

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SELÜLOZİK ATIKLARDAN HAREKETLE İLETKEN KOMPOZİT ELDESİ
KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Pelin YAZICI

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

MART 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SELÜLOZİK ATIKLARDAN HAREKETLE İLETKEN KOMPOZİT ELDESİ
KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

**Pelin YAZICI
(509102058)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU

MART 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE BASED ON
CELLULOSIC WASTES AND SOME APPLICATIONS**

Ph.D. THESIS

**Pelin YAZICI
(509102058)**

Department of Chemistry

Chemistry Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU

MARCH 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509102058 numaralı Doktora Öğrencisi Pelin YAZICI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SELÜLOZİK ATIKLARDAN HAREKETLE İLETKEN KOMPOZİT ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Emine Dilara KOÇAK**
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esmâ SEZER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Elif ALTÜRK
Okan Üniversitesi

Teslim Tarihi : **14 Şubat 2023**
Savunma Tarihi : **07 Mart 2023**





Anneme ve Babama,



ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi esnasında yakın desteğini esirgemeyen ve değerli ilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren danışmanım Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na,

Tez komitemde yer alan ve en az tez danışmanım kadar desteğini esirgemeyen, değerli ilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren Prof. Dr. Esmâ SEZER'e

Tez ileme komitemde yer alan ve değerli görüşleriyle bana yol gösteren Prof. Dr. E. Dilara KOÇAK'a,

Tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN ve Doç. Dr. Elif ALTÜRK'e

Doktora tez çalışmalarım boyunca fikir alışverişinde bulunduğum ve benden desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Bihter ZEYTUNCU, Baidaa ALKHATEAB, Sebahat TOPAL, İpek Avcı YAYLA ve Sema TOPAL'a,

Tüm çalışma ve eğitim hayatım boyunca benden maddi, manevi desteklerini esirgemeyen ve her daim yanımda olan anneme, babama, ağabeyime ve ailesine,

Bu süreçte manevi desteklerini hep yanımda hissettiğim halama, rahmetli Yusuf amcama ve Sinan dayıma,

Son olarak doktora tezim için beni maddi olarak destekleyen İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (İTÜ BAP Proje no: 40255),

Yürekten teşekkür ederim.

Mart 2023

Pelin YAZICI
(Yüksek Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	7
2.1 İletken Polimerler	7
2.1.1 Elektriksel iletkenliğin mekanizması (Bant Teorisi).....	8
2.1.1 İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması	10
2.1.2 Doplama (Katkılama) kavramı	11
2.1.3 Atlama (Hopping) mekanizması	14
2.2 İletken Polimer Sentezi	14
2.2.1 Kimyasal polimerizasyon	14
2.2.2 Elektrokimyasal polimerizasyon	15
2.2.3 İletken polimerlerin uygulama alanları	16
2.2.4 Karbazol	17
2.2.5 Polikarbazol.....	17
2.2.6 Pirool	18
2.2.7 Polipirol (PPy).....	19
2.2.8 Anilin (ANI)	19
2.2.9 Polianilin (PANI)	20
2.2.10 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT).....	20
2.2.11 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT).....	21
2.3 Doğal Lifler	21
2.3.1 Doğal lif kompozitler	22
2.3.2 Doğal lif iletken polimer kompozitler	23
2.4 Süperkapasitörler.....	24
2.4.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC).....	26
2.4.2 Pseudokapasitörler	27
2.4.3 Hibrit kapasitörler	27
3. DENEYSEL	29
3.1 Kimyasallar	29
3.2 Lifler.....	29
3.3 Doğal Lif (DL)/İletken Polimer (İP) Kompozitlerinin Hazırlanması	30
3.3.1 DL'lerin kimyasal yöntemle kaplanması	30
3.3.2 DL/İP kompozitlerinin elektrokimyasal yöntemle kaplanması ve elektrotların hazırlanması	33
3.3.3 Süperkapasitörün hazırlanması	33
3.4 Karakterizasyon ve Analizler	34
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR	39
4.1 Monomer ve DL Tipinin Kompozitlerin İletkenlik Üzerine Etkisi.....	41
4.2 Oksidan Tipinin Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi	42

4.3 Oksidan Konsantrasyonunun Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi	43
4.4 Monomer Konsantrasyonunun Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi.....	44
4.5 EL/EDOT(K) FT-IR Sonuçları.....	45
4.6 EL/EDOT(K) Morfolojisi.....	47
4.7 EL/EDOT(K) Üç Boyutlu Yüzey Morfolojisi.....	48
4.8 EL/EDOT(K) Termal Stabilitesi	48
4.9 Mekanik Analizler	50
4.10 EDOT'un EL/EDOT(K) Üzerine Elektrokimyasal Depozisyonu	51
4.11 EL/EDOT(K)'un PEDOT ile Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanması	52
4.12 Kimyasal Polimerizasyon Sırasnda Kullanılan Oksidan Konsantrasyonunun EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) Redoks Davranışı Üzerine Etkisi	54
4.13 EIS Sonuçları.....	55
4.13.1 Monomer konsantrasyonunun etkisi.....	55
4.13.2 Oksidan konsantrasyonunun etkisi	56
4.14 EL/PEDOT İletken Kompozitinin Elektrokimyasal Analizi	59
4.15 EL/PEDOT Süperkapasitör Uygulaması	62
5. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
ANI	: Anilin
ATR-FTIR	: Zayıflatılmış toplam yansıma –. fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi
CAN	: Seryum amonyum nitrat
CV	: Döngülü voltogram
Cz	: Karbazol
DL	: Doğal lif
DSC	: Diferensiyel taramalı kalorimetre
E	: Elektrokimyasal
EDOT	: 3,4-Etilendioksitiyofen
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EL	: Enginar lifi
Fe(NO₃)₃.9H₂O	: Demir nitrat nanohidrat
FeCl₃	: Demir(III) klorür
GCD	: Galvanometrik şarj-deşarj
İL	: İpek lifi
İP	: İletken polimer
İTÜ	: İstanbul Teknik Üniversitesi
K	: Kimyasal polimerizasyon
LED	: Işık yayan diodlar
LiClO₄	: Lityum perklorat
LL	: Luffa lifi
ML	: Muz lifi
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
PC	: Propilenkarbonat
PCz	: Polikarbazol
PEDOT	: Poli (3,4-Etilendioksitiyofen)

PL	: Pamuk lifi
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PPy	: Polipirol
Py	: Pirol
SDBS	: Sodyum dodesil benzen sülfonat
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik analiz



SEMBOLLER

A	: Yüzey alanı
C_{CV}	: Döngüsel voltamogramdan hesaplanan kapasitans
C_{DL}	: Çift tabaka kapasitans
C_{GCD}	: Galvanostatik şarj deşarjdan hesaplanan kapasitans
C_{LF}	: Düşük frekans kapasitans
C_{SP}	: Spesifik kapasitans
C_T	: Teorik kapasitans
d	: Kalınlık
E	: Enerji yoğunluğu
f	: Frekans
I	: Akım
n	: Yüzey heterojenliği/pürüzlülüğünün bir göstergesi olarak kullanılan katsayı
P	: Güç yoğunluğu
Q	: Yük
R	: Direnç
S	: Stres
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
V	: Potansiyel
Z_{im}	: İmajiner empedans
Z_{re}	: Reel empedans
ε	: Gerilme
σ	: İletkenlik
v	: Tarama hızı



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı iletken polimerler.	8
Çizelge 4.1 : Tez kapsamında kullanılan DL ve İP'ler ve incelenen parametreler. ..	39
Çizelge 4.2 : DL/İP iletken kompozitlerin peletlerinden ölçülen bazı iletkenlik sonuçları.	41
Çizelge 4.3 : EL/PEDOT iletken kompozitlerin mekanik analiz sonuçları.	51
Çizelge 4.4 : Farklı FeCl ₃ 'lerinde elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) için hesaplanan C _{sp} değerleri.	58
Çizelge 4.5 : EL/EDOT iletken kompozitinin kapasitif özelliklerinin literatürden birkaç lif şeklindeki elektrot ile karşılaştırılması.	63



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları.....	9
Şekil 2.2 : Konjuge çift bağ.	10
Şekil 2.3 : Organik ve inorganik malzemelerin 300 °K'deki iletkenliklerinin karşılaştırılması ve doplamanın etkisi.	12
Şekil 2.4 : Soliton, polaron ve bipolaron.	13
Şekil 2.5 : Polipirolün doplanması ile oluşan polaron ve bipolaron formları.....	13
Şekil 2.6 : a) Yükün polimer zinciri boyunca taşınması b) Yükün polimer zinciri içinde taşınması c) Yükün polimer zincirler arasında taşınması.	14
Şekil 2.7 : Kimyasal polimerizasyon.	15
Şekil 2.8 : PEDOT Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.	16
Şekil 2.9 : Karbazol.	17
Şekil 2.10 : Polikarbazol.....	18
Şekil 2.11 : Pirel.	19
Şekil 2.12 : Polipirol.	19
Şekil 2.13 : Anilin.....	20
Şekil 2.14 : Polianilin.	20
Şekil 2.15 : 3,4-Etilendioksitiyofen.	21
Şekil 2.16 : Poli (3,4-Etilendioksitiyofen).	21
Şekil 2.17 : Süperkapasitör şematik gösterimi.	24
Şekil 2.18 : Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi.	25
Şekil 2.19 : Süperkapasitörler.	26
Şekil 2.20 : EDL modelleri, a) Helmholtz modeli, b) Gouy Chapman modeli, c) Gouy-Chapman – Stern modeli.	27
Şekil 2.21 : Farklı enerji depolama malzemeleri türleri için güç yoğunluğunu enerji yoğunluğuna karşı gösteren Ragone grafiği.....	28
Şekil 3.1 : Gövdelerinden ayrıştırılan (a) ve makine ile muamele edilen lifler (b). ..	29
Şekil 3.2 : Ön muamele yapılmış (a) pamuk (b) enginar (c) luffa (d) muz lifleri.	30
Şekil 3.3 : I – IV kaplama prosesi basamakları.	31
Şekil 3.4 : DL/İP(K) çiftlerinin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi, (a) EL/EDOT, (b) ML/PEDOT, (c) PL/PEDOT, (d) LL/PEDOT.	32
Şekil 3.5 : EL/PEDOT iletken kompozitinin ve uygulamasının hazırlanışının akış şeması.	33
Şekil 3.6 : EL/PEDOT(K) iletken kompozit lifinin mekanik ölçümler için hazırlanan standart numune görünümü.	34
Şekil 3.7 : Dijital mikrometre ve mikroskop ile ölçülen lif örneği.....	35
Şekil 3.8 : DL/İP pelet formu görüntüsü.	35
Şekil 3.9 : Üçlü elektrot hücresinin hazırlanışı.....	36
Şekil 4.1 : Bazı DL/İP iletken kompozit liflerinin görünümü, a) PL/PEDOT – PL/PPy – PL/PANi – PL/PCz, b) LL/PEDOT – LL/PPy – LL/PANi –	

LL/PCz, c) EL/PEDOT – EL/PPy – EL/PANi – EL/PCz ve d) ML/PEDOT – ML/PPy.	40
Şekil 4.2 : a) Kaplanmamış PL/İP peleti, b) kaplanmış PL/İP peleti görünümü.	41
Şekil 4.3 : 0.03M monomer ve 0.6M FeCl ₃ kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K), EL/PPy(K), EL/PCz(K), LL/PEDOT(K), LL/PPy(K), LL/PCz(K), ML/PEDOT(K), ML/PPy(K), ML/PCz(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.	42
Şekil 4.4 : 0.9M Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, CAN ve FeCl ₃ kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.	43
Şekil 4.5 : Farklı FeCl ₃ konsantrasyonları kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.	43
Şekil 4.6 : EL/PEDOT(K) iletken kompoziti kablo olarak kullanılarak yakılan LED lamba.	44
Şekil 4.7 : Farklı EDOT konsantrasyonlarında elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompoziti iletkenlik grafiği.	45
Şekil 4.8 : EL, PEDOT, EL/PEDOT (K,0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, ve 0.06M) kompozitlerinin FTIR spektrumu.	46
Şekil 4.9 : a) EL x500 büyütme, b) PEDOT(K) polimer tozu x4000 büyütme ve c) EL/PEDOT iletken kompoziti x500 büyütme ile SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.10 : a) EL x4000 büyütme, b) EL/PEDOT iletken kompoziti x1000 büyütme ile SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.11 : Şekil 4.11 EL (a, b) ve EL/PEDOT (c, d) AFM görüntüleri.	48
Şekil 4.12 : EL, EL/PEDOT(K; 0.01M) ve EL/PEDOT(K;0.03M) TGA grafiği.	49
Şekil 4.13 : EL ve EL/PEDOT(K) için gerilme-gerinim eğrileri.	50
Şekil 4.14 : Bakır bant/EL/PEDOT(K) içeren üçlü elektrot elektrokimyasal sistemi.	52
Şekil 4.15 : EL/PEDOT(K, 0.03M EDOT)'un 0.1M LiClO ₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 0.01M EDOT ile 50mV.s ⁻¹ tarama hızında CV'si.	53
Şekil 4.16 : Polimer birikimi esnasında EL/PEDOT(K, 0.03) (0.01 M EDOT) ve EL/PEDOT(K, 0.03) (0.03 M EDOT) CV'lerinin karşılaştırılması, a) EL/PEDOT(K)/PEDOT(E, 0.01) ve EL/PEDOT(K)/PEDOT(E, 0.03) CV'leri, b) 0.1M LiClO ₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında.	54
Şekil 4.17 : Farklı EL/PEDOT(K, [EDOT] = 0.01 M) için farklı FeCl ₃ konsantrasyonlarının (0.3, 0.6, 0.75, 0.9, ve 1.2 M) 0.1M LiClO ₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 100 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) CV'si üzerine etkisi.	55
Şekil 4.18 : Kimyasal polimerizasyon sırasında kullanılan EDOT konsantrasyonunun EL/PEDOT(K; 0.01M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT), EL/PEDOT(K; 0.02M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT) ve EL/PEDOT(K; 0.03M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT) Nyquist grafiklerine etkisi.	56
Şekil 4.19 : FeCl ₃ konsantrasyonlarının EL/PEDOT(K)/PEDOT(E;0.01M EDOT) Nyquist grafiğindeki etkileri.	57
Şekil 4.20 : Farklı FeCl ₃ konsantrasyonlarında hazırlanan EL/PEDOT(K)/PEDOT kompozitlerinin C _{LF} değerlerindeki değişimler.	58
Şekil 4.21 : 0,1 M LiClO ₄ /ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin farklı tarama hızlarında CV eğrileri (inset: üçlü elektrot hücre konfigürasyonu).	59

Şekil 4.22 : 0,1 M LiClO ₄ /ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin Nyquist grafiği (inset: eşdeğer devre modeli).....	60
Şekil 4.23 : 0,1 M LiClO ₄ /ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin GCD grafiği.	61
Şekil 4.24 : 0,1 M LiClO ₄ /ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin farklı akım yoğunluklarından elde edilen C _{GCD} değerleri.....	61
Şekil 4.25 : EL/PEDOT süperkapasitörünün farklı tarama hızlarında CV grafiği. ...	62
Şekil 4.26 : EL/PEDOT süperkapasitörünün farklı akım yoğunluklarında GCD grafiği (inset: cihazın fotoğrafı).	62
Şekil 4.27 : EL/PEDOT süperkapasitörünün literatürle karşılaştırılan Ragone grafiği.	63
Şekil 4.28 : EL/PEDOT süperkapasitörünün döngüsel stabilite grafiği.	64
Şekil 4.29 : a) EL/PEDOT süperkapasitörünün 180° (düzlemsel), ~ 90° ve ~ 45° açıda fotoğrafları ve b) cihazın 10 mV/s'de farklı bükülmede CV grafikleri.	64





SELÜLOZİK ATIKLARDAN HAREKETLE İLETKEN KOMPOZİT ELDESİ KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI

ÖZET

Bilim ve teknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi ve sürekli artan çeşitli tüketim ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla son yıllarda yeni ve pratik pek çok ürünün geliştirilmesini sağlamıştır. İletken polimer endüstrisinin tekstil bilimi ile iş birliğine girmesi ile savunma, sağlık, iletişim, otomasyon amacıyla kullanılacak tekstil ürünleri, endüstri, askeri, uzay, tıp gibi birçok alanda rol almaya başlamıştır.

İletken polimerlerin kullanım alanları, elektrolüminesans, mikroelektronikler, tekstil, yarı iletken çipler, entegre devreler, piller, sensörler, antistatik kaplamalar ve ambalajlar olarak sıralanabilir. Bunlara ek olarak, transistörler, televizyon ekranları ve güneş panelleri, ısı jeneratörleri ve elektromanyetik kalkanlama, elektroaktiviteyi kullanan elektriksel indikatörler, LED, biosensör tipi materyallerin yapılarında iletken polimerler kullanılmaktadır. Günümüzde, kullanılan iletken polimerleri PPy, PCz, PANI, PTh olarak sıralayabiliriz. Tüm bunların yanısıra iletken polimerlerin düşük mekanik özellikleri, çözünemez olmaları kullanım amaçlarını kısıtlamaktadır.

İletken tekstil, iletken polimerlerin kaplanması ile elektriği iletme özelliğine sahip bir kumaş anlamına gelmektedir. Bu, tekstilin yapısal ve mekanik özelliklerinin ve iletken polimerlerin elektriksel özelliklerin kombinasyonunu sağlar. İletken filmin inceliği, polimerin sentezlenme süresi ve oksidant konsantrasyonuna bağlı olarak değişir ve mikron ile ifade edilir. Elde edilen (tekstil/iletken polimer) kompoziti birçok kullanım alanı sunmaktadır. Tekstilin mekanik ve elastik özellikleri, elektriksel özelliğin avantajları ve biyouyumluluk özellikleri birleştirildiğinde bu kompozitler elektromanyetik kalkanlama, geniş bant dalga absorpsiyonu, statik yük dağıtma, biyomedikal ve doku mühendisliğinde kullanılabilir.

Doğal lifler ve iletken polimerlerden doğal lif/iletken polimer kompozit eldesine dair öncülük edebilecek detaylı çalışma olmaması tezin çıkış amacı olmuştur. Doğal liflerin kimyasal yöntemle çözeltide oluşturulan iletken polimerlerle kaplanması ile elde edilecek kompozitlere, doğal lifler ile esneklik, iletken polimerler ile de iletkenlik özelliği kazandırılması kurgulanmıştır. Ekonomik, esnek, hafif, aşındırıcı olmayan ve iletken özellikte olması amaçlanan iletken/doğal kompozitlerin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir.

Kapasitörler, basit bir anlatımla elektronların kutuplaşarak elektriksel yükü bir elektrik alan içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan pasif bir elektronik devre elemanıdır.

Elektrokimyasal kapasitörler veya başka bir deyişle süperkapasitörler, temelde kapasitör gibi davranan ancak yüksek enerji ve güç yoğunluğu bakımından kapasitörlerden ayrılan enerji depolama sistemleridir. Elektrokimyasal kapasitör ya da süperkapasitör olarak bilinen bu yeni tip enerji depolama sistemleri birçok araştırmaya

konu olmuştur. Süperkapasitörler, pil ve kapasitörlerin kullanılmadığı yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için bir alternatif olarak önem kazanmakta ve yük tutma kabiliyetlerini arttırmak için birçok araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalar da özellikle elektrot malzemesi üzerine yoğunlaşmaktadır. Pillere oranla enerjiyi daha hızlı bir şekilde alıp dağıtabilmektedir. Ancak süperkapasitörlerin enerji depolama kapasitesi pillere oranla çok düşüktür. Şarj edilip boşaltılma döngüsünü sonsuz sayıda gerçekleştirebilir. Fakat piller şarj edilebilme özelliklerini belirli döngü sayısına ulaştıktan sonra kaybetmektedirler. Ek olarak süper kapasitörlerin giyilebilir şarj depolama devreleri için en ideal adaylar olduğu düşünülmekte ve bu yönde çalışmalar yapılmaktadır.

Tez kapsamında Türkiye’de yetiştirilen ürünlerden elde edilen doğal lifler (pamuk, luffa, enginar, muz) ve teknoloji alanında ilerleme gösteren iletken polimer teknolojilerinden faydalanarak doğal lif/doğal lif esaslı yüzey-iletken polimer kompoziti elde edilecektir. Tezde kullanılacak doğal lifler (enginar, pamuk, muz ve luffa), yerli tarımsal gövde atıklarından elde edilmiştir. Kullanılan doğal liflerin tamamı, çevreye dost, düşük yoğunluklu, aşındırıcı olmayan ve ekonomik açıdan kolay elde edilebilir liflerdir. Tez kapsamında kullanılacak iletken polimerlerden PCz literatürde iyi kapasitif özelliği ile, PPy iletkenliği, kimyasal stabilitesi ve kolay sentezlenebilirliği ile, PANI suda çözünbilmesi ve iletken tekstillerde en çok tercih edilen polimer olması ile, PEDOT iyi iletkenlik özelliklerine sahip olması ile raporlanmıştır. Enginar, pamuk, muz ve luffa bitki atıklarının PCz, PANI, PPy, PEDOT iletken polimerleri ile kimyasal polimerizasyon yöntemi ile doğal lif/iletken kompozitleri elde edilmiş ve elde edilen kompozitlerin kritik olan elektriksel iletkenlik, kapasitif, mekanik, termal ve fiziksel özellikleri, FTIR, TGA, 4-nokta iletkenlik, SEM, çekme-kopma analizleri ile karakterize edilmiştir. Optimum koşulları sağlayan doğal lif ve iletken polimer çifti kompoziti EL/PEDOT iletken polimeri ile elde edilmiştir. 12.8 S/cm ile en yüksek iletkenlik oksidan olarak FeCl₃ kullanılarak EL/PEDOT(K) kompoziti ile elde edilmiştir. Devam eden çalışmalarda EL/PEDOT(K) elektrot olarak kullanılmış ve EDOT ile elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrotif EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) kompozitinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV ve EIS yöntemleri ile analiz edilmiştir. Detaylı karakterizasyon, bu kompozitin kapasitör olarak kullanılması için kimyasal polimerizasyonda 0,03 M EDOT ve 0,9 M FeCl₃ kullanılması gerektiğini ve ardından 0,03 M EDOT'ta 10 döngü uygulanarak elektropolimerizasyona devam edilmesi gerektiğini göstermiştir. Tüm sonuçlar, EL atığının, şarj depolama, biyosensör, elektronik cihazlar gibi çeşitli elektronik uygulamalar için potansiyel olarak uygun malzeme olan sürdürülebilir EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) iletken kompozitlere dönüştürülebileceğini göstermiştir.

Aynı zamanda elde edilen sürdürülebilir doğal lif/iletken polimer kompozitlerinin esnek ve iletken yapıları dolayısıyla giyilebilir şarj depolama devreleri açısından değerlendirilmek üzere kapasitif özellikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda bu çalışmada kullanılan EL ve muz liflerinden ML elde edilen esnek ve iletken kompozitleri kapasitör uygulamasında kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. EL ve ML üzerine EDOT'in polimerizasyonu ile elde edilmiş EL/PEDOT ve ML/PEDOT kompozitlerinin süperkapasitör davranışı incelenmiştir. Karakterizasyonlar CV, GCD ve EIS yöntemleri ile ölçülmüştür. EL/PEDOT ile elde edilen sonuçlar raporlanmıştır. EL/PEDOT 5 mV s⁻¹'de 369 mF cm⁻² olarak ölçülen yüksek kapasitans özelliği göstermiştir. Buna ek olarak iki EL/PEDOT iletken kompoziti anot ve katot olarak kullanılmış ve jel elektrolitle bir süperkapasitör elde edilmiştir. Cihazın kapasitif özelliği 50 µA'de 43 mF cm⁻², enerji yoğunluğu 60 mWh m⁻² ve 736 mW m⁻², güç

yoğunluğu hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, enginar atığından elde edilen, çok çeşitli fiber şekilli enerji depolama cihazlarına, ideal bir evre dostu alternatif elektrot sunmaktadır.





CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE COMPOSITE BASED ON CELLULOSIC WASTES AND SOME APPLICATIONS

SUMMARY

The rapid progress of science and technology has led to the development of many new and practical products in recent years in order to meet the ever-increasing consumption needs. With the cooperation of the conductive polymer industry with textile science, textile products that can be used for defense, health, communication, automation have started to play a role in many fields such as industry, military, space, medicine.

Usage areas of conductive polymers can be listed as electroluminescence, microelectronics, textiles, semiconductor chips, integrated circuits, batteries, sensors, antistatic coatings, and packaging. In addition to these, conductive polymers are used in the structures of transistors, television screens and solar panels, heat generators and electromagnetic shielding, electrical indicators using electroactivity, LED, biosensor type materials. Nowadays, we can list the conductive polymers used as PPy, PCz, PANI, PTh. In addition to all these, the low mechanical properties and insoluble nature of conductive polymers limit their use.

Conductive textile means a fabric that can conduct electricity by coating conductive polymers. This provides the combination of the structural and mechanical properties of textiles and the electrical properties of conductive polymers. The thickness of the conductive film varies depending on the synthesis duration of the polymer and the oxidant concentration and is expressed in microns. The resulting (textile/conductive polymer) composite offers many uses. When the mechanical and elastic properties of textiles, the advantages of electrical properties and biocompatibility are combined, these composites can be used in electromagnetic shielding, broadband wave absorption, static charge dissipation, biomedical and tissue engineering.

The aim of the thesis was the lack of detailed studies that could lead to the production of natural fiber/conductive polymer composites from natural fibers and conductive polymers. It is designed to provide flexibility with natural fibers and conductivity with conductive polymers to the composites to be obtained by coating natural fibers with conductive polymers formed in solution by chemical method. It is aimed to introduce conductive/natural composites, which are intended to be economical, flexible, light, non-corrosive and conductive, to the literature.

Capacitors, in simple terms, are passive electronic circuit elements formed by placing an insulating material between two metal layers, taking advantage of the polarization of electrons and their ability to store electrical charge in an electric field.

Electrochemical capacitors, or in other words, supercapacitors, are energy storage systems that basically behave like capacitors but differ from capacitors in terms of high energy and power density. These new types of energy storage systems, known as electrochemical capacitors or supercapacitors, have been the subject of many researches. Supercapacitors gain importance as an alternative for applications requiring high energy and power density where batteries and capacitors cannot be

used, and many studies are being conducted to increase their load holding capabilities. These researches focus especially on electrode material. It can receive and distribute energy faster than batteries. However, the energy storage capacity of supercapacitors is very low compared to batteries. It can perform an infinite number of charging and discharging cycles. However, batteries lose their ability to be charged after reaching a certain number of cycles. In addition, supercapacitors are thought to be the most ideal candidates for wearable charge storage circuits and studies are being carried out in this direction.

Within the scope of the thesis, natural fiber/natural fiber-based surface-conducting polymer composite will be obtained by making use of natural fibers (cotton, luffa, artichoke, banana) obtained from products grown in Turkey and conductive polymer technology, which has advanced in the field of technology. Natural fibers (artichoke, cotton, banana, and luffa) to be used in the thesis were obtained from domestic agricultural stem wastes. All the natural fibers used are environmentally friendly, low-density, non-corrosive and economically easy to obtain. Among the conductive polymers to be used within the scope of the thesis, PCz has been reported in the literature for its good capacitive properties, PPy conductivity, chemical stability, and easy synthesizing, PANI being water soluble and being the most preferred polymer in conductive textiles, and PEDOT having good conductivity properties. Natural fiber/conductive composites were obtained by chemical polymerization of artichoke, cotton, banana, and luffa plant wastes with PCz, PANI, PPy, PEDOT conductive polymers, and the critical electrical conductivity, capacitive, mechanical, thermal and physical properties of the obtained composites, FTIR, Characterized by TGA, 4-point conductivity, SEM, tensile-rupture analyses. Natural fiber and conductive polymer couple composite providing optimum conditions was obtained with artichoke fiber/PEDOT (AF/PEDOT) conductive polymer. The highest conductivity with 12.8 S/cm was obtained with AF/PEDOT(C) composite using FeCl_3 as oxidant. In the ongoing studies, AF/PEDOT(C) was used as the electrode and electrochemical polymerization was performed with EDOT. Electrochemical characterization of the obtained electroactive AF/PEDOT(C)/PEDOT(E) composite was analyzed by CV and EIS methods. Detailed characterization showed that for this composite to be used as a capacitor, 0.03 M EDOT and 0.9 M FeCl_3 should be used in chemical polymerization, followed by 10 cycles of electropolymerization at 0.03 M EDOT. All results showed that AF waste can be converted into sustainable AF/PEDOT(C)/PEDOT(E) conductive composites, which are potentially suitable materials for various electronic applications such as charge storage, biosensors, electronic devices.

At the same time, the capacitive properties of the obtained sustainable natural fiber/conductive polymer composites were investigated in order to be evaluated in terms of wearable charge storage circuits due to their flexible and conductive structures. In this direction, flexible and conductive composites obtained from AF and BF from banana fibers used in this study were used in capacitor application and the results were compared. The supercapacitor behavior of AF/PEDOT and BF/PEDOT composites obtained by polymerization of EDOT on AF and BF was investigated. Characterizations were measured by CV, GCD and EIS methods. The conductive PEDOT coated AF, AF/PEDOT, demonstrated high capacitance of 369 mF cm^{-2} at 5 mV s^{-1} . Following that, two AF/PEDOT were used as anode and cathode electrodes to fabricate the supercapacitor device with gel electrolyte. The capacitive properties of the device were found as 43 mF cm^{-2} at $50 \text{ } \mu\text{A}$ with energy density of 60 mWh m^{-2} and power density of 736 mW m^{-2} .

As a result, this study describes an optimized method for producing natural fiber/conductive polymer composites for several applications. It also offers an ideal environmentally friendly alternative conductive composite electrode obtained from artichoke waste in order to provide a wide range of fiber-shaped energy storage devices. Conductive composites, which have been searched after for development in recent years, have unique options presented in the literature. This thesis is anticipated to be a crucial tool for scientists investigating next-generation conductive composite including natural resources and energy storage technologies.





1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde artan çevresel kaygılar ve azalan kaynaklar nedeniyle, lif katkı kompozitlerin kullanımı, malzemeye geri dönüştürülebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik kazandırmaları açısından ve ayrıca karbon ayak izi açısından önemlidir. İletken polimerler, yapay kaslar, antikorozif boyalar, biyosensörler, akıllı tekstiller, mikro elektronik cihazlar, şarj edilebilir hücreler, fotovoltaiik hücreler vb. gibi günlük hayatımızda çok geniş yer almaktadır [1]. İletken polimerler, elektrikli aktüatörlerin mükemmel kontrolüne izin verir, ağırlıklarına oranla iyi elektrik iletkenliğine ve optik özelliklere sahiptir, biyolojik olarak uyumlu ve ayrıca çevre dostu olarak kabul edilirler [2]. 1980'lerin sonlarından beri geliştirilmiş birçok cazip iletken polimer vardır, poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT) [3], polianilin (PANI) [4], polipirol (PPy), poliindol [5], politiyofen [6], polikarbazol (PCz) [7] ve türevleri büyük ilgi görmüştür [8]. Tez kapsamında kullanılan iletken polimerlerden PCz literatürde iyi kapasitif özelliği ile [9], PPy iyi iletkenliği, kimyasal stabilitesi ve kolay sentezlenebilirliği ile [10], PANI suda çözünebilmesi ve iletken tekstillerde en çok tercih edilen polimer olması ile [11, 12], Poli (3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) iyi iletkenlik özelliklerine sahip olması ile [13] bilinmektedir. Bunlardan çok işlevli PEDOT, yüksek kararlılığı ve işlenebilir iletken yapılar elde etme yeteneği nedeniyle öne çıkmaktadır. PEDOT'un artan önemi, kapasitörler, doğal ışık ileten diyotlar, piller, güneş tabanlı hücreler fotovoltaiikler, vb. gibi çeşitli uygulamalarla kolayca anlaşılabilir [14, 15].

