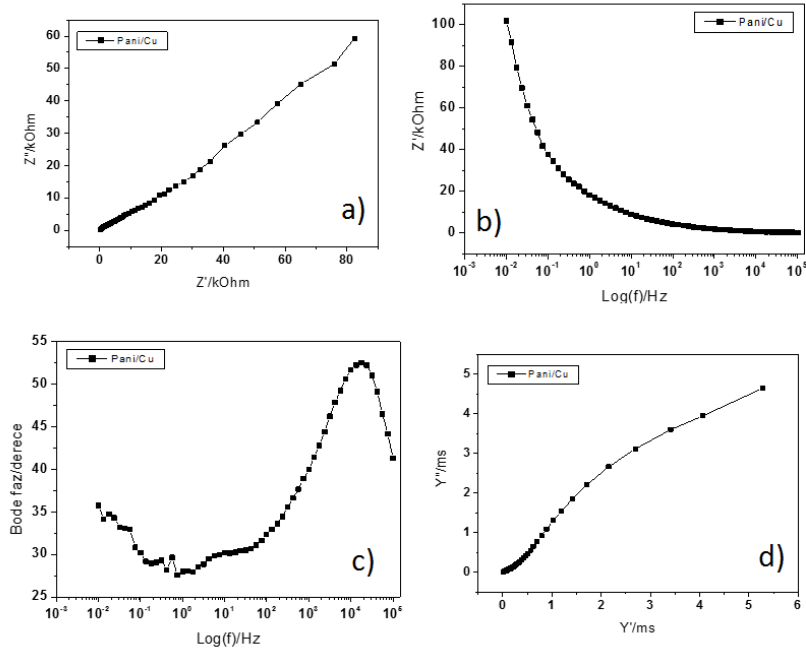
	0.97817	0.97718	0.99794	0.99589	Difüzyon kontrollü
--	---------	---------	---------	---------	--------------------

PANI/CuO kompozit filminin redoks davranışları monomersiz ortamda incelenmiş ve filmin difüzyon kontrollü davranış gösterdiği Randles-sevcik denkleminde göre tespit edilmiştir.

**Tablo 2.** PANI/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.

PANI/CuO	
Tarama hızı/ $mV \times s^{-1}$	Spesifik kapasitans/ $F \times g^{-1}$
5	276.561
10	261.717
<b>20</b>	<b>286.347</b>
30	247.338
40	243.462
50	238.926
60	235.086
70	227.822
80	219.319
90	209.931
100	200.023

### 3.4. PANI/CuO kompozit elektrot için Elektrokimyasal empedans spektroskopisi



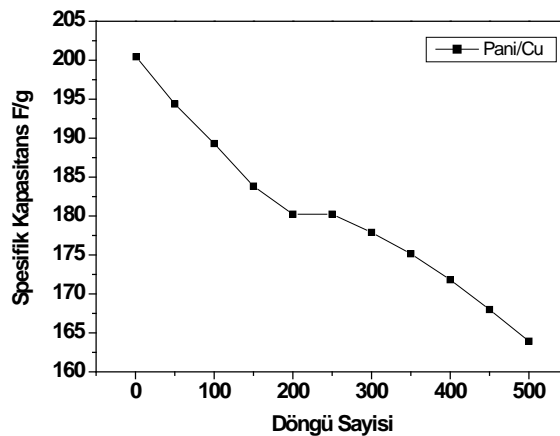
**Şekil 4.** PANI/CuO için **a)** Nyquist **b)** Bode-magnitude, **c)** Bode-faz, **d)** Admitans graikleri 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitüt, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans aralığında alınmıştır.

**Tablo 3.** PANI/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans kapasitans değerleri.

[ANI]/CuO / M	$C_{sp}/F \times g^{-1}$	$C_{dl}/F \times g^{-1}$	$\Theta$ (Faz Açısı)/Derece
0.1	286.317	0.150	52.43° (17367.12 Hz)

The Nyquist, Bode magnitude, and the Bode-faz grafikleri Şekil 4 a, b, c ve 6 da açık devre potansiyelinde 0.01 Hz' den 100 kHz' e frekans aralığında verilmiştir. Bütün çalışmalarda Nyquist diyagramının yüksek frekans bölgesinde küçük bozulmuş bir yarım daire elektrot malzemesinin direnç ve kapasitans bileşeninin paralel kombinasyonundan dolayı gözlemlendi [24]. Düşük frekanslı kapasitans değeri formülünden faydalanılarak  $C_{sp}=(2 \times f \times Z_{im})^{-1}$  empedansın sanal bileşeninin frekansın tersine karşı eğiminden bulundu ve çift katmanlı kapasitans değerleri ise Bode-magnitude grafiğinden  $\omega=1$  ( $\log \omega=0$ ) değerine ekstrapole edilerek  $|Z|=1/C_{dl}$  eşitliğini kullanarak bulundu [25, 26]. 0.1 M PANI/CuO kompozit filmi için EIS sonuçları incelendiğinde, Nyquist grafiğinden (Şekil 4a)  $C_{sp}=286.317 F \times g^{-1}$  elde edilmiştir. Bu değer CV sonuçlarından elde edilen kapasitans değerine çok yakın çıkması çalışmaların her iki yöntemle aynı sonuca yakın olduğunu ve doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca Bode-magnitude grafiğinden (Şekil 4b) çift katmanlı kapasitans değeri tespit edilmiş ve  $C_{dl}=0.150 F \times g^{-1}$  bulunmuştur. Bu çözeltideki iyon cinsi ve difüzyon hızına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bode-faz grafiğinden elde edilen faz açısı  $\Theta=52.43^\circ$   $f=17367.12$  Hz de elde edilmiştir. Faz açısının  $90^\circ$  den oldukça düşük olması malzemenin kapasitans özelliğinin  $17367.12$  Hz frekans seviyelerinde istenilen seviyede olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Faz açısının  $90^\circ$  olması durumunda ideal kapasitans elde edilmiş demektir. Admitans grafiği ise malzemenin iletkenliğinin 5 mS seviyelerinde olduğunu göstermektedir. PEDOT/CuO nun hepsinden en yüksek iletkenliğe sahip olduğu, PPy/CuO kompozit malzemesinin ise en düşük iletkenliğe sahip olduğu söylenebilir.

### 3.5 PANI/CuO için Stabilitte Testi



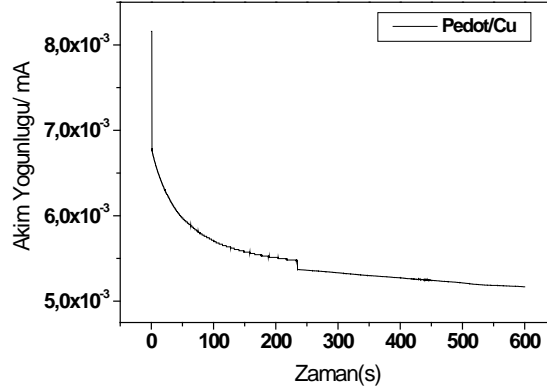
**Şekil 5.** PANI/CuO için 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde Stabilitte testi (500 Döngü)  $100 mV \times s^{-1}$  tarama hızında ölçümler alınmıştır.



PANI/CuO filminin 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 500 döngü alınarak elde edilen spesifik kapasitansları sonucu filmin kapasitans değerinde sabit bir durum olmadığı başlangıçtan itibaren yaklaşık 200 F×g<sup>-1</sup> seviyelerinden 165 F×g<sup>-1</sup> seviyelerine bir düşüş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5).

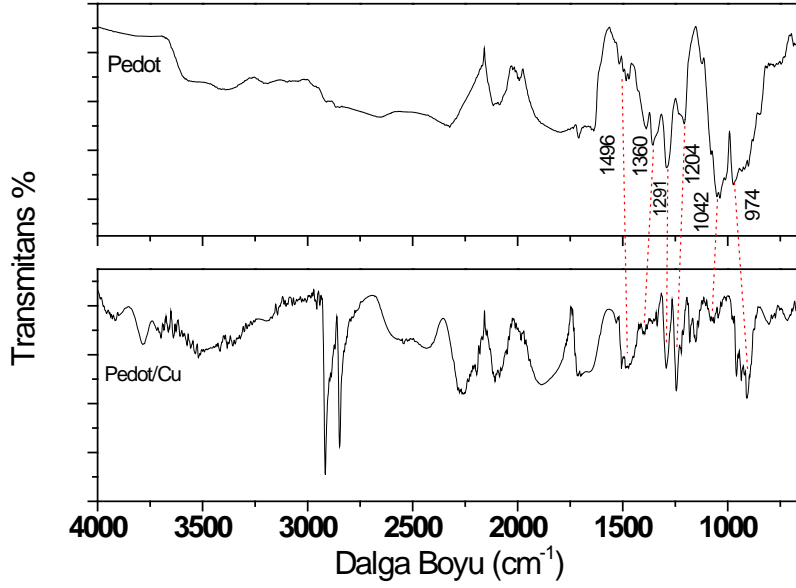
#### 4.PEDOT/CuO kompozitinin sentezlenmesi

Polimer oluşturulmadan önce EDOT monomerinin en uygun şekilde hangi ortamda doplanabileceği üzerine çalışılmış. En uygun koşulların 0.01M Hegzadesil 3-metil amonyum bormürü 100 mL Bütanoldeki çözeltisi hazırlanmıştır. CuO/Monomer oranı %1'i olacak şekilde (1.4 mg) CuO nano-metali çözeltiye eklenerek 45 dakika ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. Daha sonra 5 ml hücreye bu çözeltiden alınarak üzerine 100 mM olacak şekilde EDOT monomeri eklenmiş ve 30 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. PEDOT/CuO kompoziti KronoAmperometri yöntemi ile camı karbon elektrot üzerine, potansiyostat/galvanostat ile üçlü elektrot düzeninde kaplanmıştır. Pt karşıt elektrot ve Ag referans elektrot olarak kullanılmıştır. Polimerleşme işlemi 1.2V sabit akımda 600 saniye de gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 6.** EDOT monomerinin GCE üzerine 0.01 M Hegzadesil 3-metil amonyum bromür / %1 CuO / Bütanol çözeltisinde [EDOT]<sub>0</sub>= 100 mM başlangıç monomer konsantrasyonunda Kronoamperometri grafiği. Sabit potansiyel: 1.2 V, 600 sn koşullarında deney gerçekleştirilmiştir. Q : 3.279×10<sup>-3</sup> C.

#### 4.1. PEDOT/CuO kompozitinin FTIR analizi



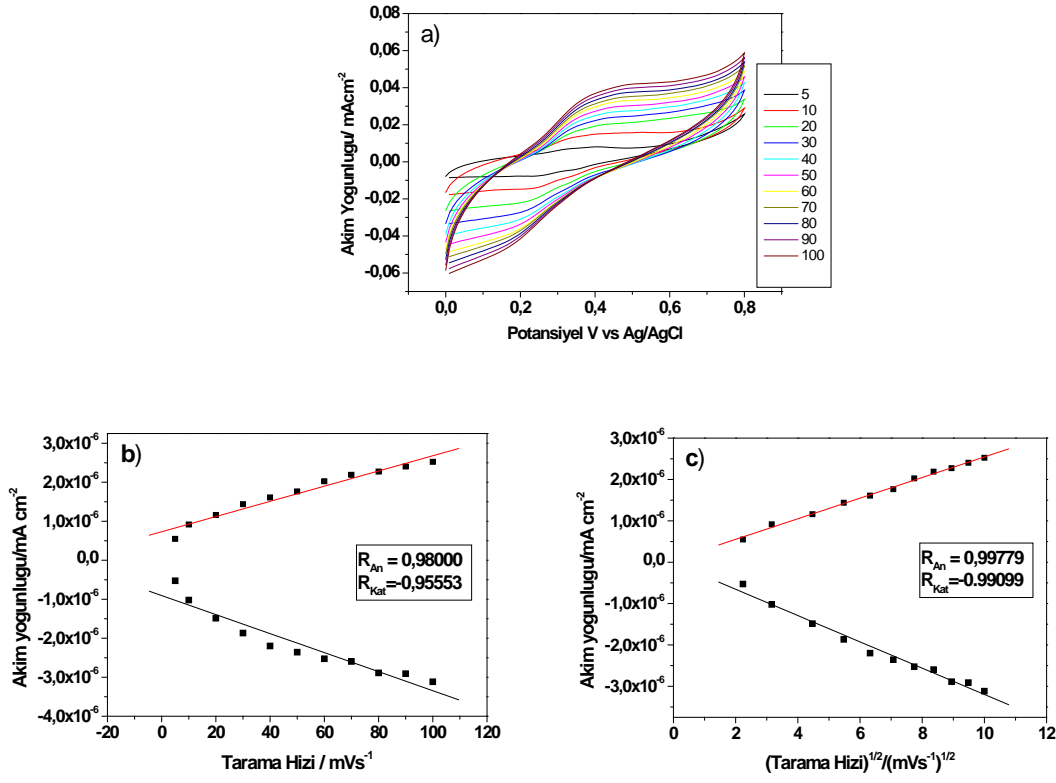
**Şekil 7.** PEDOT ve PEDOT/CuO'nun FTIR-ATR Spektrumu.

FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. PEDOT için ilk olarak gözükten pikler 1496 ve 1360  $\text{cm}^{-1}$  de halka içi asimetrik gerilmiş C=C ve C-C gerilmesidir. 1291, 1204 ve 1042 pikler etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 974 piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir. PEDOT/CuO kompozitinin de beklenen kayma fazla olmamıştır.

**Tablo 4.** Akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regresyon katsayısı değerleri

[PEDOT/CuO]/mM	Tarama Hızı- Akım Yoğunluğu		(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> - Akım Yoğunluğu		Durum
	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	
100	0.9800	0.95553	0.99779	0.99099	Difüzyon kontrollü

## 4.2. PEDOT/CuO kompozitinin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması



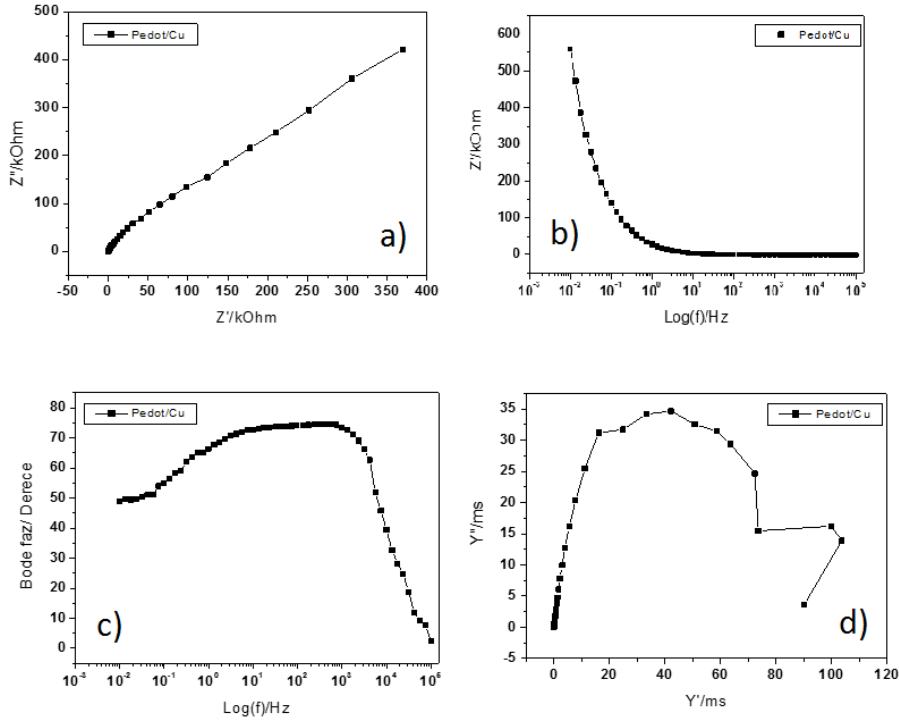
**Şekil 8.** PEDOT/CuO **a)** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında 0-0.6 V arasında döngülü voltamogramları. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.

PEDOT/CuO kompozit filminin monomersiz ortamda farklı tarama hızları ile CV grafiği alınarak filmin redoks davranışı incelendiğinde difüzyon kontrollü davranış gösterdiği bulunmuştur (Tablo 4). Ayrıca tarama hızına karşı spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında en düşük tarama hızında spesifik kapasitans değerinin en yüksek olduğu  $C_{sp} = 198.89 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$  elde edilmiştir (Tablo 5). Kapasitans değerindeki düşme birkaç nedenden kaynaklanıyor olabilir. Substrat yüzeyinde polimer filmin büyümesindeki değişimden kaynaklı yüzey alanı azalması veya potansiyel pencere değerindeki değişim PANI/CuO filmine göre PEDOT/CuO filminin spesifik kapasitans değerini düşürmüştür.

**Tablo 5.** PEDOT/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.

PEDOTCuO	
Taramahızı/ mV/s	Spesifik kapasitans F/g
5	198.892
10	134.851
20	87.230
30	69.412
40	59.457
50	52.276
60	46.957
70	42.555
80	39.186
90	36.612
100	34.441

#### 4.3. PEDOT/CuO kompozit elektrot için Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi



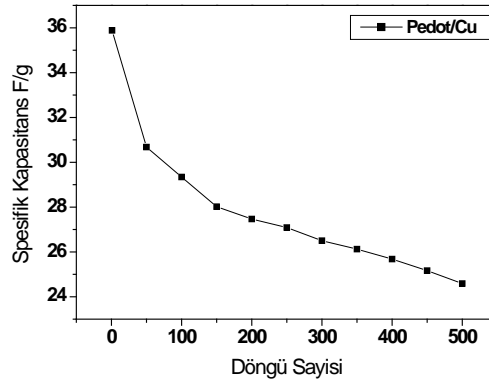
**Şekil 9.** PEDOT/CuO için a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitut, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 6.** PEDOT/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans değerleri

[PEDOT]/CuO	$C_{sp}/F \times g^{-1}$	$C_{dl}/F \times g^{-1}$	$\Theta$ (Faz Açısı)/Derece
	198.859	11.55	74.61° (600.39 Hz)

PEDOT / CuO filminin EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans ve faz açısı değerleri Tablo 6 de verilmiştir. 600.39 Hz de en yüksek faz açısı 74.61° değeriyle Bode-faz grafiğinden elde edilmiştir.

#### 4.4. PEDOT/CuO için Stabilite Testi

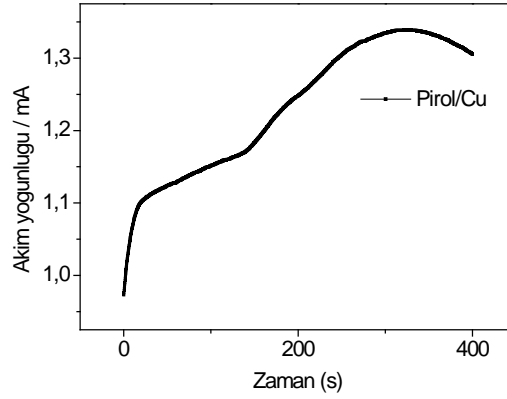


**Şekil 10.** PEDOT/CuO için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Stabilite testi (500 Döngü) 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızında ölçümler alınmıştır.

PEDOT / CuO kompozit filminin stabilite testi 500 döngü alınarak 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan 100 döngüye kadar spesifik kapasitansta hızlı bir düşüş, 100 döngüden sonra ise yavaş bir düşüş olduğu belirlenmiştir (Şekil 10).

