

HAZİRAN 2023

Doktora Tezi-Kimya

PERİHAN YILMAZ ERDOĞAN

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN
POLİANİLİN/METAL OKSİT ELEKTROTLARININ
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

KİMYA
DOKTORA TEZİ

PERİHAN YILMAZ ERDOĞAN
HAZİRAN 2023

**SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN
POLİANİLİN/METAL OKSİT ELEKTROTLARININ
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Gaziantep Üniversitesi

Kimya

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

İkinci Danışman

Doç. Dr. Abdulcabbar YAVUZ

Perihan YILMAZ ERDOĞAN

Haziran 2023

©2023[Perihan YILMAZ ERDOĞAN]



İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilmek suretiyle tezde yer aldığını beyan ederim.

Perihan YILMAZ ERDOĞAN

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE/METAL OXIDE ELECTRODES FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

YILMAZ ERDOGAN, Perihan

Ph.D. in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdulcabbar YAVUZ

June 2023

193 pages

Flexibility is an important parameter in the use of wearable technological products. Energy storage systems must also be flexible in the use of such technologies. The motivation of this thesis is the investigation of easy and inexpensive formation of flexible energy storage materials with high power and energy density. In this thesis, metal oxide and conductive polymer were obtained on known current collectors (nickel, stainless steel) and a newly produced flexible current collector based on adhesive tape. Modified electrodes based on CoO_x and polyaniline (PANI) were obtained electrochemically from different liquids. It was investigated how the performance of the electrodes changes with the growth conditions of the electrodes. The effect of growth electrolyte (ionic liquids, organic liquids and aqueous solutions), film thickness and applied voltage was analyzed. The behavior of the resulting electrodes in different electrolytes (basic, acidic and neutral) was investigated. The Co-coated stainless steel electrode showed a maximum capacitance density of 1692 F g^{-1} at 5 mV s^{-1} . While the capacitance retention of PANI film deposited in Ethaline ionic liquid is 87% after 10 000 cycles, the capacitance of polyaniline produced by electrochemical method from acidic medium reaches 50% after 500 cycles. PANI and graphite-based electrodes studied in this thesis are promising for high-performance flexible supercapacitors.

Key Words: Supercapacitor, Conductive Polymers, Cyclic Voltammetry, Modified Electrode

ÖZET

SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN POLİANİLİN/METAL OKSİT ELEKTROTLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU YILMAZ ERDOĞAN, Perihan

Doktora Tezi, Kimya

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

İkinci Danışman: Doç. Dr. Abdulcabbar YAVUZ

Haziran 2023

193 sayfa

Giyilebilir teknolojik ürünlerin kullanımında esneklik önemli bir parametredir. Bu tip teknolojilerin kullanımında enerji depolama sistemlerinin de esnek olması gerekir. Bu tezin motivasyonu, yüksek enerji yoğunluğuna ve güç yoğunluğuna sahip esnek enerji depolama malzemelerinin kolay ve ucuz bir şekilde oluşturulmasının araştırılmasıdır. Bu tezde, hem bilinen akım toplayıcılar (nikel, paslanmaz çelik) üzerine hem de yeni üretilen yapışkan bant temelli esnek bir akım toplayıcı üzerine metal oksit ve iletken polimer elde edilmiştir. CoO_x ve polianiline (PANI) temelli modifiye elektrotlar elektrokimyasal olarak farklı sıvılarda elde edilmiştir. Elektrotların performansının, elektrotların elde etme koşullarıyla nasıl değiştiği araştırılmıştır. Büyüme elektrolitinin (iyonik sıvılar, organik sıvılar ve sulu çözeltiler), film kalınlığının ve uygulanan voltajın etkisi analiz edilmiştir. Elde edilen elektrotların farklı elektrolitler içerisinde (bazik, asidik ve nötr) davranışları araştırılmıştır. Co kaplanmış paslanmaz çelik elektrodunun, 5 mV s^{-1} 'de 1692 F g^{-1} 'lik maksimum kapasite yoğunluğu göstermiştir. Ethaline iyonik sıvı içerisinde elektrodepolanmış PANI filminin kapasitans tutması 10 000 döngüden sonra %87 iken, asidik ortamdan elde edilen PANI filminin kapasitansı 500 döngüden sonra %50'ye ulaşmaktadır. Bu tez kapsamında elde edilen PANI ve grafit temelli elektrotlar yüksek performanslı esnek süperkapasitörler için umut vericidir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, İletken Polimerler, Döngüsel Voltametri, Modifiye Elektrot,



“Canım aileme”

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan, Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden danışman hocam, sayın Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN'e ve yardımcı danışmanım sayın Doç. Dr. Abdulcabbar YAVUZ'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına yapmış olduğu katkı ve yardımlar için değerli hocam Prof. Dr. Gülay ZENGİN'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin değerlendirilmesi için yapmış olduğu katkı ve yardımlardan dolayı jüri üyelerim olan Prof. Dr. Metin BEDİR, Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ, Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU ve Prof. Dr. Ayşegül KUTLUAY BAYTAK'a teşekkür ederim.

Örneklerin toplanmasında, preparasyonunda ve teşhislerinde desteklerini benden esirgemeyen değerli arkadaşım Naime ÖZDEMİR ERTEKİN'e çok teşekkür ederim.

Bu çalışmada maddi destek sağlayan Gaziantep Üniversitesi BAP Yönetim Birimine (FEF.DT.19.40 no'lu proje), YÖK 100/2000 doktora programına ve TÜBİTAK'a (2211 c ve 2250 projeleri için) teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince beni hep destekleyen ve güvenen çok sevdiğim biricik eşim Ömer ERDOĞAN ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT	v
ÖZET.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiv
SEMBOLLER LİSTESİ.....	xxiv
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xxv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Çalışmaya Genel Bakış	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	3
1.3 Tezin Yapısı	3
BÖLÜM 2.....	5
TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	5
2.1 Süperkapasitör.....	5
2.2 Süperkapasitör Çeşitleri	5
2.2.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör	5
2.2.2 Psödokapasitör	7
2.2.3 Hibrid Kapasitörler.....	9
2.3 Süperkapasitörlerin Performansı.....	9
2.4 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri	10
2.4.1 Sulu Elektrolitler	10
2.4.2 Organik Elektrolit.....	11
2.4.3 İyonik Sıvılar	11

2.5 Elektrot Malzemeleri.....	12
2.5.1 Karbon Malzemeler.....	13
2.5.2 Faradaik Malzemeler.....	14
2.5.2.1 İletken Polimerler.....	14
2.5.2.1.1 Polimer Modifiye Elektrotları	16
2.5.2.1.2 Redox Polimerler.....	16
2.5.2.1.3 Polianilin.....	17
2.5.2.1.4 Polianilinin Yapısı ve Sentezi.....	17
2.5.2.1.5 Anilinin Polimerizasyonu	18
2.5.2.1.6 Polianilinin Özellikleri.....	20
2.5.2.2 Metal oksitler / hidroksitler.....	20
2.5.3 Kompozitler.....	21
2.6 Yapılan Çalışmalar	20
BÖLÜM 3.....	25
DENEYSEL PROSEDÜRLER.....	25
3.1 Materyal	25
3.2 Araştırmada Kullanılan Elektrokimyasal Olmayan Karakterizasyon Teknikleri.....	25
3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	25
3.2.2 X-ışını Kırınımı (XRD).....	26
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	26
3.3 Araştırmada Kullanılan Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri.....	27
3.3.1 Dönüşümlü Voltametri.....	27
3.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	28
3.3.3 Kronoamperometri	29
3.4 Elektrotların Hazırlanmasındaki Deneysel Veriler.....	29
3.4.1 CoOOH-Co(OH) ₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Olarak Depolanması Deneyinin Verileri	29
3.4.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı Deneyinin Verileri.....	30
3.4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezi Deneyinin Verileri.....	31
3.4.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi Deneyinin Verileri.....	32
3.4.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodepozisyonu ve Karakterizasyonu	33
3.4.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin kullanımı	34

3.4.7 Derin Ötektik Çözücünde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: Süperkapasitör Uygulamaları İçin Yeni Bir Elektrolit Deneyinin Verileri	36
---	----

BÖLÜM 4..... 38

BULGULAR VE TARTIŞMA..... 38

COBALT TEMELLİ ELEKTROTLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU.....	38
---	----

4.1 CoOOH-Co(OH) ₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Olarak Depolanması	38
4.1.1 Çalışmaya Genel Bakış	38
4.1.2 Kobalt Elektrotunun Oluşumu	40
4.1.3 Elektrotların Karakterizasyonu	44
4.1.4 Elektrotların Elektrokimyasal İncelemesi	48
4.1.5 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	55
4.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı.....	55
4.2.1 Çalışmaya Genel Bakış	55
4.2.2 Elektrotların Hazırlanması	57
4.2.3 Elektrotun Karakterizasyonu.....	61
4.2.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	71
4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezi	72
4.3.1 Çalışmaya Genel Bakış	72
4.3.2 CoOx'un paslanmaz çelik ağ elektrot üzerinde biriktirilmesi	74
4.3.3 Elektrotların karakterizasyonu	77
4.3.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	82
4.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi.....	84
4.4.1 Çalışmaya Genel Bakış	84
4.4.2 Co Temelli filmin Nikel Köpük Elektrot Üzerine Sentezi.....	84
4.4.3 Kobalt Depolanmış Nikel Köpük Elektrodun Karakterizasyonu.....	86
4.4.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	89
4.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodpozisyonu ve Karakterizasyonu	91
4.5.1 Çalışmaya Genel Bakış	91
4.5.2 Co, Zn ve Co-Zn Alaşımlı Filmlerin Büyümesi.....	93
4.5.3 Elektrotların Karakterizasyonu	97
4.5.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	104
POLİMER (POLİANİLİN) TEMELLİ ELEKTROTLARIN SENTEZLENMESİ VE ANALİZ EDİLMESİ.....	106

4.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin kullanımı	106
4.6.1 Çalışmaya Genel Bakış	106
4.6.2 Asidik ve Derin Ötektik Çözücü Ortamlarında PANI'nin Sentezlenmesi	109
4.6.3 PANI Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	114
4.6.4 PANI Filmlerinin Elektrokimyasal Olmayan Karakterizasyonu	122
4.6.5 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	128
4.7 Derin Ötektik Çözücüde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: Süperkapasitör Uygulamaları İçin Yeni Bir Elektrolit.....	129
4.7.1 Çalışmaya Genel Bakış	129
4.7.2 Derin Ötektik Çözücüden Polianilin Elektrotunun Büyümesi	131
4.7.3 DES'ten Elde Edilen Polianilin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	134
4.7.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	147
BÖLÜM 5.....	149
SONUÇLAR	149
5.1 CoOOH-Co(OH) ₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Filmin Süperkapasitör Uygulamaları için Kullanımı Çalışmasıyla elde edilen sonuçlar:.....	149
5.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı ile ilgili Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar:	150
5.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezlenmesi deneyinde elde edilen sonuçlar.....	151
5.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi deneyinde elde edilen veriler:	152
5.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodepozisyonu ve Karakterizasyonu deneyinde elde edilen veriler:...	152
5.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin sentezlenmesi deneyinde elde edilen sonuçlar:.....	153
5.7 Derin Ötektik Çözücüde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: süperkapasitör uygulamaları için yeni bir elektrolit çalışmasında elde edilen sonuçlar:	154
KAYNAKLAR	156
ÖZGEÇMİŞ.....	190

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	25
Tablo 4.1 Yapmış olduğumuz çalışmada bulunan sonuçlarla karşılaştırmak için literatürdeki süperkapasitör uygulaması için kobalt bazlı elektrotların performansını ve hazırlama yöntemini göstermektedir.....	54
Tablo 4.2 Süperkapasitör uygulamaları için çeşitli yöntemlerle elde edilen kobalt temelli elektrotların performansı.....	70
Tablo 4.3 Literatürde bildirilen modifiye elektrotların alan kapasitansı.....	82
Tablo 4.4 Cu substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen ve %3,5 NaCl çözeltisine aktarılan Zn metali, Co metali ve Zn-Co alaşımının elektrokimyasal parametreleri.....	104
Tablo 4.5 Literatürde sağlanan polianilin bazlı elektrotların kullanıldığı süper kapasitansın özeti.	143