21. yüzyılın başından beri, lignoselülozik doğal liflerin geri dönüştürülmesi için artan bir çaba vardır. Doğal lifler, tipik olarak, kristal bölgeler oluşturacak şekilde birbirine yakın bir şekilde dizilen makromoleküller veya polimerlerden oluşur. Kristal bölgeler liflere güç ve sertlik sağlarken, esneklik ve reaktivite amorf bölgelerden kaynaklanmaktadır. Kristal/amorf malzeme oranı, liflerin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yün, pamuk ve ipek gibi geleneksel doğal lifler dayanıklı lifler olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, kenevir, jüt, keten ve rami gibi lifler daha yüksek mukavemet ve sertliğe sahiptir. İpek hariç, bunların hepsi kısa liflerdir ve bu

özellik, lifin mukavemetinin ipliğe ve dokuya dönüştürülmesini engellemektedir. Doğal lifler, köprüler, yapılar, uzun açıklıklı çatılar ve ısı yalıtkanları dahil olmak üzere çok sayıda yapısal mühendislik uygulamasında kullanılmaktadır [16]. Daha az araştırılan doğal lifler, nihai kompozitlerin çevre dostu özelliğini arttırmayı amaçlayan bir selüloz kaynağı olarak da kabul edilebilir, bu durum endüstriyi bu tür çevre dostu malzemeleri kullanıma dahil etmeye zorlar. Enginar (*Cynara scolymus* L.), Asteraceae familyasının bir üyesi olan tüketilebilir bir sebzedir. Enginar sapı atık bir üründür ve bertarafı zordur. Bu nedenle, yerel enginar bitkisinin sapından liflerin çıkarılması, belirgin bir çevresel avantajı temsil eder. Enginar lifi (AF), kenevir ve keten gibi diğer liflere benzer bir lignin içeriği (%4,3) gösterirken, yüksek selüloz içeriği (%75,3) sayesinde iyi mekanik özellikler gösterir ve bu özelliklerle polimer esaslı kompozitlerde takviye olarak uygulanabilirliğini doğrular [17–20]. Geçmişte, inşaat uygulamalarında kullanılan doğal lifler günümüzde kompozit endüstrisinde malzemeleri güçlendirmek için değerli alternatif unsurlar haline gelmiştir ve farklı uygulamalar için yeni bir hibrit malzeme elde etme olanağına izin vermesi nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir [21 – 26]. Farklı polimer matrislerini güçlendirmek için çok çeşitli doğal lifler kullanılmaktadır. Bambu, pamuk, hindistan cevizi, keten, jüt, ananas yaprağı, rami, sisal, kenaf, kenevir vb. bu tür liflere örnek olarak gösterilebilir. Ortaya çıkan doğal lif kompozitlerinin özelliklerini birçok faktör etkileyebilir ve elektriksel, mekanik ve biyolojik özellikleri belirleyebilir [27]. Doğal liflerle takviye edilmiş kompozitler, geleneksel muadillerine (örneğin, karbon elyafları ve/veya cam elyaf takviyeli kompozitler) kıyasla daha düşük mekanik özelliklere sahip olasa da, besleme stoğu malzeme maliyetini düşürdüğü, geri dönüştürülebilirliği, ve biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırdığı için önemli bir değer elde eder [28]. Luffa lifi (LL), ipek, kenaf, jüt gibi çok sayıda doğal lif, termoset polimerleri (Polyester, Poliamid, Poliüretan ve termoplastikler (polietilen, polipropilen, polikarbonat, polivinil klorür, akrilonitril-bütadien-stiren) polimerleri ve elastomerleri güçlendirmek için kullanılmaktadır [29].

Öte yandan, polimerik matrislerde doğal lif/iletken polimer kompozitlerinin kullanımı doğal liflerle güçlendirilmiş kompozitlerin uygulama alanını daha da genişletir. Bu ilginç özellikler, bu tür kompozitlerin terminallerde, anahtarlarda, baskılı devre kartlarında, konektörlerde, yalıtkanlarda, endüstriyel ve ev tipi fişlerde vb. kullanılmasına izin verir [30]. İletken polimer kaplı doğal lifler genellikle in-situ

kimyasal (oksidatif) polimerizasyon veya elektrokimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanır. Birçok alanda esnek ve giyilebilir elektronikler geliştirme ihtiyacı, yüksek performansa sahip son derece esnek enerji depolama cihazlarının geliştirilmesini teşvik etmiştir. İletken kompozitlerin geliştirilmesinde model olarak doğal liflerin kullanılması yapılarında hidroksil gruplarının bulunması iletken polimerlerin fonksiyonel gruplarıyla kimyasal bağlanmayı indükleyebileceğinden, daha önce bahsedilen tüm nedenlerden dolayı önemlidir. İpek/PEDOT-PSS [31], iletken polimer/ipek elyafı, PPy/ipek lifi (İL), PANI/İL ve PEDOT/İL [32], PP/LL [33], PPy/muz elyafının (ML) [34], PANI/Hindistan Cevizi [35], PPy/palm lifleri [36], PPy/pamuk kumaş [37], iletkenlik değerleri, iletken polimerden elde edilen iletkenlikten ödün vermeden doğal liflere faydalı özellikler sağlayan saf iletken polimerlere nispeten benzerdir. Literatürde en yüksek iletkenlik, 0.38 S/cm olarak PEDOT/ipek elyaf kompozit ile rapor edilmiştir [32]. Bununla birlikte, bu polimer kompozitlerde takviye olarak enginar lifinin tarımsal atıklarının kullanımı hakkında nispeten daha az araştırma rapor edilmiştir.

Tüm bunlara ek olarak çok yakın bir gelecekte küresel enerji krizinin kapıda olduğu kaçınılmaz bir gerçek olarak karşımıza çıkacak ve üretimi kadar enerjinin depolanması da son derece önemli olacaktır. Süper kapasitörler (SC), yüksek güç yoğunlukları, kısa şarj süreleri ve çok yüksek kullanım döngü sayıları gibi avantajları nedeniyle bu amaç için en popüler temiz ve sürdürülebilir enerji depolama sistemi adaylarıdır [38–40]. Faradaik süper kapasitörler olarak da adlandırılan psödokapasitörlerde, elektron transfer reaksiyonlarından kaynaklanan faradik akımlar vardır. Yapısal olarak pillere benzemesine rağmen, süperkapasitörler iki elektrotu (anot ve katot) ve bu elektrotları elektriksel olarak ayıran bir ayırıcı membran içerir. Akım toplayıcı, elektrot, elektrolit ve ayırıcı membrandan oluşan bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşan bu elektrokimyasal sistemlerin pillerden temel yapısal farkı, aynı (simetrik süperkapasitörler) veya farklı (asimetrik süper kapasitörler) malzemelerden yapılan pozitif ve negatif elektrotlardır [41–43]. Süperkapasitör elektrot imalatında, elektrotlar yapısal olarak farklı karbon malzemeleri kaynaklarından [44–53], metal oksit karbon kompozitlerinden [54–60], iletken polimerlerden [61–64] veya hibrit elektrot bileşenlerinden [65–68] elde edilebilir. Poli (3, 4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), yukarıdaki özelliklerine ek olarak süperkapasitörlerde aktif bir malzeme olarak kullanılan ve literatürde bu konuda geçmişte sahip bir iletken polimerdir. Esneklik,

düşük maliyetli, iyi elektriksel iletkenlik ve psödokapasitans özellikleri gibi birçok avantajı vardır [69 – 71].

Doğal lifler, yukarıda bahsedildiği gibi mükemmel özelliklere sahip olmasına rağmen, iletken malzemelerle modifikasyon yapılmadan bir elektrot olarak kullanılamaz. İletken polimerler bu amaç için en iyi malzemelerden biridir. İletken polimerler ve doğal lifler düşük maliyetlerle üretilebilir ve çevre dostu özellikleri ile biyolojik olarak parçalanabilir. Çeşitli endüstrilerde verimli ve daha sürdürülebilir olma potansiyeline sahip elektronik malzemelere yönelik artan talep, doğal lif ve iletken polimer içeren polimer kompozitlerin geliştirilmesiyle karşılanabilir. Cihazların boyutu küçüldükçe, bileşenler devrede en az yer kaplarken büyük miktarda enerji depolayabilir. Bildiğimiz kadarıyla, doğal lifi modifiye etmek için iletken polimerler kullanılmasının faydası üzerine şimdiye kadar çok az çalışma yapılmıştır.

Tez kapsamında, tarımsal atıklarından elde edilen doğal EL, LL, PL ve ML üzerinde karbazol (Cz), 3,4-etilen dioksitiyofen (EDOT), anilin (ANI) ve pirolün (Py) polimerizasyonu ile iletken polimer ve doğal lifin güçlendirilmiş kompozitleri elde etmeyi amaçlamaktadır. Farklı esnek iletken kompozitler elde etmek için kullanılan iletken polimerler (PEDOT, PPy, PANI ve PCz) ve bu doğal lif/iletken polimer kompozitleri EL/PEDOT(K), EL/PPy(K), EL/PCz(K), LL/PEDOT, LL/PPy(K), LL/PCz(K), PL/PEDOT, PL/PPy(K), PL/PCz(K), ML/PEDOT(K), ML/PPy(K) ve ML/PCz(K) olarak adlandırılmıştır. Kimyasal polimerizasyon için, “C” harfi “kimyasal”ı temsil etmektedir. Doğal lif/iletken polimer (K) çiftlerini elde etmek için oksidan olarak seryum amonyum nitrat (CAN), demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) ve demir klorür (FeCl_3) kullanılmış ve FeCl_3 optimum koşullar için uygun bulunmuştur. Doğal lif/iletken polimer kompozitlerinin iletkenlikleri ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Optimum koşulları belirlemek için EDOT konsantrasyonunun, oksidan konsantrasyonunun ve oksidan tipinin etkisi araştırılmıştır. Optimum koşulları sağlayan doğal lif/iletken polimer çifti olarak belirlenen EL/PEDOT(K), elektrot olarak kullanılmış, üzerinde EDOT'un elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonu sürdürülmüş ve elde edilen elektrokimyasal kompozit EL/PEDOT(K)/PEDOT(E)'nin elektroaktivitesi araştırılmıştır. “E” harfi “elektrokimyasal polimerizasyonu” temsil etmektedir.

Tüm bu bilgiler ışığında çalışmanın bir sonraki adımında, elde edilen EL/PEDOT kompozitleri elektrot olarak kullanılarak, A alanı ve d mesafesi ile ayrılmış paralel

simetrik yerleştirilerek ve PMMA bazlı jel elektrolite daldırılarak süperkapasitör üretilmiştir. Elde edilen süperkapasitörün elektroaktivitesi ve kapasitif özellikleri döngüli voltammogram, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile araştırılmıştır.

Bu çalışma, özellikle yerli tarımsal atıklardan elde edilen doğal lif/iletken polimer kompozitleri için literatürde çalışma bulunmaması ve elde edilen EL/PEDOT iletken kompozitinin sürdürülebilirlik ve metallere alternatif iletken malzeme alanlarına alternatif malzeme olarak katkı sağlaması açısından önem taşımaktadır. Ek olarak, sürdürülebilir potansiyeli olan enerji depolama cihazları geliştirmek ve maliyetleri düşürmek açısından yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.





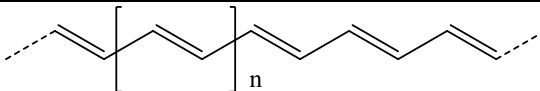
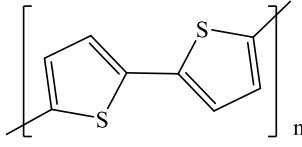
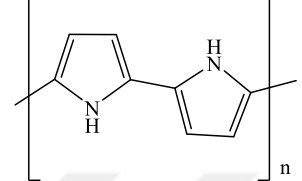
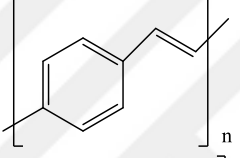
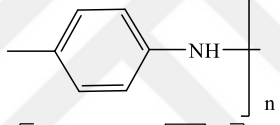
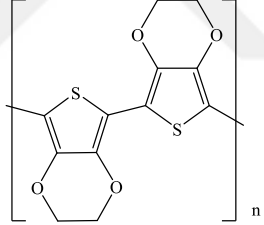
2. TEORİK BİLGİLER

2.1 İletken Polimerler

Shirakawa'nın poliasetilen (PA) sentezi konusunda yaptığı çalışmalar sırasında katalizör oranındaki yanlışlık nedeniyle elde ettiği siyah, metale benzer, parlak malzeme ilk kez iletkenlik fikrinin doğmasına sebep olmuş ve daha sonra Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid, bu çalışmalarından dolayı 2000 Nobel Kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır [72]. PA'nın iletkenliğinin farkedilmesinden önce de literatürde polimerlerin iletkenliği konusunda çalışmalara rastlanmaktadır. Polimerlere, katkı maddeleri eklenmesi (metal, karbon, plastikleştirici, tetrasiyanokinodimetan, vs.), dıştan gelen etkenlere maruz bırakma (iyonlaştırıcı radyasyon, inert gaz ya da elektron bombardımanı gibi.), yapının modifikasyonu (iyonik gruplar, mobil elektronu olan konjügasyon ilâveleri) gibi müdahaleler ile de iletken polimerler elde edilmiştir.

PA'dan sonra polianilin, polipirol, politiyofen, poli (p-fenilen), ve türevleri (Çizelge 2.1) gibi diğer iletken (konjüge) polimerler fark edilmiş, bunların da PA'ya benzer davranışlar gösterdiği, birçok durumda kararlı ve işlenebilir olduğu gözlenmiş ve birçok uygulama alanında önemli gelişmeler kaydedilmiştir [73].

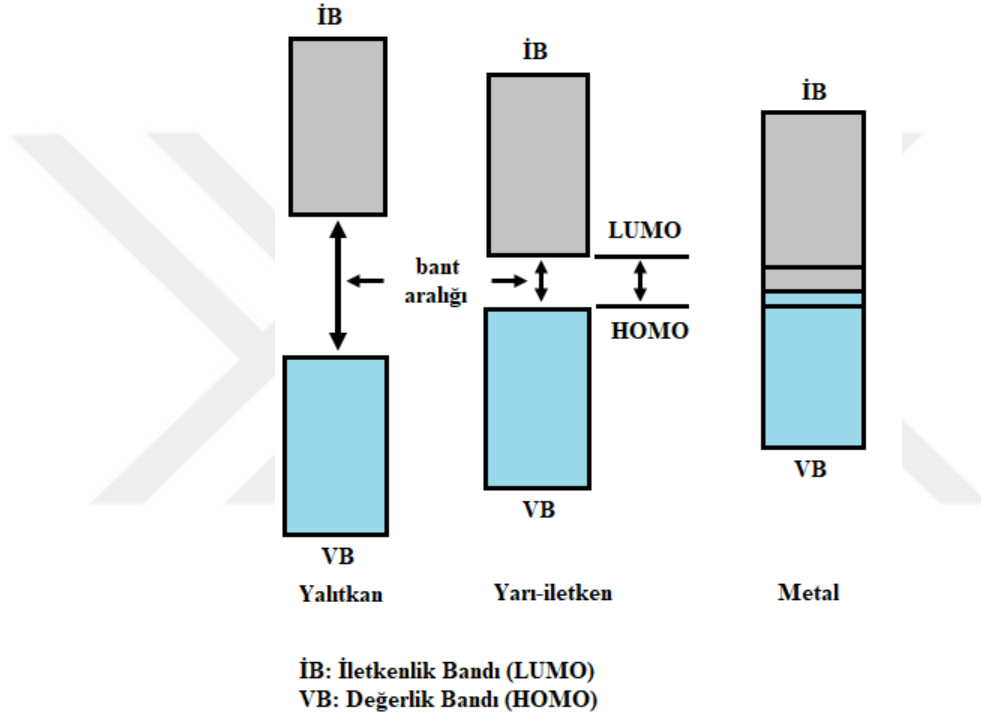
Çizelge 2.1 : Bazı iletken polimerler [73].

İletken polimer	Keşfedildiği tarih	Yapısı	İletkenlik (σ) S cm ⁻¹
Poliasetilen	1977		10 ³ – 10 ⁵
Politiyofen	1979		10 – 10 ³
Polipirol	1979		10 ² – 10 ³
Poli (p-fenilen vinilen)	1979		3 – 10 ³
Polianilin	1980		30-200
Poli (3,4-Etilendioksitiyofen)	1980		300

2.1.1 Elektriksel iletkenliğin mekanizması (Bant Teorisi)

Malzemelerin, elektriksel özellikleri elektronik yapıları ile belirlenir. Bant teorisi yalıtkan, yarı iletken ve metallerin farklı davranışlarını tanımlar. Bir maddenin iletkenliği değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkına bağlıdır. Değerlik (valans) bandı ve iletkenlik bandı arasındaki farka “bant aralığı (E_g)” denir ve birimi “eV” cinsinden ifade edilir. Bu teoriye göre malzemenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark malzemenin iletken, yarı iletken ya da yalıtkan olmasını belirler. Valans bandı (en yüksek enerjili dolu bant - HOMO) ile iletkenlik bandı (en düşük enerjili boş bant - LUMO) arasındaki enerji farkı (bant eşiği), elektronların aşamayacağı kadar büyük olduğunda elektronlar iletkenlik bandına geçemezler. Bu tip malzemeler oda sıcaklığında yalıtandır. Eğer aradaki bu enerji farkı uyarılma (ısı, ışık, vb.) ile elektronların aşabileceği düzeye ulaşırsa (bant eşik

enerjisi), serbest elektronlar oluşabilir, valans bandındaki bu serbest elektronlar iletkenlik bandına geçebilir ve iletkenliği sağlayabilir. Bu tip malzemelere yarı iletken malzemeler denir ve yarı iletken malzemelerde bant eşik enerjisi yalıtkanlardan daha düşüktür ve iletkenlikleri $10^{-8} - 10^{-2}$ S/cm arasında değişmektedir. Metallerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark yok denecek kadar azdır ve valans bandındaki elektronlar uyarılmaya gerek kalmadan kolayca iletkenlik bandına geçebilir ve elektriksel iletkenlik sağlanabilir. Şekil 2.1’de yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapılarının gösterimini içermektedir [74].



Şekil 2.1 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin bant yapıları.

Elektriksel iletkenlik belirli bir potansiyel varlığında malzemeden geçen akımın ölçülmesi ile belirlenir [75]. Elektriksel iletkenlik σ $1/\Omega \cdot \text{cm}$ ya da S/cm şeklinde gösterilir. İletkenlik, genellikle tersi olan elektriksel direnç R olarak hesaplanır ($\sigma = 1/R$). Direncin tersi iletkenliği verir;

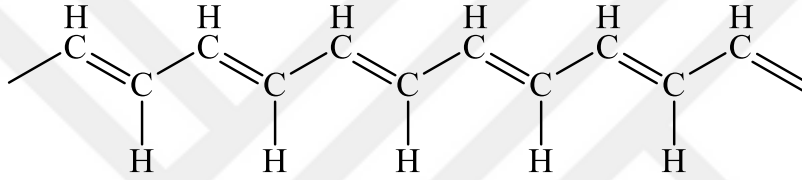
$$\sigma = \frac{d}{A R} \quad (2.1)$$

R(direnç); Ω , σ (iletkenlik); $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, d (malzemenin kalınlığı); cm, A (yüzey alanı); cm^2)

Metaller ve yarı metallerin iletkenliğinin belirlenmesi için Ohm kuralı uygun bir yöntemdir. Yüksek dirençli ölçümler için iki nokta ölçümü yeterli olmasına rağmen, yüksek iletkenliklerde (iletken polimerlerde olduğu gibi) bağlantı iletkenliklerinin incelenen örnekten daha fazla iletkenliği olduğu için dört nokta ölçümü gerekmektedir. Mikrodalga alanı altında ise temassız ölçümler yapılabilir [75].

2.1.1 İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması

Bant teorisi iletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını açıklamak için tek başına yeterli değildir. İletken (konjuge) polimerler, yarı iletken organik moleküllerdir ve karbon atomları arasında birbirini izleyen ardışık tek ve çift bağlar ile diğer bilinen polimerlerden ayrılmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Konjuge çift bağ.

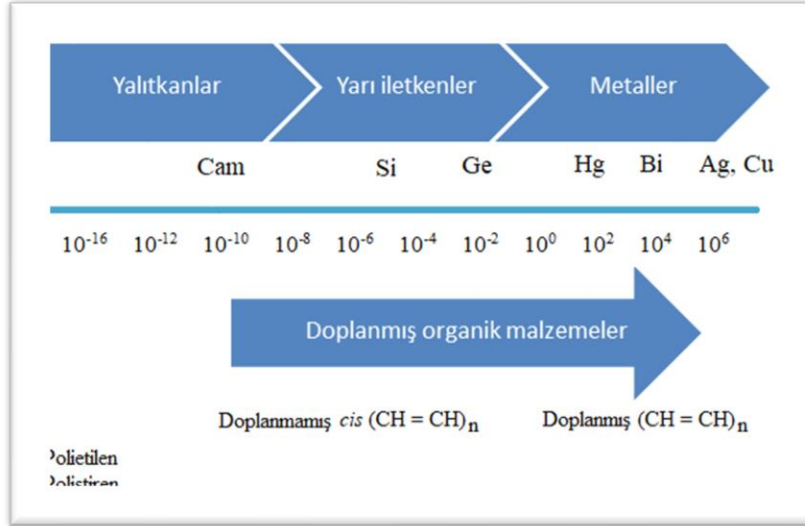
Konjuge polimerlerde kimyasal bağ oluşumu her karbon atomunda bir adet eşleşmemiş elektron (π elektronu) sağlar. Birbirini izleyen karbon atomu orbitalleri polimer omurgası boyunca örtüşerek π bağlarını oluşturur ve bu durum polimer zinciri boyunca elektron delokalizasyonunu meydana getirir. Oluşan bu elektron delokalizasyonu, polimer zinciri boyunca yük taşınmasını sağlar ve böylece bazı polimerler yarı iletken ve hatta iletken özellik gösterebilir [76]. Konjuge polimerlerde tekrarlayan birim sayısındaki artış ile yapılarındaki anti bağ ve bağ orbitallerinin sayısı da artmaktadır. Artan orbitaller arasındaki enerji farkları azaldıkça sıkı dizilmiş iki enerji seviyesi oluşur ve bunlar değerlik (valans) bandı ve iletkenlik bandı olarak adlandırılır. Konjuge (iletken) polimerler tekrar eden çok sayıda birimden oluştuğundan birim sayısının artışı ile π konjugasyonu artar ve π konjugasyonun artması ile de değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki boşluk (bant) aralığı azalır. Oluşan polimer bu formu ile iletken değildir. Yüksek iletkenliğin sağlanması ancak polimerin doplanması (katkılanması) ile mümkün olabilir.

2.1.2 Doplama (Katkılama) kavramı

Elektronlar, yük taşıyıcılarının etkinliği ve farklı bağ uzunlukları sebebiyle polimer zinciri boyunca ya da polimer içinde hareket edemez. Konjuge polimerler saf halde büyük bant aralıklarına sahip olduklarından taşıyıcı derişimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu sebeple, zincir yapıları yük akışı için uygun olsa da düşük taşıyıcı derişimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptir. Konjuge π -bağlarına sahip bu polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için uygun bir reaktif ile indirgemek ya da yükseltgemek gerekmektedir. Yalıtkan polimerleri, iletken hale dönüştüren işlem doplama (katkılama) işlemi olarak tanımlanmaktadır. Doplama (katkılama) için kullanılan yükseltgen ve/veya indirgen kimyasal malzemelere “dopant” adı verilir. Bu maddeler kolaylıkla iyon oluşturabilen nötral moleküller, inorganik tuzlar veya bileşikler, organik ve polimerik maddeler olabilir. Sodyum ya da potasyum gibi elektron verici (n doplama, indirgenme) ya da I_2 , AsF_5 , $FeCl_3$ gibi elektron alıcılar (p doplama, yükseltgenme) örnek olarak verilebilir [77, 78].

İletken polimerler iletken form (doplanmış), iletken olmayan form (doplanmamış) (Şekil 2.3) olmak üzere iki formda bulunabilirler. Bütün iletken polimerler nötral formlarında yarı iletken ya da yalıtkanlardır [79]. Doplama prosesinde, polimer nötral formdan yüklü ya da iletken forma dönüştürülür. Doplanmış materyalin elektriksel iletkenliği doplanmamış halinden 5-10 kat daha büyüktür. Doplama ve de-doplama orijinal polimer omurgasının doğasını değiştirmeyen tersinir proseslerdir.

Doplanmış polimer zinciri zıt yüklenmiş iyonlar (Na^+ , K^+ , I_3^- , I_5^- , $FeCl_4^-$, AsF_6^-) ile eksi ya da artı yüklenir [80]. Polimer doplanmış iletken halden doplanmamış yalıtkan hale karşıt iyonları içeriye ve dışarıya hareket ettirebilen elektriksel potansiyel uygulanmasıyla değiştirilebilir. Bu devinim, malzemelerin tekrar şarj edilebilen pillerde elektrotlarda yükün doldurulması ve boşaltılmasına karşılık gelir.



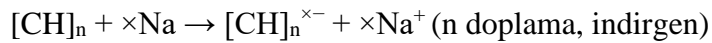
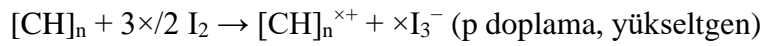
Şekil 2.3 : Organik ve inorganik malzemelerin 300 °K'deki iletkenliklerinin karşılaştırılması ve doplamanın etkisi.

İlk doplanmış iletken polimer poliasetilendir. Poliasetilen halojen dopantı ile yükseltgenme sonucu (p doplama) iyi bir elektriksel iletkene dönüştürülmüştür. Doplanmamış halde 10⁻⁹ S/cm iletkenlik değerine sahipken iyot ile yükseltgen doplama sonucunda 38 S/cm değerine ulaştığı raporlanmıştır [81].

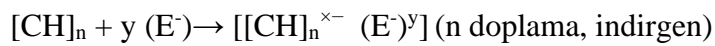
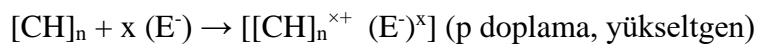
Polimerlerin aşağıdaki tekniklerle doplanabildiği bilinmektedir [82].

- Gaz fazında doplama
- Çözelti ortamında doplama
- Elektrokimyasal doplama
- Radyasyon kaynaklı doplama
- İyon değişimi doplama

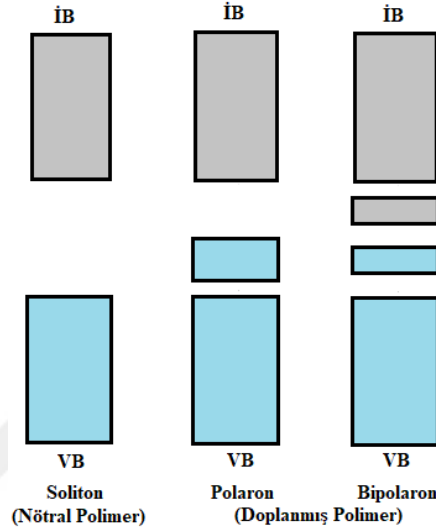
Kimyasal doplama;



Elektrokimyasal doplama;

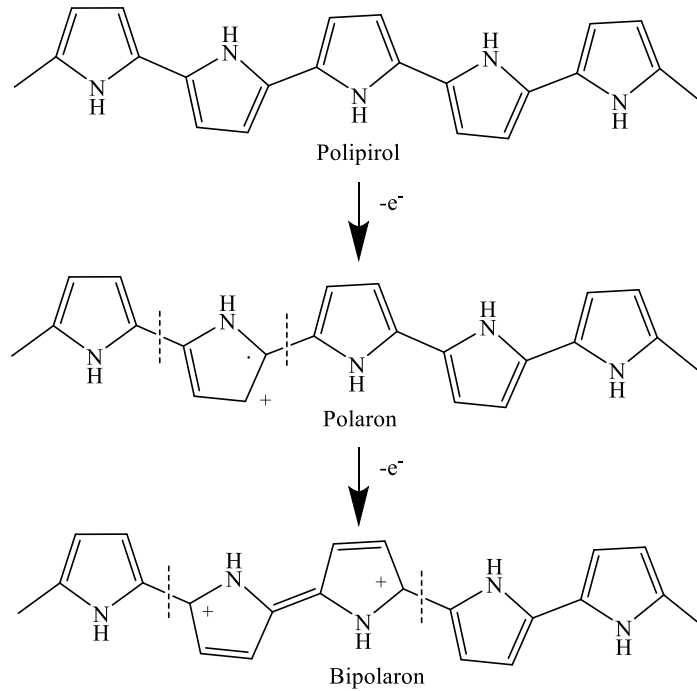


Heteroaromatik iletken polimerin p-tipi doplanması sonucunda yük taşıyıcılarına ait yeni enerji düzeyleri oluşur (Şekil 2.4). Polimer yapısından elektron koparılması ile oluşan radikal katyon polaron olarak isimlendirilir. Polarondan ikinci elektronun koparılması ile ise bipolaron adı (Şekil 2.5) verilen dikatyon oluşur. Nötral halde bulunan yük taşıyıcısı ise soliton olarak isimlendirilir [83].



Şekil 2.4 : Soliton, polaron ve bipolaron.

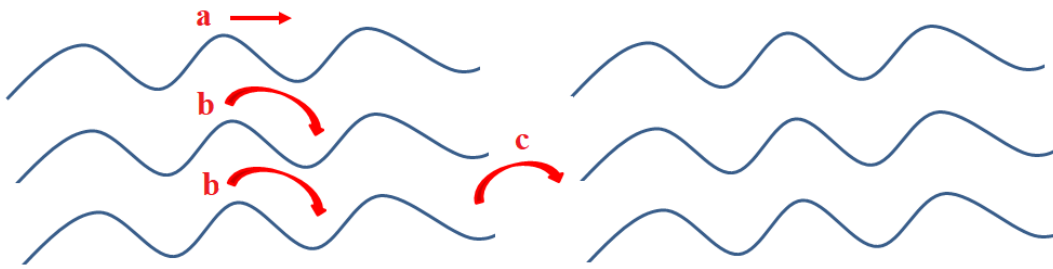
Aşağıda polipirolün doplanması ile oluşan polaron ve bipolaron formları görülmektedir.



Şekil 2.5 : Polipirolün doplanması ile oluşan polaron ve bipolaron formları.

2.1.3 Atlama (Hopping) mekanizması

Bir polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı atlama (hopping) mekanizması ile açıklanır (Şekil 2.6). Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar. İletken polimerlerdeki yük taşıyıcılarının toplam mobilitesi, zincirler arası atlama ve zincir boyunca aktarım bileşenlerinin kombinasyonu ile belirlenir [84].