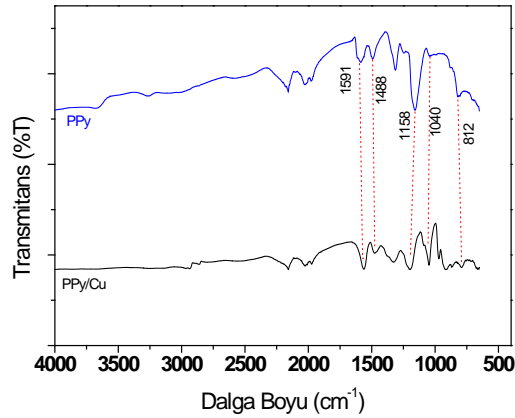
#### 5. PPy/CuO kompozitinin sentezi

0.1M sulu SDS çözeltisine monomer/CuO oranı %1'i olacak şekilde (1.2 mg) CuO metal oksiti eklendi 45 dakika ultrasonik banyoda muamele edildi. Daha sonra 5 ml polimerizasyon hücreesine alınarak 70 µL (0.1 M) pirol monomeri eklenmiş ve 30 dk ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. PPy/CuO kompoziti kronoamperometri yöntemi ile camsı karbon elektrot üzerine, potansiyostat/galvanostat ile üçlü elektrot sistemi kullanılarak (Pt karşıt elektrot ve Ag referans elektrot olarak kullanılmıştır) 0.9 V sabit potansiyelde 400 saniyede sentezlenmiştir.



**Şekil 11.** Pirol monomerinin GCE üzerine polimerizasyonu; sulu 0.1 M SDS ve %1 CuO çözeltisinde  $[Py]_0 = 0.1M$ , kronoamperometri grafiği. Sabit potansiyel: 0.9 V, 400 sn. Q:  $0.1019 \times 10^{-1} C$ .

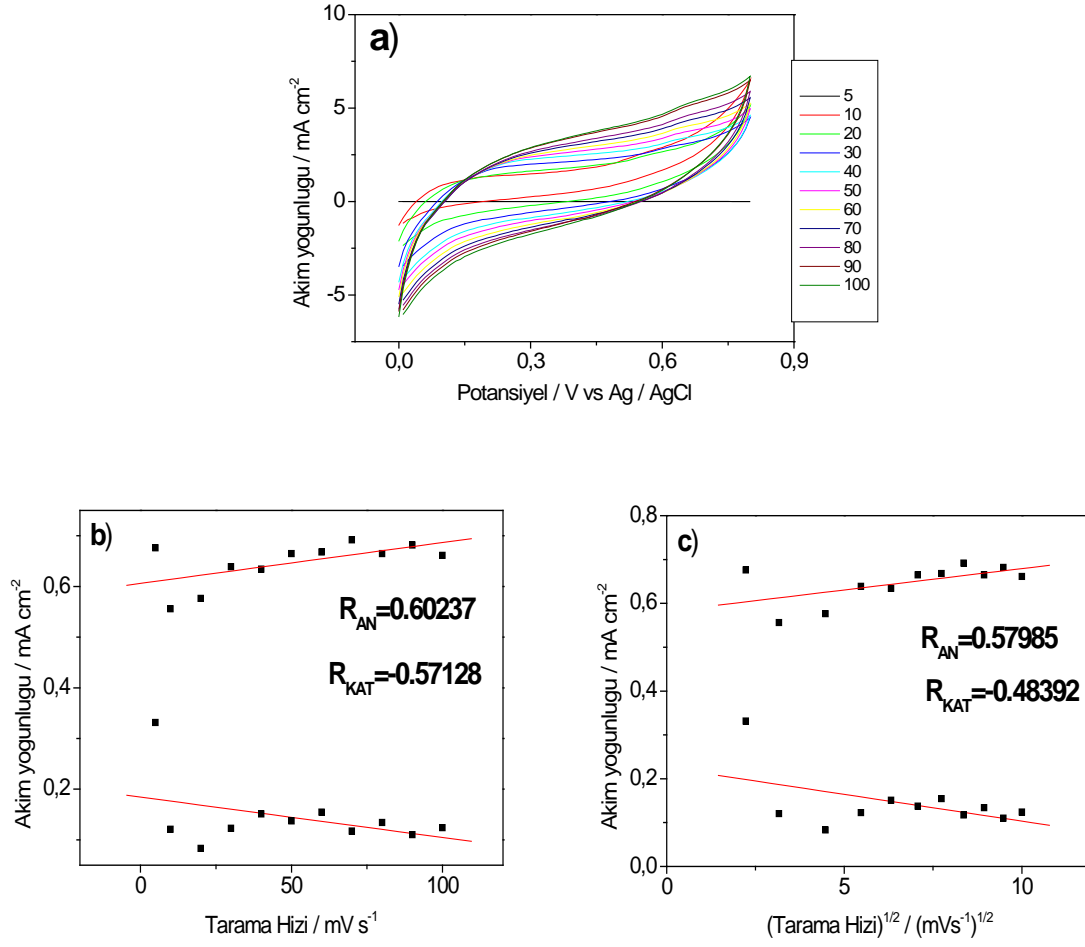
### 5.1. PPy/CuO kompozitinin FTIR-ATR analizi



**Şekil 12.** PPy ve PPy/CuO'nun FTIR-ATR spektrumu.

FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. PPy için ilk olarak gözükten pikler  $1591 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1488 \text{ cm}^{-1}$  de halka içi asimetrik gerilmiş C=C gerilmesidir.  $1158 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1040 \text{ cm}^{-1}$  bulunan pikler polipirol iskeletinde bulunan C-N bağı gerilmesinin bozulmuş halidir.  $812 \text{ cm}^{-1}$  pik ise polipirol de ki karakteristik C-H bağı gerilimini gösterir. PPy/CuO kompozitinin de piklerinde beklenen kayma fazla olmamıştır.

## 5.2. PPy/CuO kompozitinin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması



**Şekil 13.** PPy/CuO **a)** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki 0-0.8 v arasında döngülü voltamogramları, **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.

**Tablo 7.** Akım yoğunluğu tarama hızı ve akım yoğunluğu tarama hızı karekökü regresyon katsayısı değerleri.

Tarama Hızı / AkımYoğunluğu			(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> / Akım Yoğunluğu		Durum
[PPy/Cu]/M	R <sub>AN</sub>	R <sub>Kat</sub>	R <sub>AN</sub>	R <sub>Kat</sub>	
0.1	0.60237	0.57128	0.57985	0.48392	İnce Film kontrollü

Polimer/CuO kompozit elektrotların redoks davranışları monomersiz çözeltide 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 0-0.8 V arasında araştırıldı (Şekil13). Döngülü voltamogramdaki

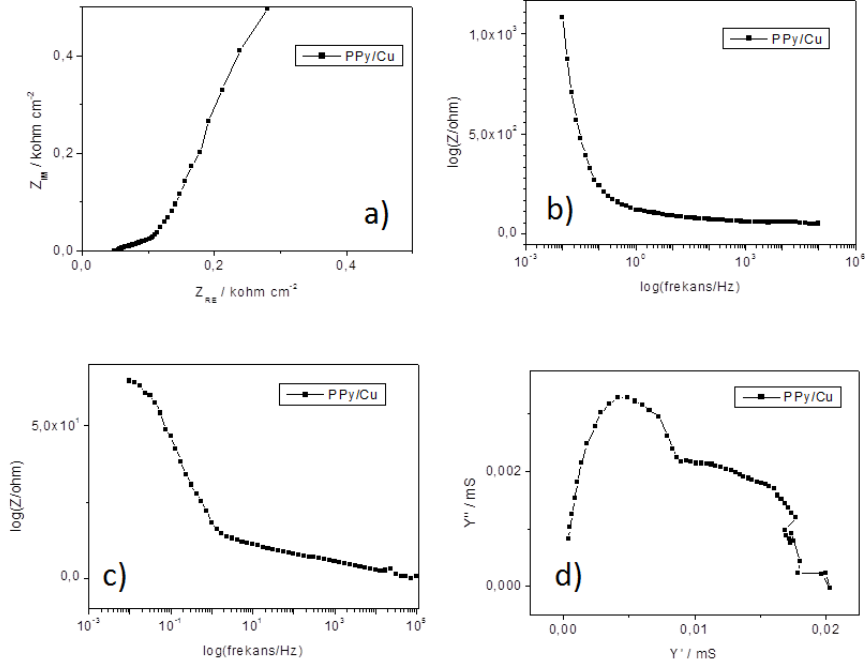
negatif ve pozitif akım bölgesi sırasıyla katodik indirgenme ve anodik yükseltgenmeyi gösterir. Elektrot direncinden dolayı artan tarama hızı ile oksidasyon ve indirgenme potansiyelleri kaymıştır. İdeal olmayan döngülü voltamogramın dikdörtgen şekli fonksiyonel grup ya da geniş gözenek dağılımından kaynaklı redoks davranışlarından olabilir. Elektroaktif filmin pik akımının tarama hızı bağımlılığı önce tersinir sistemlerde araştırıldı. 25 C° de tersinir bir voltamogram için pik akımı ( $I_p$ ) şu eşitlik ile verilir; Randles-Sevcik eşitliği  $I_p=(2.69 \times 10^5) \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2}$  Burada;  $v$ ; tarama hızı,  $A$ ; elektrot alanını,  $D$ ; elektroaktif türün difüzyon katsayısını,  $C_0$  çözeltideki elektroaktif türün konsantrasyonunu ifade eder. 5  $mV \times s^{-1}$  ve 100  $mV \times s^{-1}$  arasındaki pik akımı tarama hızının karekökü ile lineer şekilde değişir bu da difüzyon kontrollü redoks proses olduğunu işaret eder. Benzer şekilde tarama hızı ile pik akımı lineer ilişkide olursa ince film davranışını işaret eder. Tablo 7'de Lineer regrasyondan elde edilen tarama hızı akım yoğunluğu ve tarama hızının karekökü akım yoğunluğu regrasyon katsayıları verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri 5  $mV \times s^{-1}$  tarama hızında 20.78  $F \times g^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. (Tablo 8).

**Tablo 8.** PPy/CuO kompozitinin farklı tarama hızlarına karşı gösterdiği kapasitans miktarları.

Tarama hızı/ $mV \times s^{-1}$	Spesifik kapasitans $F \times g^{-1}$
5	20.784
10	6.524
20	2.571
30	1.509
40	1.162
50	0.9946
60	1.0562
70	0.8025
80	0.7367
90	0.730
100	0.6754

### 5.3. PPy/CuO kompozit elektrodu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi





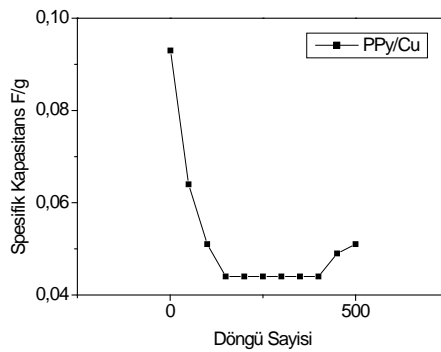
**Şekil 14.** PPy/CuO için **a)** Nyquist, **b)** Bode-magnitude, **c)** Bode-faz, **d)** Admitans grafikleri, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 10 mV amplitüt, 10 mHz den 100 kHz'e değişen frekans değerlerinde elde edilmiştir.

**Tablo 9.** PPy/CuO kompoziti için empedans datalarından elde edilen faz açısı, çift katmanlı ve spesifik kapasitans kapasitans değerleri.

[Py]/CuO/ M	C <sub>sp</sub> /F×g <sup>-1</sup>	C <sub>dl</sub> /F×g <sup>-1</sup>	Θ (Faz Açısı)/Derece
0.1	0.4904	0.0008	64.87°

PPy/CuO kompozit filminin CV ve EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans sonuçları göstermiştir ki PANI/CuO ve PEDOT / CuO filmlerine göre PPy/CuO filmi oldukça düşük kapasitans özelliğe sahiptir (Tablo 9). Çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>= 0.0008 F/g) ve Bode-faz grafiğinden elde edilen faz açısı değerleri de bunu doğrulamaktadır (Θ= 64.87°).

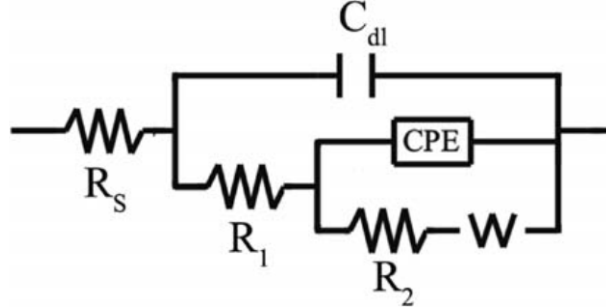
#### 5.4. PPy/CuO için Stabilite Testi



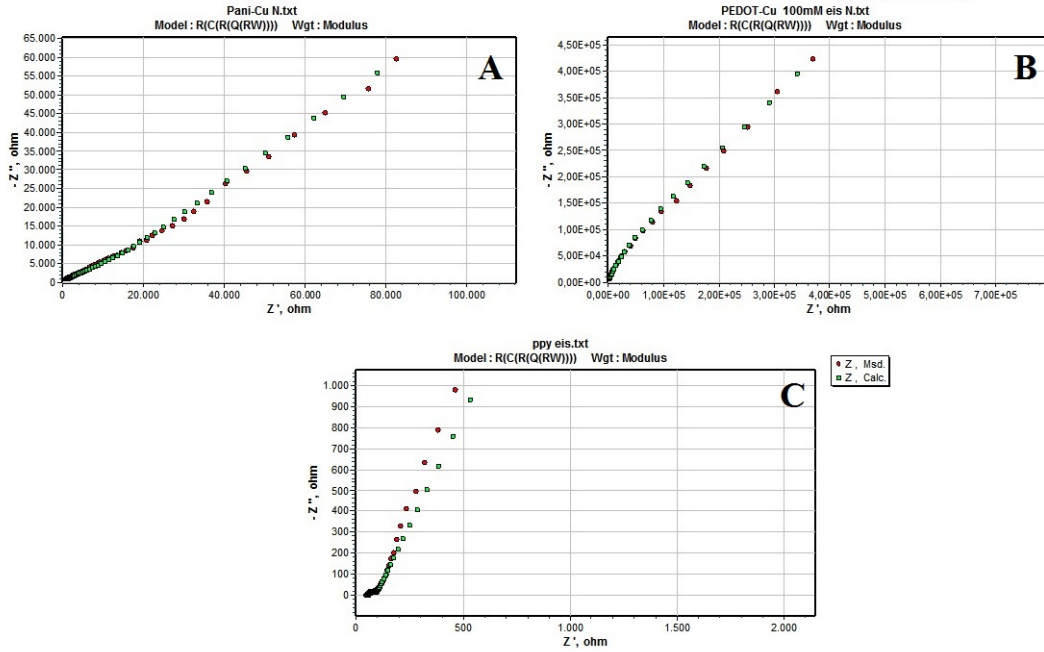
**Şekil 15.** PPy/CuO için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Stabilite testi (500 Döngü).

PPy/CuO kompozit filmimin stabilite test çalışması filmin ilk anda stable olmayıp daha sonra stabilizeye ulaştığını göstermiştir (Şekil 15).

## 6.PANI/CuO, PEDOT/CuO, PPy/CuO Kompozitlerinin Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 16. Kompozit malzemeler için kullanılan R(C(R(Q(RW)))) eşdeğer devre modeli.



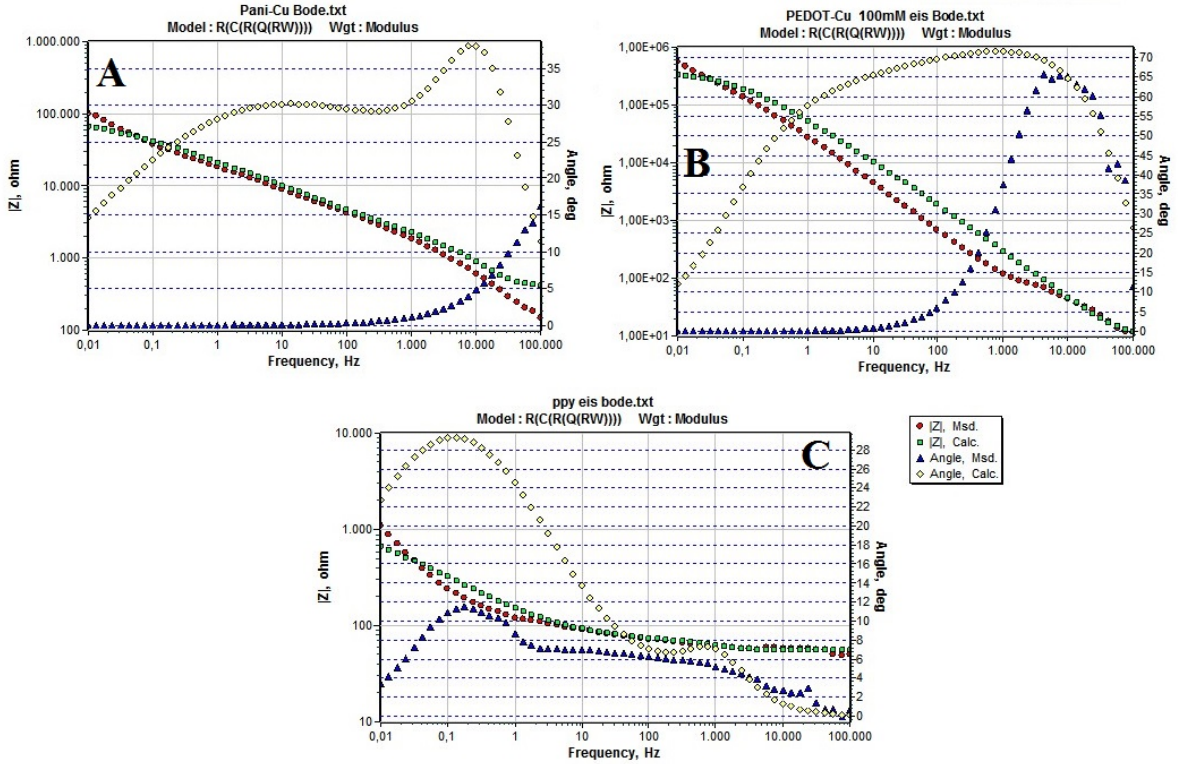
Şekil 17. Nyquist grafiği için a) PANI/CuO, b) PEDOT/CuO, c) PPy/CuO kompozitlerinin GCE üzerine elektrokimyasal kaplamasının R(C(R(Q(RW)))) model eşdeğer devre uygulaması grafikleri.