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Enerji depolama ve dönüştürme cihazları.....	1
Şekil 2.1 Elektrokimyasal çift katmanlı kondansatörün taslağı.....	7
Şekil 2.2 Psödokapasitörlerde yük depolama şemaları: a)düşük potansiyel biriktirme, b) redoks reaksiyonları, c) iyon ekleme/çıkarma.	8
Şekil 3.1 Döngüsel voltamogram eğrisi.....	28
Şekil 3.2 a) Kolin klorür ve b) etilen glikolün yapısı. Etalin iyonik sıvı, bir kısım kolin klorür (ChCl) (panel a) ve iki kısım etilen glikol (EG) (panel b) karıştırılarak elde edildi.....	32
Şekil 3.3 Grafit bant kompozit elektrodun hazırlığının görüntüleri.	35
Şekil 4.1 a) 25 °C'de 50 mM CoCl ₂ içeren 0,7 M K ₄ P ₂ O ₇ + 0,07 M KH ₂ PO ₄ çözeltisi içine daldırılmış grafit elektrodun döngüsel voltamogramı, b) Pirofosfat ortamında -1.8 V uygulanmasıyla elde edilen kobalt filminin kronoamperometrik verileri (20 mV s ⁻¹ tarama hızında).	41
Şekil 4.2 1 M KOH elektrolitinde kaplanmamış grafit ve kobalt kaplı grafit elektrotun döngüsel voltamogramı (v = 50 mV s ⁻¹)......	42
Şekil 4.3 a) 1 M KOH elektrolit içindeki kobalt bazlı modifiye elektrottan elde edilen ilk 20 döngüsel voltametrik veri (v = 50 mV s ⁻¹). b) çıplak grafit substrat (kırmızı çizgi) ve Co kaplı grafit elektrotundan (siyah çizgi) 50 mV s ⁻¹ tarama hızında KOH'daki CV eğrisi.	43

Şekil 4.4 a) Kaplanmasız grafit, b) grafit üzerine elektro-çökeltilmiş Co, c) KOH içinde +0.3 V uygulanarak elde edilen CoOOH filmi ve d) KOH içinde - 0.3 V uygulanarak elde edilen Co(OH) ₂ filminin FTIR spektrumları.....	44
Şekil 4.5 Kaplanmamış grafit (a, b, c), grafit üzerinde biriken kobalt (d, e, f), +0.3 V'de KOH'de CoOOH filmin (g, h, i), -0.3 V'de KOH içinde Co(OH) ₂ filminin (j, k, l). SEM görüntüleri ve elektrotların görüntüleri fotoğraflarda verilmiştir.	46
Şekil 4.6 (a) çıplak grafit, (b) çıplak grafit üzerinde elektro-çökeltilmiş Co, (c) KOH içinde +0.3 V'de uygulanarak elde edilen CoOOH filmi (d) - 0.3'te uygulanarak elde edilen Co(OH) ₂ filminin XRD desenleri KOH'de V.....	47
Şekil 4.7 a) Farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mVs ⁻¹) 1 M KOH elektrolitinde -1.8 V biriktirme potansiyeli ile elde edilen Co-esaslı elektrotun döngüsel voltamogramları b) KOH içerisinde CoOOH-Co(OH) ₂ filmin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği	49
Şekil 4.8 Logaritmik tarama hızının bir fonksiyonu olarak anodik ve katodik tepe noktalarının logaritmik maksimum noktaları. Veriler Şekil 4.7a'dan elde edildi.....	51
Şekil 4.9 a) 1000 döngü için KOH içindeki grafit üzerinde CoOOH-Co(OH) ₂ 'nin döngüsel kararlılığı. Resim: grafit elektrot üzerinde CoOOH-Co(OH) ₂ kompozitli çıplak grafit elektrotla çalışan LED lamba. b) farklı akım yoğunluklarında KOH içinde CoOOH-Co(OH) ₂ filminin galvanostatik şarj-deşarjı. c) KOH içindeki grafit üzerinde CoOOH-Co(OH) ₂ elektrotunun Ragone grafiği. Enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P), $E = 0.5 \cdot C_s \cdot \Delta V^2$ ve $P = E/\Delta t$ 'den hesaplanmıştır; burada C_s spesifik kapasitans, ΔV potansiyel pencere ve Δt zamandır.	52
Şekil 4.10 1 M KOH elektroliti içinde kobalt temelli modifiye elektrotun döngüsel voltamogramı ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).	53

Şekil 4.11 a) 20 mV s ⁻¹ tarama hızında pirofosfat (0.7 M K ₄ P ₂ O ₇ ve 0.07 M KH ₂ PO ₄) ve 50 mM CoCl ₂ solüsyonu içeren pirofosfat içindeki grafit elektrotun döngüsel voltametri eğrileri; b) Pirofosfat banyosunda -1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,6 V ve -1,7 V uygulanarak kaplanmış kobalt filmin kronoamperometrik verileri.....	58
Şekil 4.12 Alkali (1 M KOH) ortam içinde elektro-çökeltilmiş kobalt temelli modifiye filmlerin ilk 20 döngüsel voltametik verileri a) -1.3 V; b) -1.4V; c) -1.5 V; d) -1.6 V; ve e) -1.7 V (v = 20 mV s ⁻¹).....	60
Şekil 4.13 20 mV s ⁻¹ 'de alkali elektrolitte kaplanmamış grafit substratın (siyah çizgi) ve çevrime tabi tutulan farklı voltajlar (-1,3 V mor, -1,4 V kırmızı, -1,5 V mavi, -1.6 V pembe ve -1,7 V yeşil çizgi) uygulanarak elde edilen kobalt temelli grafit elektrotların döngüsel voltametri eğrileri.	61
Şekil 4.14 (a) Kaplamasız grafit elektrotun; b) -1.3 V c) -1.4V; d) -1.5 V; e) -1.6 V ve f) -1.7 V uygulanarak elde edilen kobalt temelli filmlerin FTIR spektrumları.....	62
Şekil 4.15 Biriktirme potansiyelleri uygulanarak elektro-çökeltilen kobalt bazlı filmlerin düşük ve yüksek büyütme FESEM görüntüleri a) -1.3 V; b)-1.4V; c) -1.5 V; d) -1.6 V; ve e) -1.7 V.....	63
Şekil 4.16 a) 1 M KOH elektrolit içinde kaplamasız ve kobalt biriktirilmiş grafit elektrotların döngüsel voltametrisi (v = 20 mV s ⁻¹), b) -1.7 V potansiyel uygulanarak elde edilen kobalt filmin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	64
Şekil 4.17 a) -1.3 V, b) -1.4 V, c) -1.5 V, d) -1.6 V ve e) -1.7 V uygulanarak Co depolanmış grafit elektrotların 1 M KOH içerisindeki farklı tarama hızlarındaki (5 ile 100 mV s ⁻¹) voltametri eğrileri f) Oksidasyon tepe akım yoğunluklarının logaritması tarama hızının logaritmasının bir fonksiyonu olarak farklı voltajlar uygulanarak elde edilen elektrotlar.	66

- Şekil 4.18** a) 1 M KOH'de tarama hızının bir fonksiyonu olarak çeşitli voltajlarda (-1.3 V, -1.4 V, -1.5 V, -1.6 V, -1.7 V) elde edilen kobalt bazlı filmin spesifik kapasitansı. b) Uygulanan tarama oranlarına bağlı olarak panelde verilen filmlerin kapasitans tutma..... 68
- Şekil 4.19** 1000 döngü için 1 M KOH içinde grafit elektrot üzerinde elde edilen CoOx filminin döngüsel kararlılığı; filmleri elektrodopolama için kullanılan voltajlar belirtilmiştir. 69
- Şekil 4.20** a) 55 °C'de -2 V ile 1 V potansiyel aralığında saf bir Ethalin içinde (CoCl₂'siz) paslanmaz çelik ağın döngüsel voltamogram eğrisi, b) CoCl₂ içeren Ethalin çözeltisine daldırılmış çalışma elektrotunun (paslanmaz çelik hasır) döngüsel voltamogram eğrisi. Bu deneylerin tarama hızları 50 mV s⁻¹ idi. Deneyler oda atmosferinde gerçekleştirilmiştir..... 75
- Şekil 4.21** a) CoCl₂ içeren Ethalin çözeltisinin oda sıcaklığında (kırmızı çizgi) ve 55°C'de (siyah çizgi) döngüsel voltamogram eğrisi. Çalışma elektrodu paslanmaz çelik ağdı ve deneylerin taraması 50 mV s⁻¹ idi. b) Co²⁺ içeren Ethaline ortamında paslanmaz çelik elektrot üzerinde 250 saniye boyunca -1.5 V potansiyel uygulanarak kobalt elektrodpozisyonunun kronoamperometrik (akım-zaman) ve kronokoulometrik (yük-zaman) eğrisi. Elektrolit sıcaklığı 55 °C idi. 77
- Şekil 4.22** a) çıplak paslanmaz çelik hasır elektrotun görüntüleri b) kobalt kaplı olmayan (açık renkli kısım) ve kobalt kaplı (koyu renkli kısım) paslanmaz çelik hasır elektrot c) kobalt kaplı çelik hasır elektrot. 78
- Şekil 4.23** a) 50 mV s⁻¹ tarama hızında KOH elektrolit içinde çıplak çelik ağ elektrotu (siyah düz çizgi) ve kobalt kaplı paslanmaz çelik ağ elektrotu (kırmızı kesikli çizgi) döngüsel voltamogram eğrisi. b) -0.20 V ile 0.45 V arasında farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) 1 M KOH elektrolit içinde ağ döngüsünde elektro-çökeltmiş kobalt filmin döngüsel voltamogram eğrileri..... 79
- Şekil 4.24** -0.20 V ile 0.60 V arasında farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) 1 M KOH elektrolitinde ağ döngüsünde elektro-çökeltilen kobalt filmin döngüsel voltamogram eğrileri..... 80

Şekil 4.25 Farklı tarama hızlarında KOH'de Co kaplı ağırlık alan kapasitanslarının varyasyonları. Şekil 4.24'daki veriler, alan kapasitansını hesaplamak için kullanıldı.	81
Şekil 4.26 a) Kobalt depolanmış nikel köpük elektrodunun dönüşümlü voltamogram eğrisi (50 mV s^{-1} tarama hızında), b) nikel köpük üzerine $-1,5 \text{ V}$ uygulanarak elde edilen Co filmin kronoamperometrik eğrisi.	85
Şekil 4.27 a) Kaplamasız nikel elektrot b) kobalt kaplanmış nikel köpük elektrot c) Nikel köpük üzerine sentezlenen kobalt filmin, 1 M KOH 'dan çıkarılmış formunu göstermektedir.	86
Şekil 4.28 a) Kobalt kaplanmış nikel köpük elektrodunun dönüşümlü voltametri eğrisi (50 mV s^{-1}), b) 50 mV s^{-1} tarama hızındaki nikel altlığın (siyah çizgi) ve kobalt depolanmış nikel altlığın (kırmızı çizgi) dönüşümlü voltametri eğrisi, c) kobalt filmin $5, 10, 20, 50$ ve 100 mV s^{-1} tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametri eğrileri, d) kobalt filmin spesifik kapasitansının tarama hızına bağlı değişimi, e) Farklı tarama hızlarının logaritmasının maksimum redoks tepe noktalarının logaritmasına karşı grafiği.	87
Şekil 4.29 a) ve b) kobalt depolanmamış nikel elektrodunun; c) ve d) kobalt depolanmış nikel elektrodunun SEM görüntüleri.	89

- Şekil 4.30** a) Saf Ethalin çözeltisinde (siyah çizgi) çıplak bakır çalışma elektrotunun ve Co^{2+} içeren Zn^{2+} bazlı tuzlarla (kırmızı çizgi) 0 V'ta başlayan Ethalin çözeltisinde çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi. b) Döngüsel voltamogram eğrisi 0 V'ta başlayan Co^{2+} (mavi çizgi) ve Zn^{2+} (yeşil çizgi) içeren Ethalin çözeltisinde çıplak bakır çalışma elektrotu. c) Saf Ethalin çözeltisinde (siyah çizgi) çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi ve çıplak bakır çalışma Açık devre potansiyelinden başlayarak, Zn^{2+} bazlı tuzlarla (kırmızı çizgi) Co^{2+} içeren Ethalin solüsyonunda elektrot. d) Açık devre potansiyelinde ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) başlayan Co^{2+} (mavi çizgi) ve Zn^{2+} (yeşil çizgi) içeren Ethalin çözeltisinde çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi 95
- Şekil 4.31** a) Çıplak bakır, b) bakır üzerine elektro-birikimli Co bazlı film, c) bakır üzerine elektro-birikimli Zn bazlı film ve d) bakır üzerine elektro-birikimli Co-Zn bazlı alaşımın SEM görüntüsü. e) Zn-Co alaşımının element analizi (EDX). Filmler potansiyostatik olarak Ethaline iyonik sıvıdan elde edildi..... 98
- Şekil 4.32** a) Çıplak bakır elektrotun (siyah çizgi); b) bakır substrat üzerinde biriken kobalt film (kırmızı çizgi); c) bakır substrat üzerinde biriken çinko film (yeşil çizgi); ve d) bakır substrat üzerinde biriken kobalt-çinko alaşımlı film (mavi çizgi). 99
- Şekil 4.33** A panelinde a) çıplak bakırın; b) Zn; c) Co; ve d) Bakır üzerine Co-Zn alaşım temelli filmler. B) A panelinin daha yüksek büyütülmesi. 100
- Şekil 4.34** a) Co'nun; b) Zn; c) Zn-Co alaşımı; ve d) çıplak Cu elektrodun XPS spektrumları..... 101
- Şekil 4.35** Sade bakır (mavi çizgi), Co (siyah çizgi), Zn (kırmızı çizgi) ve Zn-Co (yeşil çizgi) kaplamaların 25 ± 2 °de %3,5 NaCl solüsyonu içerisindeki Tafel eğrileri (tarama hızı 2 mV s^{-1} idi)..... 103
- Şekil 4.36** HA asidindeki oksidasyon durumlarına bağlı olarak PANI mekanizmasının şematik gösterimi 108