Şekil 2.6 : a) Yükün polimer zinciri boyunca taşınması b) Yükün polimer zinciri içinde taşınması c) Yükün polimer zincirler arasında taşınması.

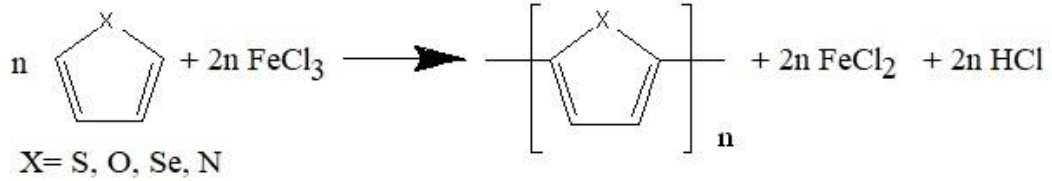
2.2 İletken Polimer Sentezi

İletken polimerlerin sentezi diğer polimerlerin sentezi gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama basamağı, monomerin yükseltgenmesi sonucunda radikal katyonun oluşmasını içermektedir. Büyüme basamağı, monomer katyonlarının çiftlenme reaksiyonu ile zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerde de zincir büyümesi ile gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerinin ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerinin çiftleşmesi ile meydana gelir. İletken polimer sentezinde genel olarak kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılmakla birlikte katılma polimerizasyonu, fotokimyasal polimerizasyon, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu ve piroliz teknikleri de kullanılabilir [85].

2.2.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon (Şekil 2.7) ile iletken polimer sentezinde, monomer uygun çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerizasyon yönteminin çok miktarda ve düşük maliyetle ürün elde etmek gibi

avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Ayrıca, kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması durumunda aşırı yükseltgenme nedeni ile polimerin parçalanmasına neden olabilir.



Şekil 2.7 : Kimyasal polimerizasyon.

Kimyasal polimerizasyon yönteminde kullanılacak dopant ve katalizörün elde edilecek polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır [86].

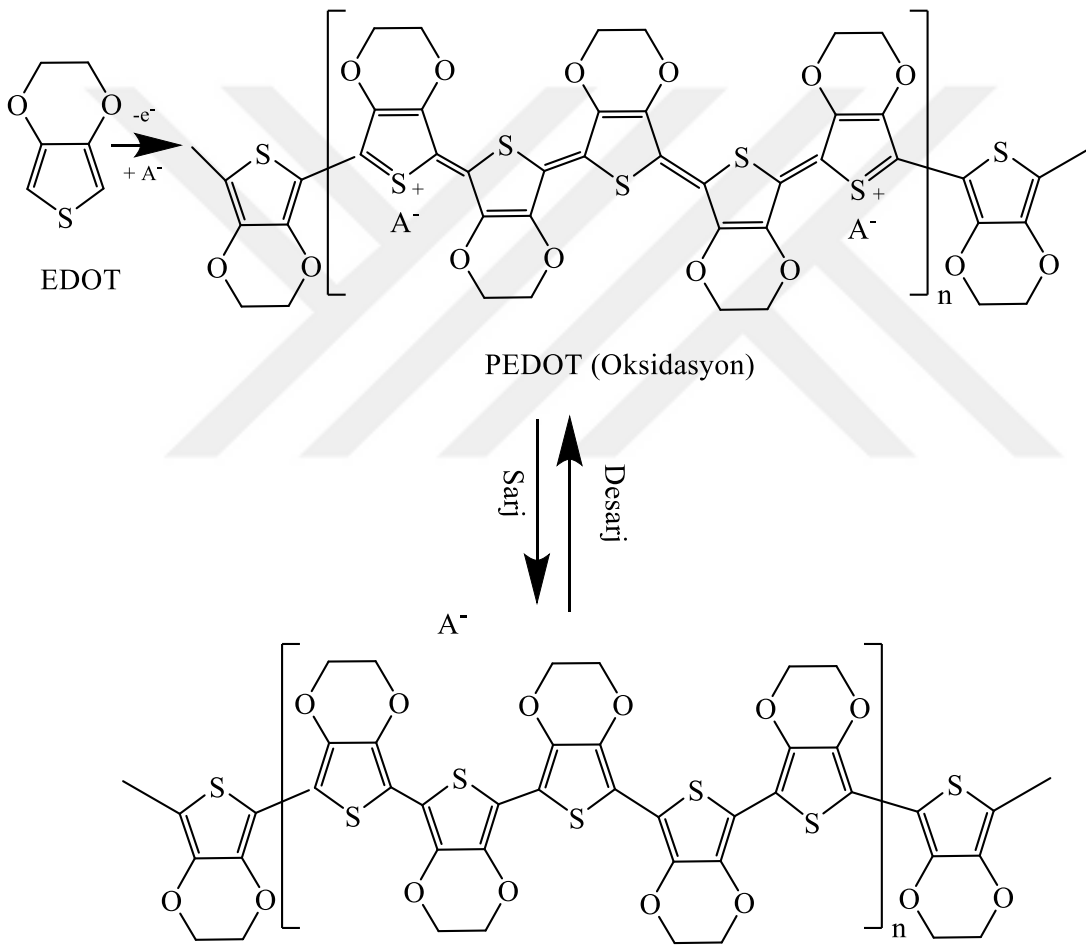
2.2.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği, homojen polimer filmlerinin elektrot yüzeyinde elde edilmesini sağlayan, kullanılan elektrotun tipine bağlı olarak polimerin anında elektrokimyasal ve optik özelliklerinin incelenmesini olanak tanıyan temel ve basit bir yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli avantajları, elde edilen ürünün saflığı ve polimer film kalınlığının ve mol kütesinin istenilen şekilde kontrol edilebilmesidir. Başlıca olumsuzluğu ise bu metotla elde edilen ürünler çözölemeyen polimerlerdir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde reaksiyon destek elektrolit çözeltisindeki monomerin yükseltgenmesiyle başlar. Dışarıdan potansiyel uygulanmasıyla, reaktif radikal katyon üretilir. İlk yükseltgenme basamağından sonra, polimerin oluşması için iki yöntem mümkündür. İlk yöntemde, monomerin radikal katyonu, nötral monomerle dimer oluşturmak için birleşebilir. İkinci yöntemde ise, iki radikal katyonu birleşerek dimer oluşturabilir. Sonra, dimer tekrar yükseltgenir ve elektroaktif polimer oluşmasını başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonda, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılır. Galvanostatik (sabit) akım, potansiyostatik (sabit) potansiyel veya potansiyodinamik (döngülü voltametri) metotları kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon süreci elektroaktif polimer filmin elektrot yüzeyinde birikerek yukarıda anlatılan süreçlerin tekrarına dayanmaktadır [87]. Elektrokimyasal yöntemle

başlatılmış katılma polimerleşmesinde, aktif türlerden biri katyon, anyon ya da serbest radikal vermek üzere elektrot yüzeyinde reaksiyona girer. Elektrot yüzeyinde başlatılan polimerleşme reaksiyonu, çözelti içerisinde devam eder ve genellikle elektrot yüzeyi yalıtkan bir polimer tabakası çökeltisiyle kaplanarak, reaksiyon duruncaya kadar polimerleşme devam eder. Ancak, çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir.

Şekil 2.8 elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması için bir örnek içermektedir [88].



Şekil 2.8 : PEDOT Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması [88].

2.2.3 İletken polimerlerin uygulama alanları

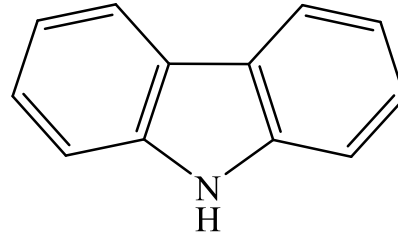
İletken polimerlerin optik ve elektronik özellikleri, kendilerini oluşturan monomer birimlerine, konjugasyon derecesine ve polimer yapının içerdiği süstitüentlere bağlıdır. Polimer zincirinin kolaylıkla modifiye edilebilmesi, istenen özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır ve bu durum iletken polimerleri

avantajlı hale getirmektedir. İletken polimerler, manyetik, elektrik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra kolay işlenebilirlik özellikleri ile de metallerin kullanıldığı alanlarda kullanım alanları bulabilmektedir.

İletken polimerlerin kullanım alanları başlıca elektromanyetik kalkanlama, antistatik kaplamalar, enerji depolama, süperkapasitörler, lityum-iyon piller, biyosensörler, elektrokromik cihazlar, iletken tekstiller ve iletken kompozitler vb. olarak sıralanabilir [89–91].

2.2.4 Karbazol

Karbazol (Cz) 2-bifenilamin, 2- nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilen, bir pirol halkası ve iki benzen halkası içeren heterohalkalı aromatik organik ve mat beyaz bir monomerdur. Alkol, benzen, toluen ve susuz asetik asitle kristallenebilir. Erime noktası 245 °C'dir. Karbazol ilk kez Glaser ve Graebe tarafından 1872 yılında kömür katranından izole edilerek keşfedilmiştir [92]. Turunçgillerin kabuklarından ve kömür katranından antrasen eldesinde yan ürün olarak meydana gelen karbazol, UV (ultraviyole) ışığına maruz kaldığında kuvvetli floresans etkisi ve uzun floresans gösterir. UV ışığa duyarlı fotografik levhalarının yapımında kullanılır. Suda çözünmez, kinolin, piridin, aseton, eter, benzen, asetonitrilde çözünür. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünür. Karbazol ayrıca konjuge ve yarı-iletken özellik gösterdiğinden elektrik akımının iletimini sağlar. Bu özellikleri ile organik güneş pillerinin temelini oluşturmaktadır [93]. Karbazol yapısı Şekil 2.9'da görülmektedir.

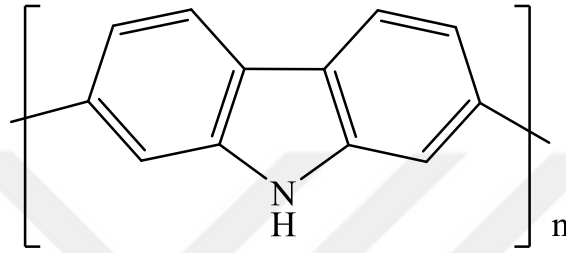


Şekil 2.9 : Karbazol.

2.2.5 Polikarbazol

Polikarbazol (Şekil 2.10), yüksek termal stabilitesi, iyi elektroaktif ve fotoaktif özelliklere sahip bilinen bir polimerdir [94]. Sentez metodolojisindeki gelişmeler ile polikarbazoller dikkatleri üzerine çekmişlerdir. Elektroaktif polikarbazoller, elektrokromik aygıtlarda, transistörlerde, elektrokimyasal sensörlerde uygulama

bulmuştur. π - π^* elektron sistemi polimer omurgası boyunca polimere sertlik verir, bu nedenle, polimeri eritemez kılar ve zayıf işlenebilir özellik gösterir. Bu sebepten dolayı, polikarbazoller başlangıçta, genellikle cihazlarda, diğer iletken polimerler gibi kullanılamamıştır. Sentez metotlarındaki son gelişmeler polikarbazollerle ilgili merak uyandırmıştır [95, 96]. Kimyasal modifikasyonla ilişkili araştırmalar ya da başka monomerlerle karbazolün kopolimerizasyonu, polikarbazolün ve türevlerinin redoks katalistleri, foto aktif cihazlar, sensörler, elektrokromik monitörler, elektrolüminesans cihazları ve biy osensörler olarak kullanılmasına yol açmıştır [97].



Şekil 2.10 : Polikarbazol.

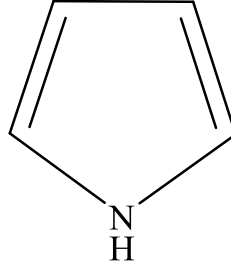
Karbazol bileşiklerinin fotoiletken özelliklerine ve 9 konumunda bulunan donör gruplara sahip olduğu bilinmektedir. Akseptör grupların 3 ve 6 konumundan atak etmesi karbazol bileşiklerinin hem fotoiletken hem de ikincil dereceden non-lineer özellik göstermesini sağlar. Karbazol bileşikleri hem fotoiletken hem de ikincil doğrusal olmayan özellik gösterirler [98]. Karbazol monomerleri ve polimerleri fotoiletken eleman olarak kullanılmakta ve EO kromofor olarak geliştirilmektedir [99].

Polimer omurgası boyunca sertlik veren π elektron sistemi ve polimer zinciri arasındaki çapraz bağlanma noktaları polikarbazolü çözünmez, eritemez ve bu nedenle de kullanışsız yapar. Bu nedenle, polikarbazolün ko-prosesi mekanik özelliklerde ve işlem teknolojisinde değerini artırır. Karbazol temelli polimer sistemleri ilgi çekici termal, elektriksel ve fotofiziksel özellikleri bakımından önem taşımaktadır [100, 101].

2.2.6 Piyol

Piyol, konjuge π bağı içeren halka yapıya sahip ve yapısında bulunan azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar sebebiyle yüksek elektron yoğunluğuna sahip bir bileşiktir. Halkasında bulunan çiftleşmemiş elektronlar iki çift bağdan gelen 4π elektronları ile birleştiğinde benzen gibi planar (düzlemsel) aromatik 6π elektronlu bir sistem

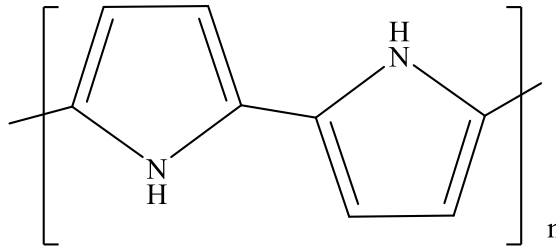
oluşturur (Şekil 2.11). Pirolda bulunan azot üzerindeki elektronlar halkaya verilerek pirol halkasının elektroaktifliği artar. Pirol genel olarak 2 ve/veya 5 pozisyonundan elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu vermektedir [102].



Şekil 2.11 : Pirol.

2.2.7 Polipirol (PPy)

Polipirol (Şekil 2.12), iyi çevresel dayanıklılığı ve yüksek elektriksel iletkenliği ile özellikle son yıllarda önem kazanmıştır. Polipirol, süperkapasitör, elektronik cihazlar, kapasitörler için karı elektrolitler ve şarj edilebilir pillerde kullanılan elektrotlar, sensörler, paslanmaya karşı geliştirilen malzemeler ve elektrokromik cihazlar gibi pek çok uygulama alanına sahiptir [103]. Polipirolün heteroaromatik ve π -konjuge omurga yapısı, bileşiğe sırasıyla kimyasal dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Ancak, π -konjuge omurga yapısı tek başına yüksek iletkenlik sağlamak için yeterli değildir. Polipirol zincirinden kısmi yük çıkarılması gereklidir ve bu işlem doplama olarak da bilinen kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle gerçekleştirilir. Nötr polipirolün iletkenliği, doplama işleminden sonra yalıtkan seviyeden metalik iletkenlik seviyesine kadar artırılabilir [104].

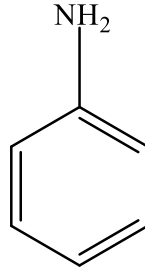


Şekil 2.12 : Polipirol.

2.2.8 Anilin (ANI)

Anilin (Şekil 2.13), bir amino grubuna bağlı bir fenil grubundan oluşan en basit aromatik amindir. Endüstriyel olarak önemli bir kimyasal olmakla birlikte, kimyasal

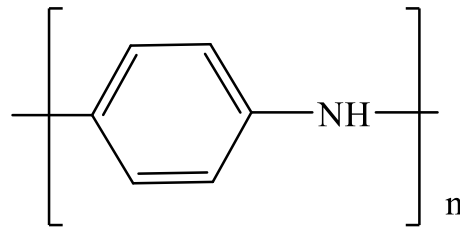
sentez için çok yönlü bir organik başlangıç malzemesidir. Boyalar, kauçuk, patlayıcı madde yapımında ve daha birçok endüstride geniş ölçüde kullanılabilir [105].



Şekil 2.13 : Anilin.

2.2.9 Polianilin (PANI)

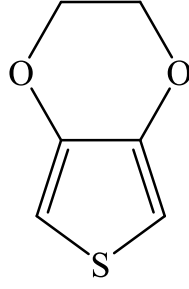
Polianilin (Şekil 2.14), ucuz maliyetli, iletkenlik özelliği yüksek, geniş uygulama alanına sahip ilgi çekici iletken polimerlerden biridir. Polianilin ilk olarak 1862 yılında sentezlendi. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar gösteren çeşitli formlarda mevcuttur. Sentez koşullarına bağlı olarak tekrar eden birimin farklı yapıları ile farklı formlarda elde edilebilir ve yapısı şekil, boyut ve kristal yapıların geniş bir alanı içinde ayarlanabilir [106].



Şekil 2.14 : Polianilin.

2.2.10 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT)

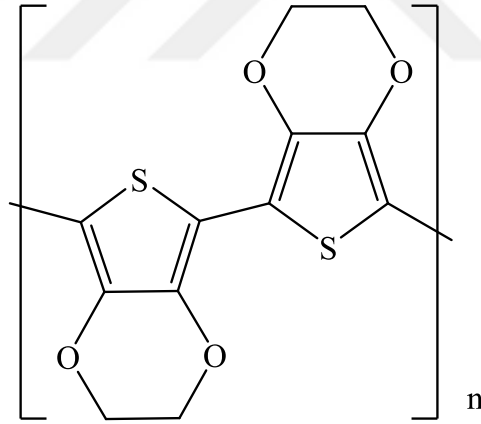
3,4-Etilendioksitiyofen (Şekil 2.15) ilk olarak Almanya Bayer AG araştırma laboratuvarı tarafından keşfedilmiştir. Bir organosülfür bileşiğidir. Molekül 3 ve 4 pozisyonlarında bir etilen glikolil birimi ve tiyofenden oluşur. Renksiz viskoz bir sıvıdır [107].



Şekil 2.15 : 3,4-Etilendioksitiyofen.

2.2.11 Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)

Bu polimer poli(tiyofen) türevidir (Şekil 2.16) ve PEDOT olarak adlandırılır. Başlangıçta, polimer omurgası içinde istenmeyen α , β ve β , α eşleşmelerinin varlığından yoksun olan çözünür bir iletken polimer vermek üzere geliştirilmiştir. Uygulama alanı çeşitliliği, multifonksiyonel kullanımı, kararlılığı, işlenebilir iletken yapılar elde edilmesindeki yeteneği ile diğer iletken polimerler arasında dikkat çekmektedir. Ayrıca PEDOT, yüksek stabiliteye, orta bant aralığına ve düşük redoks potansiyeline sahiptir. PEDOT'un genişleyen önemi, kapasitörler, piller, güneş bazlı hücreler, fotovoltailer vb. gibi uygulamalarından kolayca anlaşılır [108, 109].



Şekil 2.16 : Poli (3,4-Etilendioksitiyofen).

2.3 Doğal Lifler

Lifler, doğal veya sentetik maddelerden oluşan ince ipliklerdir. Doğal lifler (DL), sentetik organik lifler ve sentetik inorganik lifler olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır. DL'ler bitki, hayvan ve mineraller gibi kaynaklardan elde edilirler. Pamuk, ipek, yün benzeri lifler, bitki veya hayvan bazlı lifler doğal liflere örnek olarak verilebilir. En geniş uygulama alanına sahip olan Aramid ve polietilen, sentetik organik elyaf kategorisinde sentetik organik liflere örnek gösterilebilir. Cam elyaf,

alümina, bor, karbon ve silikondan üretilen lifler ise inorganik liflerin en yaygın kullanılan örnekleridir [110].

DL molekülleri birbirine sıkı sıkı bağlıdır ve böylece kristal alanlar meydana gelir. Oluşan bu kristal alanlar liflere güç ve sertlik sağlarken amorf bölgeler ise esneklik ve reaktiviteden sorumludur. Kristal ve amorf bölgelerin oranı liflerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Pamuk, yün, ipek gibi geleneksel doğal lifler aynı zamanda dayanıklıdır. Buna karşılık keten, kenevir, jüt ve rami gibi lifler daha yüksek mukavemet ve sertliğe sahip olabilir. DL'ler yapısal sistemler, binalar, ısı yalıtkanları vb. dahil olmak üzere birçok inşaat mühendisliği uygulamasında kullanılmaktadır [11].

Doğal lifler son kullanıcının isteklerine uygun özellikler kazandırılmak üzere çeşitli işlemlere tabi tutulurlar. Kimyasal olarak bitkisel lifler çeşitli oranlarda selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignin gibi yapılar içermektedir. Özellikle lignin içeriği sıfır ya da çok düşük oranda (pamuk, keten gibi), orta oranda (kenaf ve jüt) olabileceği gibi toplam ağırlığının yarısı kadar lignin içeriği bulunan lifler (hindistan cevizi lifi) de bulunmaktadır [111].

2.3.1 Doğal lif kompozitler

21. yüzyıl başlarında sürdürülebilir olmayan kaynakların sınırlı ve tükenebilir olduğuna dair oluşan artan bir farkındalık gelişmeye başladı. Bununla birlikte yenilenebilir lignoselülozik DL'ler kaynakları konusunda da artan bir farkındalık söz konusudur [112]. Günümüzde DL'ler kompozit endüstrisinde malzemeleri güçlendirmek için değerli bir alternatif unsur haline gelmiş ve farklı uygulamalar için yeni bir hibrit malzeme elde etme imkanı sağlaması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Düşük maliyetleri, esneklikleri ve çevre dostu yapıları nedeniyle biyosensör, giyilebilir tekstil [110] gibi birçok teknolojik alanda kullanılabilirler. İpek [31, 32], pamuk [37], lif kabağı [113, 114], keten, kenevir, sisal [115], muz [116, 34] ve enginar [17] dahil olmak üzere çeşitli DL türleri araştırılmaktadır. Enginar atığı, morfolojisi ve mevcudiyeti nedeniyle potansiyel bir yerel selülozik bileşik ve kompozit malzeme kaynağı olarak yeni araştırılmıştır [117].

DL hibrit kompozitler, özellikle hafif uygulamalarda, yapısal veya yarı yapısal bileşenler olarak sentetik lif takviyeli kompozitlere uygun alternatifler olabilir.

Günümüzde otomotiv endüstrisinde sentetik liflerin DL'lerle değiştirilmesi ekonomik, çevresel ve sosyal faydalar sağlayabilir [22].

DL'lerin polimer kompozit matrislerinde kullanılmasının amacı hammadde maliyetini azaltanın yanı sıra cam elyaf ve karbon içeren geleneksel muadillerine kıyasla yüksek sertlik-ağırlık oranı, geri dönüştürülebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, ısı yalıtımı ve CO₂ nötrlüğü elde etmektir. Matris ve lif kombinasyonuna bağlı olarak bazı durumlarda DL takviyeli kompozitlerin özellikleri sentetik takviyeler kullanılarak yapılan kompozitlere göre daha düşük olmasına rağmen, yukarıdaki faydalarından dolayı önem kazanmaktadır. Kenevir, ahşap, kenaf, jüt, pirinç kabuğu, keten gibi çeşitli doğal lifler, termoset polimerleri (Epoksi, Üretan, Vinil Ester, Fenolik, Polyester, Polimit, Poliüretan (PU)), ve termoplastik (Poliyeten (PE)), Polipropilen (PP), Naylon, Polikarbonat (PC), Polivinil klorür (PVC), Polieter-eter keton (PEK), Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS)) polimerleri ve elastomerleri güçlendirmek için kullanılmaktadır. Termoplastikler, karmaşık çapraz bağlı yapılara sahip termosetler ve elastomere kıyasla daha iyi tasarım esnekliği ve basit işleme teknikleri sunar [118].

2.3.2 Doğal lif iletken polimer kompozitler

DL ile güçlendirilmiş iletken polimer kompozitler endüstriyel uygulamalarda farklı alanlarda kullanılmaktadır. DL bazlı polimerik kompozitlerin, akım taşıyıcı iletkenler için mükemmel mekanik destek olmasını sağlayan, etkili yalıtım ve yüksek düzeyde talep edilen mekanik mukavemet gibi kompleks özellikler gösterebilmesi gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bu benzersiz özellikler, bu tür kompozitlerin terminaller, konektörler, baskılı devre kartları, anahtarlar, yalıtkanlar, endüstriyel ve ev tipi fişler, paneller vb. gibi geniş alanlarda kullanılmasını sağlar [30].

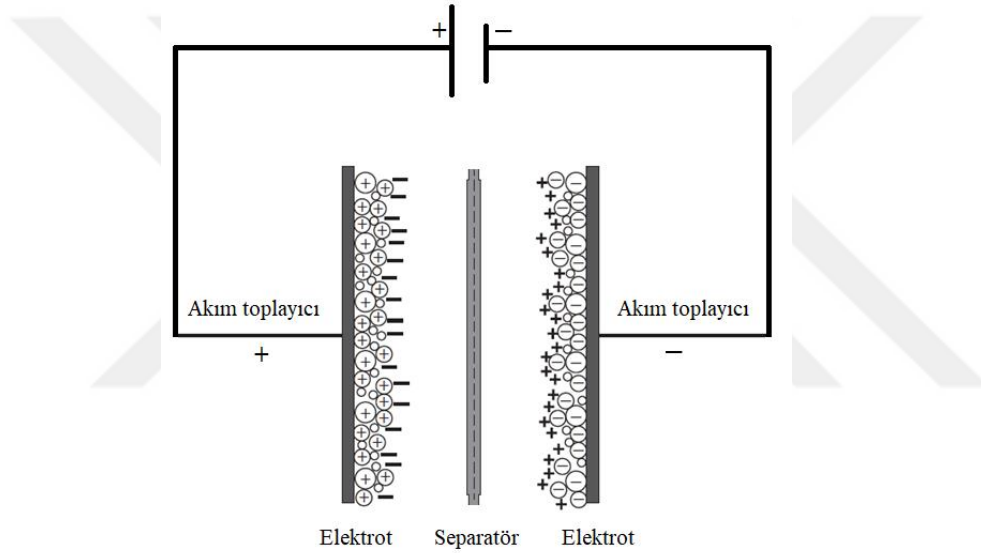
İP kaplı doğal lifler genellikle in-situ oksidatif proses ya da elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanmaktadır. İpek, muz, luffa, pamuk, viskoz, likra, yün, amorf silika lifi, hindistan cevizi lifi gibi bir çok sentetik ve doğal lifler, Ani, Py ve PEDOT gibi iletken polimerler ile in-situ oksidatif polimerizasyon yöntemiyle iletken lifler üretmek üzere şablon niteliğinde hammadde olarak kullanılmıştır.

Çeşitli alanlarda giyilebilir ve esnek elektronik cihazlar geliştirme ihtiyacı, yüksek performansa sahip esnek enerji depolama cihazlarının geliştirilmesini teşvik etmiştir. Bitkisel kaynaklı DL'erin iletken kompozitlerin geliştirilmesinde şablon olarak kullanılması, yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen, geri dönüştürülebilir ve

tarımsal atıklarda bol miktarda bulunan kaynaklardan elde edildikleri için önemlidir. İP ile kaplanmış DL (İP/DL), yaygın olarak yerinde oksidatif polimerizasyon kullanılarak hazırlanır ve DL'lerin yapılarındaki hidroksil gruplarının varlığı, İP'lerin fonksiyonel grupları ile kimyasal bağlanmayı indükleyebilir. [29, 31, 32].

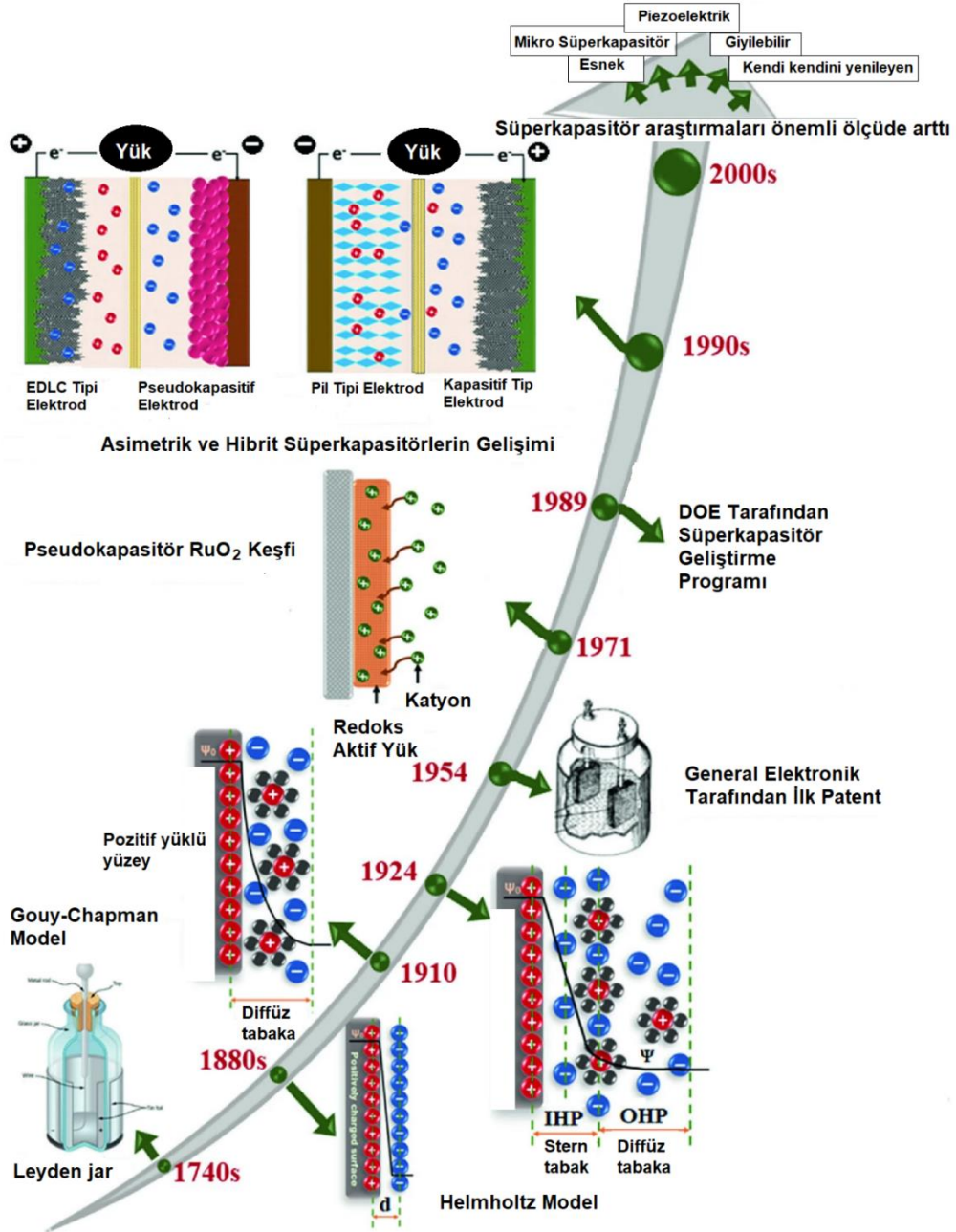
2.4 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrot malzemeleri ve elektrolitler arasındaki arayüzlerde iyonların tersinir adsorpsiyon ve desorpsiyonuyla enerjiyi depolayan ve serbest bırakan elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır [119]. Süperkapasitörlerin şematik gösterimi Şekil 2.17'de verilmiştir.