Elektrolit direnci, elektro aktif türlerin adsorpsiyonu, elektrot yüzeyindeki yük transferi çözültüden elektrot yüzeyine kütle transferi, elektrot yüzeyindeki elektron transferini içeren elektrokimyasal reaksiyonları içerir. Her bir proses elektrik bileşeni ve basit elektrik devresi gibi görülebilir. Elektrik eşdeğer devresi analizi seri veya paralel şekilde bağlanmış deneysel empedans diyagramı ile birlikte ideal (direnç, kapasitör, indüktör) ve ideal olmayan biçimde (sabit faz elementi, veya Warburg elementi ) içerir. Böylece empedans diyagramı her biri elektriksel eşdeğer devrenin kısmını oluşturan farklı frekans bölgelerine bölünür ve analizi yapılır. Eş değer devre modellemesinde ZsimpWin 3.22 programı kullanılmıştır. Empedans verilerinden elde

edilen verilerle oluşturulan eşdeğer elektrik devresi simülasyonu Şekil 17 de ki gibi uygulanmıştır. Devre elemanlarından ilk olarak polimer elektrodun ve elektrolitin çözeltideki direnci  $R_s$ . İkinci devre elemanı paralel konbinasyonda yer alan çift katmanlı kapasitans,  $C_{dl}$ . Polimer elektrot ve elektrolit ara yüzeyi arasındaki yük transfer direnci,  $R_1$ .  $R_1$  direncine seri olarak bağlı olarak sabit faz elementi (CPE) paralelinde  $R_2$  ve Warburg elementi (W) devre elemanları bulunmaktadır. Polimer filmin oluşturduğu direnç  $R_2$ . W ise elektrolitteki iyonların difüzyonunu, Warburg empedansıdır. Tablo 10 da PANI/CuO, PEDOTCuO, PPy/CuO kompozitlerinin için  $R(C(R(Q(RW))))$  devre modelinden elde edilen değerler verilmektedir. En yüksek çift katmanlı kapasitans değeri  $70.68 \mu F/cm^2$  olarak PPy/CuO kompozit elektrodu için ve en yüksek yük transfer direncide  $R_2 = 3685 k\Omega/cm^2$  olarak bulunmuştur.

**Tablo 10.** Nyquist grafiği için  $R(C(R(Q(RW))))$  devre modeli elemanlarının PANI/CuO, PEDOT/CuO, PPy/CuO kompozitlerinin için değerleri.

Devre Parametreleri	PANI/ CuO	PEDOT/ CuO	PPy/ CuO
$R_s$ ( $\Omega cm^2$ )	89.84	11.28	58.75
$C_{dl}$ ( $\mu F \times cm^{-2}$ )	$1.407 \times 10^{-02}$	$9.767 \times 10^{-1}$	70.68
$R_1$ ( $\Omega \times cm^2$ )	$4.68 \times 10^{-04}$	7.86	33.4
CPE; $Y_o$ ( $\mu S \times s^{-n} cm^{-2}$ )	$1.90 \times 10^{04}$	$7.16 \times 10^{-02}$	70.1
n	0.37	0.75	0.71
$R_2$ ( $k\Omega \times cm^2$ )	3685	310.7	1447
W; $Y_o$ ( $\mu S \times s^{-0.5} cm^{-2}$ )	$1.637 \times 10^{04}$	5.73	$2.09 \times 10^{-13}$
$x^2$	$1.59 \times 10^{-03}$	$3.15 \times 10^{-03}$	$7.10 \times 10^{-03}$

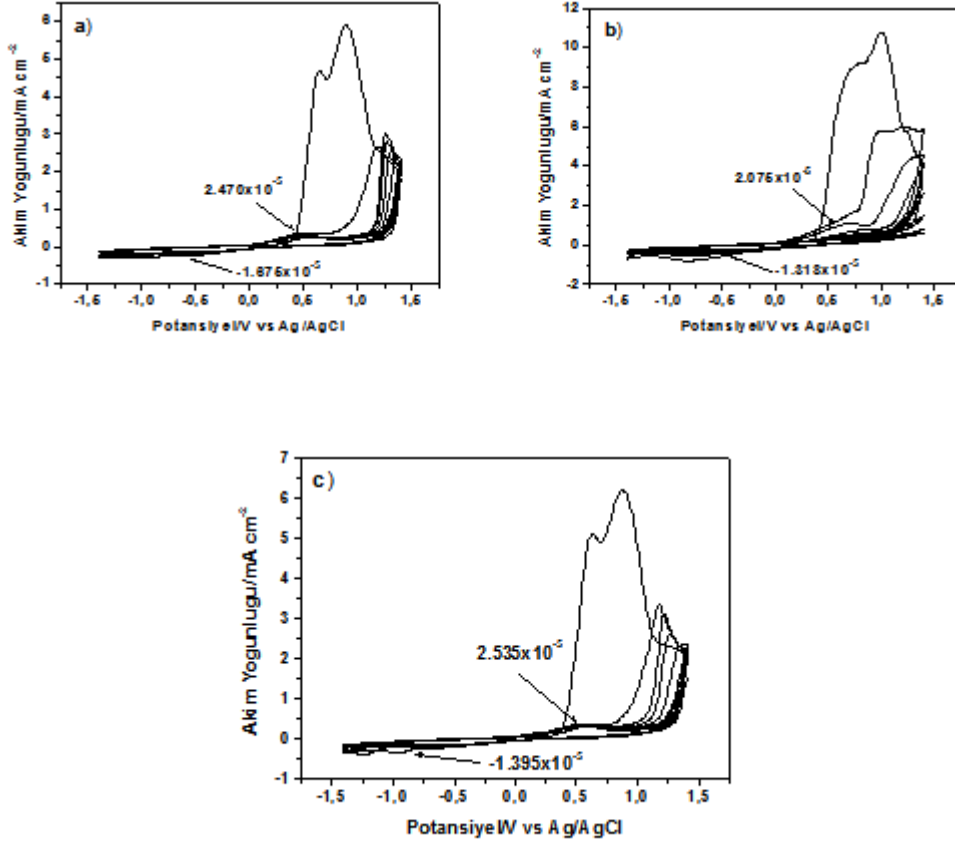


**Şekil 18.** Bode-magnitude ve faz grafiği için **a)** PANI/CuO, **b)** PEDOT/CuO, **c)** PPy/CuO kompozitlerinin GCE üzerine elektrokimyasal kaplamasının R(C(R(Q(RW)))) eşdeğer devre model uygulaması grafikleri.

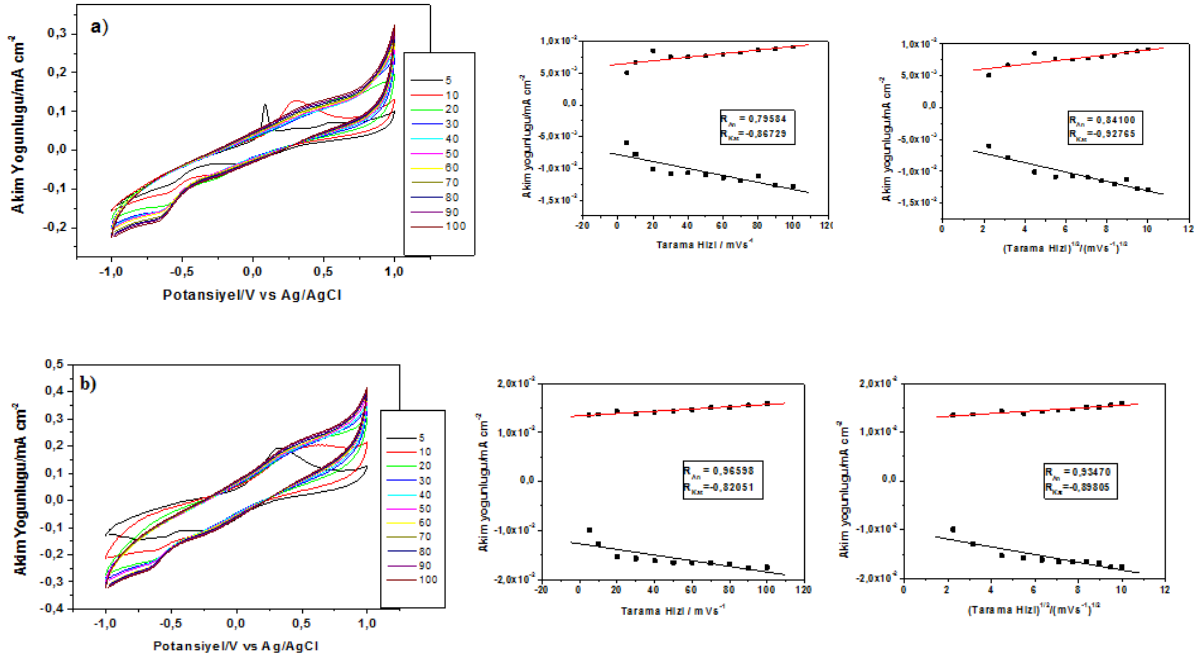
## 7. P(ANI-co-EDOT)/CuO'İN ELEKTRO KAPLAMASI

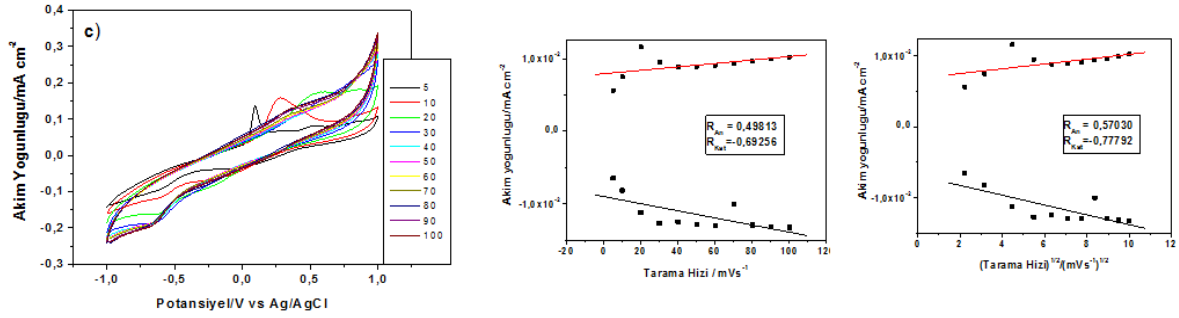
### 7.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5 değerinde % 1, %3, %5 CuO Kompozit Çalışması

Polimer oluşturulmadan önce P(ANI-co-EDOT)'ın en uygun şekilde hangi ortamda doplanabileceği üzerine çalışılmış. En uygun koşulların 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içerisine 0.15 M SDS eklenmiştir. Kopolimer monomerinin %1, %3, %5 olacak şekilde CuO nanometali çözeltiye eklenerek 30 dakika ultrasonik banyoda iyi bir şekilde karışması sağlanmıştır. Daha sonra 5 ml hücreye çözelti alınarak üzerine [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>=1/5 ve [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>=1/10 olacak şekilde Anilin ve EDOT monomeri eklenmiş ve 10 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. P(ANI-co-EDOT)/CuO kompoziti Döğülü Voltametri yöntemi ile Glassy elektrot üzerine, potansiyostat/galvanostat ile üçlü elektrot düzeninde kaplanmıştır. Pt karşıt elektrot ve Ag referans elektrot olarak kullanılmıştır. Polimerleşme işlemi -1.4 ile +1.4 potansiyel aralığında 100 mVxs<sup>-1</sup> hızında 8 döngü olarak yapılmıştır.



**Şekil 19.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0=1/5$  oranında monomerlerden eklenerek *Glassy elektrot* üzerine 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içersine 0.15 M SDS çözeltisinde a) %1 CuO, b) %3 CuO, c) %5 CuO, döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: -1.4 V – 1.4 V, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVxs<sup>-1</sup>.





**Şekil 20.** Glassy elektrot üzerine  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , başlangıç monomer konsantrasyonunda **a)** %1 CuO, **b)** %3 CuO, **c)** %5 CuO içeren içeren 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100  $mVs^{-1}$  tarama hızlarındaki monfree grafiği. Potansiyel aralığı -1V ile +1V. (Her satır aynı grafik için geçerlidir).

**Tablo 11.** P(ANI-co-EDOT)'in Tarama Hızı karşı Akım Yoğunluğu ve (Tarama Hızı)<sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regresyon katsayıları,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ .

% CuO	Tarama Hızı- Akım Yoğunluğu		(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> - Akım Yoğunluğu		Durum
	$R_{An1}$	$R_{Kat1}$	$R_{An1}$	$R_{Kat1}$	
%1	0.79584	0.86729	0.84100	0.92765	Difüzyon kontrollü
%3	0.96598	0.82051	0.93470	0.89805	İnce Film Difüzyon kontrollü
%5	0.49813	0.69256	0.57030	0.77792	Difüzyon kontrollü

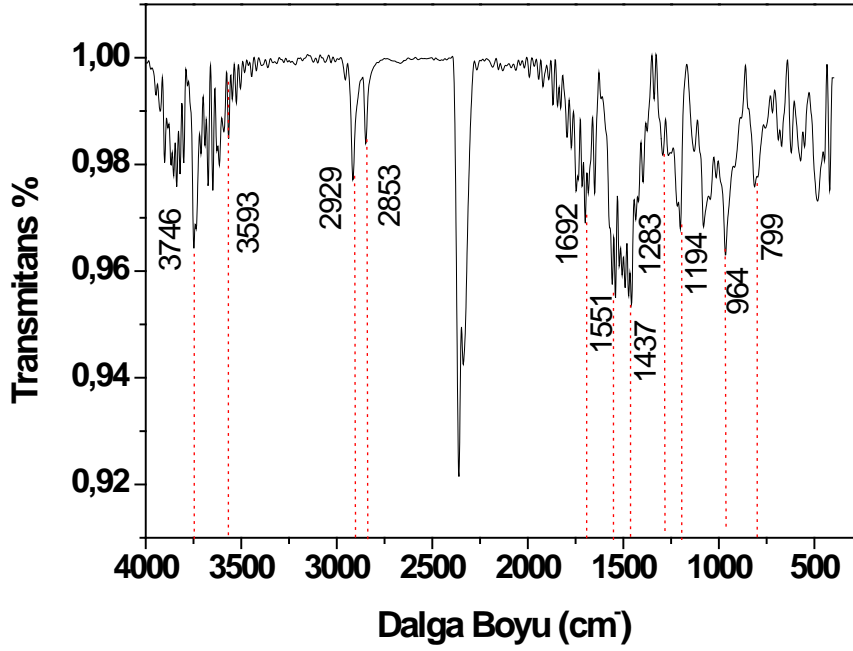
P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozitinin GCE üzerine kaplanmasından sonra 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde monomersiz ortamda DV grafikleri alınarak, Tarama hızı-Akım yoğunluğu ve Tarama hızının karekökü-Akım yoğunluğu grafikleri çizilerek Tablo 11 de verildiği şekilde Randles-Sevcik denklemine göre difüzyon kontrollü veya ince film özelliği gösterip göstermediği incelenmiştir.

### 7.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO FTIR-ATR ANALİZİ

#### 7.1.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1 CuO nanokompozit

P(ANI-co-EDOT)/CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten  $3746\text{ cm}^{-1}$  de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2929 ve 2853 de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1692 de gözükten pik C-N bağına aittir. 1551-1437 halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1283-1194 pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 964 piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına

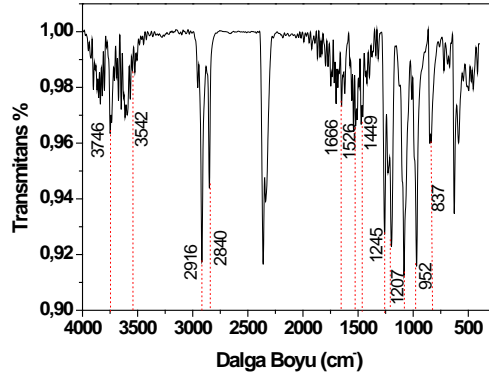
karşılık gelmektedir. 799 piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.



**Şekil 21.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, %1 CuO nanokompozit FTIR Analizi.

#### 7.1.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 3 CuO nanokompozit

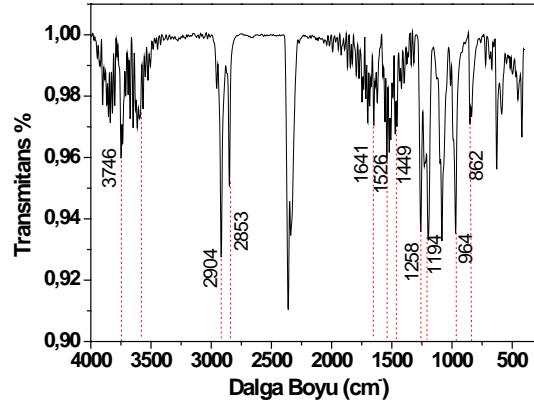
P(ANI-co-EDOT)/CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten 3746 cm<sup>-1</sup> de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2916 ve 2840 cm<sup>-1</sup> de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1666 cm<sup>-1</sup> de gözükten pik C-N bağına aittir. 1526-1449 cm<sup>-1</sup> halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1245-1207 cm<sup>-1</sup> pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 952 cm<sup>-1</sup> piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir. 837 cm<sup>-1</sup> piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.



**Şekil 22.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, %3 CuO nanokompozit FTIR Analizi.

### 7.1.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 5 CuO nanokompozit

P(ANI-co-EDOT)/CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Trasmıtans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten 3746 cm<sup>-1</sup> de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2904 ve 2853 cm<sup>-1</sup> de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1641 cm<sup>-1</sup> de gözükten pik C-N bağına aittir. 1526-1449 cm<sup>-1</sup> halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1248-1184 cm<sup>-1</sup> pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 964 cm<sup>-1</sup> piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir. 862 cm<sup>-1</sup> piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.