- Şekil 4.37** Esnek grafit elektrotun döngüsel voltametri eğrileri a) 0.1 M anilin içeren asit ortamında (22 ± 2 °C'de) ve b) 0.1 M anilin içeren Ethaline derin ötektik çözücü içinde (65 ± 2 °C'de). 110
- Şekil 4.38** Asit (kırmızı çizgi) ve Ethaline (siyah çizgi) ortamından elektro-çökeltilmiş PANI filminin kronoamperometrik verileri. Fotoğraf: grafitli çıplak bandın, grafit/bant üzerinde asidik elektrolitte PANI büyümesinin ve grafit/bant üzerinde Ethalin'de PANI büyümesinin fotoğrafları..... 111
- Şekil 4.39** PANI büyüme mekanizmasının şematik gösterimi a) H_2SO_4 ortamından, b) kolin klorür (ChCl) ve Etilen glikol (EG) bazlı iyonik sıvı ortamdan..... 113
- Şekil 4.40** Çıplak grafit bant elektrot (yeşil çizgi), Ethalin ortamında elde edilen grafit bant / PANI elektrotu (kırmızı çizgi) ve asit ortamda elde edilen grafit bant / PANI elektrotunun (siyah çizgi) Na_2SO_4 elektrolitinde döngüsel voltametri eğrileri. Tarama hızı 50 mV s^{-1} idi. 114
- Şekil 4.41** Farklı tarama hızlarında a) asidik ortamda b) Etaline derin ötektik ortam içinde biriktirilen PANI filmlerinin Na_2SO_4 elektrolit içinde döngüsel voltamogram eğrileri. 115
- Şekil 4.42** a) Asidik (siyah çizgi) ve Ethalin (kırmızı çizgi) ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen PANI filmlerinin spesifik kapasitansı. b) Asidik (siyah çizgi) ve Ethalin ortamında (kırmızı çizgi) elde edilen PANI filmlerinin oksidasyonu için $\log i_p$ 'e karşı $\log v$ grafiği. 117
- Şekil 4.43** Asidik ve Ethaline ortamlarında biriktirilen esnek grafit bant / PANI elektrotunun döngü performansı. 119

Şekil 4.44 Na₂SO₄ elektrolitinde grafit bant/PANI kompozitinin galvanostatik yük/deşarj eğrileri a) Asidik ortamda elde edilen PANI, b) Etilene ortamında elde edilen PANI, c) bant alt tabakası (yeşil çizgi) üzerinde esnek kaplanmamış grafitin Nyquist çizimleri; grafit kaplı bant (siyah çizgi) üzerinde asidik ortamdan elektro-çökeltmiş polianilin ve grafit kaplı bant (siyah çizgi) üzerinde Ethalin banyosundan elde edilen polianilin. Tüm elektrotlar 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisi içindedir. Frekans aralığı 100 kHz ila 0.1 Hz idi. d) Panel a'da verilen Nyquist grafiğinin büyütülmüş versiyonu. e) c ve d'de sunulan elektrotların Bode çizimleri. f) kaplanmış elektrotun standart eşdeğer devresi. 121

Şekil 4.45 a) Grafit bant üzerinde asidik ortamda biriken PANI'nin; b) çıplak grafit kaplı bant ve; c) Ethaline ortamında depolanan PANI'nin; d) çıplak bant'nın termogravimetrik verileri. 122

Şekil 4.46 a) Çıplak toplu grafit elektrotun FTIR spektrumları (siyah çizgi); çıplak bant substratı (yeşil çizgi), grafit kaplı bant (kırmızı çizgi), grafit kaplı bant (mavi çizgi) üzerine elektro-çökeltmiş PANI filmi asidik ortam ve Ethaline banyosu ontografit kaplı banttan (turkuaz çizgi) elde edilen PANI filmi. b), çıplak dökme grafit elektrotun FTIR spektrumları (siyah çizgi); PANI filmi, Ethalinemedium (yeşil çizgi) ve asidik ortamdan (kırmızı çizgi) toplu grafit (bantsız) üzerinde elde edilen PANI filmi oluşturur. c), çıplak bantın Raman spektrumları (siyah çizgi); sadece grafit kaplı bant (kırmızı çizgi), elektro-çökeltmiş PANI filmi grafit kaplı bant (yeşil çizgi) üzerinde asidik ortam oluşturur ve Ethalin banyosundan elde edilen PANI filmi grafit kaplı bant (mavi çizgi) üzerindedir. 125

Şekil 4.47 a) Çıplak grafitin, b) grafit üzerinde asidik ortamdan elektro-çökeltilen PANI ve c) grafit üzerinde Ethaline'den elektro-çökeltilen PANI'nın SEM görüntüleri, d) Grafitin bant alt tabakası üzerindeki kesit görüntüsü. Bant üzerinde e) çıplak grafit ve f) grafit kaplı bant üzerinde elektrokimyasal olarak kaplanmış polianilin tabakasının EDX spektrumu. 127

Şekil 4.48 Asit ortamında PANI sentez işleminin şematik gösterimi. 130

Şekil 4.49 a) Sadece 0.1 M anilin içeren Ethalin içindeki çıplak grafitin döngüsel voltamogramı. Akım değişikliğinin yönü kırmızı ve mavi oklarla gösterilir. b) Ethalin elektrolitinde elde edilen polianilin filmin elektrodpozisyonunun kronoamperometrik verileri.	132
Şekil 4.50 Ethaline ortamında PANI sentez sürecinin şematik gösterimi.	133
Şekil 4.51 a) çıplak grafit ve; b) 10 000X büyütmede polianilin kaplı grafit. c) çıplak grafit ve; d) polianilin kaplı grafit.	134
Şekil 4.52 Bir çıplak grafit elektrotun (kırmızı çizgi) ve polianilin filmlerin (siyah çizgi) döngüsel voltametri eğrileri a) Etalin; b) LiClO ₄ içeren asetonitril. Tarama hızları 50 mV s ⁻¹ idi.	135
Şekil 4.53 Bir çıplak grafit elektrotun (siyah çizgi) ve polianilin filmlerinin (kırmızı çizgi) döngüsel voltametri eğrileri a) Ethalin; b) LiClO ₄ içeren asetonitril.	136
Şekil 4.54 Saf Ethalin (ChCl ⁺ 2EG) ve LiClO ₄ ortamında polianilinin lökomeraldin bazı (üst) ve zümrüt tuzu (alt) formu arasındaki iyon değişiminin şematik gösterimi. Şekildeki X, ClO ₄ ⁻ veya EG ₂ Cl ⁻ olabilir.	137
Şekil 4.55 Polianilin filmlerin döngüsel voltamogram eğrileri a) Ethalin elektrolit ve; b) farklı tarama hızlarında asetonitril + LiClO ₄ elektrolitleri.	138
Şekil 4.56 a) Ethaline (yeşil çizgi) ve asetonitril + LiClO ₄ (kırmızı çizgi) elektrolitlerinde farklı tarama hızlarında polianilin filmin spesifik kapasitansları. b) Ethaline (kırmızı çizgi) ve asetonitril (siyah çizgi) içinde polianilin film için log ip vs. log v. Veriler Şekil 7'den alınmıştır. Bant üzerinde çıplak grafit ve bant üzerinde PANI kaplı grafitin Nyquist grafikleri c) Ethalin ve d) 100 kHz ila 0.1 mHz frekans aralığında LiClO ₄ 'e sahip asetonitril. e) c ve d panellerinde verilen elektrotlar için Bode çizimleri. f) PANI filmlerinin Ethalin ve asetonitril elektrolit içindeki Ragone grafiği.	140
Şekil 4.57 Polianilin filmin galvanostatik yük/deşarj eğrileri a) Ethalin elektrolit ve ; b) LiClO ₄ elektrolit içeren asetonitril.	144

Şekil 4.58 Ethaline ortamında farklı elektrolitlerde biriktirilen polianilin filmin çevrim performansı (Ethalin ve LiClO ₄ içeren asetonitril).....	145
Şekil 4.59 Filmin oksidasyonundan sonra PANI zincirleri etrafındaki Ch ⁺ ve EG2Cl ⁻ iyonlarının şematik gösterimi. a) Ethaline'deki PANI zincirleri; b) EG2Cl ⁻ ve Ch ⁺ iyonları ile PANI'nin atomik seviyesi.....	146
Şekil 4.60 Kırmızı bir LED'i yakmak için esnek bir süper kapasitör yapımı.	147
Şekil 5. 1 Cobalt temelli filmlerin SEM görüntüleri	149
Şekil 5. 2 Farklı voltajlarda elde edilen kobalt bazlı filmlerin SEM görüntüleri....	150
Şekil 5. 3 Kobalt içeren iyonik sıvı elektrolitin hazırlanması.....	151



SEMBOLLER LİSTESİ

$K_4P_2O_7$	Potastum pirofosfat
$Co(OH)_2$	Kobalt hidroksit
$CoOOH$	Kobalt oksit hidroksit
KH_2PO_4	Monopotasyum fosfat
KCl	Potasyum klorür
$NaOH$	Sodyum hidroksit
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
H_2SO_4	Sülfürik asit
Co_3O_4	Kobalt oksit

KISALTMALAR LİSTESİ

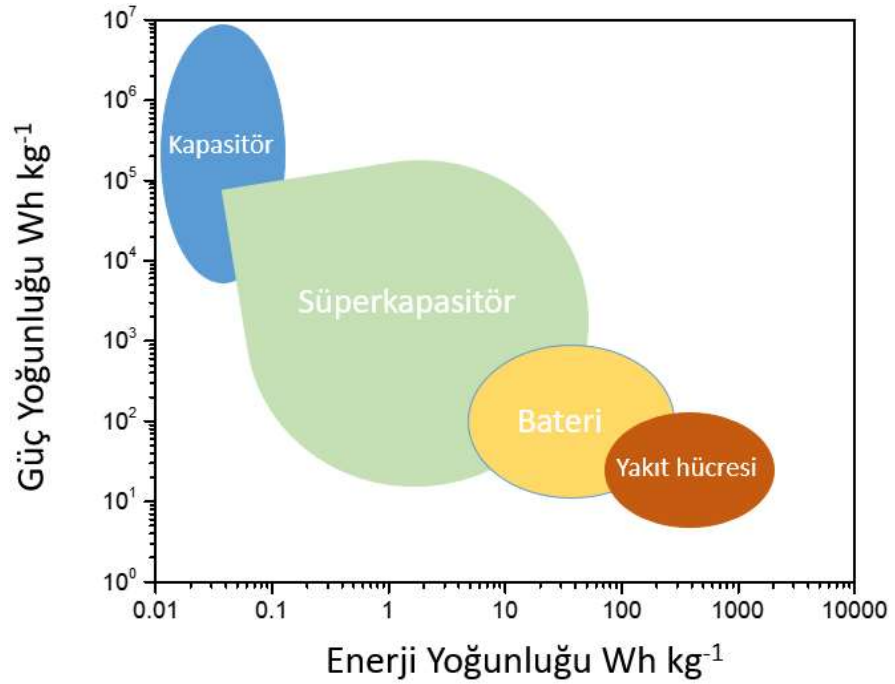
PANI	Polianilin
DES	Derin Ötektik Çözücü
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvonastatik şarj-deşarj
CV	Döngüsel Voltametri
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
EDX	Enerji dağıtıcı x-ışını
TGA	Termogravimetrik analiz
EG	Etilen glikol
SC	Süperkapasitör
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör
IL	İyonik sıvı
CNT	Karbon nanotüp
KOH	Potasyum hidroksit
Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorür
Co	Kobalt
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
Zn	Çinko
Cu	Bakır
ChCl	Kolin klorür

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Çalışmaya Genel Bakış

Artan nüfus, çevre kirliliği, iklim değişikliği ve küresel ısınma, geleneksel enerji kaynaklarının tükenmesinde rol oynayan faktörlerdendir [1]. Bu sebeple, enerjinin yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından üretilmesi ve elde edilen bu enerjilerin depolanıp ihtiyaç halinde kullanılması istenmektedir. Bu nedenle enerjinin, elektrokimyasal olarak depolaması (piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler) uzun süredir araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. Bunların arasında süperkapasitörler, çevrim ömürleri, yüksek enerji ve güç yoğunlukları nedeniyle dikkat çekmektedir [2]. Pillerden daha yüksek spesifik güce ve kapasitörlerden daha yüksek spesifik enerjiye sahip olan süperkapasitörlerin Ragone grafiğindeki yeri Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinin Ragone grafiği.