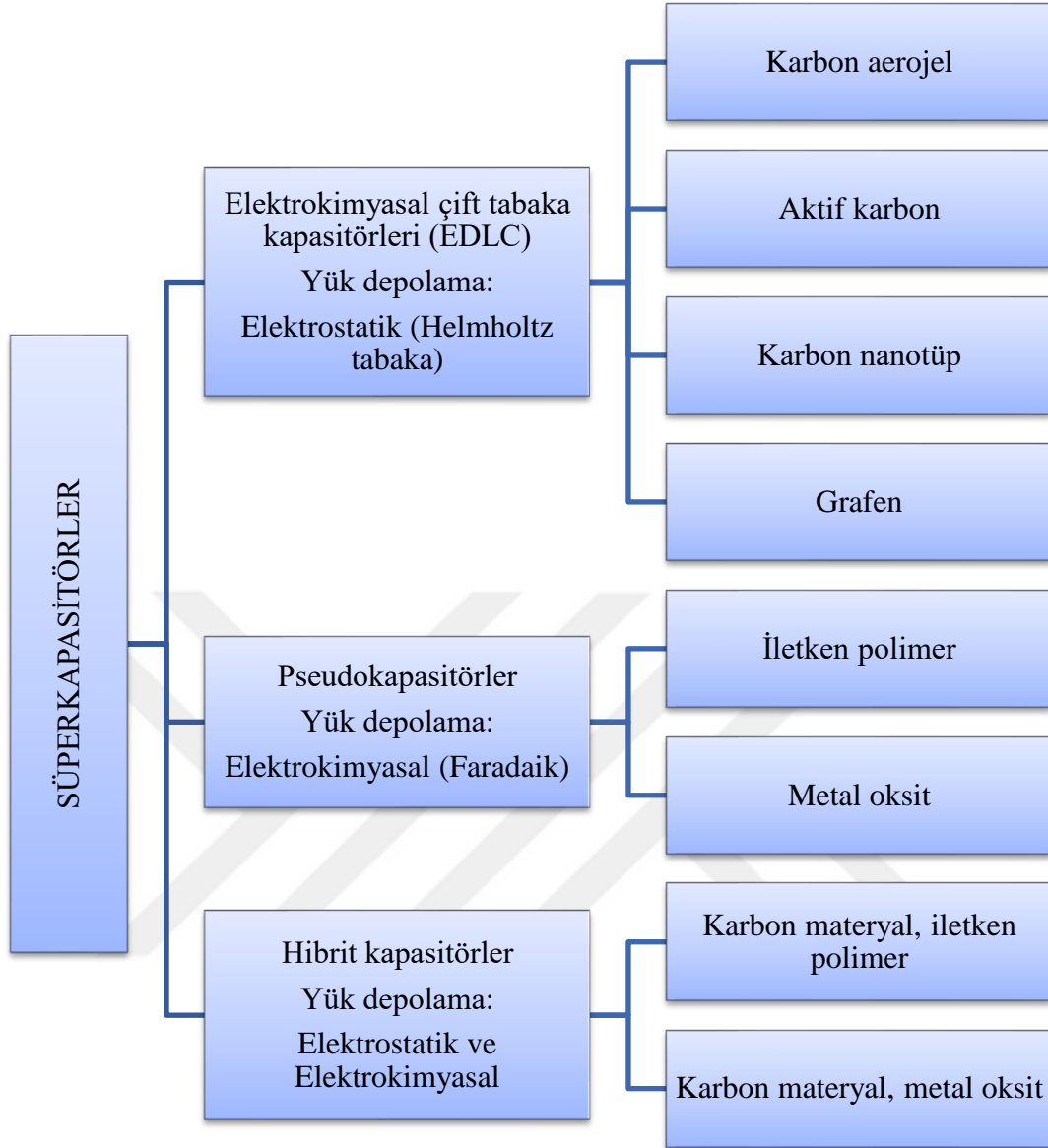
Şekil 2.17 : Süperkapasitör şematik gösterimi [120-121].

Fosil yakıt kaynaklarına olan ihtiyacı azaltmak ve artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak için enerji depolama sistemlerini geliştirmek gereklidir. Yenilenebilir enerji sistemleri ise bu ihtiyaçları karşılamak için günümüzde ilgi çekici araştırma konuları haline gelmiştir [122]. Süperkapasitörlerin tarihçesinin 1740'lı yıllara dayandığı bilinmektedir. Hızlı şarj-deşarj döngüsü, uzun çevirim ömrü, pillerle karşılaştırıldığında yüksek güç yoğunluğu gibi benzersiz özellikleriyle enerji depolamaya elverişli sistemlerdir. Günümüzde araştırmacılar, farklı teknikler kullanarak ve yeni elektrot malzemeleri geliştirerek süperkapasitörlerin enerjisini ve pillerin gücünü artırmaya odaklanmaktadır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18 : Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi [123].

Süperkapasitörler, elektrot malzemesi, yük depolama mekanizması, elektrolit ve hücre yapısına göre üç tipe sınıflandırılabilir; elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri (EDLC), pseudokapasitörler ve her iki tipi de içeren hibrit kapasitörler (Şekil 2.19).

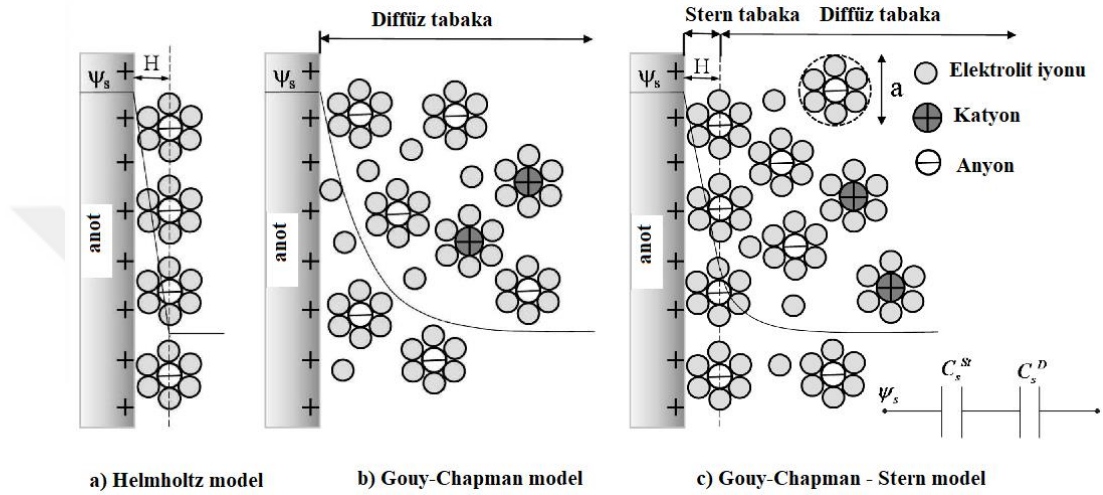


Şekil 2.19 : Süperkapasitörler.

2.4.1 Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)

EDLC’lerde karbon esaslı elektrot malzemeleri kullanılmakta ve enerji, elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzeyde yüklerin elektrostatik olarak depolanması temeline dayanmaktadır [124]. Helmholtz EDLC konseptini ilk öneren araştırmacıdır. Elektrolit çözeltilerine daldırılan yüklü elektrotların, yüzeylerine karşı iyonları çekerken ko-iyonları iteceğini fark etti. Elektrot/elektrolit arayüzlerinde oluşan iki kompakt yük katmanına “elektrikli çift katman” (EDL) adı verildi (Şekil 2.20, a). Gouy ve Chapman, iyonların elektrolit çözeltilerinde hareketli olduğu ve difüzyon ve elektrostatik kuvvetlerin birleştirilmiş etkileri tarafından yönlendirildiği gerçeğini hesaba katan bir elektrikli çift katmanlı model geliştirdi (Şekil 2.20, b). Stern ise,

Helmholtz modelini ve Gouy-Chapman modelini birleştirdi (Şekil 2.20, c) ve elektrikli çift katmanı iki katman olarak tanımladı, yani Stern katmanı (veya Helmholtz katmanı), elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe edilen hareketsiz iyonların kompakt katmanı ve dağınık (diffüz) iyonların hareketli olduğu ve Gouy-Chapman modelinin uygulandığı katman olarak tanımlandı. Stern katmanında serbest yükler olmadığını unutmamak gerekir. Toplam elektrikli çift katmanlı kapasitans, Stern katmanı ve seri olarak dağınık katman kapasitanslarından oluşur [125].



Şekil 2.20 : EDL modelleri, a) Helmholtz modeli, b) Gouy Chapman modeli, c) Gouy-Chapman – Stern modeli [125].

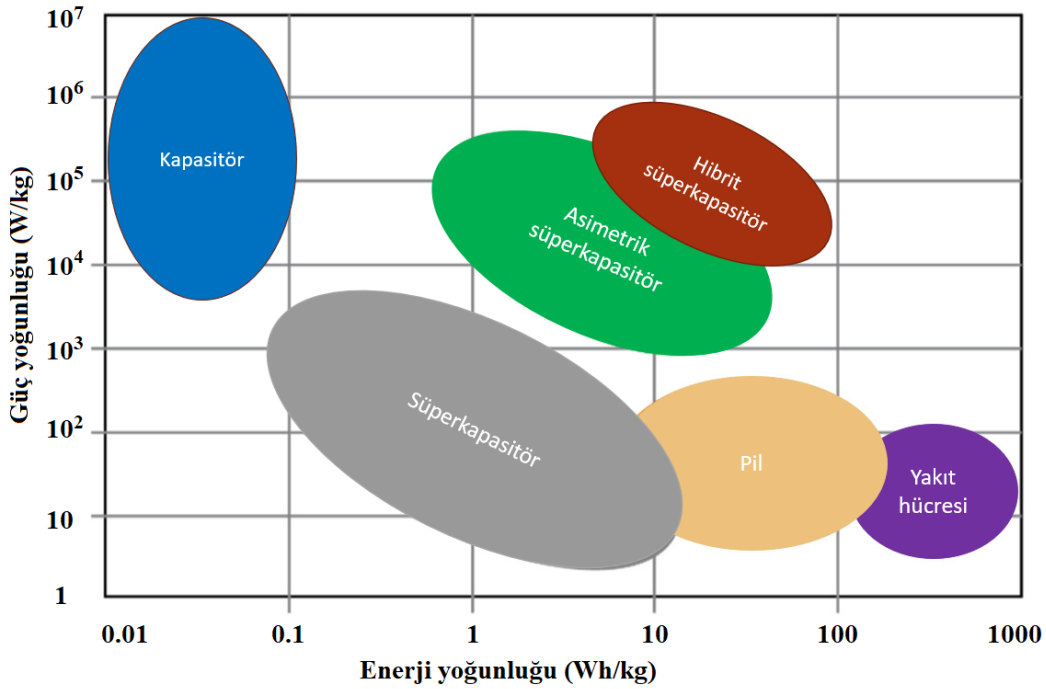
2.4.2 Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörlerde geçiş metali oksitleri/sülfürleri/hidroksitleri ve iletken polimerler gibi redoks reaksiyonlarının meydana geldiği elektrot malzemeleri kullanılır ve yük depolama işlemi, yalnızca redoks aktif malzeme yüzeyinde değil malzemenin tamamında meydana gelir. Bunun sebebi bu malzemelerin, karbon malzemelerdeki gibi yalnızca elektrostatik olarak yük depolamakla kalmayıp aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasında redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine de imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Bu sayede yükler, gerçekleşen redoks reaksiyonlarından dolayı oldukça hızlı hareket etme kabiliyetine sahip olmaktadır [125].

2.4.3 Hibrit kapasitörler

Hibrit süperkapasitörler, EDLC ve pseudokapasitörün bir arada kullanılması ile elde edilen süperkapasitör tipidir. Hibrit süperkapasitörlerde karbon esaslı malzemeler, kapasitif elektrokimyasal çift tabaka şarjını kolaylaştırır, pseudokapasitif malzeme ile

elektrolit arasındaki teması arttıran yüksek yüzey alanı sağlar. Pseudokapasitif malzemeler, kompozit elektrotun Faradaik reaksiyonları yoluyla kapasitansını daha da arttırabilmektedir. Hibrit kapasitörlerde elektrotlardan biri EDLC diğeri pseudokapasitör olduğu için yükler hem elektrostatik olarak hem de redoks aktif malzemenin tamamında depolanmaktadır [126]. Anot elektrotu pseudokapasitans materyal olan ve katot elektrotu karbon esaslı materyal olan süperkapasitörler asimetrik hibrit süperkapasitörler olarak adlandırılır. Asimetrik hibrit süperkapasitörlerin anot elektrotu ile elektrolit içerisindeki iyonlar arasında redoks reaksiyonları meydana gelirken, katot elektrotu ile elektrolit iyonları arasında ise elektrokimyasal çift tabaka oluşmaktadır [43, 70]. Elektrotları iletken polimer/karbon veya metal oksit/karbon olan süperkapasitörler ise simetrik kompozit hibrit süperkapasitörler olarak adlandırılmaktadır. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörler elektrot yapıları ve reaksiyon türleri aynı iken reaksiyonların yönleri terstir. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlerin elektrotları ile elektrot iyonu arasında redoks reaksiyonları ve elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlere kıyasla asimetrik hibrit süperkapasitörlerin döngü kararlılığı daha iyi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu daha yüksektir [46, 57]. Farklı enerji depolama türleri farklı özellikler göstermektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 : Farklı enerji depolama malzemeleri türleri için güç yoğunluğunu enerji yoğunluğuna karşı gösteren Ragone grafiği [127].

3. DENEYSEL

3.1 Kimyasallar

Asetonitril (ACN, HPLC sınıfı ve su içeriği <0.005%), polipiroilen karbonat (PC), sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS), demir (III) klorid ($FeCl_3$), seryum amonyum nitrat (CAN), demir nitrat monohidrat $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, lityum perklorat ($LiClO_4$), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), karbazol (Cz), pirol, (Py) (Sigma-Aldrich) en yüksek saflıkta (Sigma-Aldrich) temin edilmiş ve herhangi bir ek saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.2 Lifler

Atıklarından elde edilen PL, LL, EL ve ML'leri sırasıyla çaplarına [128, 129] ($\sim 14.5\mu m$ [27], $\sim 200\mu m$ [113], $\sim 202.1\mu m$ [18] ve $\sim 182.1\mu m$ [22]) göre ayrılmış ve kesilmiştir. Ön muamele aşağıdaki bölümlerde detaylandırılmıştır.

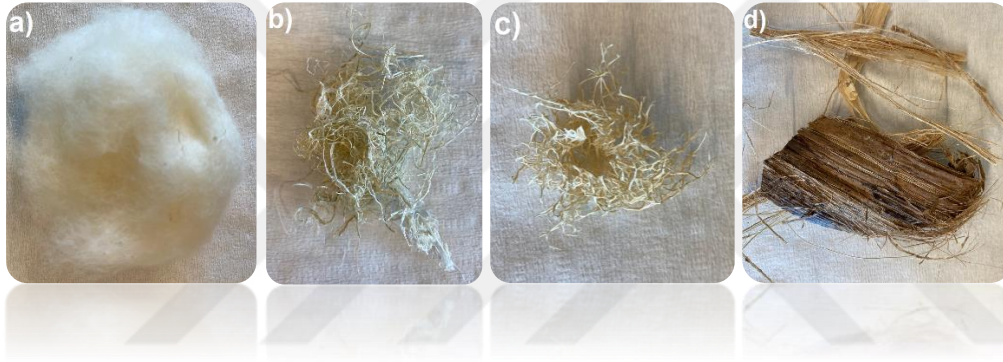
EL ve ML Türkiye'nin Ege Bölgesi'nden alınan lignoselülozik ürünlerin atıklarından lifi elde etmek için tasarlanan makine (kayıt no: 2010 08,487, Türkiye Patent Enstitüsü) elde edilmiştir. Kalıntı ve kirlerin arındırılması için 20 gün su dolu kazanlarda bekletilmiştir. Gövdelerinden ayrıştırılan (a) ve makine ile muamele edilen liflerin (b) görünümü Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Gövdelerinden ayrıştırılan (a) ve makine ile muamele edilen lifler (b).

Lifler temizlenene kadar akan su altında çalkalanmış ve 70°C'lik fırında 6 saat kurutulmuştur. Kuruduktan sonra, literatürde önerildiği gibi $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ve $\%65 \pm 2$ RH koşulunda testten 48 saat önce şartlandırılmıştır [130, 131].

LL tropik iklimde yetişen bir bitkidir ve Türkiye'de Akdeniz iklimine sahip bölgelerinde yetişmektedir. Lif uzunlukları 400 mm ile 600 mm arasında değişmektedir. LL 20°C saf suda yarım saat bekletilerek kir ve kalıntılarından ayrıştırılmıştır. Daha sonra 70°C fırında 6 saat kurutuldu. Kurutulduktan sonra test edilmek üzere $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ve $\%65 \pm 2$ RH koşulunda, testten 48 saat önce şartlandırılmıştır [130, 131]. PL doğal tohumdan elde edilen bir lif türüdür ve diğer liflere benzer şekilde pamuk atıklarından [29] elde edilmiştir. Tüm liflerin ön muamele sonrası görüntüleri Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Ön muamele yapılmış (a) pamuk (b) enginar (c) luffa (d) muz lifleri.

3.3 Doğal Lif (DL)/İletken Polimer (İP) Kompozitlerinin Hazırlanması

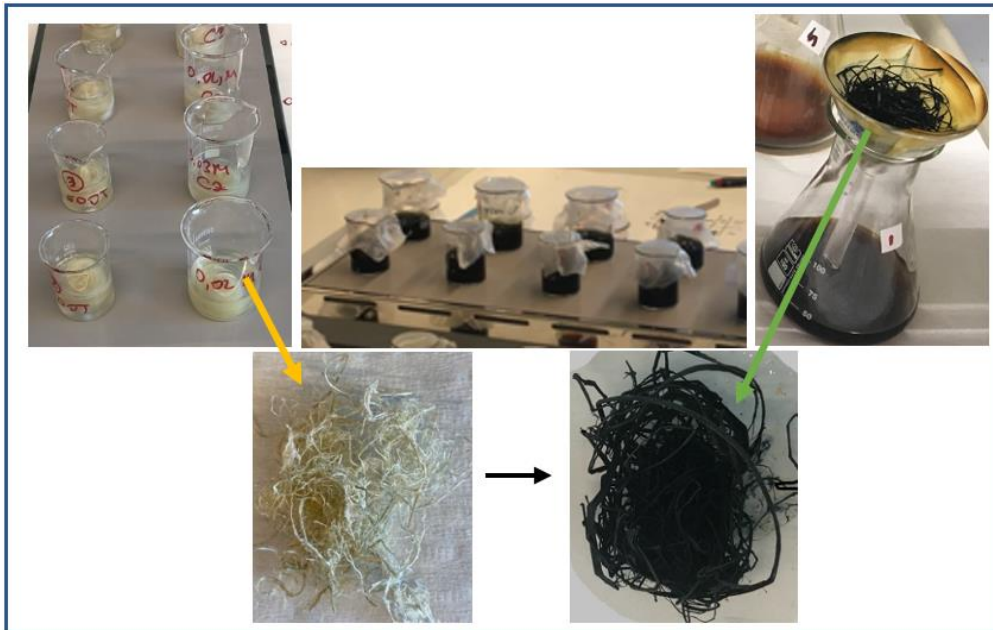
3.3.1 DL'lerin kimyasal yöntemle kaplanması

DL'ler (ML, LL, PL, EL) yalıtkan olduklarından, DL yüzeyinin İP ile kaplanması için elektrokimyasal yöntem kullanılamaz. Öncelikle DL yüzeyindeki iletkenlik elektriği iletecek değere yükseltilmelidir. Bu nedenle öncelikle kimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kaplamanın hazırlanması için literatürde [134, 135] çeşitli yöntemler vardır ve lifi önce monomer çözeltisine sonra da oksidan çözeltisine daldırarak kaplama yöntemi bir örnek olarak verilebilir. Bir diğer yöntem, lif içeren monomer çözeltisine oksidanın yavaş eklenmesiyle rapor edilmiştir [34]. Tüm bu yöntemlerin amacı çözeltideki polimerizasyon reaksiyonunu yavaşlatarak tamamen İP kaplı DL yüzeyi elde etmektir. Tez kapsamında daha etkili olduğu denemelerle saptandığından kullanılan geleneksel yöntemlere bazı modifikasyonlar yapılmıştır.

Hem monomer hem de oksidan için çeşitli konsantrasyonlar kullanılmış ve optimum konsantrasyonlar lifin birbirini izleyen çoklu basamaklarla monomer ve oksidan çözeltilerine daldırılması ile belirlenmiştir. Ortaya çıkan DL/İP literatür [34, 136] ile karşılaştırıldığında ardarda çoklu daldırma basamakları ile benzer ya da daha yüksek iletkenlik elde edildiği ve kararlı bir kaplama elde edildiği görülmüştür.

Deneysel işlemlerde 4 farklı DL (ML, EL, LL, PL), 4 farklı monomer (Cz/Ani/EDOT/Py) ve 3 farklı oksidan (0.6 M FeCl₃/ [Fe(NO₃)₃].9H₂O/CAN) kullanılmıştır. Çok değişken olduğundan bazı parametre ve değişkenler sabit tutulmuştur. Örneğin kaplama basamaklarının verimi Cz ve EDOT ile yapılan denemelerle belirlenmiştir. Daha sonra oksidan tipi, oksidan konsantrasyonu ve farklı monomer/lif çiftlerine göre iletkenliğe bakılmıştır.

Proseste kullanılan lifler 0,25g tartılmıştır. Kaplama prosesi sırasında yine bir çeşit ön muamele olarak liflerin yüzey alanını arttırmak için SDBS kullanılmıştır. Çözelti I (0.02M SDBS +15 mL saf su) ve çözelti II'ye (0.02M SDBS+15 mL ACN) belirlenen miktarlarda SDBS eklenmiştir. ACN çözücü, FeCl₃ oksitleyici ajan olarak kullanılmıştır. I ve II numaralı çözeltilerde sırasıyla 30'ar dk manyetik karıştırıcı ile 200 devir/dk'da karıştırılan lifler basamaklı kimyasal polimerizasyon işlemi için çözelti III (0.01 Monomer (Cz/Ani/EDOT/Py)+15 mL ACN) ve Çözelti IV (0.6 M FeCl₃/ [Fe(NO₃)₃].9H₂O/CAN) +0.02M SDBS+15 mL ACN)'e daldırılmıştır (Şekil 3.3).

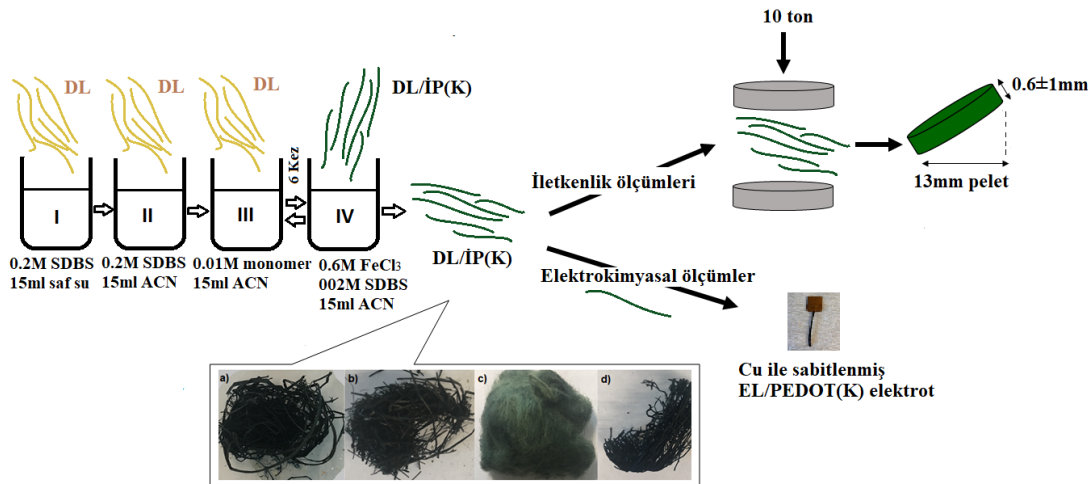


Şekil 3.3 : I – IV kaplama prosesi basamakları.

Polimerizasyon reaksiyonu hızlı olduğundan, DL yüzeyinde elde edilen İP'nin çözelti yerine DL üzerine kaplama verimini artırmak için, polimerizasyon, lifler çözelti III ve IV'e art arda birkaç kez daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Daldırma prosesi boyunca DL'ler çözelti III'de önce 1 saat, sonra çözelti IV'de 10 dk ve sonrasında çözelti III ve IV'de sırayla 10'ar dk çoklu sayılarda olmak koşulu ile daldırma ve karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Polimerizasyon basamağı olan III ve IV numaralı daldırma işlemleri 5, 6, 7 ve 8 tekrar yapıldıktan sonra 6 tekrardan sonrasında kaplanan polimerin kalınlaşması sebebiyle çözeltilere geçtiği ve kaplama kararlılığının bozulduğu gözlemlenmiştir. Tüm proses tez kapsamındaki DL ve İP çiftleri ile gerçekleştirilmiştir. ML, LL, EL ve PL, PCz, PEDOT, PANi ve PPy ile aynı koşullarda polimerizasyon işlemi ile kaplanmıştır. DL/İP(K) elde edilmiştir. Elde edilen kompozitler ACN ile yıkandı ve oda koşullarında kurutulmuştur.

Tüm kaplama prosesi basamakları oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Böylece optimum kaplama prosesinde en kararlı kaplama ve iletkenliğin sağlandığı ve aynı zamanda da malzemenin en az kaybedildiği optimum koşullar elde edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : DL/İP(K) çiftlerinin kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasının şematik gösterimi, (a) EL/EDOT, (b) ML/PEDOT, (c) PL/PEDOT, (d) LL/PEDOT.

3.3.2 DL/İP kompozitlerinin elektrokimyasal yöntemle kaplanması ve elektrotların hazırlaması

Kimyasal polimerizasyonla elde edilen DL/İP iletken kompozit liflerin iletkenliklerine göre en optimum olan çift 0.03M monomer ile polimerizasyonu gerçekleştirilen EL/PEDOT kompoziti olarak belirlenmiştir. İletkenliği arttırmak ve redoks davranışını iyileştirmek üzere elde edilen EL/PEDOT kompoziti 0.1 M LiClO₄ içeren ACN:PC(9.5:0.5) çözeltisinde potansiyodinamik metotla 50 mV.s⁻¹ (döngülü voltamogram, CV) elektrokimyasal olarak 0.01M ve 0.03M EDOT ile kaplanmıştır. Quazi referans Ag tel ferrosen/ferrosenyum (Fc/Fc⁺) çifti kullanılarak kalibre edilmiş ve Ag/AgCl referans elektrota karşı potansiyeli raporlanmıştır. Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

3.3.3 Süperkapasitörün hazırlanması

Şekil 3.5 simetrik enerji depolama cihazının yapısını göstermektedir; 2 özdeş EL/PEDOT (2cm uzunluğunda) elektrot paralel olarak yerleştirilmiş ve elektrolit jel ile kaplanmıştır [70]. Kullanılan elektrolit jel 50°C'de takip eden basamaklarla hazırlanmıştır; (i) LiClO₄ ACN içinde çözülmüştür, (ii) topaklanmayı önlemek için yavaş yavaş PMMA eklenmiştir, (iii) karışıma damla damla PC eklenmiştir. Karışım soğutulmuş ve süperkapasitörün tasarımında elektrolit olarak kullanılmıştır. Reaktifin ağırlık oranı sırasıyla ACN/PC/PMA/LiClO₄ 70/20/7/3 olarak ayarlanmıştır [137, 138].



Şekil 3.5 : EL/PEDOT iletken kompozitinin ve uygulamasının hazırlanışının akış şeması.

3.4 Karakterizasyon ve Analizler

Çıplak ve kaplanmış liflerin morfolojisi, elektron tarama mikroskobu (SEM), JEOL 7500F modeli, 10 mm çalışma mesafesine sahip, yüksek voltajlı 15 kV ile analiz edilmiştir.

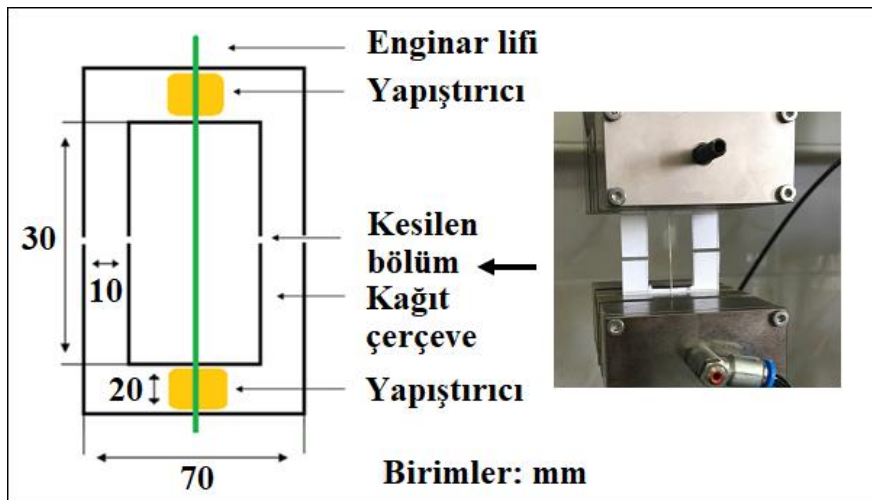
Çıplak ve kaplanmış DL'lerin kimyasal grupları 500 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga boyları arasında ATR-FTIR spektroskopisi (JASCO 5300) kullanılarak tespit edilmiştir.

Termal özellikler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (7020 SEIKO) kullanılarak, N_2 gazı altında $25^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında 10K/dak tarama hızı ile analiz edilmiştir.

Termal stabilite termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle Netzsch STA 409 PC Luxx kullanılarak analiz edilmiştir.

AFM görüntüleri laboratuvar ortam koşullarında NCPI opsiyonlu dinamik modda Nanosurf®EasyScan 2 AFM (yay sabiti, ortam sıcaklığında ve nemde 2.4 N/m) cihazı ile elde edilmiştir.

İP ile kaplanmış ve kaplanmamış DL/İP kompozitlerinin mekanik özellikleri çekme testleri ile analiz edilmiştir. DL'lerin kontrol edilmesi zor geometrileri sebebiyle 20'den fazla numune test edilmiştir; en az dört EL/PEDOT(K) kompozit numunesi ASTM D3822 [133] standardına göre test edilerek raprolanmıştır. Testler için 50 kN yük aparatı ile Zwick Roell Z010 kullanıldı ve 4 numunenin ortalaması alınarak hesaplama yapılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : EL/PEDOT(K) iletken kompozit lifinin mekanik ölçümler için hazırlanan standart numune görünümü.

En yüksek ve en düşük değerler değerlendirmeye alınmamış ve kalan ölçümlerin ortalaması çekme modülü olarak hesaplanmıştır. Kesit alanı, her numune uzunluğu boyunca beş farklı konumda dijital bir kumpas kullanılarak ölçülen çaptan değerlendirilmiştir (şekil 3.7) ve Projectina CH-9495 mikroskobu kullanılarak desteklenmiştir.



şekil 3.7 : Dijital mikrometre ve mikroskop ile ölçülen lif örneği.