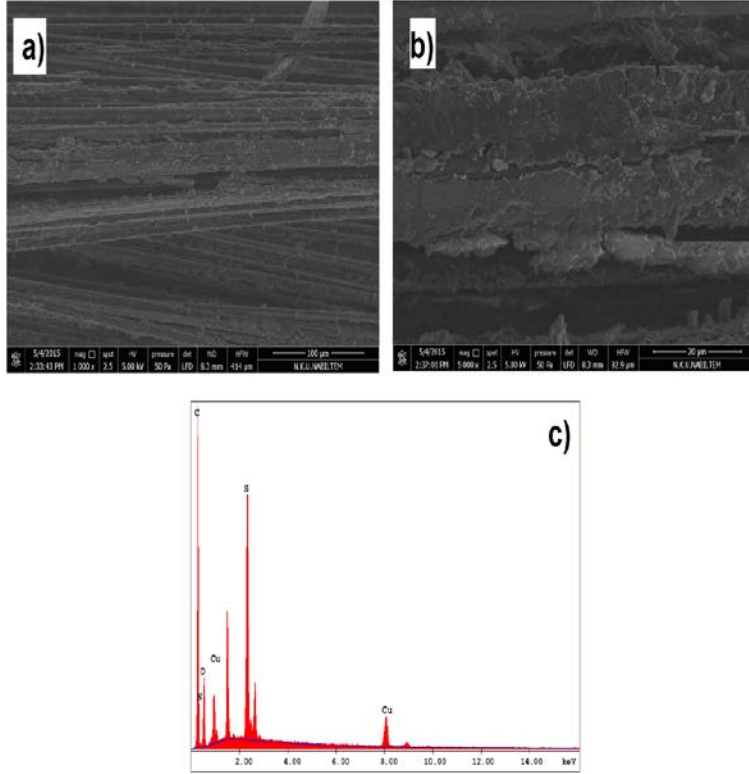


**Şekil 23.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, %5 CuO nanokompozit FTIR Analizi.

### 7.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO'in SEM-EDX Analizi

#### 7.1.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 1 CuO nanokompozit



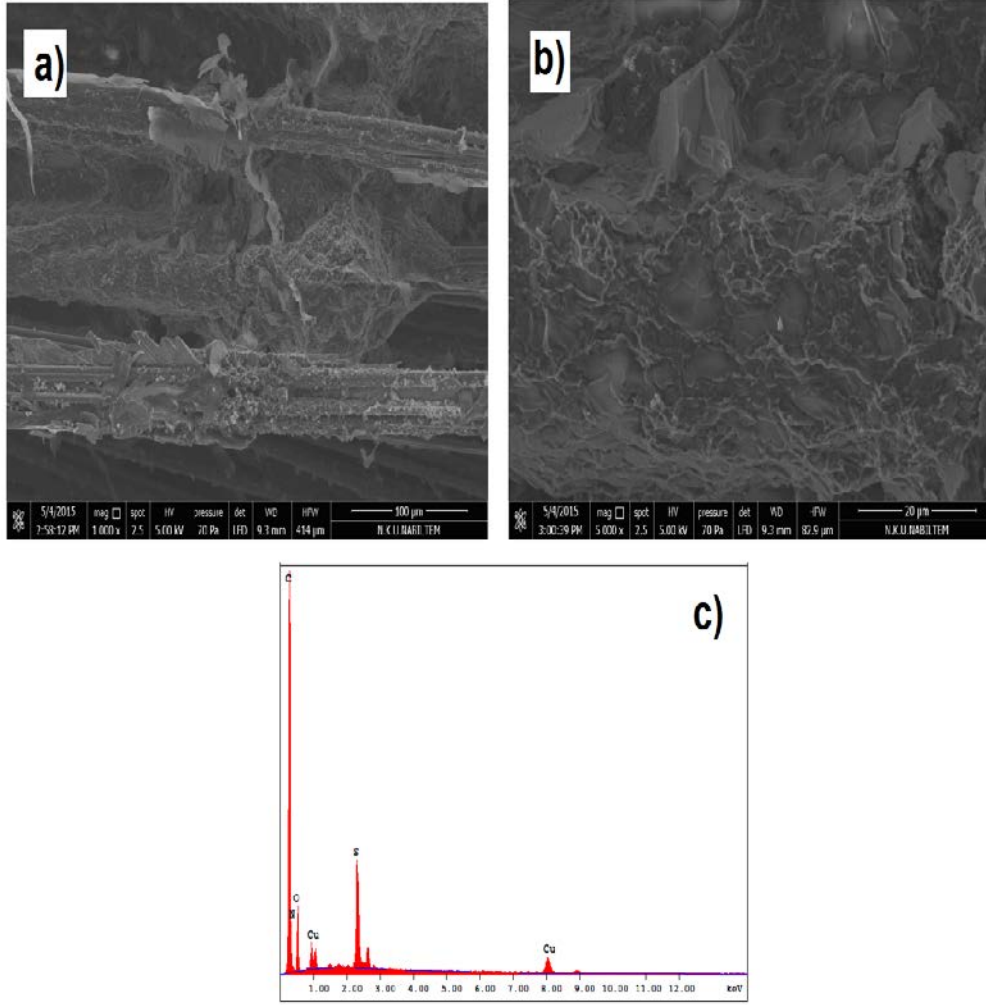


**Şekil 24.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  % 1 CuO nanokompozit **a)** SEM görüntüsü, 100  $\mu\text{m}$ , **b)** SEM Görüntüsü, 20  $\mu\text{m}$ , **c)** EDX analizi.

**Tablo 12.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  % 1 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.

Elementler/ KSerisi	Ağırlıkça%
C	70.65
N	4.58
O	21.08
S	3.09
Cu	0.61

### 7.1.2.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 3 CuO nanokompozit

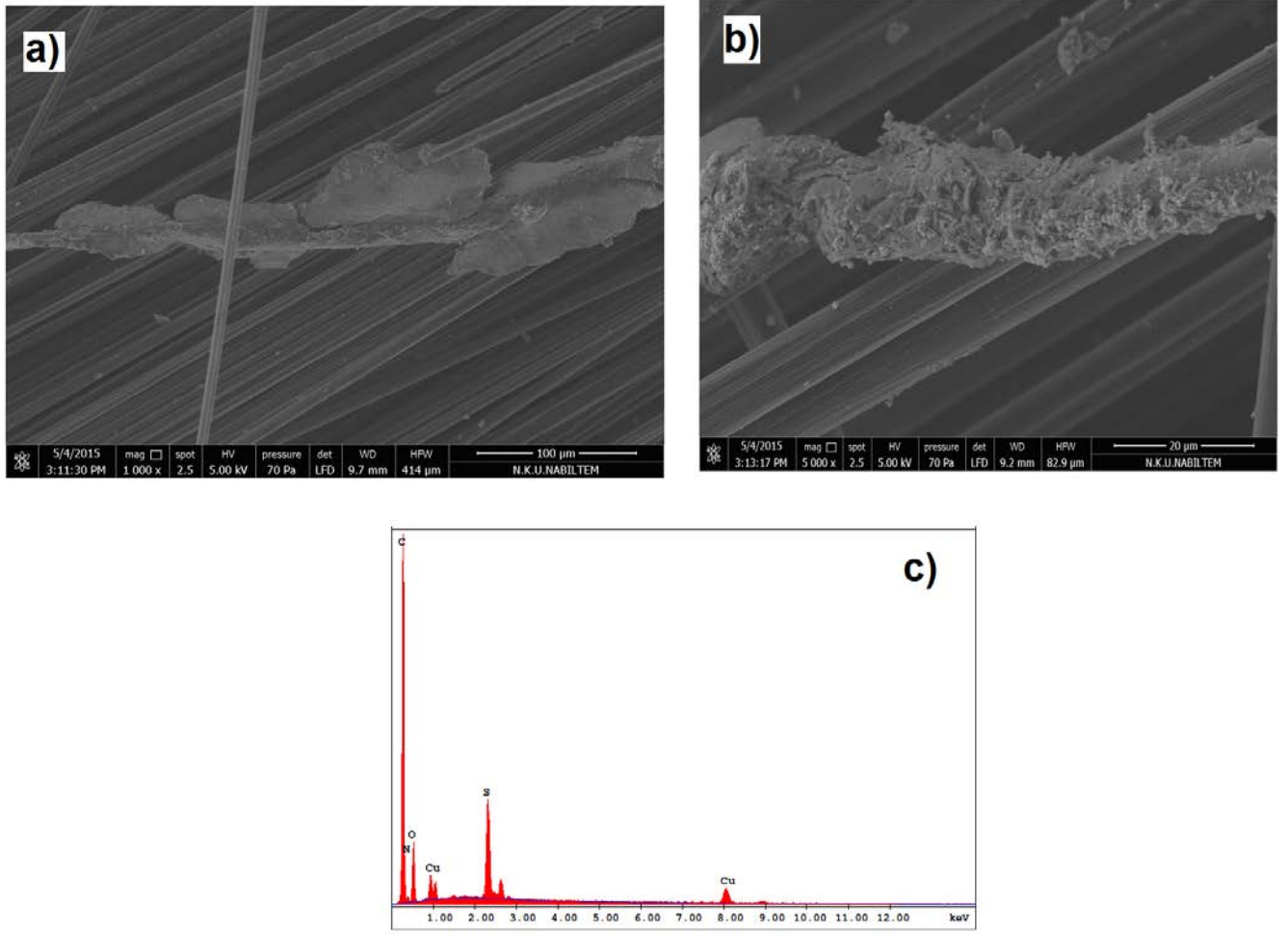


**Şekil 25.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5 % 3 CuO nanokompozit **a)** SEM görüntüsü, 100 μm, **b)** SEM Görüntüsü, 20 μm, **c)** EDX analizi.

**Tablo 13.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 3 CuO nanokompozit'in EDX Analizi

Elementler/ Kserisi	Ağırlıkça %
C	71.64
N	6.37
O	19.13
S	1.76
Cu	1.10

### 7.1.2.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, % 5 CuO nanokompozit



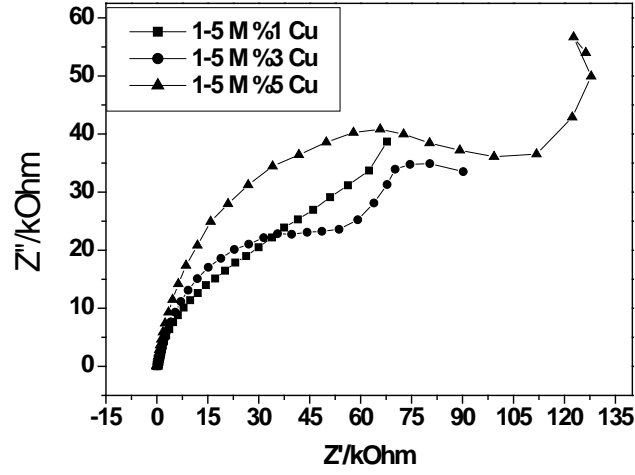
**Şekil 26.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, %5 CuO nanokompozit **a)** SEM görüntüsü, 100 μm, **b)** Sem Görüntüsü, 20 μm, **c)** EDX analizi.

**Tablo 14** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/5, %5 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.

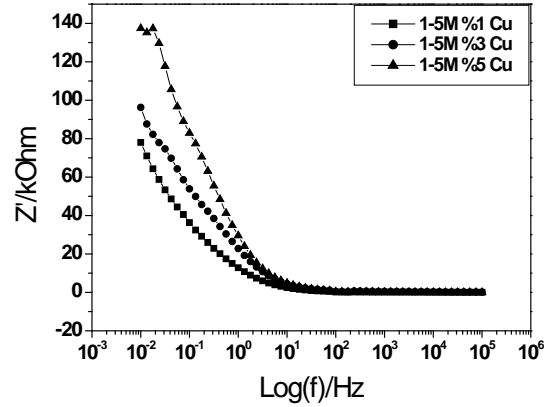
Elementler/ Kserisi	Ağırlıkça %
C	72.17
N	1.45
O	10.51
S	9.97
Cu	5.89

P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozit filminin farklı CuO % kompozisyonlarında (%1, %3, %5) SEM görüntüleri incelendiğinde kopolimerin KFME üzerine gerçekleştirilmiş olduğu görülmektedir (Şekil 24 ve 26). EDX analizlerinde ise CuO miktarı artışına bağlı olarak Cu elementi ağırlıkça yüzdesi %0.61 den önce %1.10 a daha sonra %5.89 a artmıştır.

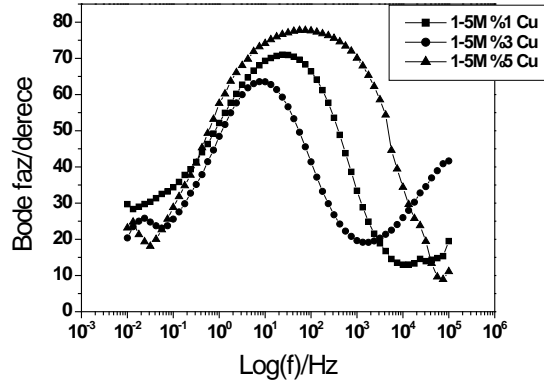
7.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Elektrokimyasal empedans Spektroskopisi Sonuçları



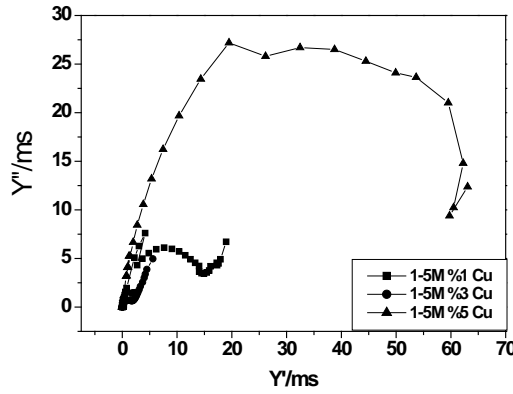
Şekil 27. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1-3-5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Nyquist grafiği.



Şekil 28. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1-3-5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Bode – magnitude grafiği.



**Şekil 29.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1-3-5 CuO, 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde Bode – faz grafiği.



**Şekil 30.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , %1-3-5 CuO, 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde Admitans grafiği.

**Tablo 15.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$ , oranlarında %1-3-5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin CV den farklı tarama hızlarına karşı kapasitans miktarları.

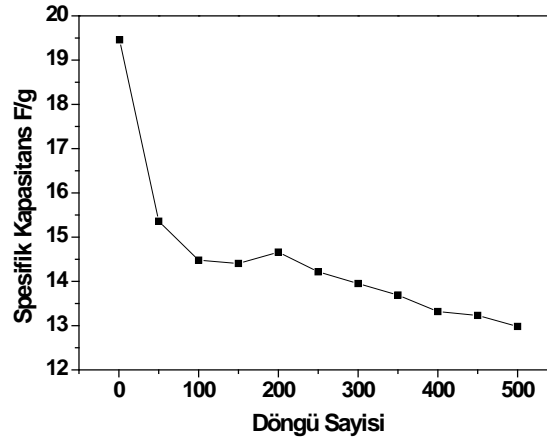
P(PANI-co- PEDOT)/CuO	$C_{sp} / F \times g^{-1}$		
	%1 CuO	%3 CuO	%5 CuO
<b>Tarama hızı</b>			
<b>5</b>	<b>45.39</b>	<b>129.80</b>	<b>453.40</b>
10	26.51	108.17	271.83
20	17.16	72.94	174.58
30	13.31	53.36	145.19
40	10.54	41.60	151.80
50	8.71	34.32	96.87
60	7.52	29.88	82.48
70	6.70	26.04	72.09
80	6.03	22.62	64.16
90	5.51	20.51	58.54
100	5.08	18.83	53.31

**Tablo 16.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/5$  oranlarında %1-3-5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları.

% CuO	$C_{sp}/F \times g^{-1}$	$C_{dl} / F \times g^{-1}$	$\Theta / Derece$
1	45.3859	1.0537	70.96° (30.74Hz)
3	129.8016	1.6009	63.83° (8.4215Hz)
5	<b>453.3959</b>	<b>4.1737</b>	<b>77.57° (72.78Hz)</b>

P(ANI-co-EDOT)/CuO filminin EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans ve faz açısı değerleri Tablo 16 da verilmiştir. 77.78 Hz de en yüksek faz açısı 77.57° değeriyle %5 CuO içeren kompozit filminde Bode-faz grafiğinden elde edilmiştir.

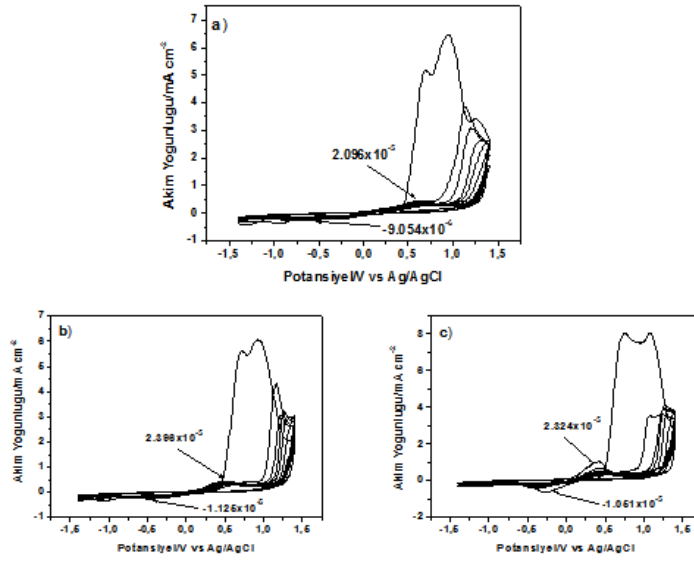
#### 7.1.4. P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozitinin Stabilite Testi



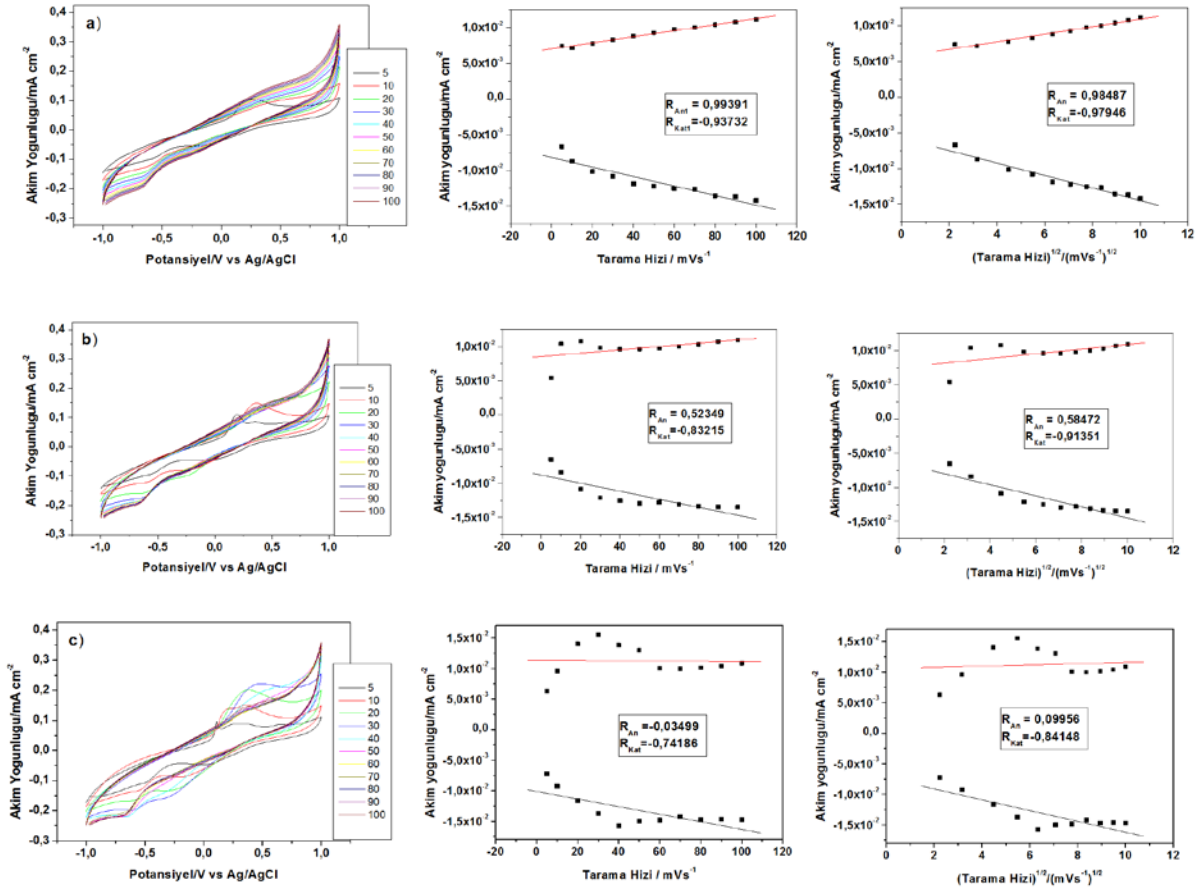
**Şekil 31.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/5$ , 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi için Stabilite Testi.

P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/5$ , 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 500 döngü alınarak elde edilen spesifik kapasitansları sonucu filmin kapasitans değerinde sabit bir durum olmadığı başlangıçtan itibaren yaklaşık 19  $F \times g^{-1}$  seviyelerinden 13  $F \times g^{-1}$  seviyelerine bir düşüş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 31).