Süperkapasitörler, hibrit elektrikli araçlarda, kamu hizmetlerinde, havacılık sektöründe, elektronik malzemelerde, endüstriyel ve tıbbi malzemeler gibi birçok farklı alanda kullanılabilir [3]. Süperkapasitörlerin kapasitansını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi kullanılan elektrot malzemesi diğeri ise elektrolittir. Bu yüzden bu tezdeki çalışmada her iki parametrenin (elektrot ve elektrolit) etkisi çalışılmıştır. Elektrotların iletkenliği, gözenek büyüklüğü, yüzey alanı ile elektrolitlerin akıcılığı, iletkenliği ve iyon yoğunluğu süperkapasitörlerin performansını belirlemede oldukça önemlidir. Süperkapasitörlerde yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemeleri tercih etmek yüksek kapasitansa neden olur. Çünkü daha fazla iyon reaksiyona girmiş ve böylece daha fazla yük taşımış ve depolanmış olur. Süperkapasitörlerde, aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon esaslı malzemeler [4], iletken polimerler [5] ve geçiş metal oksitler [6] olmak üzere üç tip elektrot malzemesi kullanılabilir. Metal oksitler/hidroksitler ve iletken polimerler, süperkapasitörlerde yüksek performanslar sağladıklarından dolayı son yıllarda oldukça ilgi görmüşlerdir. Bu çalışmada hem bir iletken polimer (polianilin) hem bir metal oksit (kobalt oksit) hem de karbon temelli bir malzeme (grafit) çalışılmıştır.

Yüksek performansa sahip süperkapasitörler sentezlemek için, elektrot malzemesi olarak metal oksit/hidroksitler ve bunların kompozitleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Mangan [7], kalay [8], çinko [9] ve kobalt [10] vb. geçiş metallerinin oksit/hidroksitleri süperkapasitörlerde kullanılan elektrot olarak tercih edilebilir. Bu metaller arasında kobalt oksit ve hidroksitleri, psödokapasitif davranış nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri olarak oldukça ümit vericidir. Kobalt temelli malzemeler, yüksek iletkenlik, yüksek döngü kararlılığı ve yüksek kapasitansa sahiptirler [11]. Elektrodun yüzey alanı, süperkapasitörlerin genel elektrokimyasal performansını belirlemede oldukça önemli olduğundan yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemesi geliştirmek bu kapsamda oldukça önemlidir. Polimerler esnek olduğu için giyilebilir teknolojilerde kullanılabilir fakat bilinmektedir ki polimerler genel olarak iletken değildir. Bu yüzden enerji depolama sistemlerinde kullanılması uygun değildir. Bunu aşmak için iletken bir polimer olan polianilin (PANI), grafit temelli esnek bir bant üzerine elde edilmesi ve enerji depolama sistemlerinde kullanılması araştırılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu doktora tezinin amacı, polianilin ve metal oksit/hidroksit temelli elektrot malzemelerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ve karakterizasyonları üzerine çalışma yapmaktır. Elektrokimyasal olarak sentezinde; a) potansiyostatik, b) galvonostatik ve c) dönüşümlü voltometri tarama yöntemi (CV) olmak üzere üç yöntem kullanılır. Bu tez kapsamında gerçekleştirilecek olan çalışmalarda bu yöntemlerden faydalanılmıştır. Temel teknikler düşünüldüğünde, elektrokimyasal performansı iyi olan elektrot malzemeleri aramak, yüksek enerji yoğunluklu süperkapasitörler geliştirmek için önemlidir. Daha üstün kapasitif özellikler sergileyen iletken polimerler, geçiş metal oksitler ile artan spesifik kapasitans ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır.

Bu doktora tezinde süperkapasitör uygulamaları için ince film kaplamaları üretilmiş ve bu elektrotların karakterizasyonu yapılmıştır. İletken polimere, metal oksitlere ve iletken polimerin grafit kompozitine dayanan modifiye edilmiş elektrotlar, farklı elektrokimyasal tekniklerle elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen filmlerin optik, elektrokimyasal ve morfolojik davranışları kullanılan bazı tekniklerle karakterize edilmiştir.

Tezde sunulan bu çalışmanın asıl amacı sadece süperkapasitörlerin performansını, işlenebilirliğini ve stabilitesini arttırmak değildir. Aynı zamanda süperkapasitörün redoks reaksiyonu sırasında iyon değişim dinamiklerini ve reaksiyonlarını anlamak da bu tezin amaçları arasındadır. Modifiye edilmiş elektrotlar elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve kapasiteleri çevrimsel voltametre ile ölçülmüştür. Elektrotlar, iyonik sıvı ve sulu çözelti gibi farklı sıvılar içerisinde döngü edilirken reaksiyon sınırlayıcı mekanizma elde edilen filmlerin performansı, film kalınlığı ve büyüme koşullarına bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca bu değişimlerin elektrotların yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek kararlılığına etkisi de ortaya çıkarılmıştır. Böylece ince kaplamaların oluşturulması sırasındaki uygulanan parametrelerin süperkapasitörün performansını nasıl etkilediği analiz edilmiştir.

1.3 Tezin Yapısı

Bu tez Giriş, Teorik bilgiler ve Literatür Taraması, Deneysel Prosedürler, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç olmak üzere beş bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1, Giriş, çalışma

ile ilgili genel bilgiler ve çalışmanın amacı hakkında ön bilgileri içerir. Bölüm 2, Teori ve Literatür Taraması ile ilgili temel kavramlar hakkında bilgi sağlar. Bu bölümde süperkapasitör çeşitlerinden, süperkapasitörlerde kullanılan elektrot ve elektrolitlerden bahsedilmektedir. Bölüm 3, Deneysel Çalışmalar, deneysel bölümün sürecini sunar. Bu çalışmada kullanılan elektrokimyasal (kronoamperometri, CV, GCD) ve elektrokimyasal olmayan (XRD, XPS, EDX, FTIR, Raman, SEM) karakterizasyon teknikleri burada kısaca açıklanmıştır. 4. Bölüm Bulgular ve Tartışma bölümüdür. Bu bölümde metal oksit/hidroksit ve polianilin temelli filmlerin elektrokimyasal yöntem ile hem sulu hem de iyonik sıvı ortamlarında çalışma elektrotları üzerine biriktirilmesi incelenmiştir. Ayrıca elde edilen elektrotların elektrokimyasal olmayan ve elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinin sonuçları sunulmaktadır. İlgili grafikler ve şekiller gösterilmiştir. 5. Bölüm, sonuç bölümüdür. Bu bölümde, tüm çalışmaların bir özetini, çalışmanın amacının bir karşılaştırmasını ve elde edilen ana sonuçları içeren bölümüdür.

BÖLÜM 2

TEORİK BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Süperkapasitör

Süperkapasitörler, temel olarak kapasitörler gibi davranırlar. Ancak yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle, kapasitörlerden ayrılan enerji depolama sistemleridir [12]. Süperkapasitörler (SC) ultrakapasitör olarak da bilinir. Klasik kapasitörlerden daha yüksek kapasitansa sahiptir. Ayrıca süperkapasitörler, şarj edilebilir piller ile elektrolitik kapasitörler arasındaki eksikliği doldururlar. Süperkapasitör düşük voltaj sınırlarına sahiptir ancak yüksek kapasitelidir. Genellikle, klasik kapasitörlere göre birim hacim veya kütle başına daha fazla enerji depolar [13]. Süperkapasitörler, pillerden daha hızlı şarj olabilir ve şarj-deşarj döngüsünü daha hızlı tolere edebilir.

Süperkapasitörler, uzun vadede enerji depolaması yerine, hızlı şekilde şarj-deşarj döngüsü gerektiren uygulamalarda kullanılırlar. Klasik kapasitörlerin aksine, süperkapasitörlerde katı dielektrik malzeme yoktur, bunun yerine psödokapasitans ve elektrostatik çift katmanlı kapasitans kullanılırlar, her ikisi de bazı farklarla süperkapasitörün toplam kapasitansına katkıda bulunurlar.

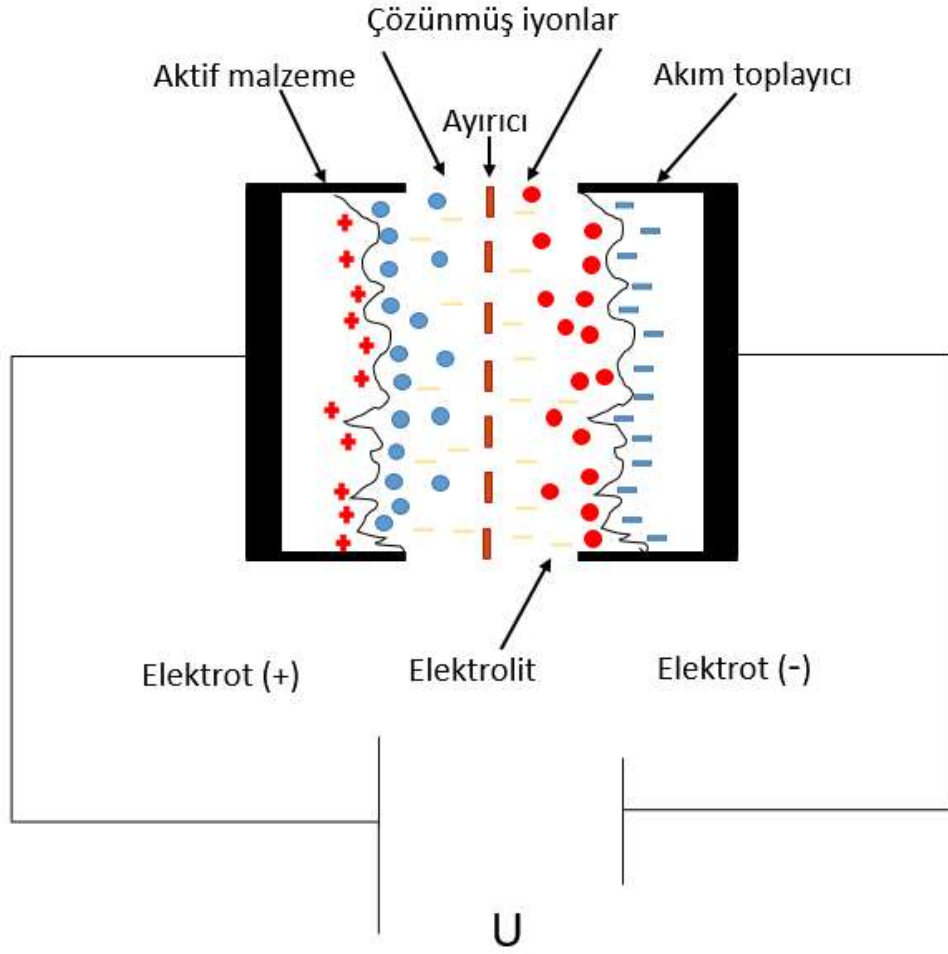
2.2 Süperkapasitör Çeşitleri

2.2.1 Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitör

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC) iki karbon temelli malzeme kullanılarak yapılır. EDLC'ler, yükü elektrot ile elektrolit arasında hiçbir yük aktarımını gerçekleştirmeden (faradik olmayan süreç yoluyla) ya da elektrostatik olarak depolayabilir [14]. EDLC'lerdeki enerji depolama ilkesi elektrokimyasal çift

katmandır. Elektroda belirli bir voltaj uygulandığında, potansiyel farkı nedeniyle yüzeylerinde bir yük birikimi olur, bu da karşı yüklü elektrotun gözenekleri üzerinde ve elektrolitteki iyonların üzerinde difüze olmasına sebep olur. Elektrot yüzeyi üzerinde iyonların yeniden bir araya gelmesini önlemek için çift katmanlı yük oluşur. Böylece elektrotların yüzey alanındaki artış ve elektrotların arasında mesafelerin küçülmesi ile birleşen çift katman, EDLC'lerin daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmasını sağlar [15]. Ek olarak, EDLC'lerin depolama mekanizması nedeniyle bu, çok hızlı enerji alımı, dağıtımı ve daha iyi güç performansı sağlar. Faradik olmayan reaksiyon sebebi ile, kimyasal tepkime gerçekleşmez. Pillerin doldur-boşalt süreçleri esnasında gösterdiği aktif malzemede gözlenen şişmeyi engeller.