DL/İP kompozitleri 0.11 g ağırlığında tartılarak 13 mm çapında laboratuvar tipi manuel pelet presi kullanılarak 10 tonluk hidrolik basınçla 5 dk bekletilerek pelet haline getirilmiştir (şekil 3.8) ve iletkenlik ölçümleri gerçekteştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri altın 4 proba bağlı Keithley 617 elektrometre ile yapılmıştır.



şekil 3.8 : DL/İP pelet formu görüntüsü.

Numunenin belirli bir potansiyelde pelet formdaki akımı ölçülmüş ve aşağıdaki denklem kullanılarak iletkenlik hesaplanmıştır;

$$\sigma = \frac{V \pi d}{I \ln 2} = 4.53 d \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

Denklemdede σ yüzey özdirencidir, d cm cinsinden kalınlıktır, V gerilimde uygulanan potansiyeldir, I ise amper cinsinden akım ve 4.53, dairesel örneklerin yaklaşık düzeltme faktörüdür.

DL/İP(K) iletken kompozit lifleri CV ile üçlü elektrotlu hücre sisteminde İP'ler ile DL/İP(K)İP(E) elde etmek üzere kaplanarak elektrokimyasal davranışları karakterize edilmiştir.

Elektrokimyasal deney düzeneğinde çalışma elektrotu olarak kullanılan liflerin potansiyostat ile bağlantı noktalarında bakır levhalar kullanılarak elektriksel iletim kuvvetlendirilmiştir. Daha sonra klemp/krokodil ile potansiyostata bağlanmıştır. Elektrotların hazırlanması Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9 : Üçlü elektrot hücresinin hazırlanışı.

CV, EIS ve GCD gibi elektrokimyasal karakterizasyonlar Gamry Reference 600 ve Autolab PGSTAT204 potansiyostat/galvanostat cihazları ile yapılmıştır. EL/PEDOT iletken kompozit lifi (1 cm elektrolite daldırılmış ve kalınlık: 200 μ [139]) çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. 0.1 M LiClO₄/ACN elektrolit çözeltisi bulunan üçlü elektrot hücresinde Pt tel karşıt elektrot ve Ag tel ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

DL/İP(K)İP(E) iletken kompozit liflerinin düşük frekans spesifik kapasitansı 3.2 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$C_{LF} = \frac{1}{2\pi f Z_{im}} \quad (3.2)$$

DL/İP(K)İP(E) iletken kompozit liflerinin spesifik kapasitansı 3.3 numaralı denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$C_{Sp} = \frac{C_{LF}}{A} \quad (3.3)$$

EL/PEDOT/PEDOT(E) iletken kompozit lifi ve cihazının alan kapasitansı, (C_{CV}) ve (C_{GCD}) sırasıyla CV ve GCD eğrilerinden denklem 3.4 ve denklem 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır. Enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P) denklem 3.6 ve denklem 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{CV} \text{ (mF cm}^{-2}\text{)} = \int \frac{I \cdot dV}{\Delta V \cdot v \cdot A} \quad (3.4)$$

$$C_{GCD} \text{ (mF cm}^{-2}\text{)} = 2 \cdot I \cdot \frac{V \cdot t}{\Delta V^2 \cdot A} \quad (3.5)$$

3.4 numaralı denklemlerde kullanılan I, akım (A), V potansiyel (V), v, tarama hızı ($V \text{ s}^{-1}$), A ise aktif materyalin alanını (cm^2) temsil etmektedir.

$$E \text{ (Wh cm}^{-2}\text{)} = C_{GCD} / (2 \cdot \Delta V^2) \quad (3.6)$$

$$P \text{ (W cm}^{-2}\text{)} = E / \Delta t \quad (3.7)$$

3.4 numaralı ve 3.5 numaralı denklemlerde kullanılan ΔV şarj ve deşarj esnasındaki potansiyel aralığını temsil etmektedir.

Ek olarak, düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) empedansın imajiner bileşeninin (Z_{im}) frekansın tersine karşı çizilen grafikten elde edilen eğri kullanılarak aşağıdaki 3.8 numaralı denklemle hesaplanmıştır;

$$\text{Eğim} = 1 / (2\pi C_{LF}) \quad (3.8)$$

Çift katmanlı kapasitans (C_{DL}) değeri, denklem (3.9) kullanılarak $f = 0.16 \text{ Hz}$ 'de Bode büyüklük grafiği üzerindeki düz çizginin ekstrapolasyonu ile hesaplanmıştır.

$$C_{DL} \text{ (mF cm}^{-2}\text{)} = 1 / |Z| f : 0.16 \text{ Hz} \quad (3.9)$$

Eşdeğer devre modelinin simülasyonundan elde edilen teorik kapasitans (C_T) aşağıdaki 3.10 numaralı denklem ile hesaplanmıştır.

$$C_T = (Q \cdot R^{(1-n)})^{1/n} \quad (3.10)$$

Q'nun sabit faz elemanı (CPE) olduğu durumlarda, R dirençtir ve n, yüzey heterojenliği veya pürüzlülüğünün bir göstergesi olarak kullanılan katsayıdır [140].



4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

DL/İP iletken kompoziti elde etmek için kullanılan DL ve İP çiftlerinden ilk denemeler tez kapsamında kullanılan EL ile PCz ve PEDOT iletken polimerleri arasında yapılmıştır. Enginar lifleri en az 5 kere olmak üzere iletken polimerler ile kaplandı. İlk denemelerde optimum monomer konsantrasyonu ve optimum kaplama koşulu belirlenmiştir (Şekil 3.4).

Optimum kaplama koşulları belirlendikten sonra DL/İP iletken polimer lifleri elde edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan DL ve İP'ler ve incelenen parametreler genel olarak Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Tez kapsamında kullanılan DL ve İP'ler ve incelenen parametreler.

İletken Polimer	Doğal Lif Esaslı Yüzey	Yöntem	İncelenen Parametreler
PPy	Enginar	Kimyasal	Elektriksel iletkenlik Fiziksel, mekanik, termal ve kapasitif karakteristikler
	Muz	polimerizasyon	
	Pamuk	Elektrokimyasal	
	Luffa	polimerizasyon	
PANI	Enginar	Kimyasal	Elektriksel iletkenlik Fiziksel, mekanik, termal ve kapasitif karakteristikler
	Muz	polimerizasyon	
	Pamuk	Elektrokimyasal	
	Luffa	polimerizasyon	
PEDOT	Enginar	Kimyasal	Elektriksel iletkenlik Fiziksel, mekanik, termal ve kapasitif karakteristikler
	Muz	polimerizasyon	
	Pamuk	Elektrokimyasal	
	Luffa	polimerizasyon	
PCz	Enginar	Kimyasal	Elektriksel iletkenlik Fiziksel, mekanik, termal ve kapasitif karakteristikler
	Muz	polimerizasyon	
	Pamuk	Elektrokimyasal	
	Luffa	polimerizasyon	

Optimum koşullarda kaplanan DL/İP iletken kompozit lifleri (Şekil 4.1) bölüm 3.4'de anlatıldığı gibi pelet haline getirilerek iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.1 : Bazı DL/İP iletken kompozit liflerinin görünümü, a) PL/PEDOT – PL/PPy – PL/PANi – PL/PCz, b) LL/PEDOT – LL/PPy – LL/PANi – LL/PCz, c) EL/PEDOT – EL/PPy – EL/PANi – EL/PCz ve d) ML/PEDOT – ML/PPy.

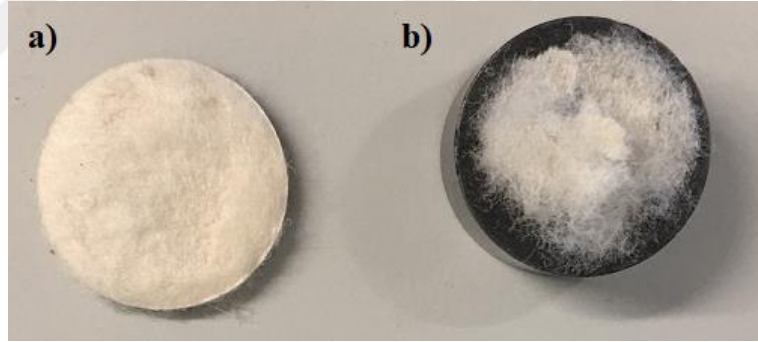
Çizelge 4.2’de bazı iletkenlik ölçüm sonuçları özetlenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek iletkenlik değerlerinin EL/PEDOT kompozitinde elde edildiği ve elde edilen sonuçların homopolimerin teorik değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

LL ve EL ile yapılan kaplamalarda herhangi bir lif kaybı yaşanmadığı halde kaplama aşamasında ML’lerinde liflerin ince ve kırılganlığından kaynaklanan kayıplar yaşanmıştır.

Çizelge 4.2 : DL/İP iletken kompozitlerin peletlerinden ölçülen bazı iletkenlik sonuçları.

Lif Türü	İP	DL/İP İletkenlik (S/cm)
Muz	PEDOT	0,24
	PPy	0.09
Luffa	PEDOT	0,77
	PCz	$8,53 \times 10^{-5}$
	PPy	$7,97 \times 10^{-5}$
	PANI	2×10^{-4}
Enginar	PEDOT	12,82
	PCz	$9,23 \times 10^{-5}$
	PPy	$9,32 \times 10^{-5}$
	PANI	1×10^{-4}

ML/PANi ve ML/PCz kaplamalarında miktar kaybı fazla olduğundan pelet haline getirilip iletkenlik ölçümü yapılamamıştır. PL/İP çiftlerinde ise pelet üzerinden iletkenlik ölçülememiştir. Bunun sebebi Şekil 4.2’de görüldüğü gibi pamuğun yapısından dolayı homojen bir iletken yüzeyin sağlanamamasıdır.



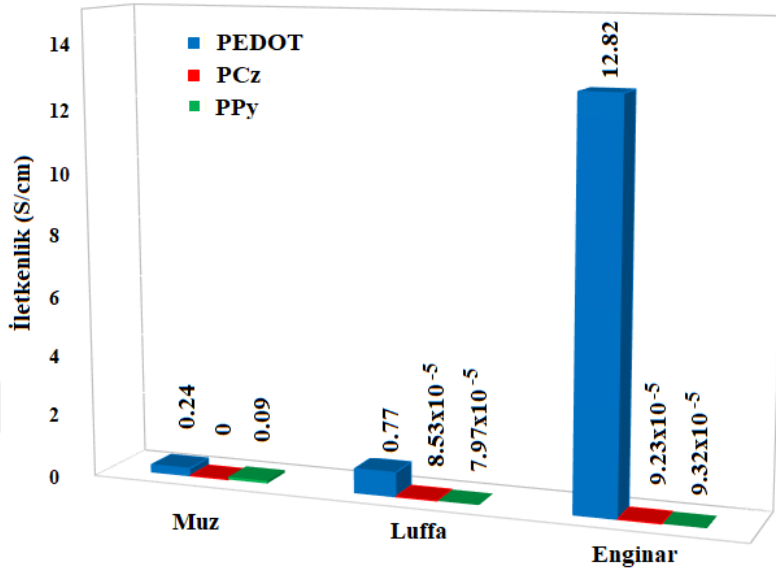
Şekil 4.2 : a) Kaplanmamış PL/İP peleti, b) kaplanmış PL/İP peleti görünümü.

Monomer ve oksidan türlerinin ve konsantrasyonlarının elde edilen iletken kompozitlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin karakterizasyonu için iletkenlik, FT-IR, SEM, termal analiz ve mekanik ölçümler yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

4.1 Monomer ve DL Tipinin Kompozitlerin İletkenlik Üzerine Etkisi

0.03M monomer ve 0.6M FeCl₃ kullanılarak elde edilen DL/İP iletken kompozitlerin iletkenliği Şekil 4.3’de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere EL/PEDOT(K) aralarında en yüksek iletkenliğe sahip iletken kompozit çiftidir. Stabil iletkenlik

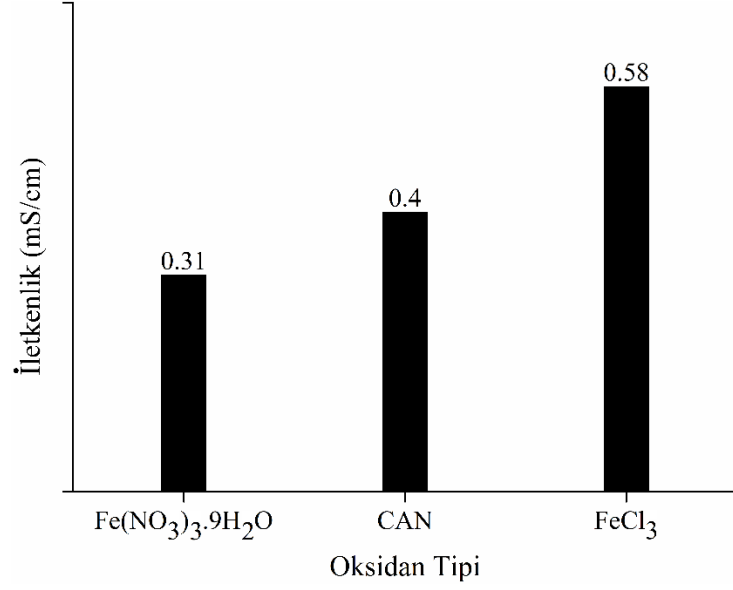
ölçümünün sağlanması için her bir monomerle en az 30 kaplama yapılmış ve ortalama iletkenlik değerleri dikkate alınmamıştır. Beklendiği gibi PEDOT varlığında elde edilen iletken kompozitlerin iletkenliği PCz ve PPy'den yüksek ölçülmüştür [141]. Bu sonuçlar üzerine, çalışmaya EL/PEDOT iletken kompozitleri ile devam edilmiştir.



Şekil 4.3 : 0.03M monomer ve 0.6M FeCl₃ kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K), EL/PPy(K), EL/PCz(K), LL/PEDOT(K), LL/PPy(K), LL/PCz(K), ML/PEDOT(K), ML/PPy(K), ML/PCz(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.

4.2 Oksidan Tipinin Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi

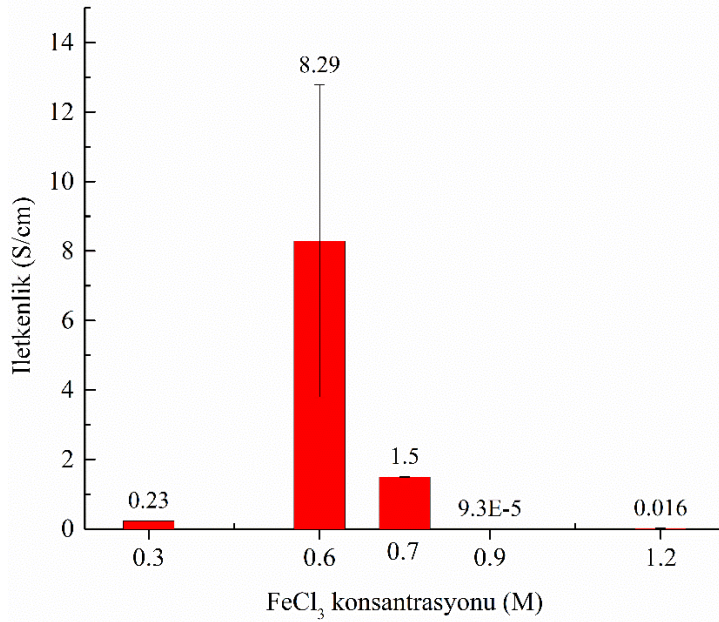
Şekil 4.4 ile oksidan olarak Fe(NO₃)₃.9H₂O, CAN and FeCl₃ kullanılarak hazırlanan üç farklı EL/PEDOT iletken kompozitinin iletkenlikleri verilmiştir. En yüksek iletkenlik FeCl₃ varlığında elde edilmiştir. FeCl₃'ün oksidasyon potansiyeli CAN'dan düşük olduğu için polimerizasyon reaksiyonu daha yavaştır ve bu nedenle lif üzerine kaplanan PEDOT miktarı çözeltide kalan miktardan daha fazladır [142-144]. Diğer taraftan -Cl⁻ -NO₃⁻den daha iyi dopant olarak davrandığı için literatürde [145] de önerildiği gibi FeCl₃ varlığında iletkenlik daha yüksek olduğundan ileri deneyler için FeCl₃ dopant olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4 : 0.9M Fe(NO₃)₃·9H₂O, CAN ve FeCl₃ kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.

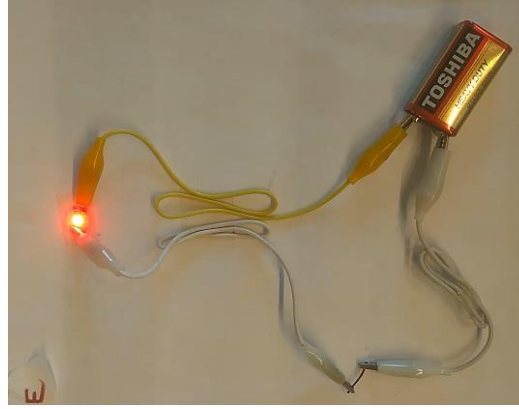
4.3 Oksidan Konsantrasyonunun Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi

En iyi oksidan tipi belirlendikten sonra polimerizasyonun FeCl₃ ile en kısa sürede ve en verimli sonuçla gerçekleştirilmesi de önemlidir. Şekil 4.5’de 5 farklı FeCl₃ konsantrasyonu ile elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitinin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.5 : Farklı FeCl₃ konsantrasyonları kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitlerinin iletkenlik grafiği.

0.6M FeCl₃ kullanıldığında en yüksek iletkenlik ve Şekil 4.6’da görüldüğü gibi bir LED lambayı sürekli olarak yakmak için yeterli elektron akışını sağlayan kararlı film elde edilmiştir.

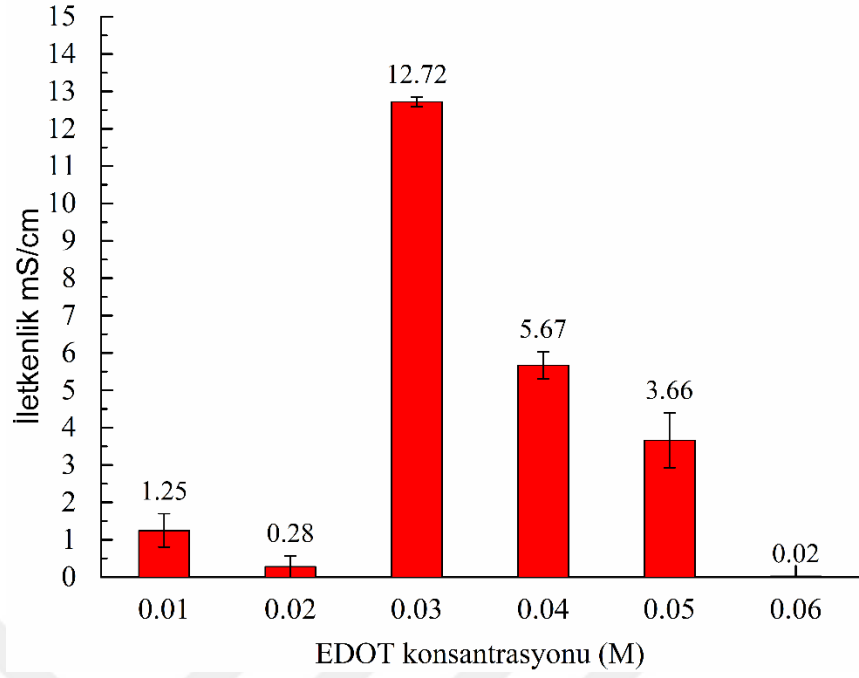


Şekil 4.6 : EL/PEDOT(K) iletken kompoziti kablo olarak kullanılarak yakılan LED lamba.

Literatürde [146] yüksek konsantrasyonlarda oksidan kullanımının yan reaksiyonlara ve/veya aşırı oksidasyona yol açtığı raporlanmıştır. Buna ek olarak EDOT’un EL yüzeyi yerine çözeltide polimerize olması olasılığından dolayı iletkenliğin düştüğü düşünülmüştür. Diğer taraftan 0.6M FeCl₃ konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonda EL/PEDOT kompozitinin iletkenliği artmasına rağmen EL lifi yüzeyinde kararsız PEDOT birikimine bağlı kalın bir film elde edildiği için optimum konsantrasyon 0.6M olarak belirlenmiştir.

4.4 Monomer Konsantrasyonunun Kompozitlerin İletkenliği Üzerine Etkisi

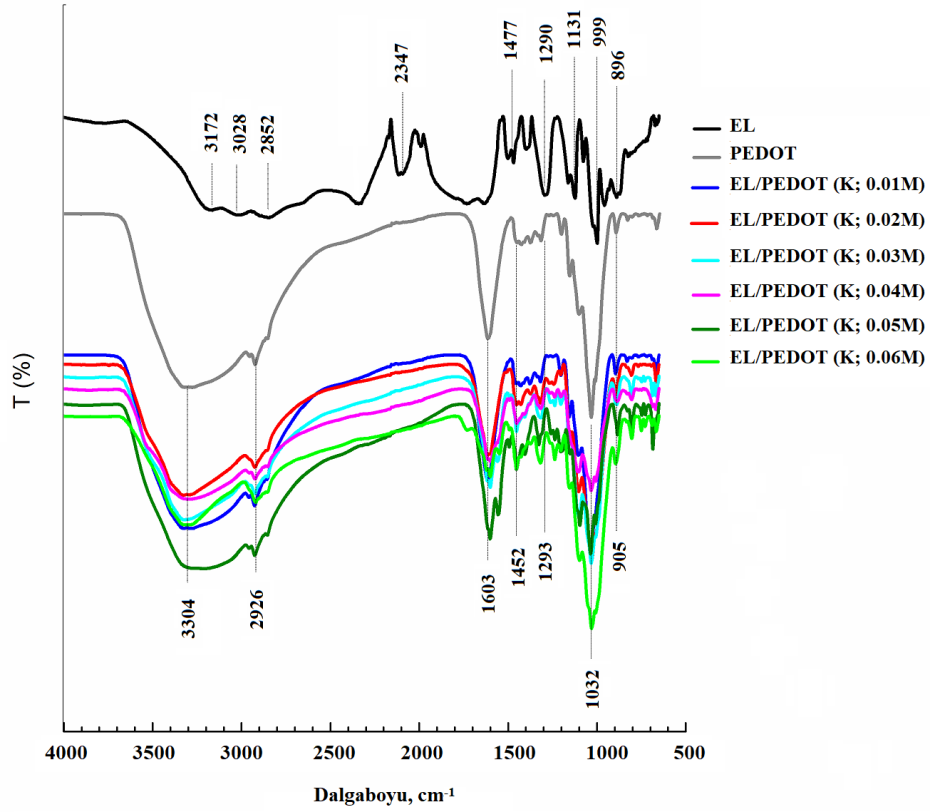
Optimum monomer konsantrasyonunu belirlemek için EL/PEDOT(K) iletken kompoziti farklı konsantrasyonlarda monomer ile hazırlanmıştır (Şekil 4.7). En yüksek iletkenlik 0.03M monomer kullanıldığında elde edilmiştir. Daha yüksek monomer konsantrasyonlarında PEDOT filminin literatürde [147] raporlandığı gibi delamine olduğu görülmüştür. 0.03M yüksek iletkenliğe sahip stabil film elde etmek için optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7 : Farklı EDOT konsantrasyonlarında elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompoziti iletkenlik grafiği.

4.5 EL/EDOT(K) FT-IR Sonuçları

EL, PEDOT ve EL/PEDOT(K)'nin ATR-FTIR sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. EL spektrumunda sırasıyla -O-H, -C-H, -C=O gerilme titreşimlerine, -CH₂ simetrik bükülme ve -C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelen 3300cm⁻¹, 2900cm⁻¹, 1737cm⁻¹, 1422cm⁻¹ and 1000cm⁻¹ bantları literatürle [148, 149] uyumlu olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.8 : EL, PEDOT, EL/PEDOT (K,0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, ve 0.06M) kompozitlerinin FTIR spektrumu.

Elde edilen iletken kompozitin FTIR spektrumunda DL yapısında bulunan -O-H ve -C-H bantlarının kaybolması, gözlemlenmesi, PEDOT'ta bulunan tiyofen (Th) halkasındaki -C-S-C titreşimlerinin 676 cm^{-1} ve 823 cm^{-1} 'de (Th) belirmesi kompozit oluşumunu desteklemektedir.

EL spektrumunda 2347 cm^{-1} 'de görülen -C-H gerilme titreşimi piklerinin PEDOT spektrumunda görünmemesi ve EL/PEDOT(K) spektrumunda kaybolması EL ve PEDOT arasında kimyasal bağ oluşumuna işaret etmektedir.

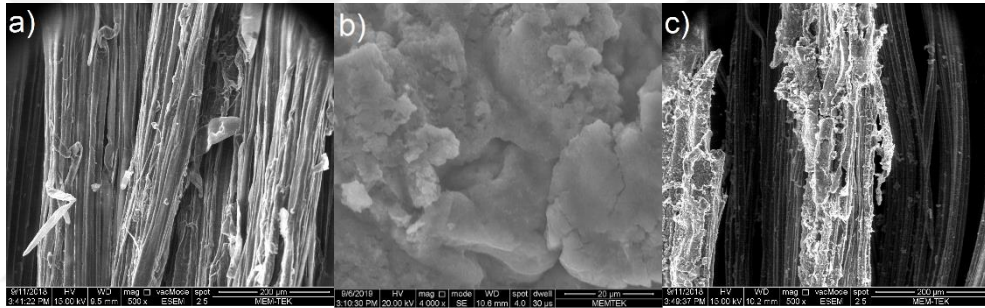
EL spektrumunda $1600\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pik EL/PEDOT(K) spektrumunda PEDOT spektrumunda olduğu gibi 1600 cm^{-1} 'lerde görülen sivri bir pik olarak görülmüştür.

Ek olarak, PEDOT spektrumunda dopant anyonunun (Cl^-) 1032 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikinin, oksidan miktarı arttıkça EL/PEDOT spektrumunda arttığı görülmüştür. Bu sonuç, kompozitteki PEDOT içeriğinin arttığını göstermektedir.

Polimerizasyon esnasında kullanılan EDOT miktarının 0.01M'dan 0.05M'a kadar artırılması beklendiği gibi EL/PEDOT(K) spektrumunda pik yoğunluğunun artması ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, konsantrasyon 0,06 M'ye yükseltildiğinde, EL'nin 2972 cm^{-1} 'deki -OH, 2926 cm^{-1} 'deki -C-H ve 1603 cm^{-1} 'deki -C = O piklerinin yoğunluğu azalırken, PEDOT'un dopant anyonuna karşılık gelen 1032 cm^{-1} piki yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Bu sonuç da EL/PEDOT(K) oluşumunu desteklemektedir.

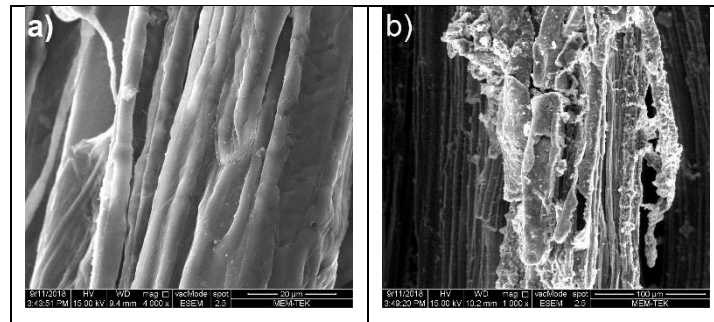
4.6 EL/EDOT(K) Morfolojisi

Kaplanmış filmlerin özellikleri morfolojiye bağlı değişkenlik göstermektedir. Kaplanan film yüzey özelliklerinin elde edilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır. EL'nin, PEDOT polimeri tozu ve EL/PEDOT(K) iletken kompoziti yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.9'da görüldüğü gibi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.9 : a) EL x500 büyütme, b) PEDOT(K) polimer tozu x4000 büyütme ve c) EL/PEDOT iletken kompoziti x500 büyütme ile SEM görüntüleri.

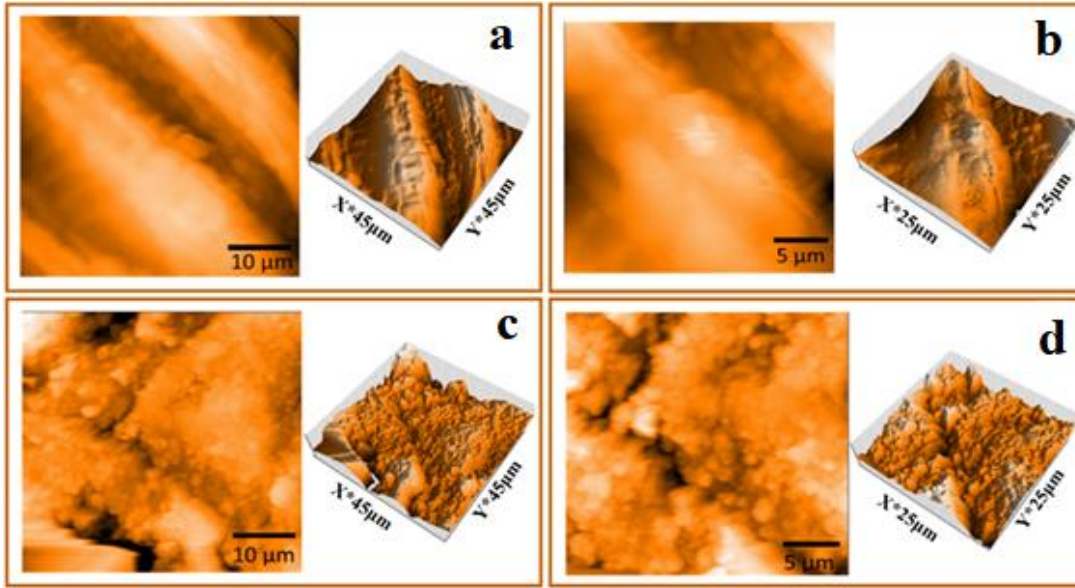
EL'nin pürüzsüz yüzeyi (Şekil 4.9, a) ile PEDOT tozunun gözenekli yapısı (Şekil 4.9, b) benzer morfolojiye sahip literatür ile karşılaştırıldığında net olarak görülmüştür [150, 151]. EL/PEDOT(K) üzerinde benzer gözenekli yapının gözlemlenmesi (Şekil 4.9 c) EL yüzeyinin PEDOT filmi kaplandığını doğrulamaktadır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : a) EL x4000 büyütme, b) EL/PEDOT iletken kompoziti x1000 büyütme ile SEM görüntüleri.