#### 7.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/10$ , Değerinde %1, %3, %5 CuO Kompozit Çalışması



**Şekil 32.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10 oranında Glassy elektrot üzerine 0.1 M LiClO<sub>4</sub> içersine 0.15 M SDS çözeltisinde **a)** %1 CuO, **b)** %3 CuO, **c)** %5 CuO, ilavesiyle döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: -1.4 V – 1.4 V, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV×s<sup>-1</sup>.



**Şekil 33.** Glassy elektrot üzerine  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında a) %1 CuO, b)%3 CuO, c)%5 CuO içeren 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. Potansiyel aralığı -1V – 1V. (Her satır aynı grafik için geçerlidir).

**Tablo 17.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , Tarama Hızı karşı Akım Yoğunluğu ve (Tarama Hızı)<sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regrasyon katsayıları.

% CuO	Tarama Hızı- Akım Yoğunluğu		(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> - Akım Yoğunluğu		Durum
	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	R <sub>An1</sub>	R <sub>Kat1</sub>	
1	0.99391	0.93732	0.98487	0.97946	İnce Film Difüzyon kontrollü
3	0.52349	0.83215	0.58472	0.91351	Difüzyon kontrollü
5	0.03499	0.74186	0.09956	0.84148	Difüzyon kontrollü

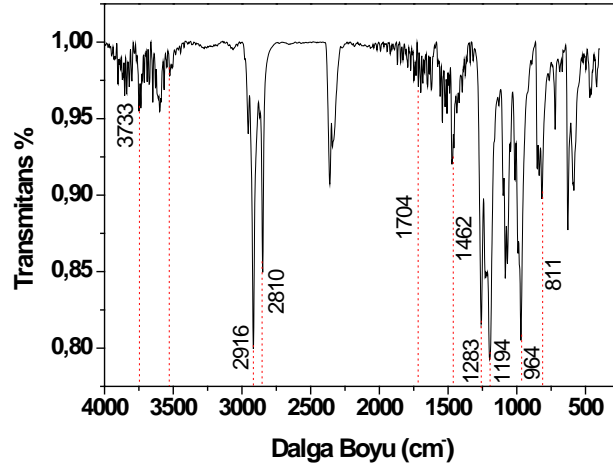
P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , Tarama Hızı karşı Akım Yoğunluğu ve (Tarama Hızı)<sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regrasyon katsayıları incelendiğinde %1 CuO içeren kompozit filmde hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir redoks davranış gözlemlenirken, %3 ve % 5 CuO içeren kompozit filmlerinde sadece difüzyon kontrollü bir redoks davranış gözlemlenmiştir (Tablo 17).

### 7.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , FTIR-ATR ANALİZİ

#### 7.2.1.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1 CuO nanokompozit

P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ 'nin %1 CuO ilavesiyle elde edilen FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Trasmittans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözüken 3733 cm<sup>-1</sup> de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2916 ve 2810 cm<sup>-1</sup> de gözüken pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1704 cm<sup>-1</sup> de gözüken pik C-N bağına aittir. 1462 cm<sup>-1</sup> de pikler üst üste binmiş halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1283-1194 cm<sup>-1</sup> pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 964 cm<sup>-1</sup> piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir. 811 cm<sup>-1</sup> piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.

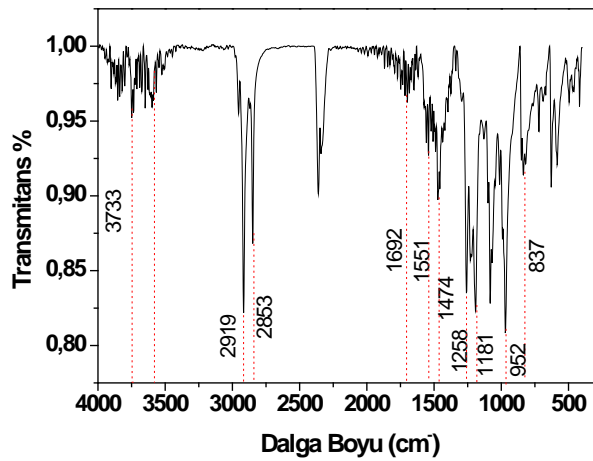




**Şekil 34.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, %1CuO nanokompozit için FTIR Analizi.

### 7.2.1.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, %3 CuO nanokompozit

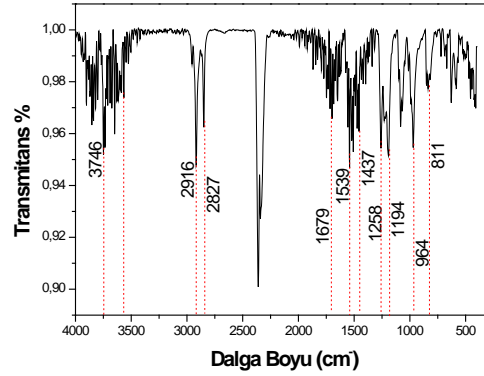
P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, %3CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Trasmıtans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten 3733 cm<sup>-1</sup> de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış. 2919 ve 2853 cm<sup>-1</sup> de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır. 1692 cm<sup>-1</sup> de gözükten pik C-N bağına aittir. 1551-1474 cm<sup>-1</sup> de pikler halka içi C=C gerilmesini göstermektedir. 1258-1181 cm<sup>-1</sup> pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir. 952 cm<sup>-1</sup> piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir. 837 cm<sup>-1</sup> piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.



**Şekil 35.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, % 3 CuO nanokompozit için FTIR Analizi.

### 7.2.1.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, %5 CuO nanokompozit

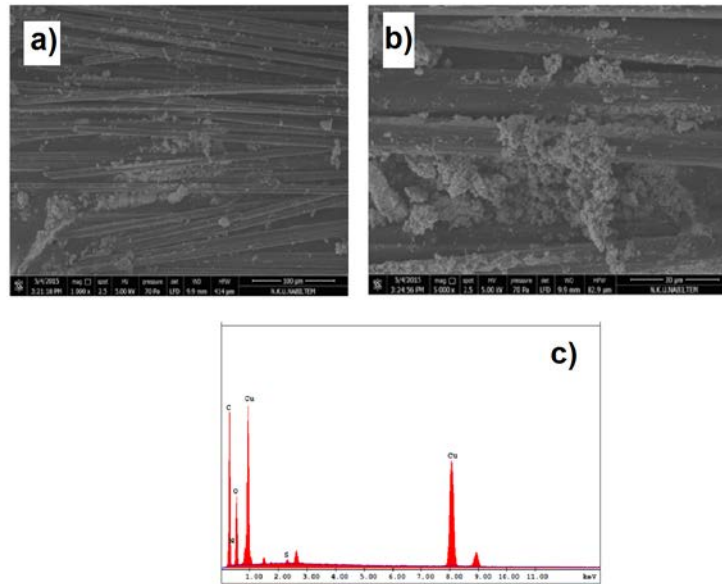
P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %3 CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000 nm dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten  $3746\text{ cm}^{-1}$  de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış.  $2916$  ve  $2827\text{ cm}^{-1}$  de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır.  $1679\text{ cm}^{-1}$  de gözükten pik C-N bağına aittir.  $1539-1437\text{ cm}^{-1}$  de pikler halka içi C=C gerilmesini göstermektedir.  $1258-1194\text{ cm}^{-1}$  pikleri etilen dioksit halkasında bulunan C-O-C bağı gerilmesinin bozulmuş halidir.  $964\text{ cm}^{-1}$  piki tiyofen halkasında ki C-S-C bağına karşılık gelmektedir.  $811\text{ cm}^{-1}$  piki uç noktasından çatallanmış olup birincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir.



**Şekil 36.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , % 5 CuO nanokompozit için FTIR Analizi.

## 7.2.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO'in SEM-EDX Analizi

### 7.2.2.1. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , % 1 CuO nanokompozitin SEM-EDX Analizi

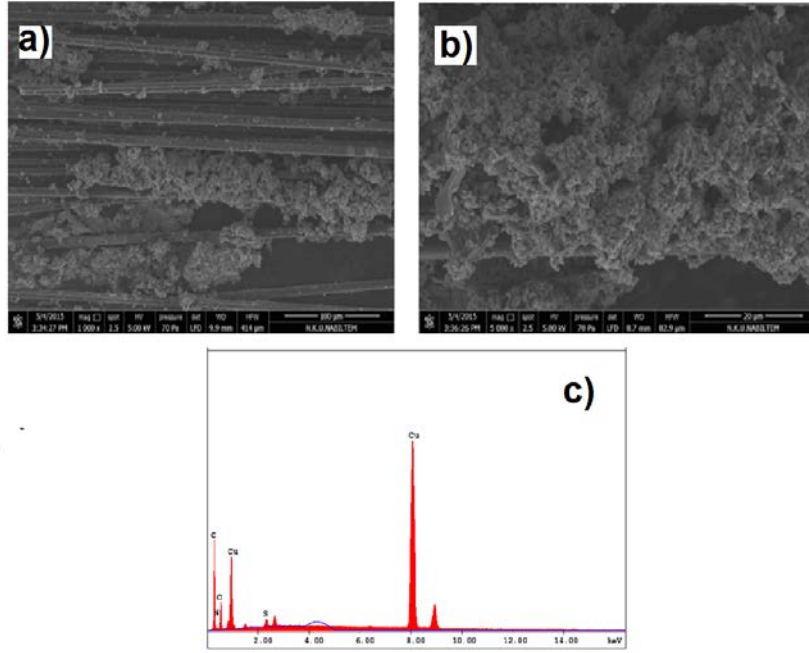


**Şekil 37.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , % 1 CuO nanokompozit için a) SEM görüntüsü 100 µm, b) SEM görüntüsü, 20 µm, c) EDX analizi.

**Tablo 18.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/10$ , % 1 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.

Elementler/ Kserisi	Ağırlıkça %
C	52.75
N	1.22
O	16.93
S	0.14
Cu	28.96

#### 7.2.2.2. P(ANI-co-EDOT)/CuO, $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/10$ , % 3 CuO nanokompozit

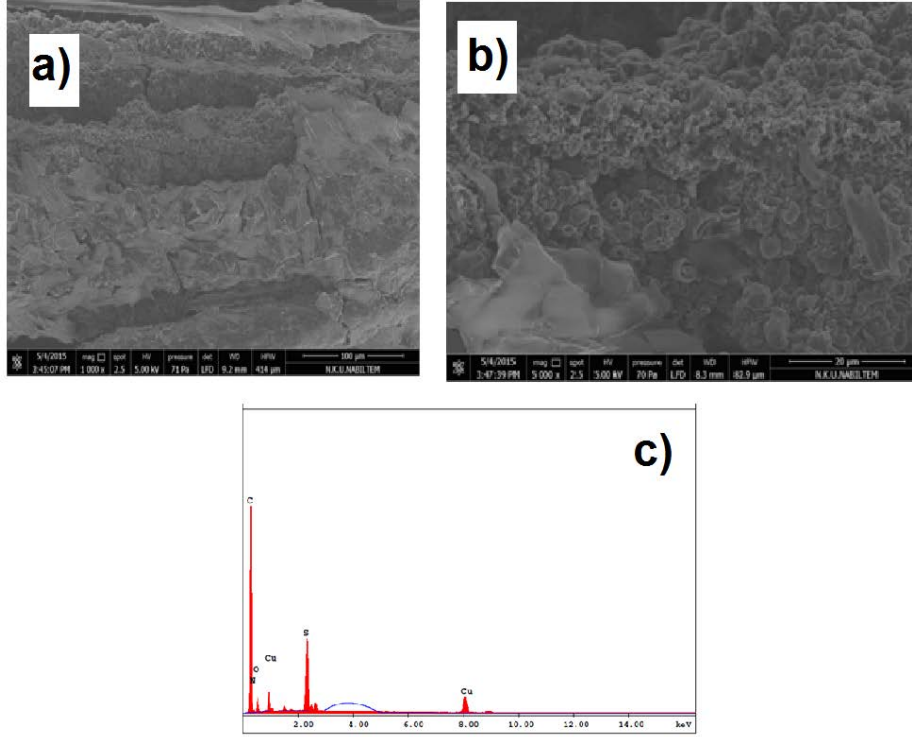


**Şekil 38.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/10$ , % 3 CuO nanokompozit için **a)** SEM görüntüsü 100  $\mu\text{m}$ , **b)** SEM görüntüsü, 20  $\mu\text{m}$ , **c)** EDX analizi.

**Tablo 19.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0= 1/10$ , %3 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.

Elementler/ Kserisi	Ağırlıkça %
C	50.73
N	2.31
O	12.37
S	4.41
Cu	30.18

### 7.2.2.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, % 5 CuO nanokompozit



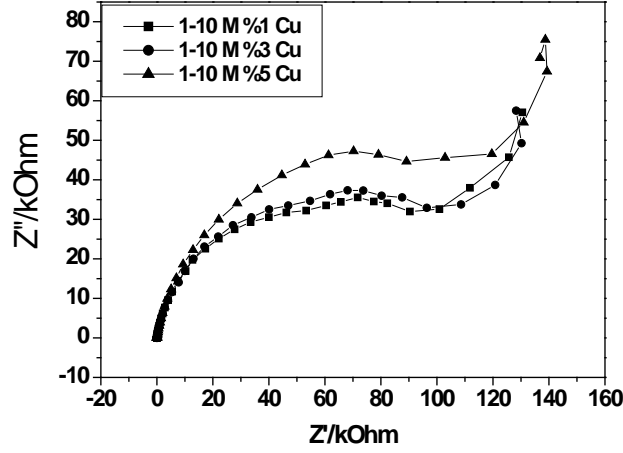
**Şekil 39.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, % 5 CuO nanokompozit için **a)** SEM görüntüsü 100 μm, **b)** SEM görüntüsü, 20 μm, **c)** EDX analizi.

**Tablo 20.** P(ANI-co-EDOT)/CuO, [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, % 5 CuO nanokompozit'in EDX Analizi.

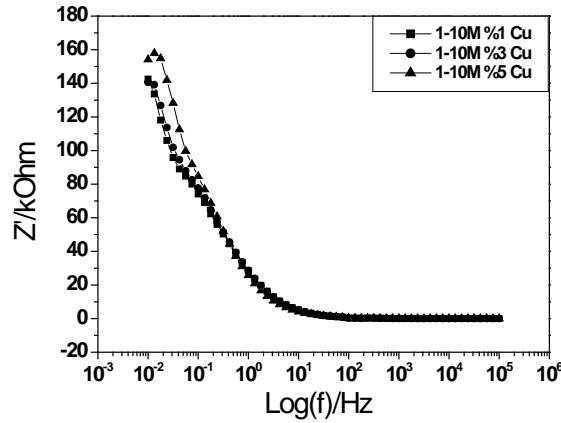
Elementler/ Kserisi	Ağırlıkça %
C	70.35
N	2.89
O	4.57
S	18.16
Cu	4.04

P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozit filminin [ANI]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10, farklı CuO % kompozisyonlarında (%1, %3, %5) SEM görüntüleri incelendiğinde kopolimerin KFME üzerine gerçekleştirilmiş olduğu görülmektedir (Şekil 38 ve 39). EDX analizlerinde ise CuO miktarı artışına bağlı olarak Cu elementi ağırlıkça yüzdesi % 28.96 den (%1 CuO), önce %30.18 e artmış (%3 CuO) daha sonra %4.04 e (%5 CuO) düşmüştür. Bu düşüşün nedeni kopolimer kompozisyonundaki CuO miktarına doygunluk sınırına ulaştığı şeklinde yorumlanabilir.

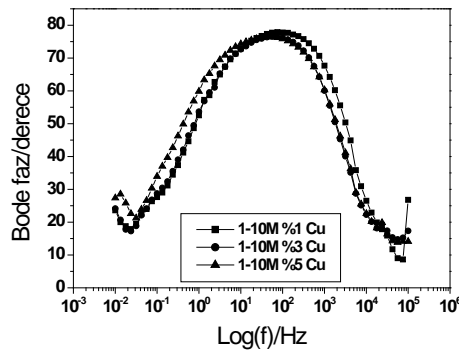
7.2.3. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1-3-5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Elektrokimyasal empedans Spektroskopi Sonuçları



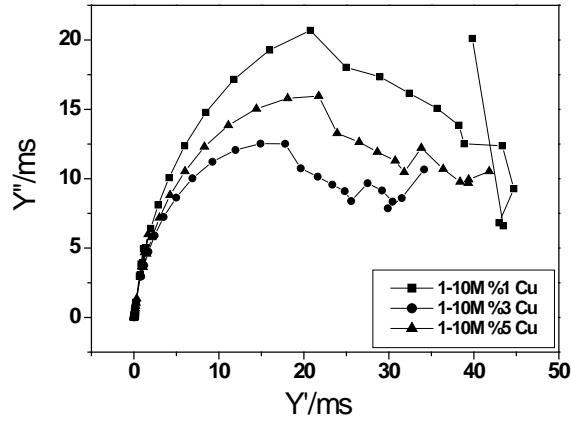
Şekil 40. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Nyquist grafiği.



Şekil 41. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Bode – magnitude grafiği.



Şekil 42. P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1, %3, %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Bode – faz grafiği.



**Şekil 43.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$ , %1, %3, %5 CuO, 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde Admitans grafiği.

**Tablo 21.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$  oranlarında %1, %3, %5 CuO nanokompozitin CV den farklı tarama hızlarına karşı kapasitans miktarları.

P(ANI-co-EDOT)/CuO	$C_{sp}/ F \times g^{-1}$		
	%1 CuO	%3 CuO	%5 CuO
<b>Tarama hızı</b>			
<b>5</b>	<b>216.8205</b>	<b>215.5679</b>	<b>158.7929</b>
<b>10</b>	143.3741	138.6636	98.8579
<b>20</b>	89.0660	91.4088	60.0721
<b>30</b>	66.3693	72.1507	47.6916
<b>40</b>	53.2490	58.8106	40.7592
<b>50</b>	44.8979	48.9948	34.6925
<b>60</b>	39.4001	42.0419	29.5688
<b>70</b>	35.1759	37.1736	24.8689
<b>80</b>	31.6390	33.0682	22.3993
<b>90</b>	28.9770	29.9072	19.9982
<b>100</b>	25.8535	27.5065	18.2290

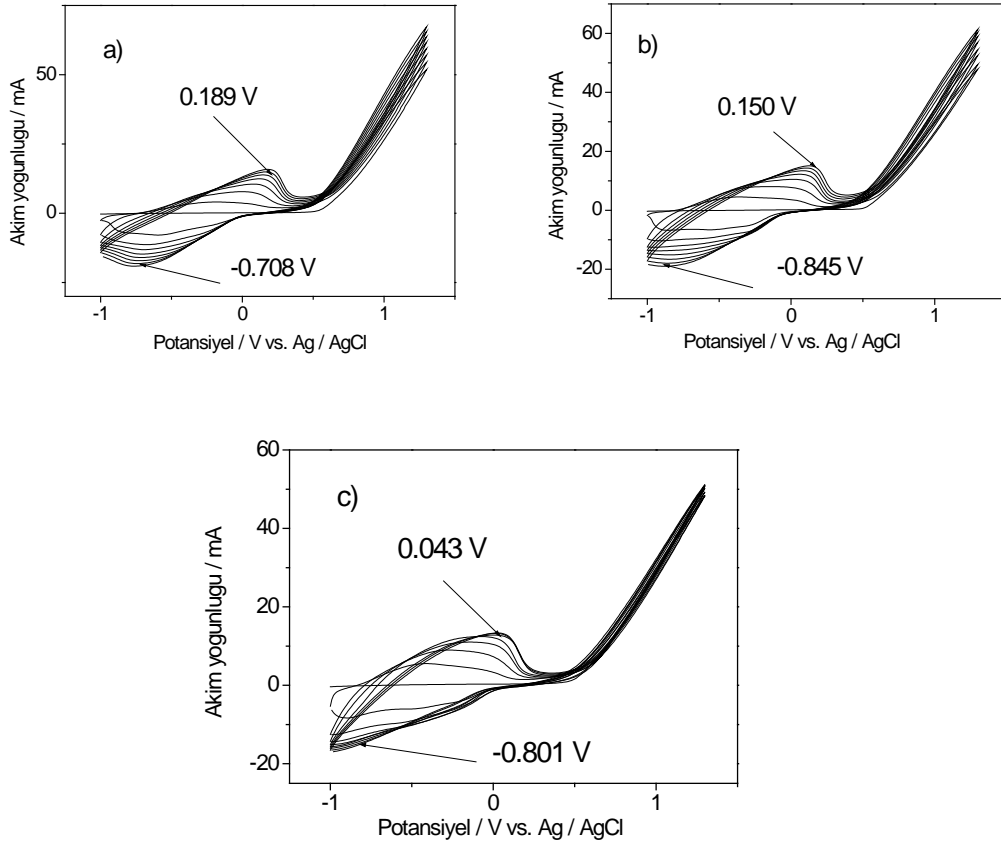
**Tablo 22.** P(ANI-co-EDOT)/CuO,  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$  oranlarında %1, %3, %5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları.