Şekil 2.1'de EDLC'lerin taslağı gösterilmektedir. EDLC'lerin elektrot yüzeylerinde eksik veya fazla elektrik yüklerinin biriktiği karbon parçacıkları ve elektrolit arasındaki arayüzde olduğu gibi elektrot malzemesi ve elektrolit iyonlarının parçacıklarından gelir [16]. Elektronötralliği karşılayabilmek için elektrolit tarafından dengeleyici şarj ile oluşturulur. Şarj işlemi sırasında, elektronlar harici bir yük aracılığıyla negatif elektrottan pozitif elektrota hareket ederler. Elektrolit içinde, anyonlar pozitif elektrota ve katyonlar negatif elektrota doğru hareket ederler. Deşarj sırasında ise bunun tam tersi işlemler gerçekleşir. Bu model süperkapasitörlerde elektrot ve elektrolit arayüzü boyunca hiçbir yük transferi gerçekleşmez. Ayrıca elektrolit ile elektrot arasında net iyon değişimi yoktur. Buda, Şarj ve deşarj işlemleri sırasında elektrolit konsantrasyonunun değişmediği anlamına gelmektedir. Bu şekilde, enerji çift katmanlı arayüzde depolanır [17].



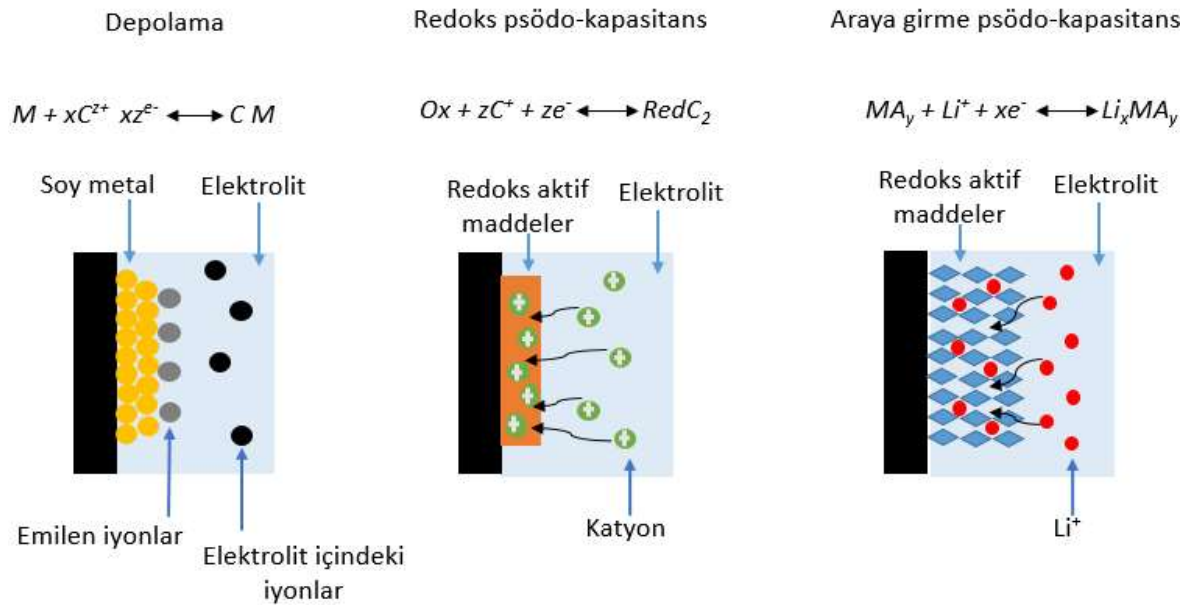
Şekil 2.1 Elektrokimyasal çift katmanlı kondansatörün taslağı.

2.2.2 Psödokapasitör

Psödokapasitörler, elektrik enerjisini elektrot ve elektrolit arasında elektron yükü transferi yoluyla faradaik olarak depolar [18]. Bu, elektrosorpsiyon, indirgeme-yükseltgenme reaksiyonları (redoks reaksiyonları) ve psödokapasitans olarak adlandırılan interkalasyon süreçleri ile gerçekleştirilir. Psödokapasitörler, elektrokimyasal kondansatörün parçasıdır ve süperkapasitör oluşturmak için elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) ile birlikte oluşur [19]. Psödokapasitörler ve çift katmanlı kapasitans, süperkapasitör için ortak ayrılmaz bir kapasitans değerine eklenir. Ancak elektrotların tasarımına bağlı olarak toplam kapasitans değerinin çok farklı kısımlarında etkili olabilirler. Bir psödokapasitans, aynı elektrot yüzeyine sahip bir çift katmanlı kapasitans olarak 100 faktörü kadar yüksek olabilir. Psödokapasitör, elektrik

yükü depolamasının elektrot ve iyonlar arasında hiçbir etkileşim olmadan elektrostatik olarak depolandığı EDLC'lerin aksine, elektrotta kimyasal bir reaksiyona sahiptir [20]. Psödo kapasitansa, çözünmüş ve adsorbe edilmiş bir iyondan gelen elektrolit ve elektrot arasında bir elektron yükü transferi eşlik eder. Yük birimi başına bir elektron söz konusudur. Adsorplanan iyonun elektrot atomları ile kimyasal reaksiyonu yoktur (hiçbir kimyasal bağ oluşmaz), çünkü sadece bir yük transferi gerçekleşir [21]. Pillerin aksine, faradaik elektron yük transferinde iyonlar basitçe bir elektrotun atomik yapısına yapışır. Sadece hızlı redoks reaksiyonlarına sahip bu faradaik enerji depolaması, pillerden çok daha hızlı şarj ve deşarj sağlar [22]. Elektrokimyasal psödokapasitörler, yüksek miktarda elektrokimyasal psödokapasitansa sahip metal oksit veya iletken polimer elektrotlar kullanır [23]. Psödokapasitansta depolanan elektrik yükünün miktarı, uygulanan voltajla doğrusal orantılıdır. Psödokapasitörlerde, kapasitansın birimi farad'dır [24].

Psödokapasitör



Şekil 2.2 Psödokapasitörlerde yük depolama şemaları: a) düşük potansiyel biriktirme, b) redoks reaksiyonları, c) iyon ekleme/çıkarma.

Psödokapasitörlerdeki yük depolama mekanizmaları Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Düşük potansiyel biriktirme, atomların, kasyon indirgeme için denge potansiyelinden

daha az negatif bir elektrodepozisyon potansiyeli ile soy metaller üzerinde adsorbe edildiği bir işlemdir. Redoks sözde kapasitansı, redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Bu reaksiyonlara, elektrot malzemesinin yüzeyinde adsorbe edilen katyonlar eşlik eder, bu da elektrolit/elektrot ara yüzeyinde tersinir ve hızlı yük transferi ile sonuçlanır.

2.2.3 Hibrid Kapasitörler

Süperkapasitörler, hızlı şarj-deşarj oranı, yüksek güç yoğunluğu, geniş uygulama sıcaklık aralığı ve uzun hizmet ömrü ile karakterize edilir [25]. Bununla birlikte, düşük enerji yoğunlukları büyük ölçekli uygulamalarını ciddi şekilde sınırlandırıyor. Buna karşılık, piller (örneğin, şu anda yaygın olarak kullanılan lityum iyon piller) nispeten yüksek enerji yoğunluğu, ancak düşük güç, düşük hız performansı ve düşük döngü kararlılığı sergiler [26], [27]. Süperkapasitörlerin ve pillerin bu avantajlarını tek bir cihaza entegre etmek için, hibritkapsitör konsepti geliştirildi. Hibrit kapasitörde, elektrotlardan biri kapasitif elektrot diğeri ise faradaik elektrottur [28]. Şarj edilebilir pillere benzer şekilde (örneğin, lityum iyon piller, sodyum iyon piller ve potasyum-iyon piller), hibrit kapasitörler genellikle lityum iyon hibrit kapasitörler, sodyum iyon hibrit kapasitörler ve potasyum iyon hibrit kapasitörler gibi dâhili mekik katyonlarına göre adlandırılır. Hibrid kapasitörler, pilin enerji kaynağı ve kapasitör benzeri elektrotun, güç kaynağının kombinasyondur [29]. Elektrotların kombinasyonu değiştirilerek hücre voltajını arttırmak olasıdır, bu da güç ve enerji yoğunluklarında bir yeniliğe yol açar.

2.3 Süperkapasitörlerin Performansı

Süperkapasitörlerin performansını etkileyen en önemli faktörler kapasitans, voltaj, güç ve enerji yoğunluğu olarak sıralanabilir [30]. Süperkapasitörlerde yüksek kapasitans elde etmek için yapıyı etkileyen faktörleri optimize etmek oldukça önemlidir. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin kapasitansı, elektrodun yüzey alanına ve dielektrik sabitine bağlıdır [31]. Elektrokimyasal özellikler esas olarak elektrodun yüzey alanı ile ilgilidir. Gözenek boyutu ve yapısı, yüzey fonksiyonel grupları ve elektriksel iletkenlik gibi diğer bazı faktörlerde kapasitansın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Her arayüzün kapasitansı aşağıdaki formül ile hesaplanır [32].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon A}{4\pi t} \quad (2.1)$$

Burada ϵ dielektrik sabitidir, A etkin yüzey alanıdır ve t elektriksel çift katmanın kalınlığıdır. Ayrıca elektrotların enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P) şu şekilde hesaplanır:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2)$$

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.3)$$

Burada C kapasitans, V voltaj ve R dirençtir. Bu denkleme göre, birçok araştırma, süperkapasitörlerin kapasitanslarını ve çalışma voltajlarını geliştirerek enerji yoğunluğunu arttırmaya odaklanmıştır. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu artırmak için hem V hem de C değerlerini arttırmaya veya R değerini düşürmek gerekmektedir. Burada süperkapasitörlerin voltajı elektrot ve elektrolit için kullanılan malzemelere bağlıdır. Örneğin, karbon temelli elektrot malzemesi kullanıldığında, organik elektrolitler içindeki hücre voltajı 3-3,5 V aralığında iken sulu elektrolitler içinde bu voltaj değeri (süperkapasitör voltaj penceresi) yaklaşık 1 V dur. Çalışma voltajı elektrolitin kararlılık penceresi tarafından belirlenir.

2.4 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Süperkapasitörlerde elektrot malzemelerin yanı sıra, separatör içinde ve aktif malzeme katmanlarının içinde bulunan elektrolit de en önemli bileşenlerinden biridir. Süperkapasitörlerde kullanılacak elektrolit, geniş voltaj aralığı, yüksek iyon konsantrasyonu, yüksek elektrokimyasal kararlılık, düşük uçuculuk, düşük öz direnç, düşük toksisite ve düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Ayrıca ucuz ve yüksek saflıkta bulunabilirlik gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit üç tipte sınıflandırılabilir: (1) organik elektrolitler, (2) sulu elektrolitler ve (3) iyonik sıvılar (IL'ler).

2.4.1 Sulu Elektrolitler

Su içerisinde çözülmüş olan H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 ve NH_4Cl , sulu elektrolitlere örnek olarak verilebilir. Sulu elektrolitler organik elektrolitlerle karşılaştırıldığında, sulu elektrolitlerin daha düşük direnç sağlayabildiği ve daha yüksek iyonik konsantrasyona sahip olduğu gözlemlenmiştir. Süperkapasitörlerde elektrolit olarak sulu elektrolitler kullanıldığında, organik elektrolitlere kıyasla daha yüksek güç ve daha yüksek

kapasitans sağlarlar. Bunun nedeni sulu elektrolitlerin daha küçük iyon çapı ve yüksek iyonik konsantrasyona sahip olmaları ile ilgili olabilir. Sulu elektrolitler kolay bir şekilde hazırlanabilir ve kullanılabilir. Ancak yaklaşık 1,2 V kadar düşük voltaj aralığı sunmaktadır. Organik elektrolitlerin sıklıkla tavsiye edilmesinin nedeni ise daha yüksek potansiyel aralığında çalışılabilir.