4.7 EL/EDOT(K) Üç Boyutlu Yüzey Morfolojisi

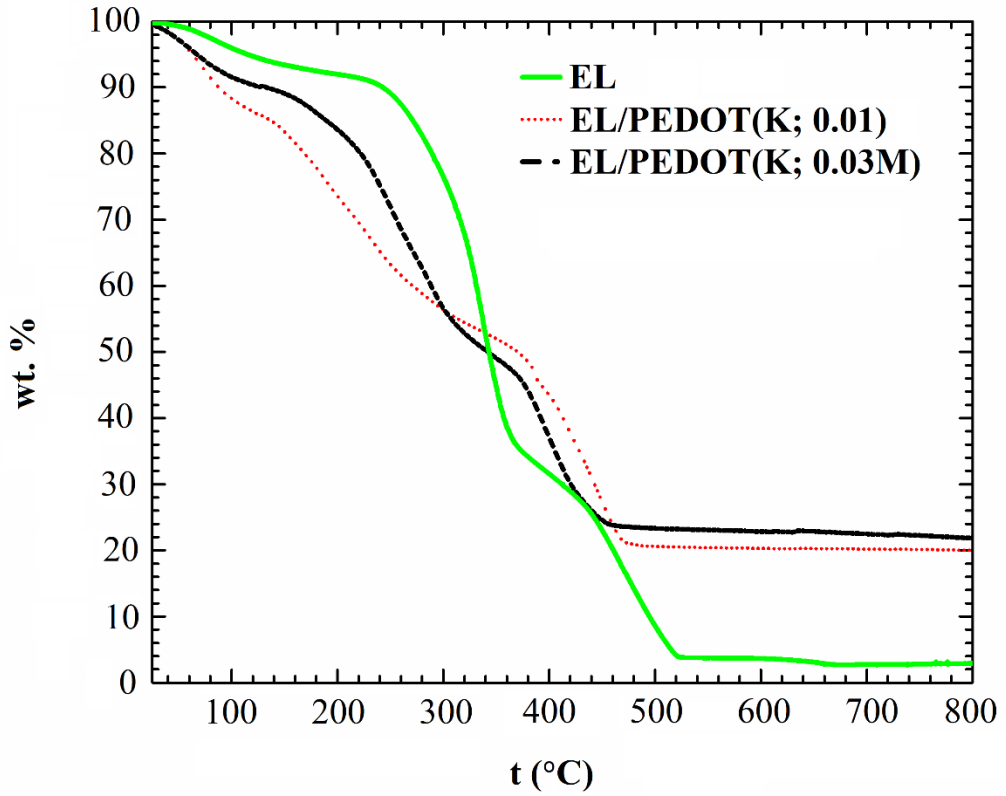
EL ve EL/PEDOT(K) iletken kompozit lifinin üç boyutlu yüzey morfolojisi AFM yöntemi ile incelenmiştir. Kaplama prosesinden sonra yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 4.11’de görülmektedir. PEDOT partiküllerinin EL üzerinde ara katman oluşturması sebebiyle yüzey sertliğinin 925nm’den 422nm’ye düştüğü görülmüştür. Çıplak gözle EL (beyaz) ve EL/PEDOT (siyah) arasındaki renk farkının hemen gözlemlenmesinin yanı sıra, AFM görüntüleri yerinde polimerizasyondan sonra elde edilen EL/PEDOT iletken kompoziti ile EL arasındaki farklı yüzey morfolojilerini ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.11 : Şekil 4.11 EL (a, b) ve EL/PEDOT (c, d) AFM görüntüleri.

4.8 EL/EDOT(K) Termal Stabilitesi

EL/PEDOT(K) iletken kompozitinin termal stabilitesi üzerindeki etkilerini görmek üzere iki farklı EDOT konsantrasyonunda hazırlanan EL/PEDOT(K) TGA eğrileri incelenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 : EL, EL/PEDOT(K; 0.01M) ve EL/PEDOT(K;0.03M) TGA grafiği.

EL ve EL/PEDOT(K)'un degradasyon profilleri 4 ağırlık kaybı aşaması göstermektedir.

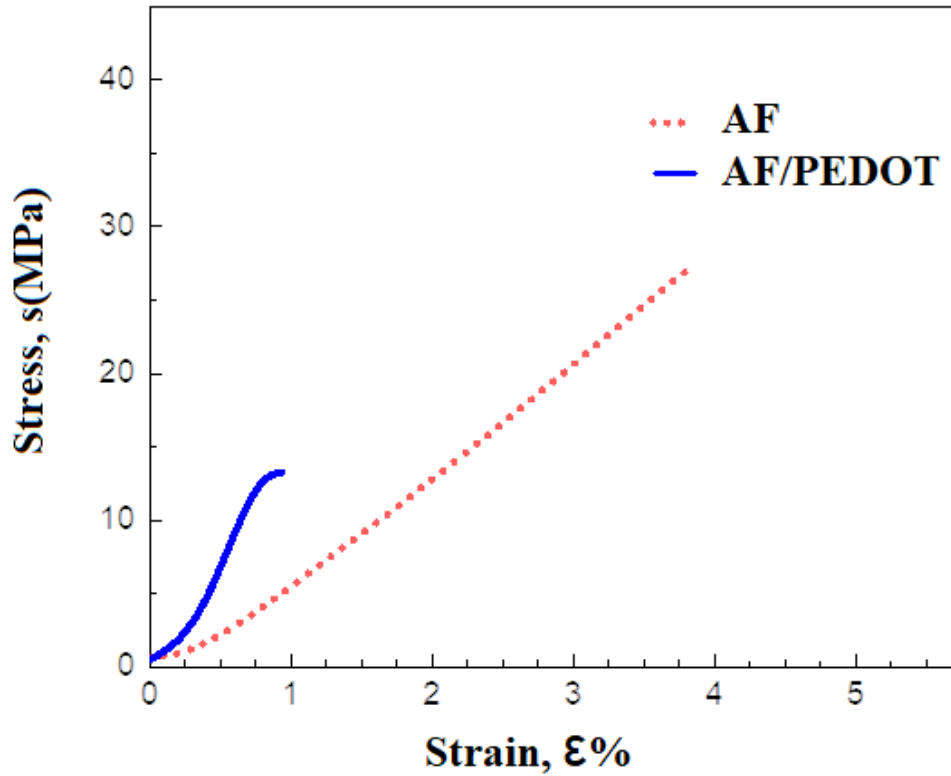
100°C'nin altındaki ilk adım, lifin içindeki nemin buharlaşması nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybını göstermektedir. Ardından meydana gelen 250–360°C aralığındaki termal ayrışma adımı, kenevir lifleri ile ilgili önceki çalışmalarda bildirildiği ağırlıklı olarak selüloz ve hemiselülozun ayrışmasının neden olduğu ağırlık kaybına karşılık gelmektedir [152]. Üçüncü adım 360 ila 520°C arasında değişen lignin bozunmasına aittir. Daha yüksek sıcaklıklarda, 520°C'nin üzerinde, lifler iyice bozunur, böylece artık kütle kalır ve artan sıcaklıkla değişmez.

EL ve EL/PEDOT(K)'nin termal analiz eğrilerinin karşılaştırılması, kompozitlerde PEDOT'un termal özelliklerinin etkisiyle bozunma sıcaklıklarının daha düşük değerlere kaydığını göstermiştir. Literatürde [153] önerildiği gibi, PEDOT'un majör termal bozunması 140–330°C arasında meydana gelmiştir ve 500°C'ye ısıtıldıktan sonra ağırlıkça yaklaşık %40 kalan karbon, EL/PEDOT(K)'UN daha düşük bozunma sıcaklığı gözlemini desteklemiştir. Ayrıca EDOT konsantrasyonunun termal özellikleri önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir.

PEDOT ve EL/PEDOT(K) camsı geçiş sıcaklığını kaydetmek için DSC ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar, PEDOT'un literatürde [136] rapor edilen Tg değerinin (64°C), EL/PEDOT(K) yapısında 76,2°C değerine yükseldiğini göstermektedir. EL'den daha yüksek sertliğe sahip olan PEDOT'un dahil edilmesi, Tg'de artışa neden olmuştur.

4.9 Mekanik Analizler

Numuneler Bölüm 3.4'de belirtildiği gibi ASTM D3822 standardına göre hazırlanmıştır. Kompozitlerin mekanik davranışını etkileyen birçok özellik vardır. Polimer filmin lif yüzeyinde biriktirilmesi sırasında aynı kaplama işlemi uygulansa da farklı numuneler için bazı sapmalar görülebilmektedir. Dört özdeş numune için stres-kuvvet testi yapılmış ve ortalama değerler alınmıştır. EL ve EL/PEDOT(K) için elde edilen grafik Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13 : EL ve EL/PEDOT(K) için gerilme-gerinim eğrileri.

Çekme mukavemeti, yük-uzama verilerinden ve liflerin enine kesit alanından hesaplandı. Young modül verileri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Kesit alanı, liflerin şekil olarak silindirik olduğu varsayılarak, her numune uzunluğu boyunca beş farklı yerde bir kumpas kullanılarak ölçülen çaptan değerlendirilmiştir.

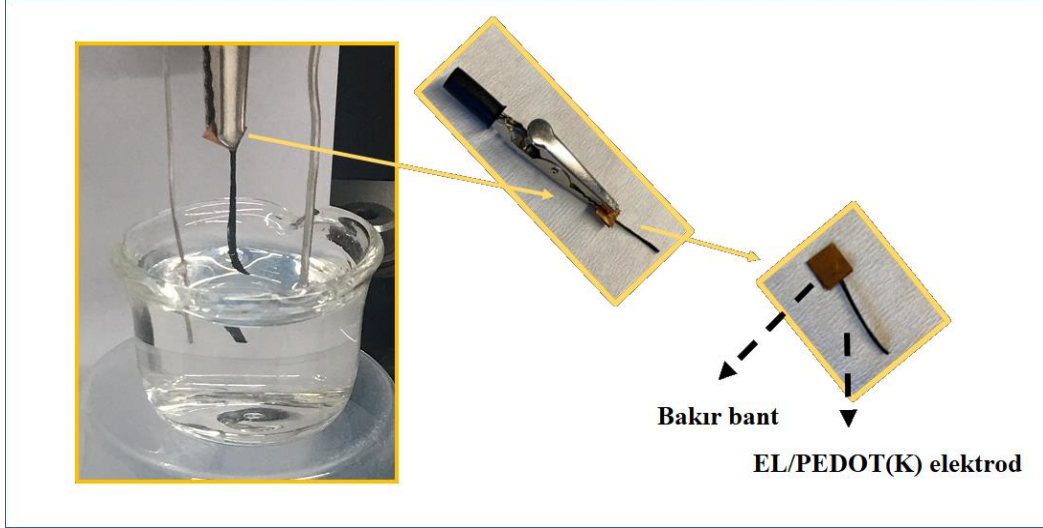
Çizelge 4.3 : EL/PEDOT iletken kompozitlerin mekanik analiz sonuçları.

Test Numunesi	Young Modülü	
	EL	EL/PEDOT(K)
1	23.70	41.60
2	24.10	56.70
3	55.90	39.90
4	66.50	32.80
Ort.	47.60	37.57
Std.	22.36	11.30

Farklılıklar, PEDOT'un lif yüzeyindeki rasgele birikimine sebep olabilir ve bir yerden bir yere önemli ölçüde değişikliklere bağlı olabilir. Sonuçlara göre kompozit oluşumunun DL'in mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülse de EL/PEDOT(K), PEDOT'un katı özelliklerinin [154] dahil edilmesi nedeniyle beklendiği gibi, işlenmemiş lif [155] gibi elastomerden daha sert-plastik özellik gösterdiği görülmüştür. Literatürde, PANI kaplı polietilentereflatın (PET) çekme özellikleri rapor edilmiştir. Kaplının özellikleri kaplanmamış PET'den daha iyidir ve PET üzerindeki boşlukların PANI partikülleri ile dolmasıyla açıklanmıştır [156]. Burada da EL üzerindeki boşlukların PEDOT partikülleri ile dolmasıyla aynı etkinin meydana geldiği düşünülmektedir.

4.10 EDOT'un EL/EDOT(K) Üzerine Elektrokimyasal Depozisyonu

EL/PEDOT(K) Şekil 4.14'de görüldüğü gibi üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrotu olarak kullanılmış ve elektrokimyasal olarak PEDOT ile kaplanmıştır. Elde edilen kompozit EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) olarak adlandırılmıştır. Deneylerde 2cm² uzunluğa sahip çalışma elektrotu EL/PEDOT(K), 0.6M FeCl₃ kullanılarak bakır plakaya yapıştırılarak elde edilmiştir. Pt karşıt elektrot ve Ag tel referans elektrot olarak kullanılmıştır.



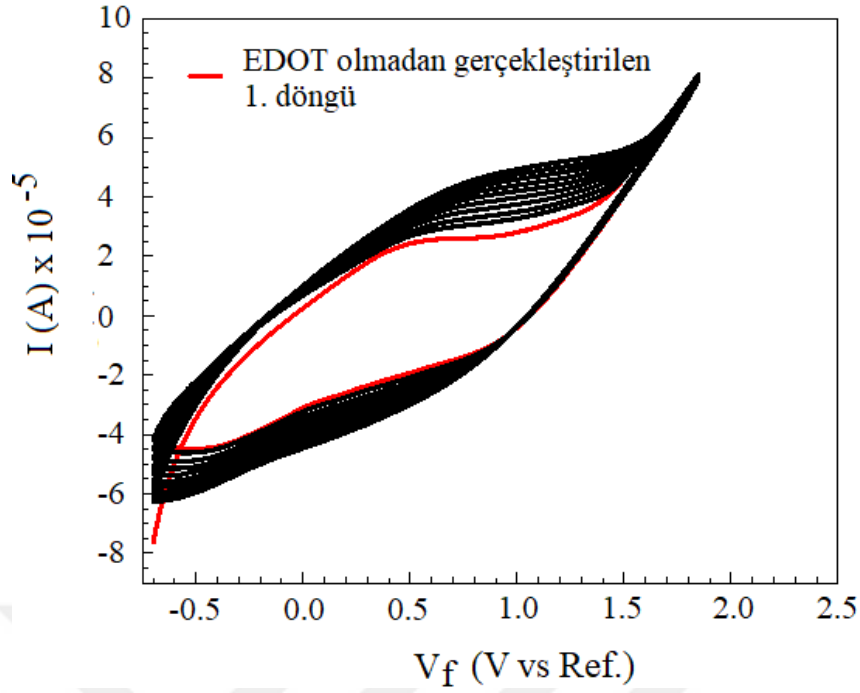
Şekil 4.14 : Bakır bant/EL/PEDOT(K) içeren üçlü elektrot elektrokimyasal sistemi.

Elektrokimyasal ölçümler (9.5:0.5) oranında ACN:PC karışımında 0,7 V–1,85 V aralığında 0,1M LiClO₄ varlığında yapılmıştır. Tarama hızı 50 mV/s'dir ve 10 döngü kaplama yapılmıştır. EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonu sırasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

4.11 EL/EDOT(K)'un PEDOT ile Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanması

EL/PEDOT(K, 0.03M EDOT)'un iletkenliğini arttırmak ve redoks davranışlarını iyileştirmek için; EL/PEDOT(K, 0.03M EDOT) ACN:PC (9.5:0.5) 0.1M LiClO₄ varlığında elektrolit çözeltisinde 0.01M ve 0.03M PEDOT ile 50mV.s⁻¹'de potansiyodinamik yöntemle kaplanmıştır.

EL/PEDOT(K)'un redoks davranışını araştırmak için Şekil 4.15'de görüldüğü gibi ilk döngü EDOT olmadan yapılmış ve sonraki döngüler 0.01M EDOT varlığında gerçekleştirilmiştir. Döngü sayısı arttıkça potansiyel 0,5 V'tan 0,8V'a kaymış ve akım yoğunlukları artmıştır. Bu sonuç, EL/PEDOT(K) elektrot yüzeyinde PEDOT birikimini göstermektedir.

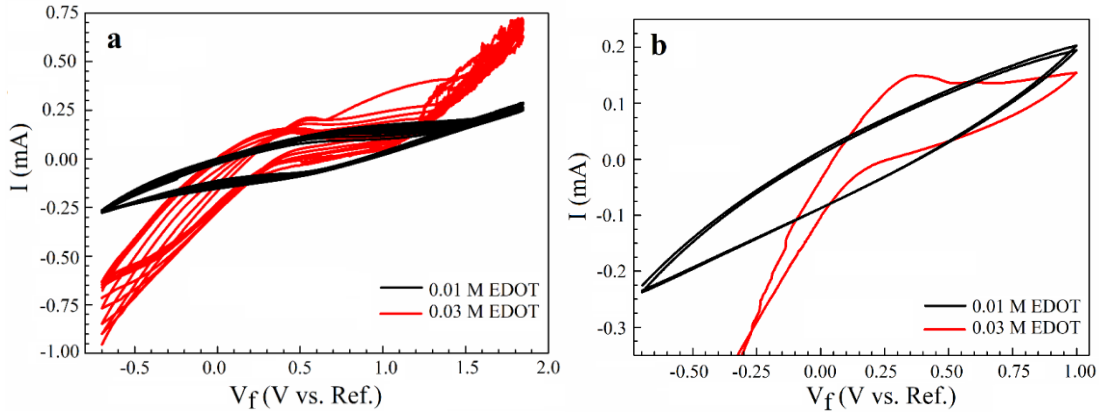


Şekil 4.15 : EL/PEDOT(K, 0.03M EDOT)'un 0.1M LiClO₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 0.01M EDOT ile 50mV.s⁻¹ tarama hızında CV'si.

Polimerizasyon 0.03 M EDOT kullanılarak tekrarlanmış ve görüldüğü gibi 0.01 M EDOT'a göre PEDOT filminin EL/PEDOT(K) üzerinde daha iyi elektroaktivitesi ile sonuçlanan daha yüksek akım şiddetleri gözlenmiştir. (Şekil 4.16(a)). 0.01M ve 0.03M EDOT ile elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E)'un monomersiz elektrotta alınan CV'si Şekil 4.16 (b)'de verilmiştir.

EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) geri dönüşümsüz redoks davranışının, EL'nin literatürde de belirtilen yalıtkan özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [157]. SWCNT üzerine kaplandığında PEDOT'un CV'si için dikdörtgen bir şekil gözlenirken, PEDOT kaplı jütün redoks davranışı tersinir değildir.

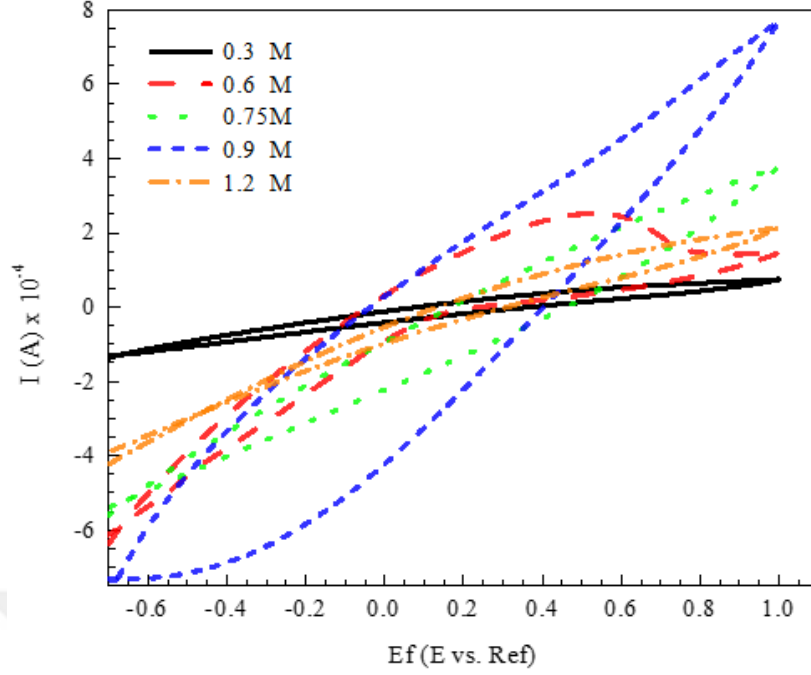
Polimer birikmesi ve redoks davranışı sırasında EL/PEDOT(K)/PEDOT(E)'un akım yoğunlukları monomer içermeyen solüsyonda daha yüksek olduğundan 0.03 M EDOT elektropolimerizasyon için optimum EDOT konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16 : Polimer birikimi esnasında EL/PEDOT(K, 0.03) (0.01 M EDOT) ve EL/PEDOT(K, 0.03) (0.03 M EDOT) CV'lerinin karşılaştırılması, a) EL/PEDOT(K)/PEDOT(E, 0.01) ve EL/PEDOT(K)/PEDOT(E, 0.03) CV'leri, b) 0.1M LiClO₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında.

4.12 Kimyasal Polimerizasyon Sırasında Kullanılan Oksida Konsantrasyonunun EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) Redoks Davranışı Üzerine Etkisi

Kimyasal olarak elde edilen kompozitin iletkenliği elektropolimerizasyonu reaksiyonu ve elde edilen kompozitin özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle, EL/PEDOT(K) elde etmek için kullanılan FeCl₃ konsantrasyonlarının sonuçta elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) üzerine etkisi, her birinde elde edilen CV'ler karşılaştırılarak araştırılmıştır (Şekil 4.17). EL/PEDOT(K)'un elektrokimyasal polimerizasyonu esnasında 0.1M LiClO₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 0.03M EDOT kullanılmıştır. FeCl₃ konsantrasyonundaki artışın etkisi, EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) iletken kompozitinin akım yoğunluğunun 0.9M konsantrasyonda FeCl₃ kullanımıyla elde edilen EL/PEDOT(K) iletken kompozitinde görülmüştür. Bununla birlikte, oksidan miktarının artışının PEDOT kaplamasında degradasyon ya da fazla oksidasyona sebep olduğundan elektroaktiviteyi azalttığı görülmüştür. Elektropolimerizasyonda kullanılacak EL/PEDOT(K) elektrotu için optimum FeCl₃ konsantrasyonu 0.9M olarak belirlenmiştir.



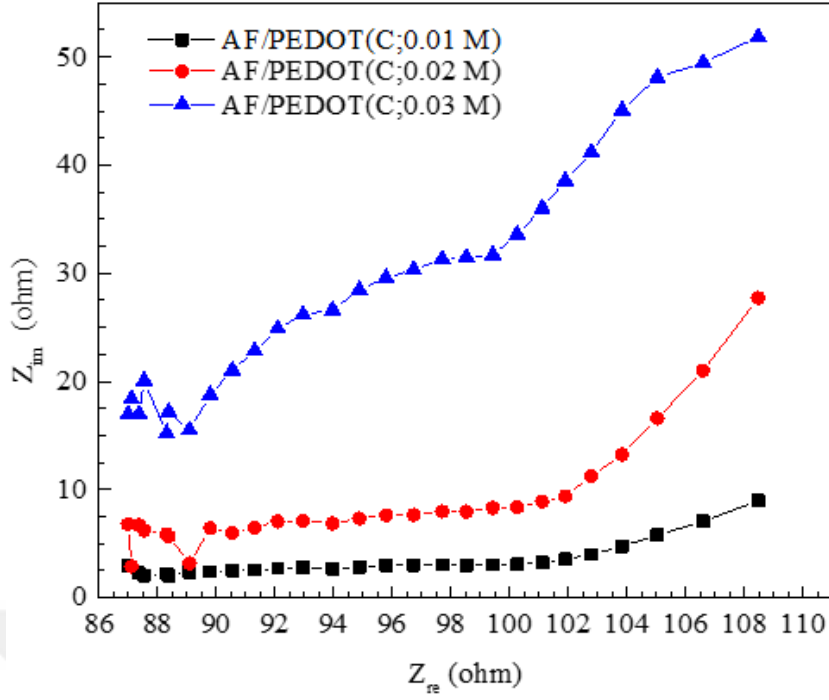
Şekil 4.17 : Farklı EL/PEDOT(K, [EDOT] = 0.01 M) için farklı FeCl₃ konsantrasyonlarının (0.3, 0.6, 0.75, 0.9, ve 1.2 M) 0.1M LiClO₄ içeren ACN:PC (9.5:0.5) elektrolit çözeltisinde 100 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) CV'si üzerine etkisi.

4.13 EIS Sonuçları

Monomer ve oksidan konsantrasyonlarının EL/PEDOT(K)/PEDOT(E)'un kapasitif davranışı üzerindeki etkisi Nyquist diyagramındaki [134] yarım dairenin çapıyla ifade edildiği gibi yük transfer direncini tanımlamak üzere EIS ölçümleriyle araştırılmış ve sonuçlar aşağıdaki bölümlerde raporlanmıştır.

4.13.1 Monomer konsantrasyonunun etkisi

EL/PEDOT(K)'nin PEDOT ile kaplanması sırasında kullanılan EDOT konsantrasyonlarının (0.01, 0.02 ve 0.03 M) EL/PEDOT(K)/PEDOT (E, 0.01 M EDOT) üzerindeki kapasitif etkisi 10 Hz - 1 MHz frekans aralığında EIS ölçümleriyle test edilmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen Nyquist grafikleri açık devre potansiyelinde karşılaştırılmıştır (Şekil 4.18).

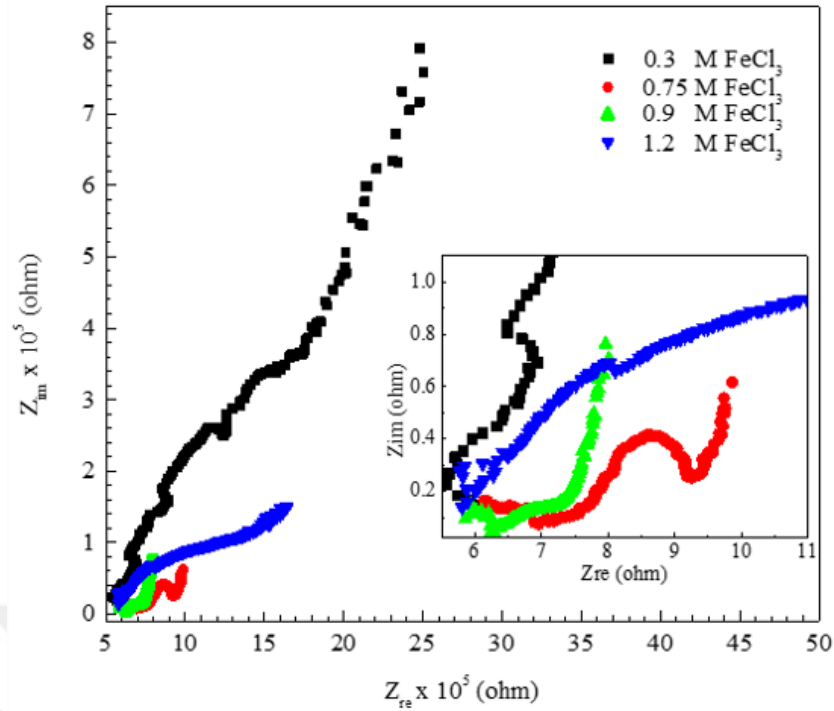


Şekil 4.18 : Kimyasal polimerizasyon sırasında kullanılan EDOT konsantrasyonunun EL/PEDOT(K; 0.01M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT), EL/PEDOT(K; 0.02M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT) ve EL/PEDOT(K; 0.03M EDOT)/PEDOT(E;0.01M EDOT) Nyquist grafiklerine etkisi.

Görülebileceği gibi, EDOT konsantrasyonu empedansı etkili bir şekilde arttırabilmektedir ve diğer konsantrasyonlarda (K;0.01M ve K;0.02M) elde edilen diğer kompozitlere göre EL/PEDOT(K;0.03M)/PEDOT(E;0.01M) daha yüksek empedansa sahiptir. Bunun nedeni, kaplamada yük transfer direncinde artışa sebep olan 0.03M monomer varlığında gerçekleştirilen kimyasal polimerizasyon sırasında doplanmış polimerde daha yüksek miktarda pozitif PEDOT bölümlerinin varlığı olarak açıklanabilir.

4.13.2 Oksidan konsantrasyonunun etkisi

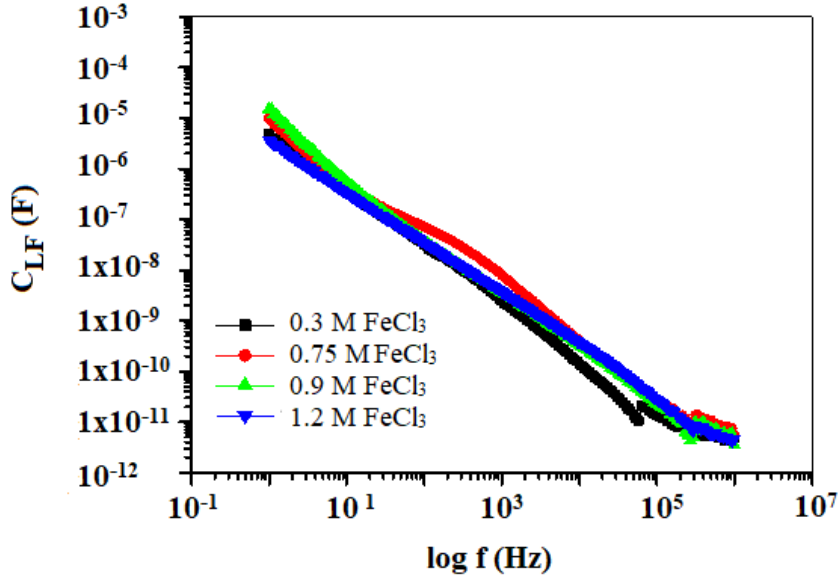
EL/PEDOT(K) elde edilirken kullanılan FeCl₃'ün EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) kapasitif özellikleri üzerindeki etkisi her bir konsantrasyonda elde edilen kompozitlerin açık devre potansiyelinde Nyquist diyagramlarının karşılaştırılması ile tanımlanmıştır (Şekil 4.19). Yüksek frekansta EL/PEDOT(K)/PEDOT(E)'nin görünümü inset olarak verilmiştir.



Şekil 4.19 : FeCl₃ konsantrasyonlarının EL/PEDOT(K)/PEDOT(E;0.01M EDOT) Nyquist grafiğindeki etkileri.

Elektrolit ve elektrotun (R_s) direnç özellikleri, eğrinin x ekseninin yüksek frekans bölgesi ile kesişiminden elde edilmiştir. Elde edilen R_s değerlerinin tüm kompozitler için birbirine yakın olduğu görülmüştür. 0.9M FeCl₃ varlığında elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) kompoziti için arayüzey yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eden orta frekanstaki yarım dairenin çapı en küçük olarak saptanmıştır. Bu sonuç Şekil 4.17’de görüldüğü gibi kompozitin daha iyi elektroaktivite davranışı ile yorumlanabilir.

Düşük frekans bölgesinde, düşük frekans spesifik kapasitansı (C_{LF}) değeri kompozitin kapasitif davranışı ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) iletken kompozitlerinin C_{LF} değerleri Bölüm 3.4’de belirtilen 3.2 numaralı denklem ile hesaplanmış ve farklı FeCl₃ konsantrasyonunda elde edilen kompozitlerin frekanslarındaki değişiklikler Şekil 4.20’de verilmiştir. 3.2 numaralı denklemden beklendiği gibi frekans arttıkça C_{LF} değerinin azaldığı görülmektedir. En yüksek C_{LF} değeri 1-100 Hz frekans aralığında 0.9M FeCl₃ ile elde edilen kompozit için görülmüştür. 100 Hz ile 10.000 Hz frekans aralığında, en yüksek C_{LF} değerleri 0.75 M FeCl₃ kullanılarak elde edilen EL/PEDOT(K) için görülmüştür.



Şekil 4.20 : Farklı FeCl_3 konsantrasyonlarında hazırlanan EL/PEDOT(K)/PEDOT kompozitlerinin C_{LF} değerlerindeki değişimler.