% CuO	$C_{sp}/F \times g^{-1}$	$C_{dl} / F \times g^{-1}$	$\Theta / Derece$
<b>1</b>	<b>216.82</b>	<b>2.2982</b>	<b>77.76° (97.26Hz)</b>
<b>3</b>	215.56	2.1663	76.73° (63.64Hz)
<b>5</b>	158.23	1.7113	76.73° (59.38Hz)

P(ANI-co-EDOT)/CuO filminin EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans ve faz açısı değerleri Tablo 22 de verilmiştir. 63.64 Hz de en yüksek faz açısı 77.76° değeriyle %1 CuO içeren kompozit filminde Bode-faz grafiğinden elde edilmiştir.

## 8. P(EDOT-co-Py)/CuO Nanokompoziti Elektrokimyasal sentezi

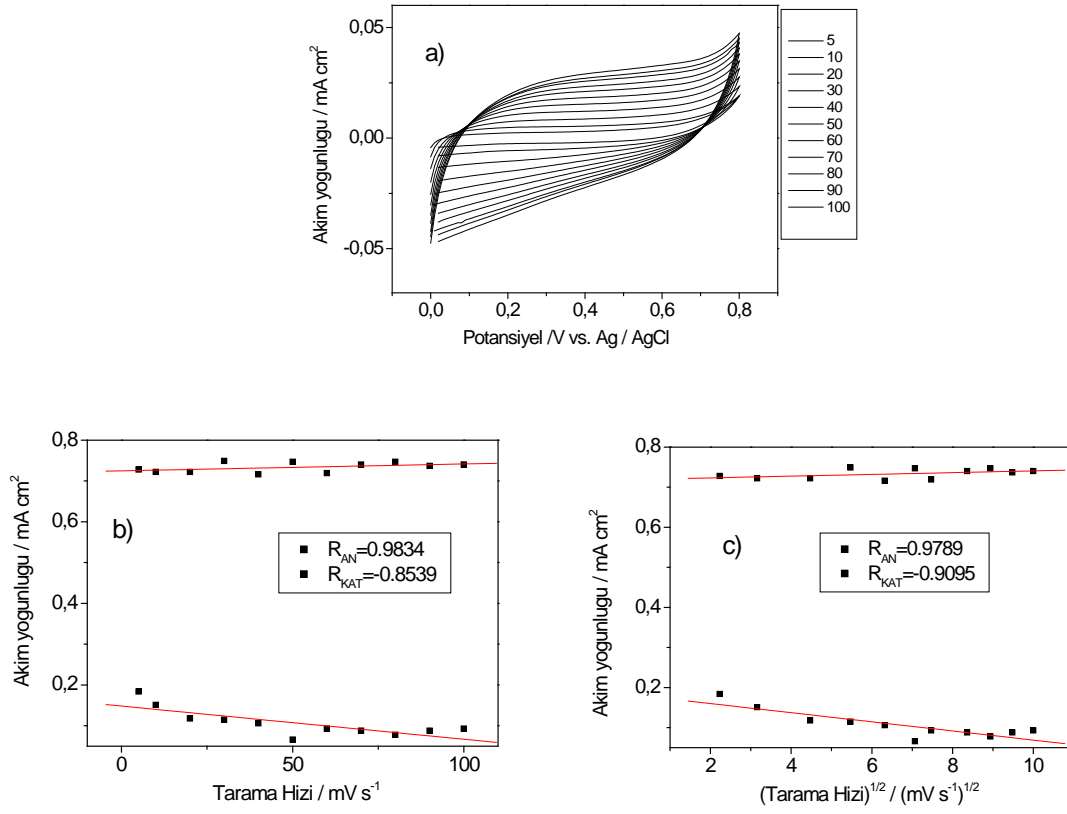
### 8.1. P(EDOT-co-Py)/CuO Nanokompoziti, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, %1, %3, %5 CuO Kompozitinin Elektrokimyasal sentezi



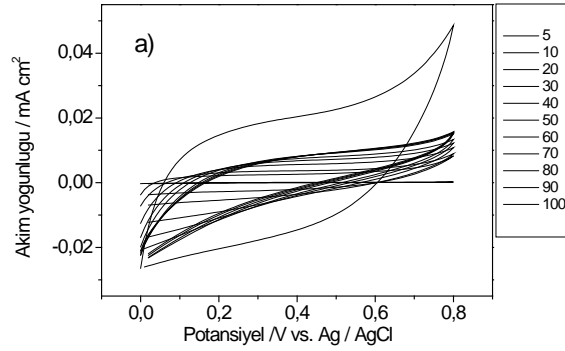
**Şekil 44.** [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub> = 1/5 oranlarında Glassy elektrot üzerine 50 mM ve 100 mL SDS çözeltisinde **a)** %1 CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, **b)** %3 CuO, **c)** %5 CuO, 8 döngü olarak alınmış CV grafiği.

**Tablo 23.** P(EDOT-co-Py)/CuO, %1, %3, %5 CuO Kompozitinin Elektrokimyasal parametreleri

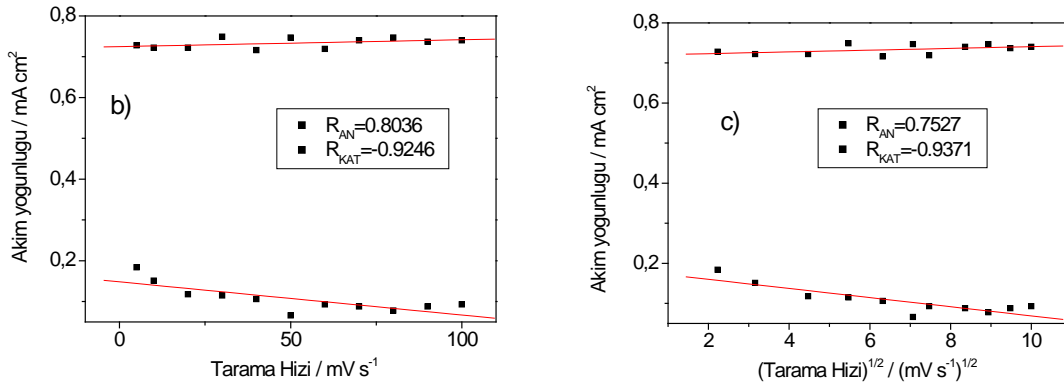
%[CuO]	E <sub>An</sub> /V	E <sub>Kat</sub> /V	ΔE/V	i <sub>An</sub> /mA×cm <sup>-2</sup>	i <sub>KAT</sub> /mA×cm <sup>-2</sup>	i <sub>An</sub> / i <sub>Kat</sub>
1	0.197	-0.755	0.952	15.95	-19.25	0.828
3	0.161	-0.765	0.926	14.97	-18.37	0.814
5	0.048	-0.755	0.803	13.22	-14.35	0.921



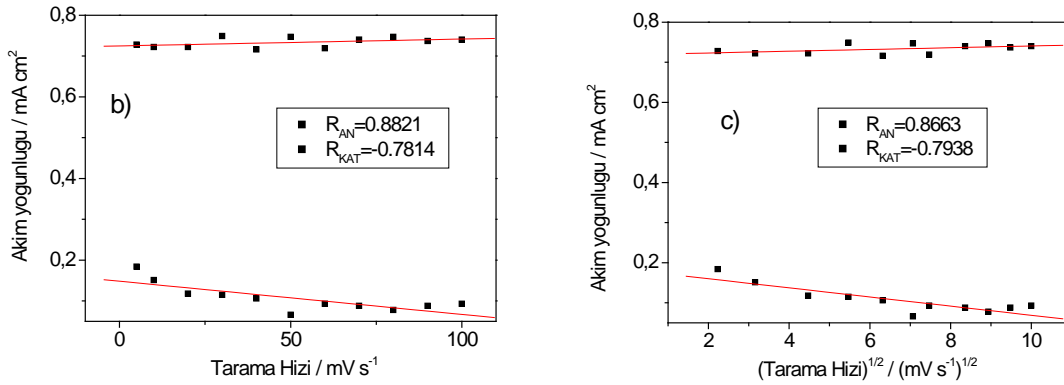
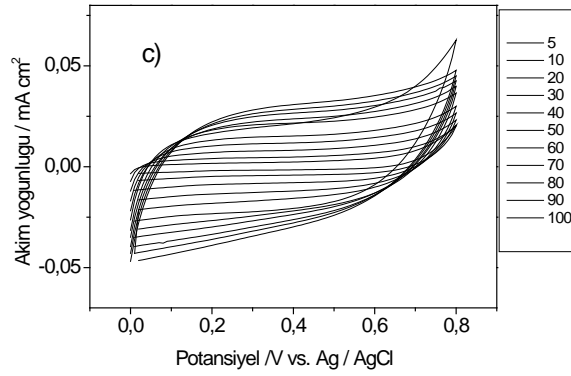
**Şekil 45.** Glassy elektrot üzerinde **a)** %1CuO [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.







**Şekil 46.** Glassy elektrot üzerine a) %3CuO [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/5, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. b) Akım yoğunluğu tarama hızı, c) Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.



**Şekil 47.** Glassy elektrot üzerine a) %5 CuO [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/5, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. b) Akım yoğunluğu tarama hızı, c) Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.

**Tablo 24.** P(EDOT-co-Py)/CuO, %1, %3, %5 CuO Kompozitinin regresyon katsayıları.

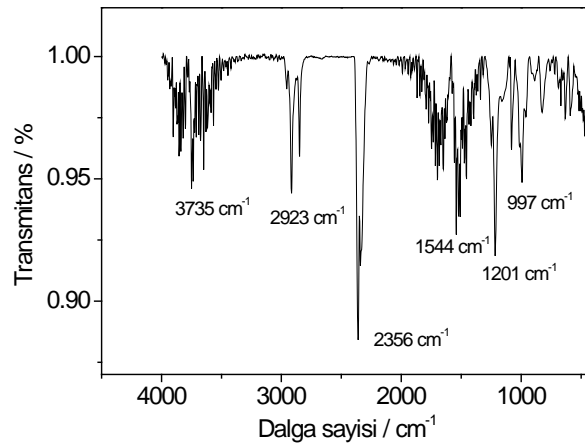
% [CuO]	Tarama hızı / $mV \times s^{-1}$		$(\text{Tarama hızı})^{1/2} / (mV \times s^{-1})^{1/2}$		Durum
	$R_{an}$	$R_{kat}$	$R_{an}$	$R_{kat}$	
1	0.9834	-0.8539	0.9789	-0.9095	İnce film
3	0.8036	-0.9246	0.7527	-0.9371	İnce film
5	0.8821	-0.7814	0.8663	-0.7938	İnce film ve difüzyon kontrol

P(EDOT-co-Py)/CuO,  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , Tarama Hızı karşı Akım Yoğunluğu ve  $(\text{Tarama Hızı})^{1/2}$  karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regresyon katsayıları incelendiğinde %1 ve %3 CuO içeren kompozit filmde ince film, %5 CuO içeren kompozit filmlerinde hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir redoks davranış gözlemlenmiştir (Tablo 24).

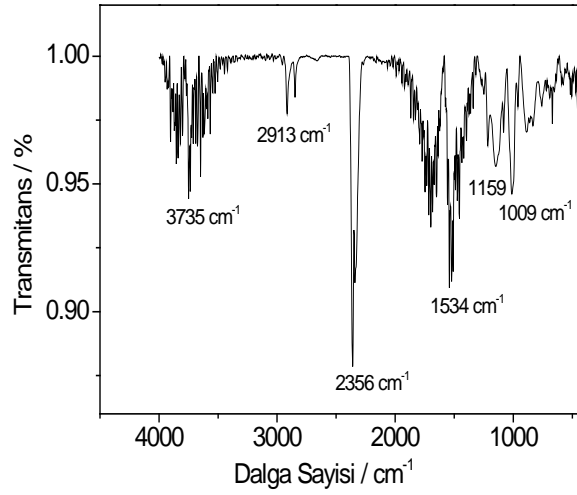
### 8.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO için FTIR-ATR ANALİZİ

#### 8.1.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO, $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozit

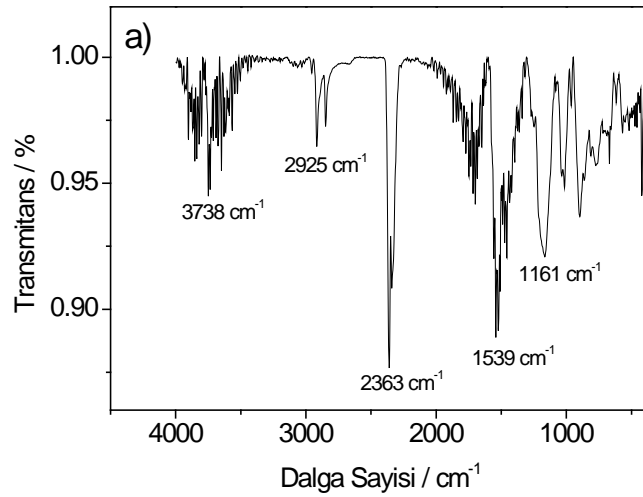
P(EDOT-co-Py)/CuO,  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1 CuO'nin FTIR-ATR analizi 400 ile 4000  $cm^{-1}$  dalga sayısı arasında % Transmittans'a karşılık yapılmıştır. İlk olarak gözükten  $3735 \text{ cm}^{-1}$  de N-H gerilmesi hafif şekilde ortaya çıkmış.  $2923$  ve  $2356 \text{ cm}^{-1}$  de gözükten pikler halka için C-H gerilmesi olmaktadır.  $1544 \text{ cm}^{-1}$  de gözükten pik halka içi C=C gerilmesini göstermektedir.  $1201 \text{ cm}^{-1}$  pik C-C bağına belirtir.  $997 \text{ cm}^{-1}$  piki tiyofen halkasında ki C-S bağına karşılık gelmektedir.



**Şekil 48.** P(EDOT-co-Py)/CuO,  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

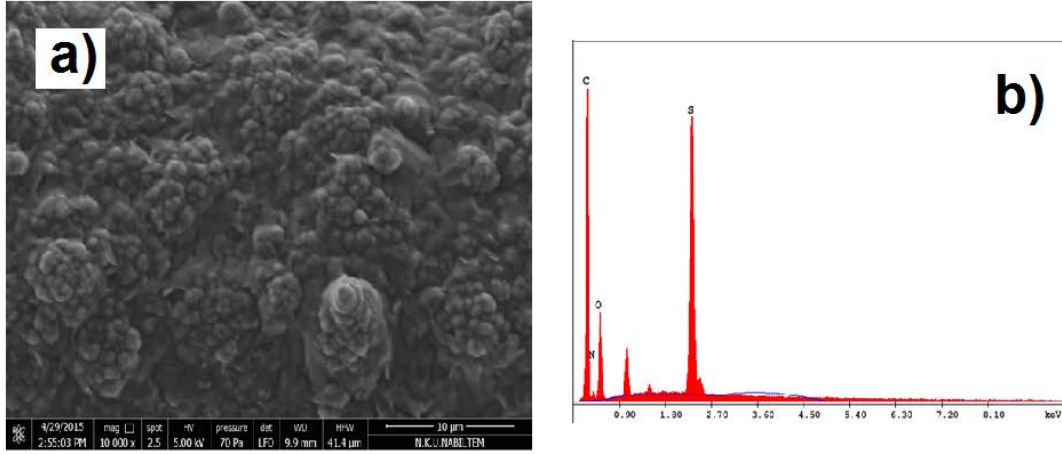


**Şekil 49.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, %3 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

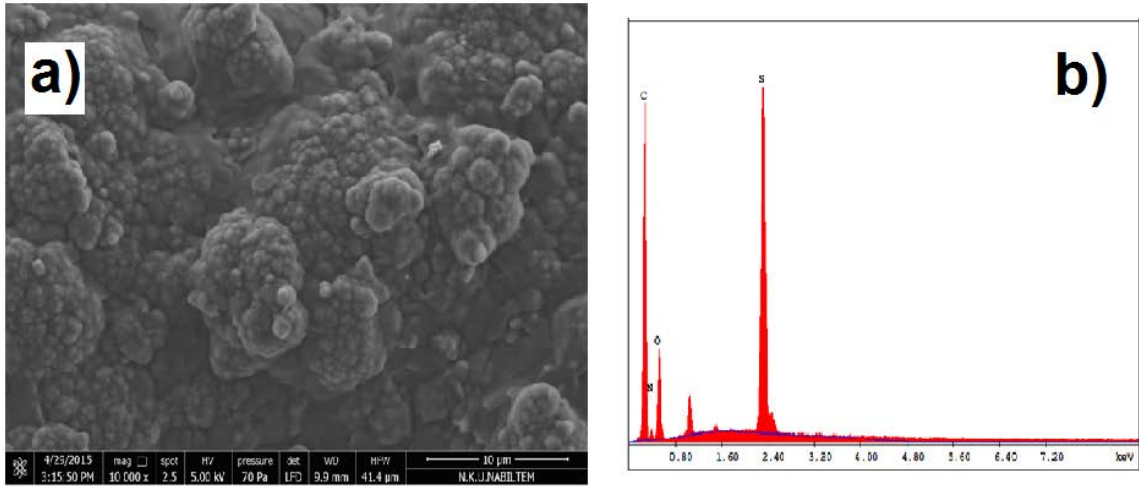


**Şekil 50.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, %5 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

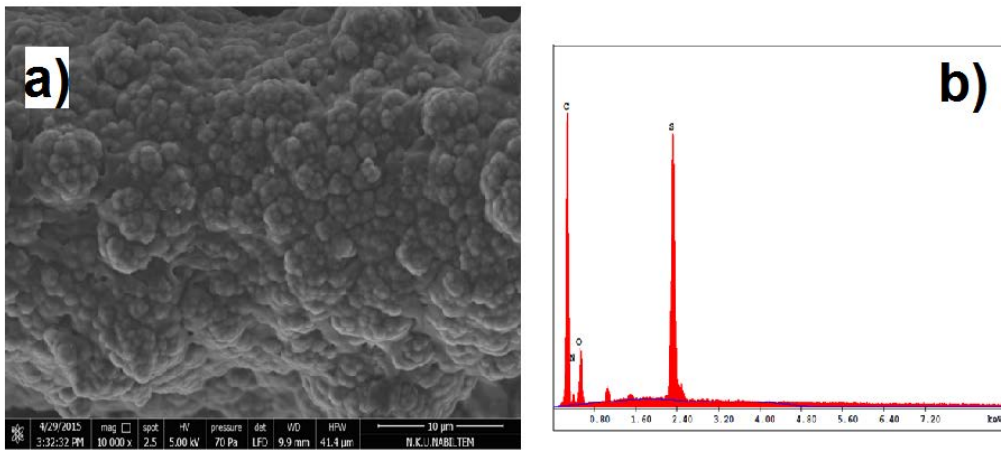
### 8.1.1.2. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/5, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozit SEM-EDX Analizleri



**Şekil 51.**  $[\text{EDOT}]_0/[\text{Py}]_0 = 1/5$ , oranlarında %1 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.