2.4.2 Organik Elektrolit

Organik elektrolitler, yüksek voltaj aralığı sunabilir (3.5 V'a kadar). Organik elektrolitlere propilen karbonat ve asetronitril örnek olarak verilebilir. Propilen karbonat temelli elektrolitler geniş potansiyel aralığı sunarlar ve çevre dostudur. Ayrıca, iyi iletkenlik ve geniş sıcaklık aralığına sahiptirler. Asetronitril, diğer çözücülerle kıyaslandığında daha fazla miktarda tuz çözebilir, ancak zehirli olması oldukça büyük sorun teşkil etmektedir. Farklı olarak tetraetilfosfonyum, tetraetilamonyum ve trietilmetilamonyum tetrafloroboratlar gibi organik tuzlar da süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılmışlardır. Simetrisi az olan tuzlar, daha düşük kristal enerjiye sahip olduklarından artan çözünürlüğe sahiptirler. Organik elektrolitlerdeki su içeriğinin yaklaşık 5 ppm'nin altında tutulması gerekmektedir. Aksi halde, süperkapasitörlerde kullanılan voltaj aralığı önemli ölçüde azalacaktır.

2.4.3 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar (IL) tamamen iyonlardan oluşan ve erime noktası 100 °C'nin altında olan bileşikler olarak tanımlanır. İyonik sıvılar ısıtılarak eritilebilir, yani 'sıvılaştırılabilir'. İyonik sıvılar, büyük, asimetrik organik katyonlardan ve genellikle bir inorganik anyondan oluşur. Moleküllerinin büyük boyutu ve anyonların kimyasal gruplarının doğası nedeniyle, bu tuzların iyonları üzerindeki yükler genellikle dağınıktır. Bu tuzlardaki anyon ve katyon arasındaki azaltılmış elektrostatik kuvvetler ve asimetrisi sonucunda düzenli bir kristal yapı oluşturmak zordur ve bu nedenle oda sıcaklığında sıvı olabilirler. İyonik sıvıların bazı yararlı özellikleri arasında düşük uçuculuk, yanmazlık ve organik bileşiklerle karışabilirlik sayılabilir. İyonik sıvılar ve bunların üretim yöntemleri, bazı durumlarda, mevcut alternatif çözücüler ve elektrolitlerle karşılaştırıldığında daha çevre dostu olarak kabul edilir.

Bu özelliklerin yanı sıra yüksek termal ve kimyasal kararlılık, düşük buhar basıncı, düşük yanıcılık, geniş elektrokimyasal kararlılık ve geniş potansiyel pencere (2 ila 6 V arasında değişen) sunar. Böylelikle iyonik sıvılar süperkapasitör elektrolitleri için

umut verici adaylar haline gelir. İyonik sıvılar solvent içermediğinden, iyonik sıvılarda solvasyon kabuğu yoktur. Bu yüzden iyonik sıvılar iyi tanımlanmış bir iyon boyutuna sahiptir. Süperkapasitör uygulamaları için incelenen ana iyonik sıvılar, pirolidinyum, imidazolyum ve ayrıca asimetrik, alifatik kuaterner amonyum tuzlarıdır. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, aromatik imidyum, pirolidinyum, doymuş piperidinyum ve genellikle tetrakilamonyum $[R_4N]^+$ gibi kuaterner amonyum tuzlarıdır. Literatürde fosfonyum ve sülfonyum katyonlarına dayalı düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar da araştırılmıştır. İyonik sıvıların kimyasal ve fiziksel özellikleri, yapıda bulunan katyon ve anyon tipine güçlü bir şekilde bağlıdır. Örnek olarak, alifatik kuaterner amonyum tuzu verilebilir. Ayrıca bu tuz 5 V'tan fazla potansiyel aralığı gösterir. Ancak 1-etil-3-metylimidazolyum bazlı iyonik sıvılarınkinden daha düşüktür. İyonik sıvılar, organik kimya, elektrokimya, analitik kimya ve inorganik kimya gibi kimyanın farklı alanlarında kullanılmıştır. Bir iyonik sıvı çeşidi olan derin ötektik sıvılar bu çalışmada kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler, iyonik sıvılara nazaran daha ekonomik ve ucuzdurlar. Derin ötektik çözücü olarak kolin klorür ile etilen glikolün karışımı olan Ethaline kullanılmıştır.

2.5 Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerin kapasitansını ve yük depolamasını, etkileyen parametrelerden bir taneside kullanılan elektrot malzemesidir. Bu nedenle, mevcut elektrot malzemelerine göre yüksek kapasitanslı ve geliştirilmiş performansa sahip yeni malzemelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi, birçok zorluğun üstesinden gelmek için oldukça önemlidir. Süperkapasitörlerin kapasitansı, elektrot malzemelerinin spesifik yüzey alanına önemli ölçüde bağlıdır. Elektrot malzemesi, elektrolit ile temas halindeyken tüm spesifik yüzey alanına elektrokimyasal olarak erişilebilir olmadığından, çeşitli malzemelerin ölçülen kapasitansı artan spesifik yüzey alanı ile doğrusal olarak artmaz. Bu nedenle, elektrokimyasal olarak erişilebilir veya faydalı yüzey alanına sahip elektrotlar sentezlemek oldukça önemlidir. Elektrodun elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı adı verilen bir tanım, elektrot kapasitans davranışını tanımlamada daha doğru olabilir. Elektrot malzemesinin gözenek boyutu, elektrokimyasal aktif yüzey alanında önemli bir role sahiptir. Süperkapasitörlerde yüksek kapasitansın gelişimiyle ilgili gözeneklilik, elektrot malzemesinin belirli bir spesifik alanı için hem gözenek boyutlarını hem de gözenek boyutu dağılımını içeren basit bir parametre değildir. Bu nedenle, Süperkapasitörlerin kapasitansı, elektrolitin erişebildiği elektrotun yüzey

alanına güçlü bir şekilde bağlıdır. Genel olarak, süperkapasitörlerin elektrot malzemeleri üç tipte sınıflandırılabilir: karbon malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler/hidroksitler.

2.5.1 Karbon Malzemeler

Karbon malzemeler, sanayileşme için olası elektrot malzemeleri olarak kabul edilir. Karbon malzemeler birçok avantaja sahiptir. Bunlar kolay işlenebilmesi, maliyetinin düşük olması, zararlı olmaması, daha yüksek yüzey alanına sahip olması, yüksek elektronik iletkenlik ve kimyasal kararlılığa sahip olması şeklinde sıralanabilir. Elektrokimyasal kapasitörlerde kullanılan karbon temelli malzemeler, elektrokimyasal çift tabakaya yakındır. Karbon elektrotların döngüsel voltametri eğrileri dikdörtgen şekillere sahiptir, bu da karbon temelli elektrotların süperkapasitörler için uygun kapasitif malzemeler olduklarını düşündürür. Karbon malzemelerin üçgen simetrik dağılımı gösteren galvanostatik şarj-deşarj eğrileride süperkapasitörler için iyi kapasitif özelliklere sahip elektrotlar olduğunu gösterir. Karbon malzemeler, yükleri kapasitif malzemenin yığnında depolamak yerine, esas olarak elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde oluşturulan bir elektrokimyasal çift katmanda depolar.

Bu yüzden kapasitans, ağırlıklı olarak elektrolit içerisinde bulunan iyonların ulaşabildiği yüzey alanına bağlıdır. Karbon temelli elektrotların elektrokimyasal performanslarını etkileyen faktörler, spesifik yüzey alanı, gözenek şekli, gözenek boyutu dağılımı, elektriksel iletkenlik ve yüzey işlevselliği şeklinde sıralanabilir. Bunlar arasında karbon malzemelerin performansını etkileyen en önemli iki parametre spesifik yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımıdır. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların seçme sürecinde dikkat edilmesi gereken önemli kural; yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip elektrot malzemeleri elde etmektir. Yüksek yüzey alanlı karbon malzemelere örnek olarak karbon aerogeller [33], karbon nanotüpler [34] (CNT'ler), aktif karbon [35] ve karbon nano lifler [36] verilebilir. Süperkapasitörlerde, karbon malzemelerin sulu elektrolitler içindeki ölçülen spesifik kapasitansları yaklaşık olarak $70-180 \text{ F g}^{-1}$ aralığında değerlere sahiptir. Organik ve iyonik sıvı elektrolitleri için bu değer daha yüksektir. Genel olarak, daha yüksek spesifik yüzey alanlarına sahip karbon malzemeler, elektrot/elektrolit arayüzünde daha yüksek yük biriktirme kabiliyetine sahiptir. Spesifik yüzey alanını artırmak için ısıtma işlemi, alkali işlem ve CO_2 aktivasyonu dahil olmak üzere birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler, karbon elektrot yüzeyinde etkili bir şekilde mikro gözenekler ve

kusurlar oluşturarak spesifik yüzey alanında bir artışa neden olabilir. Bununla birlikte, spesifik kapasitans bazen spesifik yüzey alanıyla doğru orantılı değildir. Bunun nedeni, elektrot katmanındaki tüm mikro gözeneklerin elektrolit iyonları tarafından mutlaka erişilebilir olmamasıdır. Bugün bile, uygun gözenek boyutunun karbon elektrot malzemelerinin performansı üzerindeki etkisi hakkında hala ortak bir anlaşma yoktur.

Yüksek özgül yüzey alanı ve uygun gözenek boyutuna ek olarak, yüzey işlevselleştirmenin de karbon malzemelerin özgül kapasitansını iyileştirmenin etkili bir yolu olduğu düşünülmüştür. Yüzey işlevsel gruplarının veya heteroatomların iyonların adsorpsiyonuna yardımcı olabileceğine ve daha sonra karbon malzemelerin hidrofiliğini/lipofiliğini geliştirerek, ıslanabilirliğin artmasına ve mikro gözenekler içinde hızlı elektrolit iyonu taşınmasına yol açar. Aynı zamanda, karbonlu malzemelerin yüzeyinde fonksiyonel grupların varlığı, toplam kapasitansta %5-10'luk bir artışa yol açan faradaik redoks reaksiyonlarını indükleyebilir. Karbon malzemelerde gelecekteki araştırma alanlarının, kararlılıktan ödün vermeden genel kapasitans ve iletkenliği optimize etmek için daha yüksek spesifik yüzey alanına, rasyonel gözenek dağılımına ve orta düzeyde yüzey modifikasyonuna sahip karbon elektrotlarının geliştirilmesi olduğuna inanılmaktadır.

2.5.2 Faradaik Malzemeler

Faradaik malzemeler geleneksel süperkapasitör elektrotun yaptığı gibi yalnızca çift katmanda yükleri depolamakla kalmaz, aynı zamanda hızlı ve tersinir yüzey redoks reaksiyonlarına (faradaik reaksiyonlar) da uğrarlar. Bu nedenle, son yıllarda psödokapasitanslı elektrot malzemeleri geliştirmek için önemli çabalar harcanmıştır. Bu tür malzemeler genellikle iki türe ayrılır: iletken polimerler ve elektroaktif metal oksitler.

2.5.2.1 İletken Polimerler

1958 yılında iletken polimerlerin keşfedilmesi ile, polimer bilimi alanında yeni bir dönem başlamıştır. Daha sonra 1977'de, Heeger ve çalışma arkadaşları iyodin katkılı poliasetilende dikkate değer bir iletkenlik ($\sim 10^5 \text{ S. cm}^{-1}$) bulduklarında büyük bir adım atıldı. İletken polimerlerin iletkenlik özelliği, polimerin omurgası boyunca sahip

oldukları çiftli ve tekli bağ yapıları ile polimerin omurga kimyasındaki önemli değişikliklerden kaynaklanır.

Polimerlerin yapısındaki π bağlarının üst üste gelmesi, elektronların serbestçe kaydırılmasını ve bağlı atom uzayında transfer edilmesini sağlar. Bununla birlikte, alternatif çift-tekli bağlar, işlenebilirliklerinin yanı sıra stabilitelerini de bozar. Gerçektende, işlenebilirlikleri ve iletkenlikleri arasında önemli bir değiş tokuş vardır. Oldukça esnek olan geleneksel polimerlerin aksine, bu konjuge polimerler bir miktar sertlik sergiler. İletken polimerler, düşük maliyet ve düşük çevresel etkiye sahiptirler. Ayrıca katkılı durumda ise yüksek iletkenlik, yüksek voltaj penceresi ve yüksek depolama kapasitesi/gözeneklilik/tersinirlik özellikleri ile süperkapasitörler için uygun malzemeler yapan birçok avantaja sahiptir. İletken polimerler yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları aracılığıyla kapasitans davranışı sunar. Yükseltgenme başladığında, iyonlar polimer içerisine geçer ve indirgeme başladığında ise iyonlar bu polimer yapısından elektrolite aktarılır.