Şekil 4.20’de 1 Hz frekansında empedansın (Zim) hayali bileşenleri her FeCl_3 konsantrasyonu için alınmış ve C_{sp} değerleri, elektrot alanına bölünerek Çizelge 4.4’de verilmiştir. En yüksek değer kimyasal polimerizasyonda 0.9M FeCl_3 kullanılarak elde edilen kompozit için 75 mF/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç $\text{NaClO}_4(0.05:0.05)$ içeren ACN çözeltisinde 5 döngüde 50 mV/s tarama hızında 1×10^{-4} EDOT kullanılarak elde edilen Pt/PEDOT için hesaplanan 5.1 mF/cm^2 değerinden fazladır. EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) için elde edilen yüksek C_{sp} değeri EL’nin kompozit içindeki porozlu yapısından kaynaklanmaktadır.

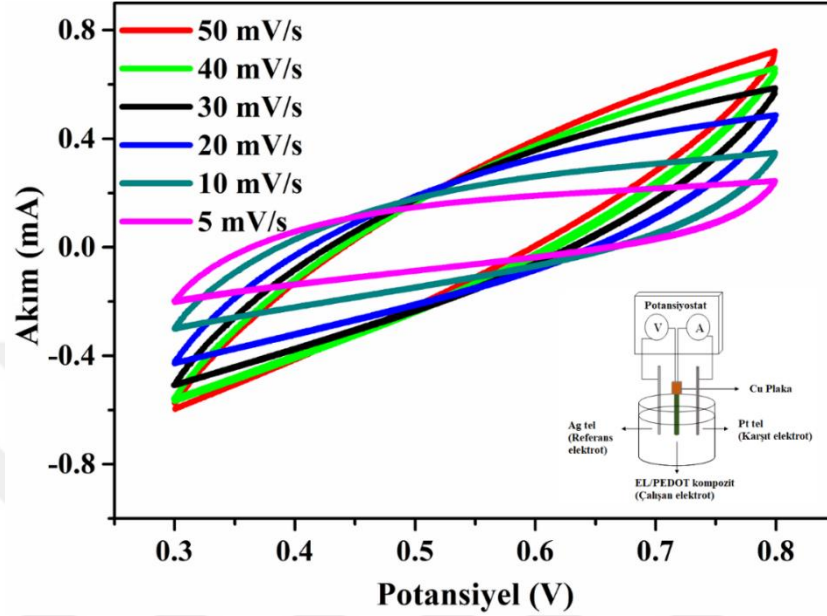
İletkenlik, C ve EIS verileri değerlendirilerek EL/PEDOT(K;0.03M ve 0.9M FeCl_3)/PEDOT(E;0.01M EDOT) optimum koşulları belirlenmiş ve kontrollü elektriksel özelliklere sahip iletken EL içeren malzemeler için bir yöntem önerilmiştir.

Çizelge 4.4 : Farklı FeCl_3 ’lerinde elde edilen EL/PEDOT(K)/PEDOT(E) için hesaplanan C_{sp} değerleri.

$\text{FeCl}_3, \text{ M}$	0.30	0.75	0.90	1.20
$C_{sp}, \text{ mF/cm}^2$	25	51	75	19

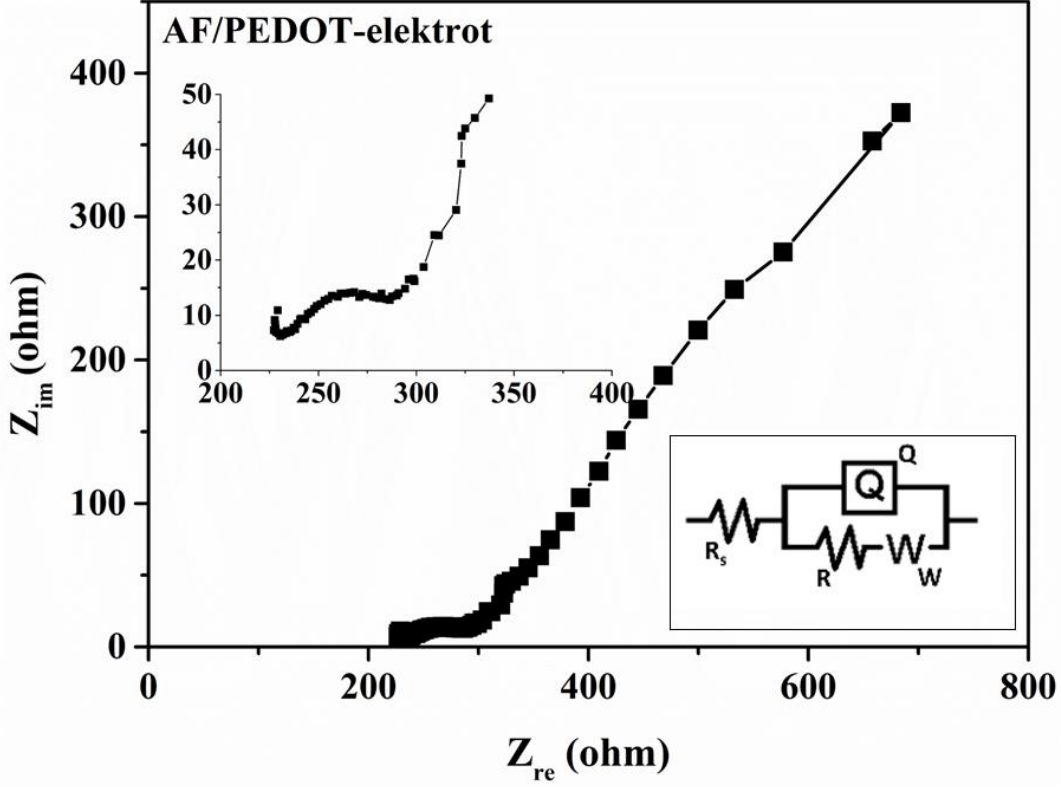
4.14 EL/PEDOT İletken Kompozitinin Elektrokimyasal Analizi

EL/PEDOT iletken kompoziti, çeşitli tarama hızlarıyla 0,3 ile 0,8 V arasında elde edilen EL/PEDOT CV'lerine göre elektroaktif özellikler göstermiştir ve kapasitif davranış sergilemiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 : 0,1 M LiClO₄/ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin farklı tarama hızlarında CV eğrileri (inset: üçlü elektrot hücre konfigürasyonu).

C_{CV} EL/PEDOT için 5mVs^{-1} 'de 369mFcm^{-2} olarak hesaplanmıştır. EIS, son zamanlarda elektroaktif materyallerin ve enerji depolama cihazlarının özelliklerini incelemek için etkili bir teknik olarak geliştirilmiştir. EIS sonuçlarına göre, EL/PEDOT için yüksek frekans bölgesinde küçük bir yarı daire belirmiş ve $65\ \Omega$ gibi düşük yük transfer direnci görülmüştür (Şekil 4.22). Elektrik devresi simülasyonu, deneysel verileri iyi bir uyumla ortaya koymaktadır (Şekil 4.22, inset). Burada, R_s çözelti direnci, R yük transfer direnci, W Warburg difüzyonu olarak tanımlanır. İletken kompozitin kapasitansını açıklamak için Q , elektrotun gözenekliliğinden kaynaklanan bir sabit faz elemanıdır (C_{PE}). Eşdeğer devre parametreleri kullanılarak C_T değeri $291\ \text{mF cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

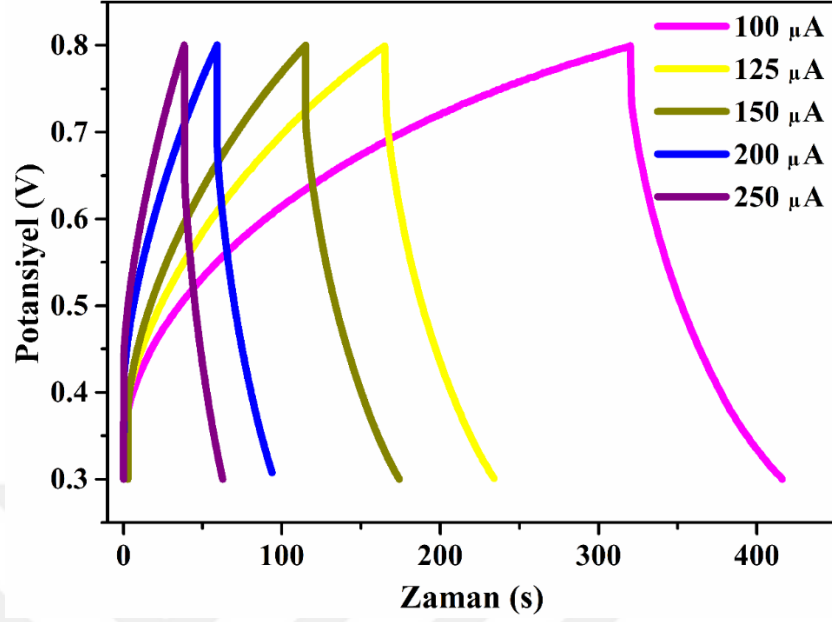


Şekil 4.22 : 0,1 M LiClO₄/ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin Nyquist grafiği (inset: eşdeğer devre modeli).

Bir polimer elektrot için düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), elektrotun kapasitif davranışını anlamak için kritik öneme sahiptir. Elektrot arayüzlerinde, voltaj uygulandığında iki katman polarize iyon üretir ve çift katmanlı kapasitans, C_{DL} olarak bilinen bir kapasitans oluşur. Polimer kaplamaya sahip bir elektrot varlığında, polimerik matriste bulunan yük miktarı, iç katmanın kapasitansını etkiler. Bu nedenle, malzemenin oksitlenmesinin, daha sonra filme daha fazla iyon eklenmesine izin verecek olan bir iyonik difüzyon üretmesi beklenir. EL/PEDOT elektrotu için C_{LF} ve C_{DL} 8-9 denklemlerinden sırasıyla 341 ve 125 mF cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuca göre bu elektrotun kapasitif sistemleri %37 oranında çift katmanlı mekanizma ile çalışmaktadır. Çıkan sonuca göre bu elektrotun kapasitif sistemleri %37 oranında çift katmanlı mekanizma ile çalışmaktadır.

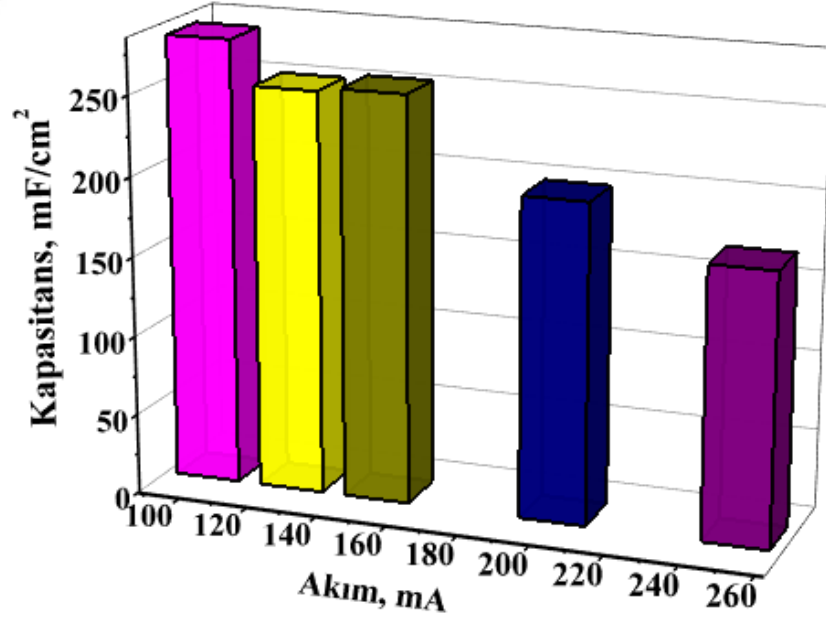
100 ve 250 μ A arasında farklı akıma sahip EL/PEDOT elektrotu için elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.23'de verilmiştir. Grafikler, kompozit elektrotun 0,8 V ile 0,75 V arasında küçük bir IR düşüşü ve 0,75 ile 0,3 V arasında yavaş deşarj süreci sergilediğini göstermektedir. C_{GCD} , E ve P değerleri Bölüm 3.4'de verilen 3.5, 3.6 ve

3.7 denklemlerinden sırasıyla 281 mF cm^{-2} , 97 mWh m^{-2} ve 8757 mW m^{-2} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23 : 0,1 M LiClO₄/ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin GCD grafiği.

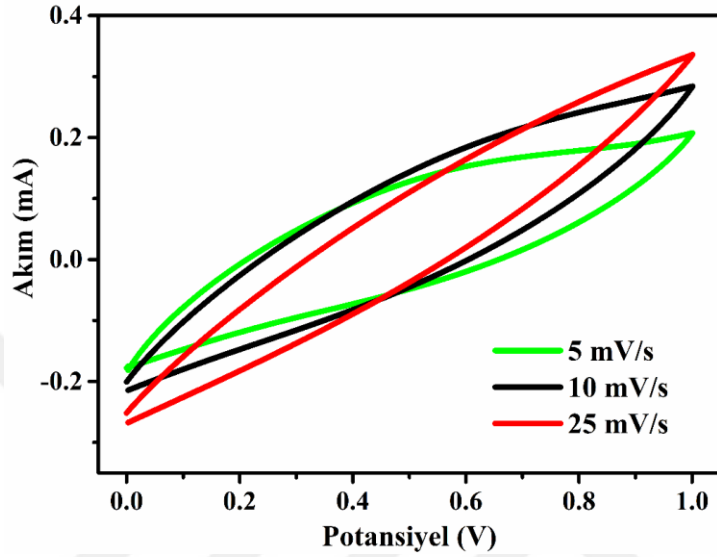
Farklı akım yoğunluklarında elde edilen C_{GCD} değerleri Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24 : 0,1 M LiClO₄/ACN içinde EL/PEDOT iletken kompozitinin farklı akım yoğunluklarından elde edilen C_{GCD} değerleri.

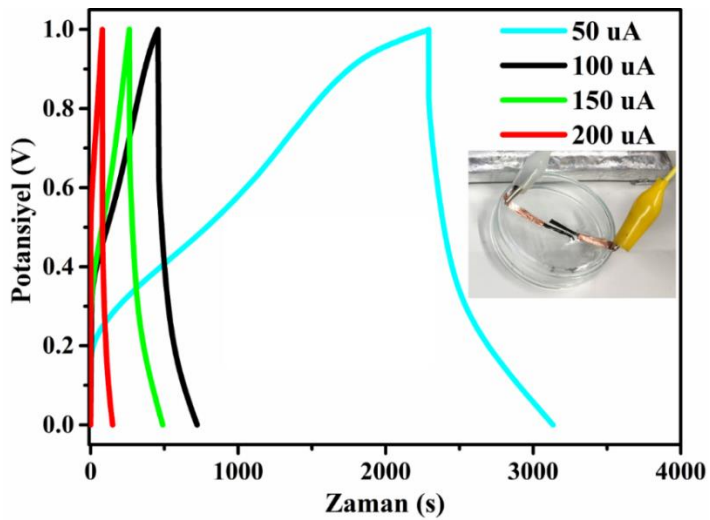
4.15 EL/PEDOT Süperkapasitör Uygulaması

EL/PEDOT süperkapasitör cihazının CV eğrileri, Şekil 4.25’de gösterildi. 5, 10 ve 25 mV s^{-1} gibi farklı tarama hızlarında elektroaktif davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Akımın tarama hızıyla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. C_{cv} , 5 mV s^{-1} ’de 51 mF cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.25 : EL/PEDOT süperkapasitörünün farklı tarama hızlarında CV grafiği.

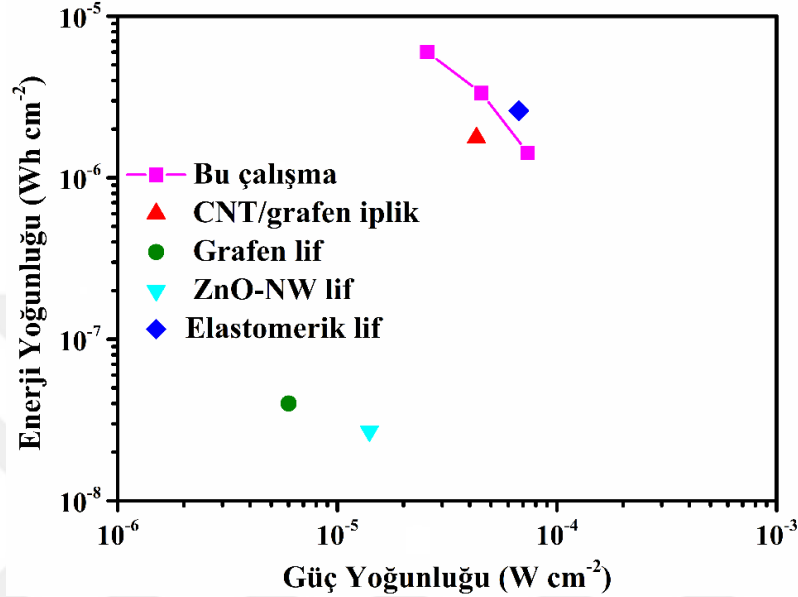
EL/PEDOT cihazının GCD eğrileri 50, 100, 150 ve 200 μA akımlarında elde edilmiş ve Şekil 4.26’de verilmiştir. Cihazın C_{GCD} ’si akım 50 μA ’da 43 mF cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.26 : EL/PEDOT süperkapasitörünün farklı akım yoğunluklarında GCD grafiği (inset: cihazın fotoğrafı).

Çizelge 4.5’de, sonuçlar literatürde bildirilen fiber şekilli süper kapasitörler ile karşılaştırılmıştır.

Akım yoğunluğunun artması sonucunda güç yoğunluğu 256'dan 736 mW m⁻²'ye çıkarken, enerji yoğunluğu 60'tan 14 mWh m⁻²'ye düştüğü görülmüştür. EL/PEDOT cihazının enerji ve güç yoğunlukları ilgili çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.27).



Şekil 4.27 : EL/PEDOT süperkapasitörünün literatürle karşılaştırılan Ragone grafiği [158].

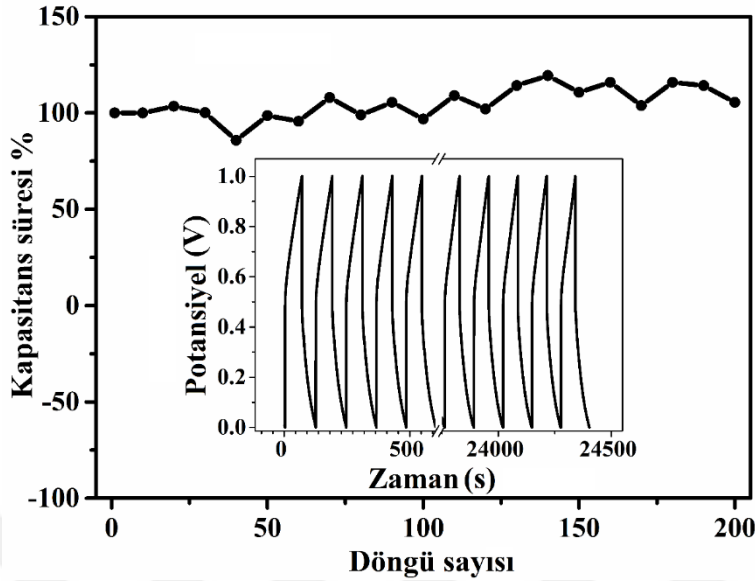
Çizelge 4.5 : EL/EDOT iletken kompozitinin kapasitif özelliklerinin literatürden birkaç lif şeklindeki elektrot ile karşılaştırılması.

Materials	C _E	C _D	E _E	E _D	P _E	P _D	Ref.
PAni@F-MWCNT@ipek	95.5	1.37	-	1.2	-	127	[159]
PAni/CuS/PET	116	29	-	32	-	445	[160]
PEDOT@MnO ₂	175	60	-	335	-	-	[161]
Grafen-polianilin-pamuk lifi	246	-	97	-	8409	-	[162]
Fe ₂ O ₃ -Au-pamuk iplik	282	-	-	-	-	-	[163]
PPy/Pamuk	-	10	-	-	-	-	[164]
PPy/MO/Pamuk	-	74	-	28	-	1306	[164]
EL/PEDOT	281	43	98	60	8757	736	B

C_E ve C_D elektrot ve cihazın (mF cm⁻²), E enerji yoğunluğu (mWh m⁻²) ve P güç yoğunluğu (mW m⁻²)

EL/PEDOT süper kapasitörünün stabilite sonuçları, 200 µA'da 200 döngüden sonra kapasitans süresi olarak belirlenmiştir (Şekil 4.28). Ek olarak, şarj-deşarj işleminin bazı döngülerinden sonra kapasitansta belirli artışlar fark edilmiştir. Bu durumun,

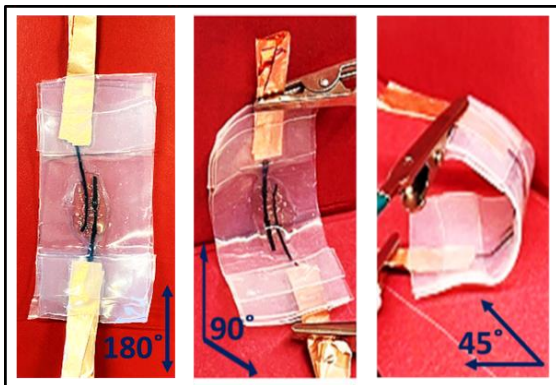
gözenek hacminin artmasını da sağlayan polimer şişmesi dolayısıyla oluştuğu düşünülmektedir [165].



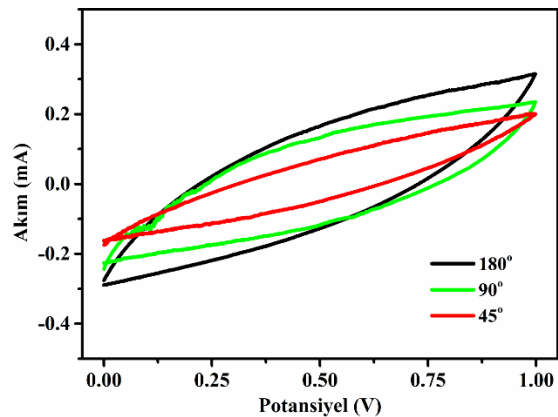
Şekil 4.28 : EL/PEDOT süperkapasitörünün döngüsel stabilite grafiği.

Bir sonraki adımda EL/PEDOT cihazı 180° , $\sim 90^\circ$ ve $\sim 45^\circ$ büküldü (Şekil 4.29, a). CV eğrileri, cihazın 45° bükülmesinden sonra akım yoğunluklarının azaldığını görülmüştür (Şekil 4.29, b). Ancak yine de cihazın elektroaktivite sergilediği gözlenmiştir. Bu araştırma, EL/PEDOT elektrotlarının yeni nesil esnek enerji depolama cihazlarında kullanım için umut vaat ettiğini göstermiştir.

a)



b)



Şekil 4.29 : a) EL/PEDOT süperkapasitörünün 180° (düzlemsel), $\sim 90^\circ$ ve $\sim 45^\circ$ açıda fotoğrafları ve b) cihazın 10 mV/s 'de farklı bükülmede CV grafikleri.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma, doğal lif ve iletken polimer kompozitlerinin optimum koşullarda hazırlanabilmesi için bir yöntem önermiştir. Özellikle ilgi çekici ve yenilik, bu sürdürülebilir ulusal mahsul atıklarının ve özellikle EL'nin çeşitli mühendislik uygulamalarında kompozit içerisinde kullanılmasıdır.

- 1- Bu amaçla DL/İP içeren EL/PEDOT(K), EL/PPy(K), EL/PCz(K), LL/PEDOT(K), LL/PPy(K), LL/PCz(K), ML/PEDOT(K), ML/PPy(K), ML/PCz(K) iletken kompozitleri oksidatif kimyasal polimerizasyon yöntemiyle başarı ile elde edilmiş ve iletkenlikleri karşılaştırılmıştır.
- 2- Kullanılan İP'ler arasında en yüksek iletkenliğe sahip polimer PEDOT olduğu için EL/PEDOT(K), LL/PEDOT(K), ML/PEDOT(K) iletken kompozitleri diğerlerinin arasında en yüksek iletkenliğe sahip olarak saptanmıştır. Bu DL/PEDOT çiftleri arasında ise en yüksek iletkenlik çok basamaklı yöntemin bir sonucu olarak EL/PEDOT iletken kompoziti için 12.8 S/cm ölçülmüştür.
- 3- FeCl₃, EL/PEDOT elde etmek için en uygun oksidan olarak belirlenmiştir.
- 4- EL/PEDOT(K), yapısal (FT-IR), termal (TGA, DSC), morfolojik (SEM) ve mekanik açıdan karakterize edilmiştir.
- 5- EL/PEDOT(K) ile monomer ve oksidan konsantrasyonlarının etkisine ilişkin daha ileri araştırmalara devam edilmiş ve optimum konsantrasyonlar 0,03 M EDOT ve 0,6 M FeCl₃ olarak belirlenmiştir. Elde edilen kompozit EL/PEDOT (K;0.03) olarak adlandırılmıştır.
- 6- EL/PEDOT(K;0.03) kullanılarak EDOT ile elektrokimyasal yöntemle polimerizasyona devam edilmiş, kimyasal polimerizasyon sırasında kullanılan monomer konsantrasyonu ve FeCl₃ konsantrasyonunun elektrokimyasal olarak elde edilen EL/PEDOT(K,0.03)/PEDOT(E)'nin elektroaktivitesi üzerine etkisi araştırılmıştır.
- 7- EL/PEDOT(K,0.03)/PEDOT(E)'nin detaylı karakterizasyonu bu iletken kompozitin kapasitör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

- 8- PEDOT ile kaplanan DL'in esnekliği bir miktar azalsa da kompozitin dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir.
- 9- Elde edilen sonuçlar DL atıklarına mekanik ve iletkenlik özellikler kazandırmak ve birçok elektronik ve yük depolama uygulaması açısından kullanılmak üzere DL/PEDOT(K)/PEDOT(E) gibi değerli kompozitlere dönüştürülmesi açısından faydalı olacaktır.

Ayrıca kapasitör çalışmasında enginar atığının katı hal süper kapasitör cihazında anot ve katot elektrot olarak kullanılan iletken lif elde etmek için kullanılabileceğini göstermiştir. EL/PEDOT elektrotları, EDOT'un doğrudan EL'ler üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyonu kullanılarak üretilmiş ve 5 mV s^{-1} 'de 369 mF cm^{-2} 'lik yüksek kapasitans ile çevre dostu, sürdürülebilir kapasitif özellik göstermiştir. Bununla birlikte, EL/PEDOT'un ince elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak, katı hal süperkapasitörü, jel elektrolit kullanılarak iki özdeş EL/PEDOT elektrotu kullanılarak imal edilmiştir. Cihazın kapasitansı $50 \text{ } \mu\text{A}$ 'da 43 mF cm^{-2} , enerji yoğunluğu 60 mWh m^{-2} ve güç yoğunluğu 736 mW m^{-2} olarak hesaplanmıştır. Çalışmamız, gelecekteki enerji depolama cihazlarında kullanılacak iletken lif elektrotları üretmenin umut verici, pratik ve sürdürülebilir bir yolunu ortaya çıkarabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F. G., Shoaie, I. S., Khalilzadeh, M. A., Asl, M. S., ... & Shokouhimehr, M.** (2020). Recent developments in conducting polymers: Applications for electrochemistry. *RSC Advances*, 10(62), 37834-37856.
- [2] **Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H.** (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341-2353.
- [3] **Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R.** (2000). Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Advanced Materials*, 12(7), 481-494.
- [4] **Liao, G., Li, Q., & Xu, Z.** (2019). The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. *Progress in Organic Coatings*, 126, 35-43.
- [5] **Choudhary, R. B., Ansari, S., & Purty, B.** (2020). Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: a review. *Journal of Energy Storage*, 29, 101302.
- [6] **Dutta, K., & Rana, D.** (2019). Polythiophenes: an emerging class of promising water purifying materials. *European Polymer Journal*, 116, 370-385.
- [7] **Wang, P., Liu, S. J., Lin, Z. H., Dong, X. C., Zhao, Q., Lin, W. P., ... & Huang, W.** (2012). Design and synthesis of conjugated polymers containing Pt (II) complexes in the side-chain and their application in polymer memory devices. *Journal of Materials Chemistry*, 22(19), 9576-9583.
- [8] **Bagheri, H., Ayazi, Z., & Naderi, M.** (2013). Conductive polymer-based microextraction methods: a review. *Analytica Chimica Acta*, 767, 1-13.
- [9] **Sarac, A. S., Sezer, E., & Ustamehmetoglu, B.** (1997). Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(9), 556-562.
- [10] **Mičušík, M., Nedelčev, T., Omastová, M., Krupa, I., Olejníková, K., Fedorko, P., & Chehimi, M. M.** (2007). Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane. *Synthetic Metals*, 157(22-23), 914-923.
- [11] **Kim, B., Koncar, V., & Dufour, C.** (2006). Polyaniline-coated pet conductive yarns: Study of electrical, mechanical, and electro-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 1252-1256.
- [12] **Oh, K. W., Hong, K. H., & Kim, S. H.** (1999). Electrically conductive textiles by in situ polymerization of aniline. *Journal of applied polymer science*, 74(8), 2094-2101.

- [13] Åkerfeldt, M., Strååt, M., & Walkenström, P. (2013). Electrically conductive textile coating with a PEDOT-PSS dispersion and a polyurethane binder. *Textile Research Journal*, 83(6), 618-627.
- [14] Hui, Y., Bian, C., Xia, S., Tong, J., & Wang, J. (2018). Synthesis and electrochemical sensing application of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-based materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1022, 1-19.
- [15] Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J. P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108, 100616.
- [16] Figueiro, R. (Ed.). (2011). *Fibrous and composite materials for civil engineering applications*. Elsevier.
- [17] Fiore, V., Valenza, A., & Di Bella, G. (2011). Artichoke (*Cynara cardunculus* L.) fibres as potential reinforcement of composite structures. *Composites Science and Technology*, 71(8), 1138-1144.
- [18] Ciancolini, A., Alignan, M., Pagnotta, M. A., Miquel, J., Vilarem, G., & Crinò, P. (2013). Morphological characterization, biomass and pharmaceutical compounds in Italian globe artichoke genotypes. *Industrial Crops and Products*, 49, 326-333.
- [19] Sarasini, F., & Fiore, V. (2018). A systematic literature review on less common natural fibres and their biocomposites. *Journal Of Cleaner Production*, 195, 240-267.
- [20] Olcay, H., & Kocak, E. D. (2022). The mechanical, thermal and sound absorption properties of flexible polyurethane foam composites reinforced with artichoke stem waste fibers. *Journal of Industrial Textiles*, 51(5_suppl), 8738S-8763S.
- [21] Ke, G., Jin, X., Cai, G., Li, W., & Xu, A. (2022). A novel composite cotton yarn with phase change and electrical conductivity functions. *Journal of Industrial Textiles*, 51(1_suppl), 554S-568S.
- [22] Sanjay, M. R., Madhu, P., Jawaid, M., Senthamaraiannan, P., Senthil, S., & Pradeep, S. (2018). Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 172, 566-581.
- [23] Lin, J. H., Fu, X., Li, T. T., Zhang, X., Zhao, B., Shiu, B. C., ... & Lou, C. W. (2022). Structure design of multi-functional flexible electrocardiogram electrodes based on PEDOT: PSS-coated fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, 51(5_suppl), 8077S-8091S.
- [24] Jhang, J. C., Lin, J. H., Lou, C. W., & Chen, Y. S. (2022). Biodegradable and conductive PVA/CNT nanofibrous membranes used in nerve conduit applications. *Journal of Industrial Textiles*, 51(1_suppl), 1048S-1065S.
- [25] Maity, S., & Chatterjee, A. (2018). Conductive polymer-based electro-conductive textile composites for electromagnetic interference shielding: A review. *Journal of Industrial Textiles*, 47(8), 2228-2252.