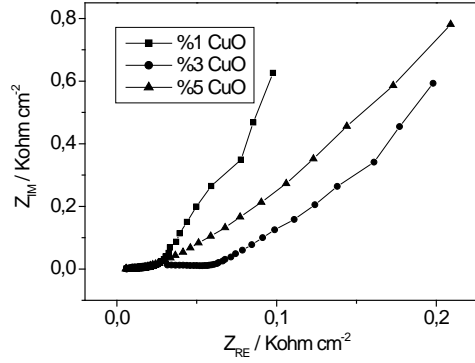
**Şekil 52.**  $[\text{EDOT}]_0/[\text{Py}]_0 = 1/5$ , oranlarında %3 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.



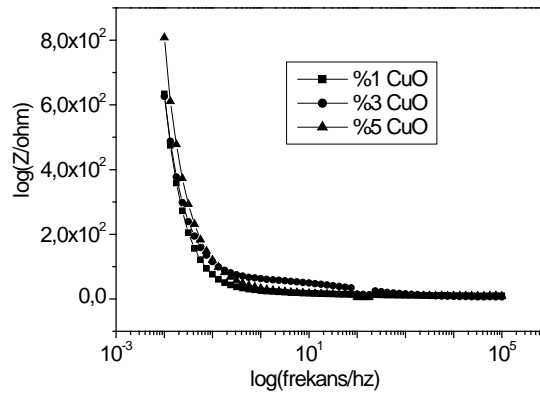
**Şekil 53.**  $[\text{EDOT}]_0/[\text{Py}]_0 = 1/5$ , oranlarında %5 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.

P(EDOT-co-Py)/CuO,  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO nanometal içeren kompozitin SEM görüntülerinden kaplamanın homojen olduğu görülmektedir (Şekil 57). EDX analizlerinden kompozit filminin kaplandığı gözlemlenmektedir.

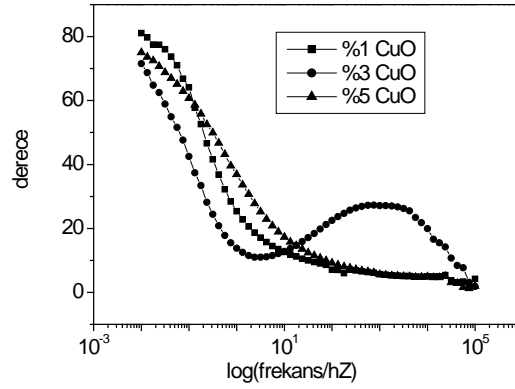
### 8.1.1.3. P(EDOT-co-Py)/CuO, $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitin EES Sonuçları



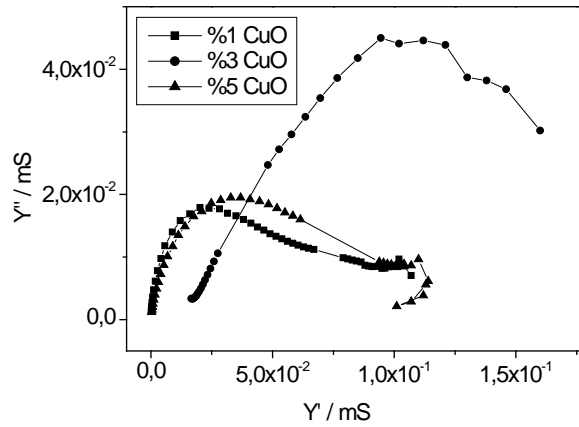
**Şekil 54.** P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO Nyquist grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltisinde GCE üzerine alınmıştır.



**Şekil 55.** P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$ , %1, %3, %5 CuO Bode-magnitude grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltisinde GCE üzerine alınmıştır.



**Şekil 56.** P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5, \%1, \%3, \%5$  CuO Bode-faz grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltisinde GCE üzerine alınmıştır.



**Şekil 57.** P(EDOT-co-Py)/CuO'nun EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5, \%1, \%3, \%5$  CuO Admitans grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltisinde GCE üzerine alınmıştır.

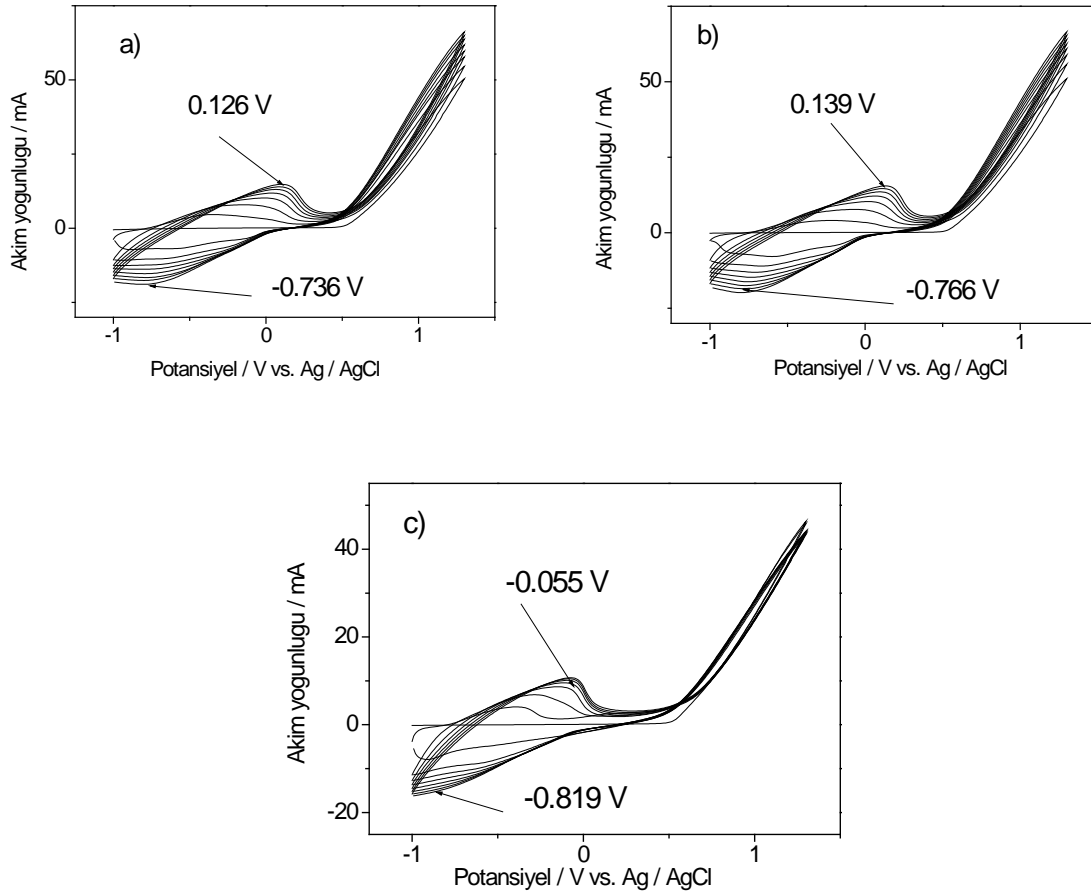
**Tablo 25.**  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$  oranlarında %1, %3, %5 CuO nanometali içeren kompozitlerinin EIS den elde edilen kapasitans miktarları, faz açıları, admitans değerleri.

% CuO	$C_{sp}/mF \times cm^{-2}$	$C_{dl}/mF \times cm^{-2}$	$\Theta(0.01Hz)/Der$ ece	$Y''$ (mS) $Y'=0.04$ mS
1	25.396	0.035	81.01	0.021
3	26.897	0.035	71.60	0.018
5	20.520	0.034	75.09	0.014

P(ANI-co-EDOT)/CuO filminin EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans ve faz açısı değerleri Tablo 25 de verilmiştir.

77.78 Hz de en yüksek faz açısı 81.01° değeriyle %1 CuO içeren kompozit filmde Bode-faz grafiğinden elde edilmiştir.

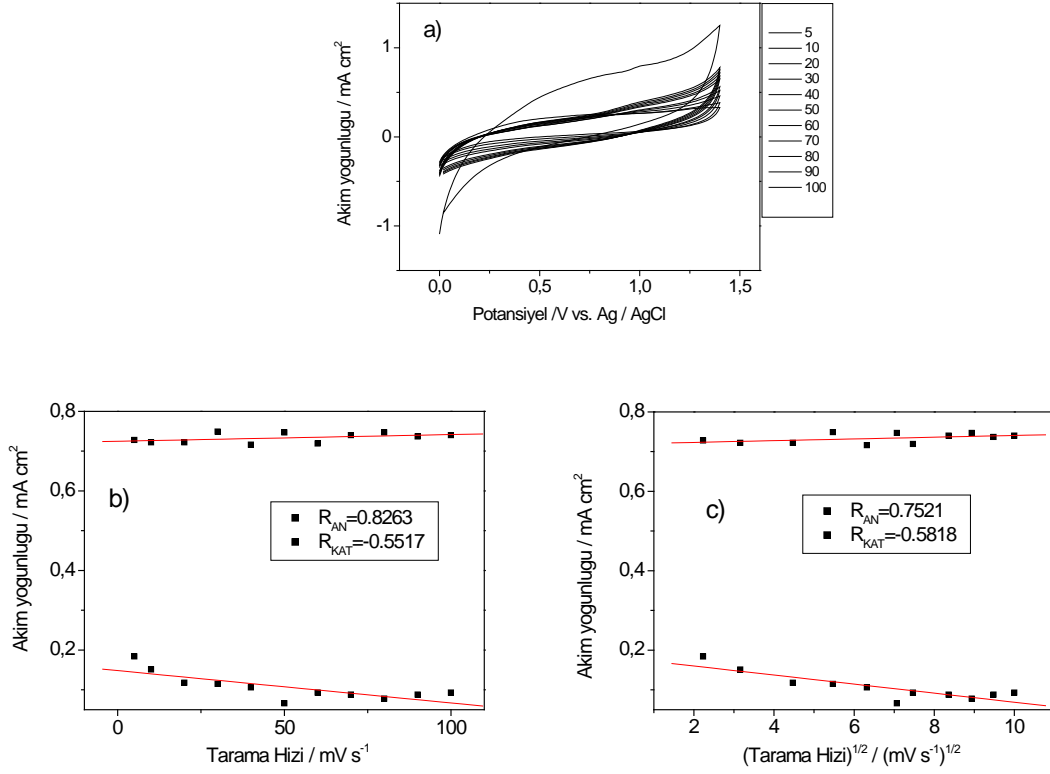
## 8.2. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitinin Elektrokimyasal sentez



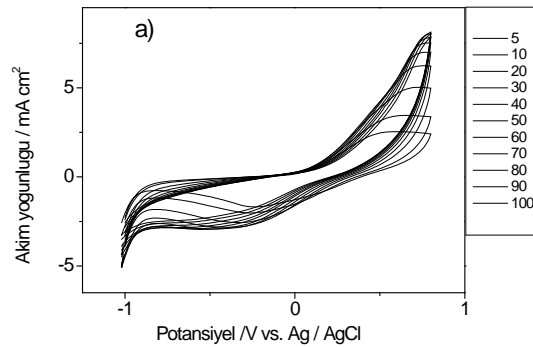
**şekil 58.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, oranlarında, Glassy elektrot üzerine 50 mM ve 100 mL SDS zltilisinde **a)** %1 CuO, **b)** %3 CuO, **c)** %5 CuO, 8 döngü olarak alınmış CV grafiği.

**Tablo 26.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, oranlarında, % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler için elektrokimyasal parametreler.

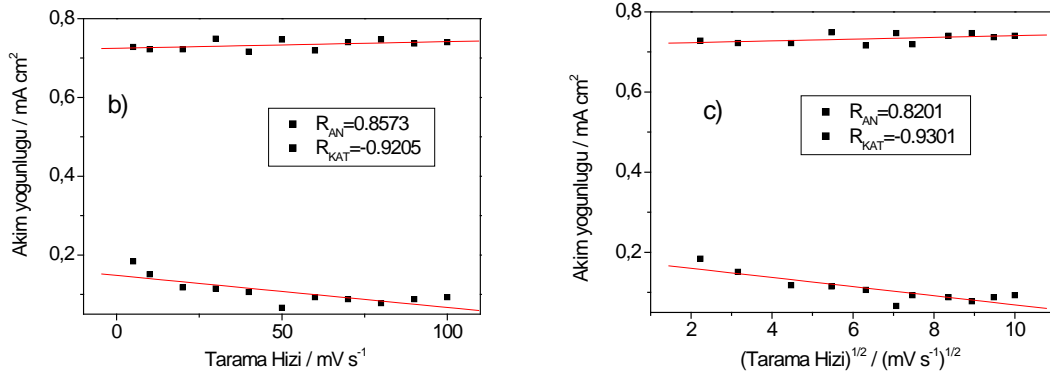
%[CuO]	$E_{An}/V$	$E_{Kat}/V$	$\Delta E/V$	$i_{An}/mA \times cm^{-2}$	$i_{Kat}/mA \times cm^{-2}$	$i_{An}/i_{Kat}$
1	0.114	-0.774	0.888	14.407	-18.697	0.77
3	0.161	-0.792	0.953	14.901	-19.747	0.75
5	-0.044	-0.812	0.768	10.415	-15.272	0.68



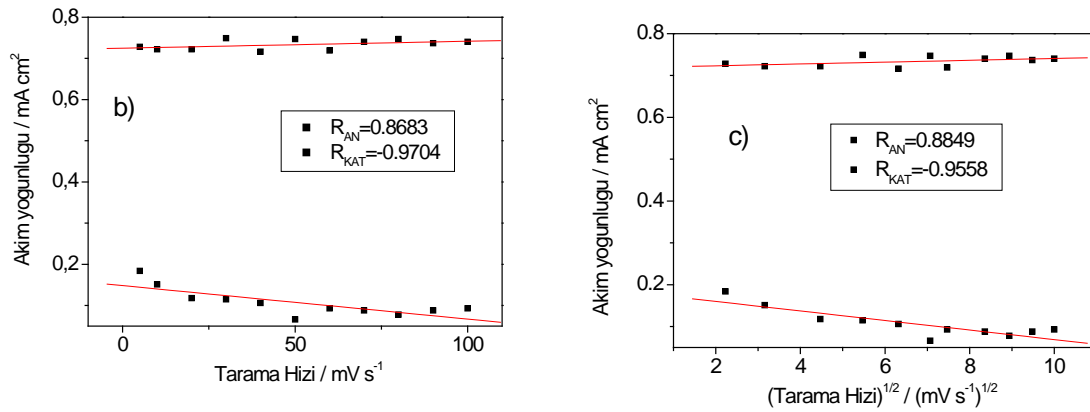
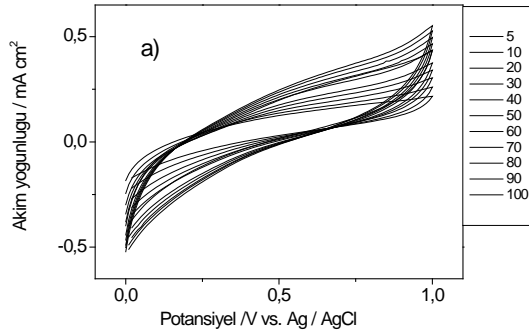
**Şekil 59.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine a) %1CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mV×s<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monomer free grafiği. b) Akım yoğunluğu-tarama hızı, c) Akım yoğunluğu-Tarama hızının karekök grafiği.







**Şekil 60.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine **a)** %3CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monfree grafiği. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.



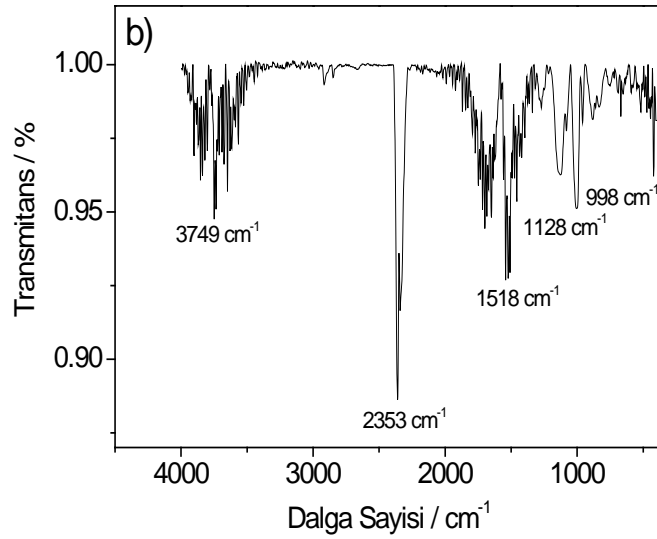
**Şekil 61.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, Glassy elektrot üzerine **a)** %5 CuO, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde monomersiz ortamda elde edilen 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mVxs<sup>-1</sup> tarama hızlarındaki monomer-free grafiği. **b)** Akım yoğunluğu tarama hızı, **c)** Akım yoğunluğu Tarama hızının karekök grafiği.

**Tablo 27.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/10, % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler için regrasyon katsayıları.

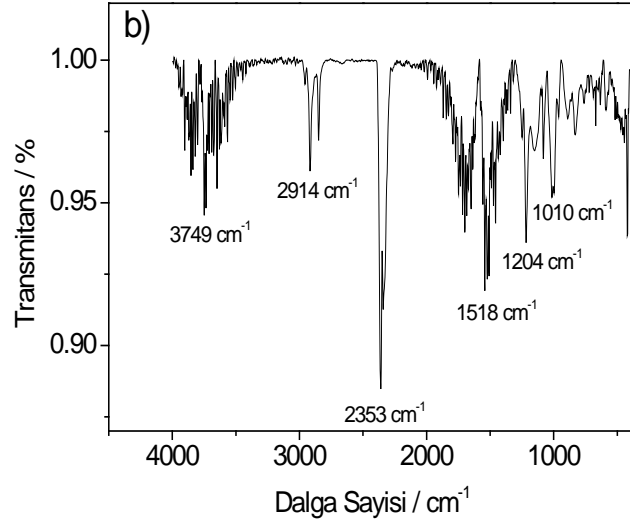
%[CuO]	Tarama hızı/m×s <sup>-1</sup>		(Tarama hızı) <sup>1/2</sup> /(mV×s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>		Durum
	R <sub>an</sub>	R <sub>kat</sub>	R <sub>an</sub>	R <sub>kat</sub>	
1	0.8263	-0.5517	0.7521	-0.5818	İnce film
3	0.8573	-0.9205	0.8201	-0.9301	İnce film
5	0.8683	-0.9704	0.8849	-0.9558	İnce film ve difüzyon kontrol

P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/10, Tarama Hızı karşı Akım Yoğunluğu ve (Tarama Hızı)<sup>1/2</sup> karşı Akım Yoğunluğu grafiklerinde elde edilen regrasyon katsayıları incelendiğinde %1 ve %3 CuO içeren kompozit filmde ince film, %5 CuO içeren kompozit filmlerinde hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir redoks davranış gözlemlenmiştir (Tablo 27).