İletken polimerdeki redoks reaksiyonları, yalnızca elektrot malzeme yüzeyinde değil, tüm kütlesi boyunca meydana gelir. Redoks reaksiyonları, faz değişiklikleri gibi herhangi bir yapısal değişiklik içermediğinden, işlemler tersinirdir. İletken polimerler pozitif veya negatif olabilir. Enjekte edilen yükü dengelemek için polimer matrisine iyon eklenmesiyle negatif olarak yüklenir. Dolayısıyla elektronik iletkenlik, bu tür polimerlerde, delokalize 'n' üreten oksidasyon veya indirgeme reaksiyonları ile indüklenebilir. İlk araştırmacılar, bu polimerlerin yükseltgenme-indirgenme süreçlerini 'doping' olarak adlandırdılar. Oksidasyon ile polimer zincirlerinin tekrar eden birimlerine katılan pozitif yüklü polimerler "p-katkılı" olarak adlandırılırken, indirgeme ile üretilen negatif yüklü polimerler "n-katkılı" olarak adlandırılır. Bu doping işlemlerinin potansiyelleri, p elektronlarının elektronik durumu tarafından belirlenir. İletken polimerler tabanlı süperkapasitör sistemlerinin üç yapılandırması vardır. Bunlar Tip I (simetrik), Tip II (asimetrik) ve Tip III (simetrik) olarak sıralanabilir. Tip I (simetrik) süperkapasitörler, her iki elektrotun da aynı p katkılı polimeri kullandığı bir p-p süperkapasitörü olarak adlandırılır. Tip I (simetrik) süperkapasitörler tam olarak şarj edildiğinde, bir elektrot tam p katkılı (pozitif) durumda ve diğeri yüksüz durumdadır ve voltaj aralığı 0,8–1 V'dir. Tip II (asimetrik) süperkapasitör p-p₀ yapısındadır. Polipirrol/politiofen gibi farklı oksidasyon ve indirgeme elektroaktivitelerine sahip iki farklı p-katkılı polimer kullanılır. Tip III

(simetrik) süperkapasitör n-p tipi süperkapasitördür. Elektrotlar, poli(3-florofenil)tiöfen gibi aynı molekülde hem p- hem de n-katkılı olabilen aynı polimeri kullanır. Susuz çözeltilerde voltaj aralığı 3,1 V'a kadardır. Süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan elektriksel iletken polimerler polianilin (PANI), politiyöfen (PTh), polipirol (PPy) ve bunlara karşılık gelen türevlerdir. İletken polimerlerin monomerlerinin kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyona uğramaları, iletken polimerlerin polimerizasyonunu sağlar. İletken polimerler ve türevleri, kaplamada, tıp'ta, sensörler ve biyosensörler gibi çeşitli alanlarda büyük ölçüde uygulanmıştır.

2.5.2.1.1 Polimer Modifiye Elektrotları

Süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak yüksek iletkenliğe sahip polimerler kullanılır: PANI, PPy ve PTh. İletken polimerler her zaman redoks işlemleri yoluyla yükü depolar ve serbest bırakır. Oksidasyon meydana geldiğinde, iyonlar polimere aktarılır. İndirgeme meydana geldiğinde iyonlar çözeltilere geri salınır. Mükemmel içsel iletkenlikleri nedeniyle, iletken polimer elektrotlar en büyük potansiyel enerjiye, güç yoğunluklarına sahiptir ve yüksek spesifik kapasitans sağlar. Bununla birlikte, verimli n-katkılı iletken polimer malzemelerin eksikliği, bunların psödokapasitörlerdeki uygulamalarını sınırlamıştır. Ayrıca, şarj-deşarj döngüleri sırasında kararlılıklarını sınırlayan indirgeme-oksidasyon reaksiyonları sırasında yaşanan mekanik stres nedeniyle döngü ömürleri son derece zayıftır.

2.5.2.1.2 Redox Polimerler

Redoks polimerleri, 1980'lerde yeni bir elektroaktif polimer türü olarak ortaya çıkmıştır. Redoks polimerlerin ilk olarak kimyasal yapıları, ferrosen içeren polimerlere veya poliasetilen gibi iletken polimer omurgalarına dayanıyordu. Şu anda redoks polimerleri, çok çeşitli kimyasal yapılar oluşturmaktadır. Örneğin farklı konjuge polimer omurgaları ve elektroaktif organik veya inorganik kısımlar gibi. Redoks polimerleri üç ölçüt kullanılarak sınıflandırılmıştır. İlk olarak polimer omurgasındaki redoks merkezi, ikinci olarak konjuge/yarı iletken veya konjuge olmayan polimer omurgasının doğası ve üçüncü olarak redoks merkezin organik veya inorganik olması. Geliştirilen çok çeşitli redoks polimerleri nedeniyle, bu sınıflandırmalar istisnaları içeriyordu. Redoks polimer sistemleri, tersinir olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen gruplar içeren polimerlerdir. Başka bir deyişle, redoks polimerleri

elektron kaybetme veya elektron alma yoluyla elektrokimyasal özelliklerini değiştirme gibi özelliklere sahiptir. Redoks polimerleri, indirgenme-yükseltgenme polimerleri, elektron transfer polimerleri veya elektron değişim polimerleri olarak da bilinir.

2.5.2.1.3 Polianilin

Polianilin (PANI), iletken polimerler arasında en umut verici polimerlerden biridir. Çünkü polianilin yüksek kararlılığa, ayarlanabilir iletkenliğe ve optik özelliklere sahiptir. Polianilinin iletkenliği dopant konsantrasyonuna bağlıdır ve ancak pH 3,23'ten düşük olduğunda metal benzeri iletkenlik verir Polianilin farklı formlarda bulunur. Oksidasyon durumlarına göre lökoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin olarak sınıflandırılırlar, yani lökoemeraldin yeterince indirgenmiş halde bulunur ve pernigranilin tamamen yükseltgenmiş halde bulunur. Polianilin, yalnızca orta derecede yükseltgenmiş durumdayken iletken hale gelir ve tamamen yükseltgenmiş durumda bir yalıtkan görevi görür.

2.5.2.1.4 Polianilinin Yapısı ve Sentezi

PANI'nın formları farklı kararlılıklara, renklere ve iletkenliklere sahiptirler. Lökoemeraldin, tamamen indirgenmiş PANI'yi temsil eder. Lökoemeraldin formu amino ve benzen grupları içermektedir. Ayrıca havada oksitlenirler ve iletken özelliğe sahip değildirler.

Lökoemeraldin formu, asit içeren ortamlarda iletken olan emeraldin tuzuna yükseltgenebilir. (p doping). Pernigranilin, değişen aminobenzen ve kinondiimin parçalarından oluşur. Kinonediimin grubu nükleofillerin varlığında kararsız olduğundan, özellikle su, pernigra nilin ve tuzları havada kolayca ayrırır. PANI'nın emeraldin tuzu, zümrüt bazının inorganik ve organik asitlerle protonlanması sırasında oluşur. Kural olarak, bu işleme doping denir. Zümrüt baz formundaki PANI asitlerle işlendiğinde, protonlar öncelikle azotun imin atomlarıyla etkileşime girer; sonuç olarak polikasyonlar ortaya çıkar [4]. Komşu nitrojen atomları üzerinde lokalize olan pozitif yükler, polimer sisteminin toplam enerjisini arttırdığından, elektron yoğunluğu yeniden dağılıma uğrama eğilimindedir; sonuç olarak, azot atomlarının yalnız elektron çiftinin “eşleşmemesi” sistemdeki elektron miktarında herhangi bir değişiklik olmaksızın meydana gelir [5]. Bir zincirde kation radikalleri ortaya çıkar; belirli bir konjugasyon uzunluğu boyunca delokalize olurlar ve polimerin elektron iletkenliğini

sağlarlar. Polianilin zümrüt formundaki elektron iletkenliği, protonasyonuna bağlıdır ve protonasyon derecesi %0'dan %20'ye yükseldikçe on büyüklük mertebesi artar [6]. Bu davranışın yalnızca polianilin için tipik olduğunu unutmayın. PANI katyon radikallerinin delokalizasyonu sadece molekül içi mekanizma yoluyla değil, aynı zamanda moleküller arası mekanizma yoluyla da meydana gelebilir. Bu durumda, iletken polimerin zincirleri, bir polimer zincirinden diğerine π elektronlarının aktarımının sağlanması için bir yönde yönlendirilmelidir [7]. Bu süreç, kural olarak, PANI'nın (π istifleme) benzen ve kinoit halkaları arasındaki van der Waals etkileşimleri yoluyla gerçekleşir [8, 9]. Böyle bir yapılandırılmış polianilin elektron iletkenliği $(1.1-1.2) \times 10^3$ S/cm kadar yüksek olabilir [9].

2.5.2.1.5 Anilinin Polimerizasyonu

Polianilin, kural olarak, anilinin dopantların mevcudiyetinde kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonu yoluyla hazırlanır. Sentez işlemine bağlı olarak; sıcaklık ve zaman rejimleri, oksitleyici, katkı maddesi ve çözücü türleri; elektrotta uygulanan voltaj vb., yapı, morfoloji ve redoks durumu gibi farklı özelliklere sahip polianilin hazırlanabilir.

- **Elektrokimyasal polimerizasyon:**

Elektrokimyasal sentezin, katkı içermeyen ve polianilin solventten ve reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı moleküllerden saflaştırılması için özel prosedürler gerektirmeyen en saf ürünü ortaya çıkardığına yaygın olarak inanılır. Anilinin polimerizasyonu, inert iletken malzemeden yapılmış bir elektrot üzerinde gerçekleşir. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu çoğunlukla arka plan elektrolitleri ve bir asit içeren sulu çözeltilerde gerçekleştirilir [33]. Polianilin elektrokimyasal sentezi durumunda potansiyostatik, galvanostatik ve potansiyodinamik yöntemler uygulanır [34]. İlk durumda, potansiyel 0,7–1,2 V (doymuş bir kalomel elektrotu karşı) mertebesinde sabit bir değere sahiptir; son durumda, potansiyel döngüsel modda –0,2 ila 0,7–1,2 V arasında değişir (doymuş bir kalomel elektrotu karşı). Anilin polimerizasyonunun galvanostatik rejiminde, akım yoğunluğunun sabit değeri 10 mA/cm²'yi geçmez. En önemli yönleri incelemelerde ayrıntılı olarak ele alınan anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu, farklı özellik ve morfolojilere sahip polianilin sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PANI bazlı

kompozit malzemeler, organik alan transistörlerinde ve şarj edilebilir pillerde kullanım bulmuştur.

- **Kimyasal polimerizasyon:**

Anilinin kimyasal polimerizasyonu, aralarında en yaygın olarak amonyum persülfatın kullanıldığı çeşitli oksidanların kullanımı ile gerçekleştirilir [41]. Bu oksidanın varlığında en yüksek verimle (%90) polianilin oluşur; N-metilpirolidon (1.17 dL/g) içinde yüksek iletkenlik (~ 1.2 S/cm) ve içsel viskoziteye sahiptir. Zümrüt tuzu formunda polianilin hazırlamak için, çeşitli asitler veya tampon çözeltiler kullanılarak asidik bir ortamda ($1 < \text{pH} \leq 3$) polimerizasyon gerçekleştirilir. Polianilinin kimyasal sentezi, çeşitli fizikokimyasal özelliklere ve süper moleküler yapılara sahip iletken polimerler hazırlamanın en basit yoludur. İletken polimerin herhangi bir substrat (matris) üzerine uygulanabileceğini unutmayın. Bu durum, kimyasal senteze, bir substratın iletken olması gereken elektrokimyasal senteze göre tartışılmaz bir avantaj sağlar.

2.5.2.1.6 Polianilinin Özellikleri

- Geniş ve kontrol edilebilir iletkenlik aralığına sahiptir. Düzgün polianilin bileşimleri için 100 S/cm kadar yüksek iletkenlik seviyeleri elde edilebilir. Polianilin bileşimleri içeren polimer harmanları için 10^{-10} 'dan 10^{-1} S/cm'ye (eriyik işleme) ve 10 S/cm'ye (çözelti işleme) kadar tüm iletkenlik seviyeleri elde edilebilir. Önemli bir avantaj, küresel karbon siyahı dolgulu plastiklerde gözlemlenen elektriksel iletkenliğin başlangıcı için klasik yüksek sızma eşliğinin mevcut olmamasıdır.
- Polianilin bazlı bileşimler, üfleme ve enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, perdahlama, film dökümü ve elyaf bükme gibi geleneksel teknikler kullanılarak işlenebilir. Bu bileşimler, elektriksel özelliklerde önemli bir değişiklik olmaksızın kısa süreler (5-10 dakika) için 230-240°C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanabilir ve birçok ticari polimer ile eritilerek karıştırılabilir. Seçilmiş endüstriyel çözücüler, saf polianilin bileşimlerinin çözeltiyle işlenmesi için kullanılabilir.
- Plastikleştirilmiş polianilin bileşimleri, eriyik viskozitesini düşürerek, işlem sıcaklığını düşürerek ve işlem süresini kısaltarak eriyik işleme performansını

iyileştirir. Geliştirilmiş eriyik akışı özellikleri, örneğin karmaşık şekillerin enjeksiyonla kalıplanmasını kolaylaştırır.