- [26] **Grancarić, A. M., Jerković, I., Koncar, V., Cochrane, C., Kelly, F. M., Soulat, D., & Legrand, X.** (2018). Conductive polymers for smart textile applications. *Journal of Industrial Textiles*, 48(3), 612-642.
- [27] **Balla, V. K., Kate, K. H., Satyavolu, J., Singh, P., & Tadimeti, J. G. D.** (2019). Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. *Composites Part B: Engineering*, 174, 106956.
- [28] **Koçak, E. D.** (2008). The influence of ultrasonic energy on chemical treatment of surface properties and the properties of composites made of luffa cylindrical fiber-polyester resin. *Journal of Engineering Materials and Technology*; 130: 041006-1–041006-7.
- [29] **Taşdemir, M., Koçak, D., Usta, I., Akalin, M., & Merdan, N.** (2008). Properties of recycled polycarbonate/waste silk and cotton fiber polymer composites. *International Journal of Polymeric Materials*, 57(8), 797-805.
- [30] **Al-Oqla, F. M., Sapuan, S. M., Anwer, T., Jawaid, M., & Hoque, M. E.** (2015). Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synthetic Metals*, 206, 42-54.
- [31] **Tsukada S, Nakashima H and Torimitsu K.** (2012). Conductive polymer combined silk fiber bundle for bioelectrical signal recording. *PLoS ONE*; 7: 1-14.
- [32] **Xia, Y., & Lu, Y.** (2008). Fabrication and properties of conductive conjugated polymers/silk fibroin composite fibers. *Composites Science and Technology*, 68(6), 1471-1479.
- [33] **Tharaknath, S., Selvakumar, S., & Purosthaman, G.** (2014). Preparation and characterization of coir, Luffa reinforced polypropylene composites. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 16, 252-257.
- [34] **Merlini C, Ramoa S and Barra G.** (2013). Conducting polypyrrole-coated banana fiber composites: Preparation and characterization. *Polymer Composites*; 34: 537–543.
- [35] **Merlini C, Barra G, Schmitz DP, et al.** (2014). Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. *Polym Testing*; 38: 18–25.
- [36] **Merlini C, Barra G, P.P da Cunha MD, et al.** (2015). Electrically conductive composites of polyurethane derived from castor oil with polypyrrole-coated peach palm fibers. *Polym Composites*; 38: 2146– 2155.
- [37] **Deogaonkar SC and Patil AJ.** (2014). Development of conductive cotton fabric by in situ chemical polymerization of pyrrole using ammonium peroxodisulphate as oxidant. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*; 39: 135–138.
- [38] **Conway, B. E.** (2013). *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media.

- [39] **Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Sun, D., Han, X., Qiao, J., & Zhang, J.** (2016). *Electrolytes for electrochemical supercapacitors*. CRC press.
- [40] **Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J.** (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. *Handbook Of Clean Energy Systems*, 1-25.
- [41] **Zhou, L., Li, C., Liu, X., Zhu, Y., Wu, Y., & Van Ree, T.** (2018). Metal oxides in supercapacitors. In *Metal Oxides in Energy Technologies* (pp. 169-203). Elsevier.
- [42] **Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., & Van Schalkwijk, W.** (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4(5), 366-377.
- [43] **Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F., Jayaramulu, K., Golberg, D., ... & Dubal, D. P.** (2020). True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, 16(37), 2002806.
- [44] **Diez, N., Díaz, P., Álvarez, P., González, Z., Granda, M., Blanco, C., ... & Menéndez, R.** (2014). Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors. *Materials Letters*, 136, 214-217.
- [45] **Peng, C., Yan, X. B., Wang, R. T., Lang, J. W., Ou, Y. J., & Xue, Q. J.** (2013). Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 87, 401-408.
- [46] **Calvo, E. G., Lufrano, F., Staiti, P., Brigandì, A., Arenillas, A., & Menéndez, J. A.** (2013). Optimizing the electrochemical performance of aqueous symmetric supercapacitors based on an activated carbon xerogel. *Journal of Power Sources*, 241, 776-782.
- [47] **Jiang, L., Yan, J., Hao, L., Xue, R., Sun, G., & Yi, B.** (2013). High rate performance activated carbons prepared from ginkgo shells for electrochemical supercapacitors. *Carbon*, 56, 146-154.
- [48] **Hu, S., Zhang, S., Pan, N., & Hsieh, Y. L.** (2014). High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 270, 106-112.
- [49] **Li, X., & Wei, B.** (2013). Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2(2), 159-173.
- [50] **Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F.** (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11-27.
- [51] **Yu, H., Wu, J., Fan, L., Xu, K., Zhong, X., Lin, Y., & Lin, J.** (2011). Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA–KOH–KI polymer gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 56(20), 6881-6886.
- [52] **Lei, W., He, P., Wang, Y., Zhang, X., Xia, A., & Dong, F.** (2014). Solvothermal preparation of microspherical shaped cobalt–manganese oxide as electrode materials for supercapacitors. *Composites Science and Technology*, 102, 82-86.

- [53] **Wu, M., Snook, G. A., Chen, G. Z., & Fray, D. J.** (2004). Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6(5), 499-504.
- [54] **Wang, H., Yi, H., Chen, X., & Wang, X.** (2013). Facile synthesis of a nano-structured nickel oxide electrode with outstanding pseudocapacitive properties. *Electrochimica Acta*, 105, 353-361.
- [55] **Lokhande, C. D., Dubal, D. P., & Joo, O. S.** (2011). Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11(3), 255-270.
- [56] **Zhang, Y., Li, G. Y., Lv, Y., Wang, L. Z., Zhang, A. Q., Song, Y. H., & Huang, B. L.** (2011). Electrochemical investigation of MnO₂ electrode material for supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11760-11766.
- [57] **Muthulakshmi, B., Kalpana, D., Pitchumani, S., & Renganathan, N. G.** (2006). Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 158(2), 1533-1537.
- [58] **Wu, Z. S., Feng, X., & Cheng, H. M.** (2014). Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage. *National Science Review*, 1(2), 277-292.
- [59] **Tan, Y. B., & Lee, J. M.** (2013). Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(47), 14814-14843.
- [60] **Chen, T., & Dai, L.** (2014). Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(28), 10756-10775.
- [61] **Mastragostino, M., Arbizzani, C., & Soavi, F.** (2002). Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. *Solid State Ionics*, 148(3-4), 493-498.
- [62] **Huang, Y., Tao, J., Meng, W., Zhu, M., Huang, Y., Fu, Y., ... & Zhi, C.** (2015). Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability. *Nano Energy*, 11, 518-525.
- [63] **Li, X., Liu, Y., Guo, W., Chen, J., He, W., & Peng, F.** (2014). Synthesis of spherical PANI particles via chemical polymerization in ionic liquid for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 135, 550-557.
- [64] **Ramya, R., Sivasubramanian, R., & Sangaranarayanan, M. V.** (2013). Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—progress and prospects. *Electrochimica Acta*, 101, 109-129.
- [65] **Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z.** (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788.
- [66] **Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S.** (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1-12.
- [67] **Frackowiak, E., Khomeiko, V., Jurewicz, K., Lota, K., & Béguin, F.** (2006). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*, 153(2), 413-418.

- [68] **Bavio, M. A., Acosta, G. G., & Kessler, T.** (2014). Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline–carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 245, 475-481.
- [69] **Lee, J. A., Shin, M. K., Kim, S. H., Cho, H. U., Spinks, G. M., Wallace, G. G., ... & Kim, S. J.** (2013). Ultrafast charge and discharge biscrolled yarn supercapacitors for textiles and microdevices. *Nature Communications*, 4(1), 1-8.
- [70] **He, Q., Ye, J., Peng, Z., Guo, Y., Tan, L., & Chen, Y.** (2021). Electrodeposition of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) coated manganese dioxide nanospheres for flexible asymmetric planar supercapacitor with superior energy density. *Journal of Power Sources*, 506, 230176.
- [71] **Zhao, Z., Richardson, G. F., Meng, Q., Zhu, S., Kuan, H. C., & Ma, J.** (2015). PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology*, 27(4), 042001.
- [72] **Shirakawa, H.** (2001). The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2574-2580.
- [73] **Kumar, R., Singh, S., & Yadav, B. C.** (2015). Conducting polymers: synthesis, properties and applications. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2(11), 110-124.
- [74] **Kar, P.** (2013) Doping in Conjugated Polymers. Wiley-Scrivener, New Jersey, 176 p.
- [75] **S. Pekker, A. Janossy in T. A. Skotheim** (1986). (ed.): Handbook of Conducting Polymers, vol. 1, M. Dekker, New York, p. 45.
- [76] **Heeger, A. J.** (2001). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(36), 8475-8491.
- [77] **Rupprecht, L.** (1999). *Conductive polymers and plastics: in industrial applications*. William Andrew.
- [78] **Mazeikiene, R., & Malinauskas, A.** (1997). Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89(1), 77-79.
- [79] **Chandrasekhar, P.** (2018). *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications* (p. 850). New York: Springer.
- [80] **Kricheldorf, H. R., Nuyken, O., Swift, G.** (2005). *Handbook Of Polymer Synthesis* (p. 1,3,4). New York: CRC Press.
- [81] **Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J.** (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.

- [82] **Bernasik, A., Haberkowicz, J., Włodarczyk-Miśkiewicz, J., Raczkowska, J., Łuźny, W., Budkowski, A., ... & Rysz, J.** (2005). Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 155(3), 516-522.
- [83] **Patil, A. O., Heeger, A. J., & Wudl, F.** (1988). Optical properties of conducting polymers. *Chemical Reviews*, 88(1), 183-200.
- [84] **Mitchell, G. R., Davis, F. J., & Legge, C. H.** (1988). The effect of dopant molecules on the molecular order of electrically-conducting films of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 26(3), 247-257.
- [85] **Kumar, D., & Sharma, R. C.** (1998). Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.
- [86] **Sezer, E., Ustamehmetoğlu, B., & Sarac, A. S.** (1999). Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole in the presence of N-substituted carbazoles. *Synthetic Metals*, 107(1), 7-17.
- [87] **Roncali, J.** (1992). Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.
- [88] **Ren, M., Zhou, H., & Zhai, H. J.** (2021). Obvious enhancement in electrochemical capacitive properties for poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) electrodes prepared under optimized conditions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(8), 10078-10088.
- [89] **Ouyang, J.** (2021). Application of intrinsically conducting polymers in flexible electronics. *Smart Mat*, 2(3), 263-285.
- [90] **Arman Kuzubaşoğlu, B., Tekçin, M., & Kurşun Bahadır, S.** (2021), Electronic Textiles (E-Textiles): Fabric Sensors and Material-Integrated Wearable Intelligent Systems, Reference Module in Biomedical Sciences, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00085-6>.
- [91] **Green, R. A., & Goding, J. A.** (2016). Biosynthetic conductive polymer composites for tissue-engineering biomedical devices. In *Biosynthetic Polymers for Medical Applications* (pp. 277-298). Woodhead Publishing. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-105-4.00011-0>.
- [92] **Bouaziz, Z., Issa, S., Gentili, J., Gratz, A., Bollacke, A., Kassack, M., ... & Le Borgne, M.** (2015). Biologically active carbazole derivatives: focus on oxazinocarbazoles and related compounds. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 30(2), 180-188.
- [93] **Sarac, A. S., Sezer, E., & Ustamehmetoglu, B.** (1997). Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(9), 556-562.
- [94] **Nishino, H., Yu, G., Heeger, A. J., Chen, T. A., & Rieke, R. D.** (1995). Electroluminescence from blend films of poly (3-hexylthiophene) and poly (N-vinylcarbazole). *Synthetic Metals*, 68(3), 243-247.
- [95] **Taoudi, H., Bernede, J. C., Del Valle, M. A., Bonnet, A., & Morsli, M.** (2001). Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole. *Journal of Materials Science*, 36(3), 631-634.

- [96] Saraç, A. S., Bismarc A., Kumru M., Springer J. (2001). Electrografting of poly(carbazole-co-acrylamide) onto several carbon fibers - Electrokinetic and surface properties. *Synthetic Metals*, 123(3), 164-175.
- [97] Kawde, R. B., & Santhanam, K. S. V. (1995). An in vitro electrochemical sensing of dopamine in the presence of ascorbic acid. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38(2), 405-409.
- [98] Zhang, Y., Wada, T., Wang, L., Aoyama, T., & Sasabe, H. (1996). Photorefractive polymers containing a single multifunctional chromophore. *Chemical Communications*, (20), 2325-2326.
- [99] Kippelen, B., Tamura, K., Peyghambarian, N., Padias, A. B., & Hall Jr, H. K. (1993). Photorefractivity in a functional side-chain polymer. *Physical Review B*, 48(15), 10710.
- [100] Morishima, Y., Kobayashi, T., Nozakura, S., & Webber, S. E. (1987). Preferential excimer emission from amphiphilic alternating copolymers of 2-vinylnaphthalene and maleic acid in aqueous solution. *Macromolecules*, 20(4), 807-813.
- [101] Sarac, A. S., Tofail, S. A., Serantoni, M., Henry, J., Cunnane, V. J., & McMonagle, J. B. (2004). Surface characterisation of electrografted random poly [carbazole-co-3-methylthiophene] copolymers on carbon fiber: XPS, AFM and Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, 222(1-4), 148-165.
- [102] Saraç, A. S., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, M. I., Erbil, C., & Uzelli, G. (1995). Oxidative polymerization of pyrrole in polymer matrix. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33(10), 1581-1587.
- [103] Saraç, A. S., Erbil, C., & Ustamehmetoğlu, B. (1994). Polypyrrole synthesized with oxidative cerium (IV) ions. *Polymer Bulletin*, 33(5), 535-540.
- [104] Skotheim T.A., Reynolds J.R., (2007). Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers, Third Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [105] Hu, Q., Wang, P., Jiang, J., Pan, H., & Gao, D. W. (2016). Column adsorption of aniline by a surface modified jute fiber and its regeneration property. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2243-2249.
- [106] Bhandari, S. (2018). Polyaniline: structure and properties relationship. In *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites* (pp. 23-60). Elsevier.
- [107] Pigani, L., Heras, A., Colina, Á., Seeber, R., & López-Palacios, J. (2004). Electropolymerisation of 3, 4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions. *Electrochemistry Communications*, 6(11), 1192-1198.
- [108] Hui, Y., Bian, C., Xia, S., Tong, J., & Wang, J. (2018). Synthesis and electrochemical sensing application of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-based materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1022, 1-19.

- [109] **Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J. P.** (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, *108*, 100616.
- [110] **Pickering, K. L.** (2008). Properties and Performance of Natural-Fibre Composites. In *R. M. Rowell, Part I Natural-fiber composites, Natural fibers: types and properties* (pp.1–64), Elsevier.
- [111] **Rippon, J. A., & Evans, D. J.** (2020). Improving the properties of natural fibres by chemical treatments. In *Handbook of Natural Fibres* (pp. 245-321). Woodhead Publishing.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128187821000080>.
- [112] **De Araújo, M.** (2011). Natural and man-made fibres: Physical and mechanical properties. In *Fibrous and composite materials for civil engineering applications* (pp. 3-28). Woodhead Publishing.
- [113] **Valcineide, O. A., Thais, H. D., Marilda, M., & Sandro, A.** (2005). A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing*, *24*, 474-482.
- [114] **Bras J., Dufresne A., Mortha G., Siqueira G.,** (2008). *Luffa Cylindrica*: new lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals. *10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP)*, Aug 2008, Stockholm, Sweden. pp.360-363.
- [115] **Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M.** (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, *37*(11), 1552-1596.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.
- [116] **Asaithambi, B., Ganesan, G. S., & Ananda Kumar, S.** (2017). Banana/sisal fibers reinforced poly (lactic acid) hybrid biocomposites; influence of chemical modification of BSF towards thermal properties. *Polymer Composites*, *38*(6), 1053-1062.
- [117] **Zuorro, A., Maffei, G., & Lavecchia, R.** (2016). Reuse potential of artichoke (*Cynara scolimus* L.) waste for the recovery of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, *111*, 279-284.
- [118] **Väisänen, T., Haapala, A., Lappalainen, R., & Tomppo, L.** (2016). Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Management*, *54*, 62-73.
- [119] **Li, Q., Mahmood, N., Zhu, J., Hou, Y., & Sun, S.** (2014). Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications. *Nano Today*, *9*(5), 668-683.

- [120] **Dehghanpour, H.** (2015). Süperkapasitörler için polipirol ve farklı yapılarıdaki karbon tabanlı nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [121] **Saleem A. M., Desmaris V., Enoksson P.** (2016). Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, pp.1–17, <https://doi.org/10.1155/2016/1537269>.
- [122] **Sahin M. E., Blaabjerg F., Sangwongwanich A.** (2022). A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies*. 15(3), 674; <https://doi.org/10.3390/en15030674>.
- [123] **Sinha, P., & Kar, K. K.** (2020). Introduction to supercapacitors. In *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II* (pp. 1-28). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_1.
- [124] **Shiraishi S.**, (2003). Carbon Alloys, Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology, Chapter 27 - Electric Double Layer Capacitors, pp. 447-457, <https://doi.org/10.1016/B978-008044163-4/50027-9>.
- [125] **Wang, H., & Pilon, L.** (2011). Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(33), 16711-16719. <https://doi.org/10.1021/jp204498e>.
- [125] **Bryan, A. M., Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S., & D'Arcy, J. M.** (2016). Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chemistry of Materials*, 28(17), 5989-5998. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01762>.
- [126] **Li, L., Wu, Z., Yuan, S., & Zhang, X. B.** (2014). Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2101-2122. <https://doi.org/10.1039/c4ee00318g>.
- [127] **Vandeginste, V.** (2022). A Review of Fabrication Technologies for Carbon Electrode-Based Micro-Supercapacitors. *Applied Sciences*, 12(2), 862. <https://doi.org/10.3390/app12020862>.
- [128] **Ahmed, M. J., Balaji, M. S., Saravanakumar, S. S., Sanjay, M. R., & Sentharamaikkannan, P.** (2019). Characterization of Areva javanica fiber—A possible replacement for synthetic acrylic fiber in the disc brake pad. *Journal of Industrial Textiles*, 49(3), 294-317.
- [129] **Ahmed, J., Balaji, M. A., Saravanakumar, S. S., & Sentharamaikkannan, P.** (2021). A comprehensive physical, chemical and morphological characterization of novel cellulosic fiber extracted from the stem of Elettaria cardamomum plant. *Journal of Natural Fibers*, 18(10), 1460-1471.
- [130] **Izgi, A. A., Koçak, E. D., & ŞAHİNBAŞKAN, B. Y.** (2018, December). Microwave Assisted Surface Treatment of Okra Fibers. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 460, No. 1, p. 012042). IOP Publishing.

- [131] **Duman, M. N., Kocak, E. D., Merdan, N., & Mistik, I.** (2017, October). Nonwoven production from agricultural okra wastes and investigation of their thermal conductivities. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 254, No. 19, p. 192007). IOP Publishing.
- [132] **Kocak, D., Merdan, N., & Evren, O. B.** (2015). Research into the specifications of woven composites obtained from raffia fibers pretreated using the ecological method. *Textile Research Journal*, 85(3), 302-315.
- [133] **Rajeshkumar, G., Hariharan, V., & Sathishkumar, T. P.** (2016). Characterization of Phoenix sp. natural fiber as potential reinforcement of polymer composites. *Journal of Industrial Textiles*, 46(3), 667-683.
- [134] **Chen, C., Yu, Y., Li, K., Zhao, M., Liu, L., Yang, J., ... & Sun, D.** (2015). Facile approach to the fabrication of 3D electroconductive nanofibers with controlled size and conductivity templated by bacterial cellulose. *Cellulose*, 22(6), 3929-3939.
- [135] **Küçükkaya, M. A.** (2015). *PES/PCz kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [136] **Ng, C. A., & Camacho, D. H.** (2015, April). Polymer electrolyte system based on carrageenan-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) composite for dye sensitized solar cell. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 79, No. 1, p. 012020). IOP Publishing.
- [137] **Topal, S., Ipek, O. S., Sezer, E., & Ozturk, T.** (2022). Electrochromic-Hybrid energy storage material consisting of triphenylamine and dithienothiophene. *Chemical Engineering Journal*, 434, 133868.
- [138] **Demirtas, I., Ertas, E., Topal, S., & Ozturk, T.** (2021). Electropolymers of 4-(thieno [3, 2-b] thiophen-3-yl) benzonitrile extended with thiophene, 3-hexylthiophene and EDOT moieties; their electrochromic applications. *Polymer*, 235, 124286.
- [139] **Ciancolini, A., Alignan, M., Pagnotta, M. A., Miquel, J., Vilarem, G., & Crinò, P.** (2013). Morphological characterization, biomass and pharmaceutical compounds in Italian globe artichoke genotypes. *Industrial Crops and Products*, 49, 326-333.
- [140] **Varol, T. Ö., Topal, S., Hakh, Ö., Sezer, E., Anık, Ü., & Öztürk, T.** (2021). Capacitive properties of promising energy storage material based on thiophene containing perylenediimide polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(16), app50234.
- [141] **Bharti, M., Singh, A., Samanta, S., & Aswal, D. K.** (2018). Conductive polymers for thermoelectric power generation. *Progress in Materials Science*, 93, 270-310.
- [142] **Chiolerio, A., Bocchini, S., Crepaldi, M., Bejtka, K., & Pirri, C. F.** (2017). Bridging electrochemical and electron devices: fast resistive switching

based on polyaniline from one pot synthesis using FeCl_3 as oxidant and co-doping agent. *Synthetic Metals*, 229, 72-81.

- [143] **Yasuda, A., & Shimidzu, T.** (1993). Chemical oxidative polymerization of aniline with ferric chloride. *Polymer Journal*, 25(4), 329-338.
- [144] **Deleersnyder, K., Schaltin, S., Fransaeer, J., Binnemans, K., & Parac-Vogt, T. N.** (2009). Ceric ammonium nitrate (CAN) as oxidizing or nitrating reagent for organic reactions in ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 50(32), 4582-4586.
- [145] **Zotti, G., Schiavon, G., & Comisso, N.** (1991). Anion effects on conductivity of isomorphous polypyrrole. Charge pinning by nucleophilic anions. *Synthetic Metals*, 40(3), 309-316.
- [146] **Ustamehmetoğlu, B., Kelleboz, E., & Sezai Sara, A.** (2003). Oxidative copolymerization of pyrrole and N-Methyl pyrrole. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 8(4), 255-268.
- [147] **Dijk, G., Rutz, A. L., & Malliaras, G. G.** (2020). Stability of PEDOT: PSS-coated gold electrodes in cell culture conditions. *Advanced Materials Technologies*, 5(3), 1900662.
- [148] **Zhuang, J., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A. J., & Yoo, C. G.** (2020). Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(12), 4345.
- [149] **Trilokesh, C., & Uppuluri, K. B.** (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. *Scientific Reports*, 9(1), 1-8.
- [150] **Qu, J., Ouyang, L., Kuo, C. C., & Martin, D. C.** (2016). Stiffness, strength and adhesion characterization of electrochemically deposited conjugated polymer films. *Acta Biomaterialia*, 31, 114-121.
- [151] **Chatterjee, K., Tabor, J., & Ghosh, T. K.** (2019). Electrically conductive coatings for fiber-based e-textiles. *Fibers*, 7(6), 51.
- [152] **Zhang, X., Wang, F., & Keer, L. M.** (2015). Influence of surface modification on the microstructure and thermo-mechanical properties of bamboo fibers. *Materials*, 8(10), 6597-6608.
- [153] **Feng, Z. Q., Wu, J., Cho, W., Leach, M. K., Franz, E. W., Naim, Y. I., ... & Martin, D. C.** (2013). Highly aligned poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)(PEDOT) nano-and microscale fibers and tubes. *Polymer*, 54(2), 702-708.
- [154] **Namsheer, K., & Rout, C. S.** (2021). Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11(10), 5659-5697.
- [155] **Arifuzzaman Khan, G. M., Shahrear Palash, S. R., Shamsul Alam, M., Chakraborty, A. K., Gafur, M. A., & Terano, M.** (2012). Isolation and characterization of betel nut leaf fiber: its potential application in making composites. *Polymer Composites*, 33(5), 764-772.

- [156] **Kim, B., Koncar, V., & Dufour, C.** (2006). Polyaniline-coated pet conductive yarns: Study of electrical, mechanical, and electro-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 1252-1256.
- [157] **Manjakkal, L., Franco, F. F., Pullanchiyodan, A., González-Jiménez, M., & Dahiya, R.** (2021). Natural Jute Fibre-Based Supercapacitors and Sensors for Eco-Friendly Energy Autonomous Systems. *Advanced Sustainable Systems*, 5(3), 2000286.
- [158] **Choi, C., Kim, S. H., Sim, H. J., Lee, J. A., Choi, A. Y., Kim, Y. T., ... & Kim, S. J.** (2015). Stretchable, weavable coiled carbon nanotube/MnO₂/polymer fiber solid-state supercapacitors. *Scientific Reports*, 5(1), 1-6. <https://doi.org/10.1038/srep09387>.
- [159] **Song, P., Tao, J., He, X., Sun, Y., Shen, X., Zhai, L., ... & Li, B.** (2020). Silk-inspired stretchable fiber-shaped supercapacitors with ultrahigh volumetric capacitance and energy density for wearable electronics. *Chemical Engineering Journal*, 386, 124024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124024>.
- [160] **Ba, Y., Zhou, S., Jiao, S., & Pan, W.** (2018). Fabrication of polyaniline/copper sulfide/poly (ethylene terephthalate) thread electrode for flexible fiber-shaped supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(42), 46769. <https://doi.org/10.1002/app.46769>.
- [161] **Sun, J., Huang, Y., Fu, C., Huang, Y., Zhu, M., Tao, X., ... & Hu, H.** (2016). A high performance fiber-shaped PEDOT@ MnO₂/C@ Fe₃O₄ asymmetric supercapacitor for wearable electronics. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(38), 14877-14883. <https://doi.org/10.1039/C6TA05898A>.
- [162] **Jin, C., Wang, H. T., Liu, Y. N., Kang, X. H., Liu, P., Zhang, J. N., ... & Zhu, Q.** (2018). High-performance yarn electrode materials enhanced by surface modifications of cotton fibers with graphene sheets and polyaniline nanowire arrays for all-solid-state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 270, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.067>.
- [163] **Shin, D., Kwon, C. H., Ko, Y., Lee, B., Lee, S. W., & Cho, J.** (2018). Stitchable supercapacitors with high energy density and high rate capability using metal nanoparticle-assembled cotton threads. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(41), 20421-20432. <https://doi.org/10.1039/C8TA06840B>.
- [165] **Wei, C., Xu, Q., Chen, Z., Rao, W., Fan, L., Yuan, Y., ... & Xu, J.** (2017). An all-solid-state yarn supercapacitor using cotton yarn electrodes coated with polypyrrole nanotubes. *Carbohydrate Polymers*, 169, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.002>.
- [165] **Suriyakumar, S., Bhardwaj, P., Grace, A. N., & Stephan, A. M.** (2021). Role of polymers in enhancing the performance of electrochemical supercapacitors: a review. *Batteries & Supercaps*, 4(4), 571-584. <https://doi.org/10.1002/batt.202000272>.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Pelin YAZICI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2003, Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2006, Marmara Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
- **Yüksek Lisans** : 2007, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006 yılında Marmara Üniversitesi'nde tezsiz yüksek lisansını tamamladı.
- 2006-2007 yılında 106t070 numaralı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalıştı.
- 2007 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde tezli yüksek lisansını tamamladı.
- 200-2009 yılları arasında Mikrojen İlaç şirketinde Ürün Müdürü olarak çalıştı.
- 2009-2015 yılları arasında Bomi Group Türkiye şirketinde Kalite Yönetim Sistemleri Müdürü olarak çalıştı.
- 2015 yılından beri ERA YÖNETİM TEST ve BELGELENDİRME şirketinde Baş Denetçi/Teknik Uzman, Tıbbi Cihaz Kalite Güvence&Teknik Düzenleme Bölüm Müdürü olarak çalışmaya devam ediyor.
- 2023 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde doktorasını tamamladı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Yazici P.**, AlKhateab B., Ustamehmetoglu B., Sezer E., Koçak D., Duman M. N. Synthesize Of Natural Artichoke Fiber/PCz Conductive Composites. 2017. *International Congress, IITAS*, October 27, Abstract Book pp. 261-263.
- **Yazici P.**, AlKhateab B., Ustamehmetoglu B., Sezer E., Koçak D., Duman M. N. Synthesize and Electrochemical Impedance Behaviour Of Natural Artichoke Fiber/PEDOT Conductive Composites. 2017. *International Congress, IITAS*, October 27, pp. 258-260.

- **Yazici P.**, AlKhateab B., Ustamehmetoglu B., Sezer E., Koçak D., Synthesize And Characterization Of Natural Fibers/ Conducting Polymer Composites. 2018. *International Congress, IBCC*, September 18, Oral Session, Abstract Book pp.284.
- **Yazici P.**, AlKhateab B., Ustamehmetoglu B., Sezer E., Koçak D. Synthesize and characterization of sustainable natural fibers/conductive polymer composites. 2022. *Journal of Industrial Textiles*, 0(0), pp. 1-24.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ustamehmetoglu B., Sezer E., Kizilcan N., **Yazici P.**, Tayyar Ş. And Saraç A. S., Inhibition Of Pyrite Corrosion and Photocorrosion By MEKF-R Modified Carbazoles. 2013. *Progress in Organic Coatings*, 76 (4), 533-540.
- Ustamehmetoglu B., **Yazici P.**, Kizilcan N. Polymerization Of Methyl Ethyl Ketone Formaldehyde Resin Modified With Carbazole-9-Carbonyl Chloride. 2011. *Pigment and Resin Technology*, 40 (4), 211-221.
- Ustamehmetoglu B., Sezer E., Kizilcan N., **Yazici P.**, Tayyar Ş. Inhibition Of Pyrite Corrosion And Photocorrosion By MEKF-R Modified Carbazoles. 2009. *8th International Electrochemistry Meeting*, October 8-11, Antalya, Turkey, pp.167.
- **Yazici P.**, Çoban K., Sezer E., Ustamehmetoğlu B., Kızılcan N., Akar A. Corrosion Protection of Copper and Steel by Conductive Polypyrrole-Methyl Ethyl Ketone Formaldehyde Resin Copolymer Coating. 2007. *EUROCORR, The European Corrosion Congress*, September, September 09-13, Book of Abstract pp.413, 9-13, Germany.
- Ustamehmetoglu B., Sezer E., Kizilcan N., Tayyar Ş., **Yazici P.** Inhibition of Pyrite Corrosion and Photocorrosion by PNVCz and Copolymers with MEKF-R. 2007. *EUROCORR, The European Corrosion Congress*, September 09-13, Book of Abstract pp. 415, Germany.
- Ustamehmetoglu B., Kizilcan N., **Yazici P.** The synthesize and polymerization of carbazole and methylethyl ketone-formaldehyde resin comonomer. 2006. *57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, August 27-September 1, Abstract Book pp. S1-P-79, Edinburgh.