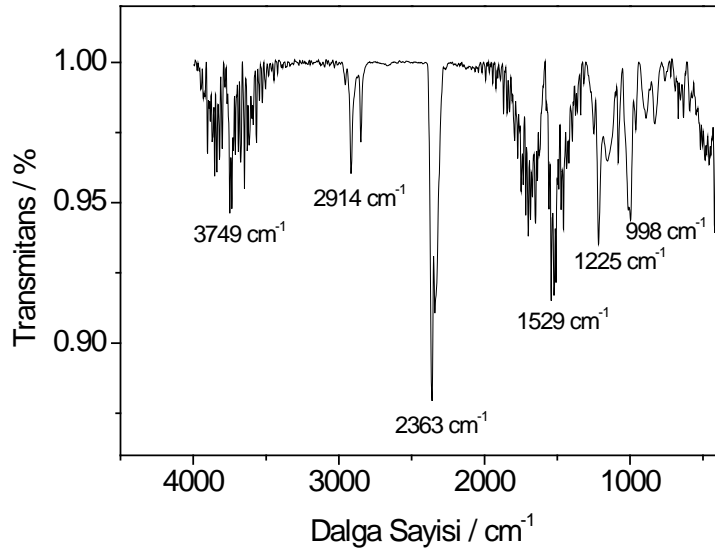
#### 8.2.1.1. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitinin FTIR-ATR ANALİZİ



**Şekil 62.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/10, %1 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

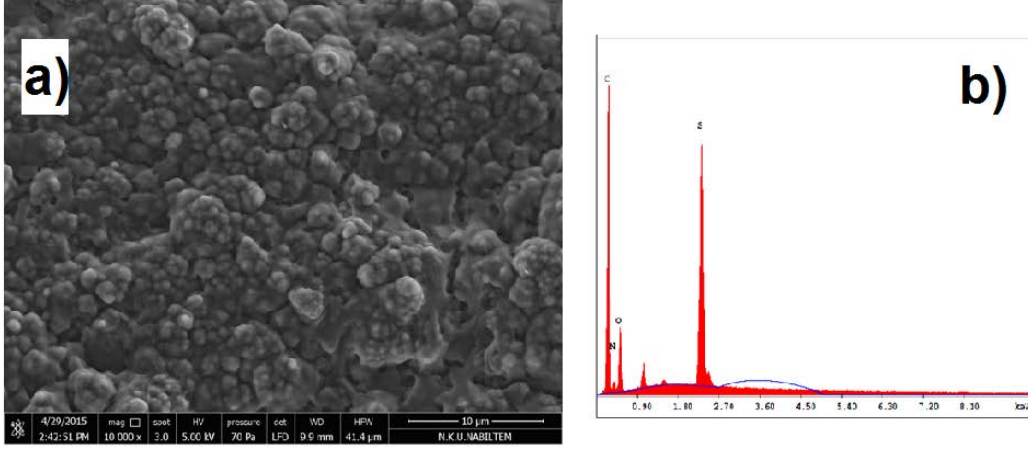


**Şekil 63.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %3 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

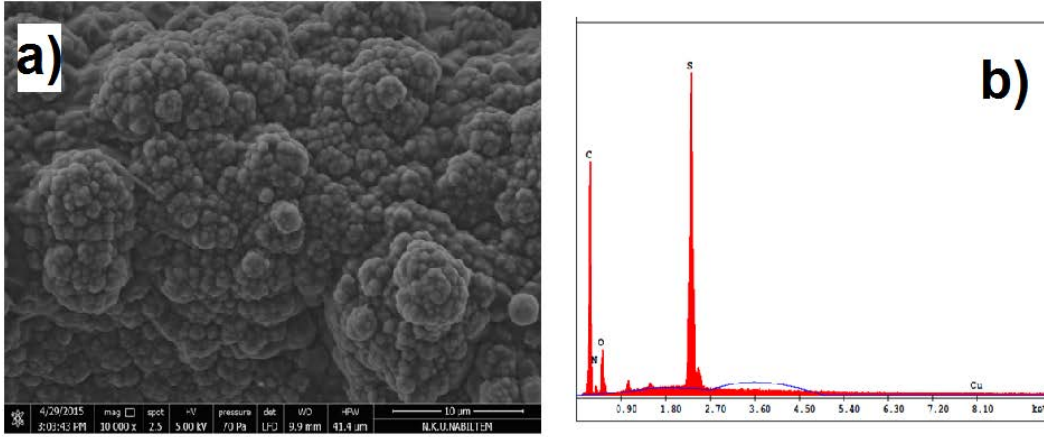


**Şekil 64.** P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %5 CuO nanometal içeren Kompozit için FTIR Analizi.

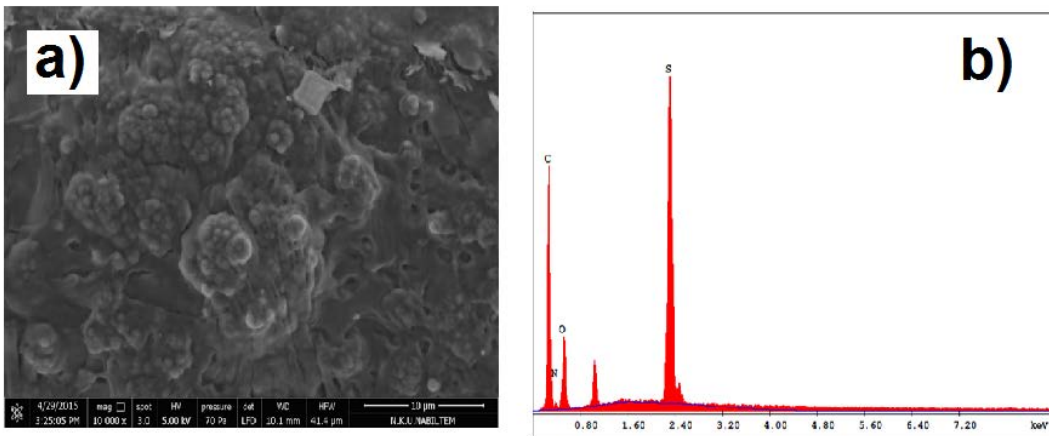
### 8.2.1.2. P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %1, %3,% 5 CuO nanometal içeren Kompozitinin SEM-EDX Analizleri



**Şekil 65.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$  oranlarında %1 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.

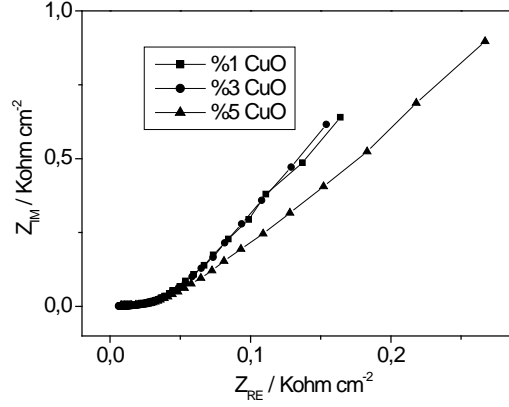


**Şekil 66.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$  oranlarında %3 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.

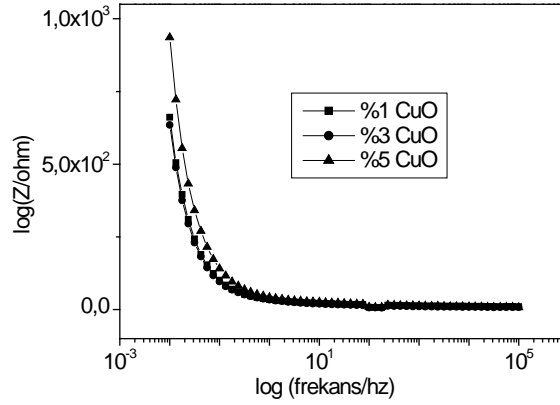


**Şekil 67.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$  oranlarında %5 CuO ile kaplanmış fiberin a) SEM görüntüleri b) EDAX analizi.

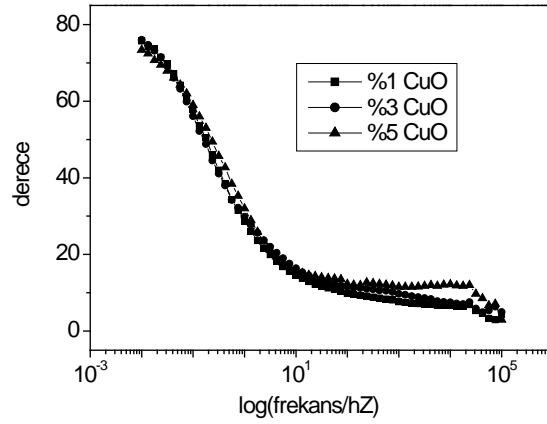
### 8.2.1.3. P(EDOT-co-Py)/CuO, [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, %1, %3, %5 CuO nanometal içeren Kompozitinin EES Analizi



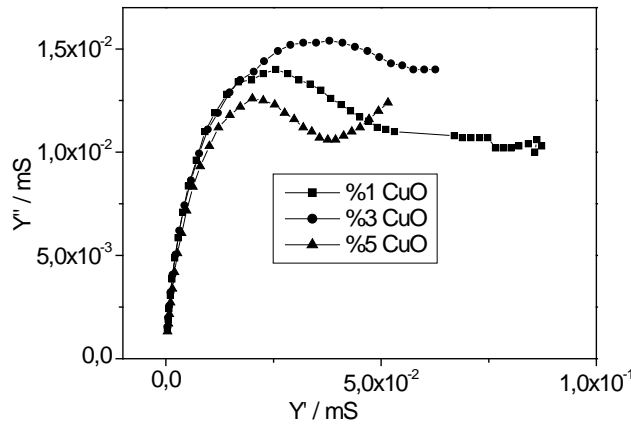
**Şekil 68.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Nyquist grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.



**Şekil 69.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin [EDOT]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>= 1/10, EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Bode-magnitude grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.



**Şekil 70.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Bode-faz grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltilisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.



**Şekil 71.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , EES ölçümlerinden elde edilen farklı derişimlerdeki %1, %3, %5 CuO içeren Admitans grafiği. EES ölçümlerinde 0.01 Hz ile 100 kHz frekans arasında 0.5 M sulu  $H_2SO_4$  çözeltilisinde GC elektrot üzerine alınmıştır.

**Tablo 28.** P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitinin  $[EDOT]_0/[Py]_0= 1/10$ , % 1, 3, 5 CuO içeren polimer kompozitler EIS den elde edilen  $C_{sp}$ ,  $C_{dl}$ ,  $\Theta$ ,  $Y'$  değerleri.

% CuO	$C_{sp}/mF \times cm^{-2}$	$C_{dl}/mF \times cm^{-2}$	$\Theta(0.01Hz)/Derece$	$Y'' (mS)$ $Y'=0.04mS$
1	24.919	0.035	76.25	0.012
3	25.808	0.035	75.80	0.015
5	17.931	0.033	73.79	0.010

P(EDOT-co-Py)/CuO filminin EIS sonuçlarından elde edilen spesifik kapasitans, çift katmanlı kapasitans ve faz açısı değerleri Tablo 28 da verilmiştir. 0.01

Hz de en yüksek faz açısı  $76.25^\circ$  değeriyle %5 CuO içeren kompozit filmde Bode-faz grafiğinden elde edilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Taşınabilir enerji depolama cihazlarına olan ilgiden dolayı lityum pillerine ve süperkapasitörlere yönelik çalışmalar ve araştırmalar son yıllarda artmıştır. Pseudokapasitörlerde elektrot materyali olarak metaloksit ve bunların iletken polimerlerle birleştirilmiş kompozitleri kullanılmaktadır. Bu amaçla sunduğumuz ve NKU BAP birimi tarafından desteklenen projemiz çerçevesinde PANI/CuO, PEDOT/CuO ve PPy/CuO kompozit filmlerin sentezleri, karakterizasyonları ve süperkapasitör davranışları ile P(ANI-co-EDOT)/CuO ile P(EDOT-co-Py)/CuO kompozitleri farklı monomer konsantrasyon oranlarında  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  ve  $1/10$  ile  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$  ve  $1/10$  çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlardan PANI/CuO kompozit filminin ( $C_{sp} = 286.347 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$ ) PEDOT/CuO ( $C_{sp} = 198.89 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$ ) ve PPy/CuO ( $C_{sp} = 0.4904 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$ ) kompozit filmlerine göre daha yüksek süperkapasitör davranış gösterdiği tespit edilmiştir. P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozitinin  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  oranında ve %5 CuO nanometal içeren kompozit filmde  $C_{sp} = 453.39 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$  ile  $C_{dl} = 4.1737 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$  ve  $\Theta = 77.57^\circ$  (72.78 Hz) de elde edilmiştir. Aynı kompozit filmde  $[ANI]_0/[EDOT]_0 = 1/10$  oranında ve %1 CuO nanometal içeren kompozit filmde  $C_{sp} = 216.82 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$  ile  $C_{dl} = 2.2982 \text{ F}\times\text{g}^{-1}$  ve  $\Theta = 77.76^\circ$  (97.26 Hz) de elde edilmiştir. P(EDOT-co-Py)/CuO kompozit filmde  $[EDOT]_0/[Py]_0 = 1/5$  ve  $1/10$  oranlarında P(ANI-co-EDOT)/CuO kompozitine göre oldukça düşük kapasitans değerler ( $C_{sp} \approx 25 \text{ mF}\times\text{cm}^{-2}$ ) elde edilmiştir.

## 5. REFERANSLAR

- [1] Nalwa H.S., HANdbook of Organic Conductive MoleCuOles and Polymers. Wiley, New York, 1997, 505–572.
- [2] Skotheim T.A., HANdbook of Conducting Polymers. Ed: Marcel Dekker, New York, 1986, 293.
- [3] Skotheim T.A., Elsembaumer R.L., Reynolds J.R., HANdbook of Conducting Polymers, 2nd Edn. Marcel Dekker, New York, 1998, 277-309.
- [4] Barnier P., Lefrant S., Bidan G. Advances in Synthetic Metals: 20 Years of Progress in Science and Technology. Elsevier, New York, 1999.
- [5] He H., Zhu J., Tao N.J., Nagahara L.A., Amlani I., Tusi R., A Conducting Polymer Nanojunction Switch, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (31) (2001) 7730-7731.
- [6] Bufon C.C., Heinzl T., Polypyrrole Thin-Film Field-Effect Transistor, *Applied Physics Letters*, 89 (1) (2006) 012104 - 012104-3.
- [7] Kasama D., Takata R., Kajii H., Ohmori Y., Optical Property of Poly(9,9-Dioctylfluorene) Gel with B Phase and Application to Polymer Light Emitting Diode, *Thin Solid Films* , 518 (2) (2009) 559–562.
- [8] Yeh J.M., Chen C.L., Chen Y.C., Ma C.Y., Lee K.R., Wei Y., Li S., Enhancement of Corrossion Protection Effect of Poly(0-Ethoxyaniline) Via The Formation of Poly(O-Ethoxyaniline)-Clay Nanocomposite Materials, *Polymer* , 43 (9) (2002) 2729-2736.
- [9] Frackowiak E., Khomenko V., Jurewicz K., Lota K., B´Eguin F, Supercapacitors Based on Conducting Polymers/Nanotubes Composites, *Journal of Power Sources*, 153 (2) (2006) 413–418.
- [10] Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A., Electron And Proton Conducting Polymers: Recent Developments And Prospects, *Electrochimica Acta*, 45 (15-16) (2000) 2403–2421.
- [11] Kim S.Y., Lee K.H., Chin B.D., Yu J.W., Network Structure Organic Photovoltaic Devices Prepared by Electrochemical Copolymerization, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (1) (2009) 129–135.
- [12] Ates M., Uludag N., Karazehir T., Copolymer Formation of 9-(2 (Benzyloxy)Ethyl)-9H-Carbazole and 1-Tosyl-1H-Pyrrole Coated on Glassy Carbon Electrode and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J Solid State Electrochem*, 16 (8) (2012) 2639–2649.
- [13] Hong S.Y., Marynick D.S., UnderstAnding The Conformational Stability and Electronic Structures of Modified Polymers Based on Polythiophene, *MacromoleCuOles*, 25 (18) (1992) 4652-4657.



- [14] Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., Conducting Polymers in Biomedical Engineering, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (8-9) (2007) 876–921.
- [15] Ates M., Uludag N., Karazehir T., Electrolyte Effects of Poly(3-Methylthiophene) Via PET/ITO and Synthesis of 5-(3,6-Di(Thiophene-2-Yl)-9Hcarbazole- 9-Yl) Pentanitrile On Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (4) (2012) 3302–3312.
- [16] Barsoukov, E., Macdonald, J.R., (2005) Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, Ed: Hoboken N.J., Wiley-Interscience, New York, Pp:121.
- [17] Lang, G., Inzelt, G., An advanced model of the impedance of polymer film electrodes, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2037-2051.
- [18] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N.S., Bogdanoff, P., Pereira ,E.C., Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporous in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 2287-2298.
- [19] Wu M.S., Huang Y.A., Yang C.H., Jow J.J., Electrodeposition of Nanoporous Nickel Oxide Film for Electrochemical Capacitors, *Int J. Hydrogen Energy*, 32 (17) (2007) 4153-4159.
- [20] Wahdame B., Candusso D., Francois X., Harel F., Kauffmann J.M., Coquery G., Design of Experiment techniques for fuel cell characterization and development, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2) (2009) 967–980.
- [21] Sen P., De A., Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe(2)O(4) nanocomposite as electrode for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 55 (16) (2010) 4677-4684.
- [22] Liu C., Ma L.P., Cheng H.M., Advanced materials for energy storage, *Adv. Mater.*, 22 (8) (2010) E28–E62.
- [23] Aradilla D., Estrany F., Alemán C., Symmetric Supercapacitors Based on Multilayers of Conducting Polymers, *J. Phys. Chem. C.*, 115 (16) (2011) 8430-8438.
- [24] Dhibar S, Sahoo S, Das CK., Fabrication of Transition-Metal-Doped Polypyrrole/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2013) 554-562.
- [25] Kumar A , Singh RK., Singh HK., Srivastava P, Singh R, Enhanced capacitance and stability of p-toluenesulfonate doped polypyrrole/carbon composite for electrode application in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 800-807.
- [26] Guler FG., Gilsing H-D, Schulz B, and Sarac AS, Impedance and Morphology of Hydroxy- and Chloro- Functionalized Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Nanostructures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12 (2012) 1–10.