- Renkli ve şeffaf elektrik iletken ürünlerdir. Elektriksel olarak iletken, renkli ve şeffaf ince filmler ve kaplamalar, polianilin bazlı bileşimler kullanılarak yapılabilir.

2.5.2.2 Metal oksitler / hidroksitler

Metal oksitler/hidroksitler, olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından dolayı süperkapasitörlerde en çok kullanılan aktif malzemeler arasında yer almıştır. Metal oksitler/hidroksitler geleneksel karbon temelli elektrotlardan daha yüksek enerji yoğunluğuna ve polimer malzemelerden daha yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahiptir.

Metal elektrot malzemeleri, karbon temelli malzemeler gibi enerji depolamakla kalmazlar, aynı zamanda elektrot ve iyonlar arasında uygun potansiyel aralığı içinde elektrokimyasal faradaik reaksiyonlar sergilerler. Fe, Ru, Mn, V, Ni ve Co gibi çeşitli metal oksitler/hidroksitler süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanılabilirler.

2.5.3 Kompozitler

Kompozit malzemeler, her bir bileşenin kendine özgü fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini gösterdiği iki veya daha fazlasının birleşiminden oluşur. İletken polimerler ve metal oksitler/hidroksitler vb. ile karbon temelli malzemenin modifiye elektrotunu kompozit malzemeleri oluşturmaktadır.

2.6 Yapılan Çalışmalar

Lebedeva, Marina V. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, polianilin/karbon (PANI/C) kompozitleri, karbon malzeme varlığında anilinin oksidatif polimerizasyonu ile farklı pH değerlerinde sentezlendi. Numunelerin elektrokimyasal davranışı, farklı modellerde üç elektrotlu bir hücrede döngüsel voltametri ile araştırılmıştır. Elektrolitler: asetonitril içinde sulu 1 M H₂SO₄ ve 1 M 1-butil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (BMIMBF₄) çözeltisi (ILE). Proton kaynağı olarak BMIM + içeren ILE'deki polianilin dönüşümlerinin döngüsel voltametri veri

mekanizmasına dayanır. Simetrik süperkapasitörler (SC), PANI/C elektrotları ve ILE ile birleştirildi.

Dong, Chang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, iyonik sıvı ile modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit / polianilin (RGO-IL / PANI) kompoziti başarıyla sentezlendi. İyonik sıvı, RGO tabakalarının ara katman mesafesini genişletti ve PANI'nin düzenli oluşumunu iyileştirmek için katkı sağladı. RGO-IL / PANI'ye dayalı süperkapasitör olağanüstü enerji yoğunluğu (501 W kg^{-1} 'de $24,1 \text{ Wh kg}^{-1}$), iyi döngü stabilitesi (1000 döngüden sonra % 91,5 kapasite tutma) ve mükemmel esneklik sundu. Sonuçlar önemli potansiyeli gösterdi. Elde edilen RGO-IL / PANI kompozitinin esnek bir yüksek performanslı enerji depolama cihazları için elektrot malzemesi sağladı.

Ahırrao, Dinesh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, solar indirgenmiş gözenekli grafen (SRPG) ve polianilin ağından (PANI) oluşan bir nanokompozit, yerinde oksidatif polimerizasyon kullanılarak başarıyla sentezlendi. Kompozit olarak, birkaç SRPG yaprağı, PANI katmanlarıyla başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Oysa, geri kalan SRPG tabakaları, benzersiz bir PANI-SRPG kompoziti oluşturan PANI ağına etkili bir şekilde dahil edilmiştir. Elektrokimyasal incelemeler, çeşitli potansiyel pencereler altında sulu ve iyonik sıvı elektrolitlerde gerçekleştirildi. PANI elektrotları, 5000 galvanostatik şarj-deşarj (GCD) döngüsünden sonra yalnızca %69,26 kapasite tutma ile $555,92 \text{ F g}^{-1}$ gravimetrik şarj depolama kapasitesine ulaştı. Öte yandan, PANI-SRPG, 5000 GCD döngüsünden sonra %98,46 kapasite tutma ile $939,96 \text{ F g}^{-1}$ 'lik olağanüstü yüksek spesifik kapasite sergiledi.

LI, Shihua ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, anilinin yerinde polimerizasyonu için sırasıyla çözücü ve katkı maddesi, oksitleyici olarak kullanılmıştır. İyonik sıvının benzersiz yapısının uygulanması nedeniyle, yüksek çözünürlüklü (dimetil sülfoksit (DMSO) içinde 25 mg mL^{-1}) iyonik sıvı katkılı polianilin (IL-PANI) elde ettik. Ve $[\text{C4mim}][\text{2S}_2\text{O}_8]$ 'in anilin monomerine oranının ayarlanmasıyla, tercih edilen PANI nanolifleri, üç boyutlu bir gözenekli yapı oluşturmak için kontrol edilebilir. İyon / elektron taşıma kanallarının 3D yapı içinde oluşturulabileceği bulundu. Böylece, redoks reaksiyonları hem yüzeyde hem de PANI elektrodunun içinde meydana gelebilir. Elektrokimyasal karakterizasyon, fabrikasyon PANI elektrodunun $0,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 489 F g^{-1} spesifik kapasite

sergilediğini gösterdi. Ayrıca kapasite tutma oranı 2 A g^{-1} 'de 4000 döngüde incelendikten sonra % 81'e ulaşmıştır [37] .

Iessa, K. ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Üç boyutlu (3D) gözenekli sünger benzeri iyonik sıvı (IL) –grafen hibrit malzemenin gelişimini IL moleküllerini ve grafen nano-yapraklarını kendi kendine birleştirme işlemi yoluyla entegre ederek rapor edilmiştir. Elde edilen IL-grafen mimarisi, yüksek yüzey alanı, verimli elektron taşıma ağı ve yüksek gözenekli yapısı ve yüzeyindeki IL anyonundan türetilen benzersiz hidrofilik özellikleri sayesinde yüksek yüzey alanına, verimli elektron taşıma ağına ve hızlı yük aktarım kinetiğine sahiptir, bu süperkapasitör için yüksek arzuya sahiptir. Uygulama. Redoks-aktif polianilin (PANI) nanorodları ayrıca elektropolimerizasyon ile IL-grafen iskelesi üzerinde dekore edilmiştir. Süper kapasitör için bağımsız 3B elektrot olarak kullanıldığında, ortaya çıkan PANI modifiye IL – grafen (PANI – IL – grafen) elektrotu, yüksek kapasitansla $1,0 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 662 F g^{-1} 'e kadar spesifik bir kapasitans sergiler. Akım yoğunlukları $1,0$ 'dan 20 A g^{-1} 'e yükseldikçe % 73,7 tutma ve 10 A g^{-1} 'de 5000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitans bozulması % 7,0'dan azdır [38].

Kandalkar, Sunil G. ve arkadaşlarının yapmış olduğu mevcut çalışma, kobalt klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) öncüsünden bakır substrat üzerine kobalt oksit filmi için oda sıcaklığında, basit ve düşük maliyetli bir kimyasal yol ve süperkapasitör uygulaması için yapısal ve elektrokimyasal özellikleri için karakterizasyon araştırılmıştır. Filmin morfolojisi ve kristal yapısı sırasıyla taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını kırınımı teknikleri ile incelenmiştir. Kobalt oksit filmin elektrokimyasal süperkapasitif özellikleri, döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj yöntemleri kullanılarak değerlendirildi. Film, 10 mV/s tarama hızında 1.0 M sulu KOH elektrolitinde (165 F/g) maksimum spesifik kapasitans gösterdi [39].

Wang, Xu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada, süperkapasitör uygulamaları için tek kristalli nikel-kobalt bimetalik karbonat hidroksit nanotellerinden (NiCo cNW) gözenekli Ni-Co oksit nanotellerinin oluşumunu sunulmuştur. Yüksek en-boy oranlı NiCo cNW'lerin, dodesil anyon destekli kristalizasyon-çözünme-yeniden kristalleştirme işlemi yoluyla yüksek kristalli nikel kobalt katmanlı çift hidroksitlerden evrimleştiği bulunmuştur. Gözenekli nikel kobalt oksit ($\text{Ni}_x\text{Co}_3-x\text{O}_4$) nanotel dizisi, süper kapasitörlerin montajı için nikel köpük (NF) üzerinde nikel kobalt bimetalik

karbonat hidroksit nanotellerinin ısıtılmasıyla oluşturulur. Bu bağlayıcı içermeyen elektrot, 1 A g⁻¹'de 1479 F g⁻¹ ve 30 A g⁻¹'de 792 F g⁻¹'lik yüksek bir spesifik kapasitans gösterir [40].

Kandalkar, S. G ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kobalt oksit ince film elektrotu, kobalt kaynağı olarak kobalt klorür içeren sulu bir alkalın banyosundan bakır substrat üzerinde basit ve ucuz kimyasal biriktirme yöntemi benimsenerek büyütüldü ve yapısal ve morfolojik çalışmalar için karakterize edildi. Kobalt oksit elektrotun süper kapasitif özellikleri, sulu KOH elektrolit çözeltisi içinde incelenmiştir. Elektrolit konsantrasyonunun spesifik kapasitans üzerindeki etkisi ve kobalt oksit elektrotunun stabilitesi incelenmiştir. Kobalt oksit filmleriyle elde edilen en yüksek spesifik kapasitans 118 F g⁻¹ idi [41].

Zhou, Wen-Jia ve arkadaşlarının yapmış olduğu mevcut çalışma, yeni sıralı mezo gözenekli kobalt hidroksit filmleri, Brij 56'nın altıgen liyotropik sıvı kristal fazının sulu alanlarında çözünen kobalt nitrattan farklı substratlar, yani köpüklü nikel ağ ve titanyum plaka üzerinde başarılı bir şekilde elektro-çökeltmiştir. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları, biriktirilmiş filmlerin geçmeli nanotabaka benzeri bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu ve nanometre boyutunda altıgen gözenek dizileri ve genişletilmiş periyodiklik ile düzenli bir nano yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Çeşitli elektrokimyasal test sonuçları, her iki substrat üzerindeki filmlerin, özel sıralı mezogözenekli nano yapı nedeniyle mükemmel elektrokimyasal kapasitif davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca, köpüklü Ni ağ üzerinde sıralı mezo gözenekli kobalt hidroksit filminin, Ti plaka üzerindeki filminden (maksimum: 1018 F g⁻¹) çok daha yüksek özgül kapasitansa (maksimum: 2646 F g⁻¹) sahip olduğu açıktır. Bunun başlıca nedeni, Ti plakadan çok daha geniş yüzey alanına sahip köpüklü Ni ağ alt tabakasının Co(OH)₂ filminin kullanımını ve kapasitansını büyük ölçüde artırabilmesidir [42].

Kale, Shital B., ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, nanokristal kobalt sülfür ince film elektrotları, bağlayıcısız kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi kullanılarak paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanmış ve 1M KOH elektrolitinde elektrokimyasal çalışma gerçekleştirilmiştir. Lineer süpürme voltametri (LSV) eğrisi, kobalt sülfür ince film elektrotunun 10 mAcm⁻²'lik akım yoğunluğuna ulaşmak

için 300mV aşırı potansiyel (η) gerektirdiğini gösterir. Ayrıca, 14 saatin üzerinde kararlı katalitik aktivite ile 57 mVdecade^{-1} Tafel eğimi sergiler. İyi elektrokatalitik oksijen evrim performansının yanı sıra, süper kapasitif çalışmada 5 mVs^{-1} tarama hızında 252.39 Fg^{-1} spesifik kapasitans gösterir. Kararlılık testi, kobalt sülfür elektrotunun 1000 döngüsel voltametri (CV) döngüsü için kararlı olduğunu gösterir [43].



BÖLÜM 3

DENEYSEL PROSEDÜRLER

3.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’deki gibi listelenmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Marka
Kobalt (II) klorür heksahidrat	Merck
Potasyum pirofosfat	Sigma-Aldrich
Monopotasyum fosfat	Sigma-Aldrich
Potasyum hidroksit	Merck
Etilen glikol	Tekkim
Kobalt (II) klorür	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Kolin klorür	Merck
Sodyum sülfat	Zagkimya
Etil alkol	Sigma-Aldrich
Anilin	Merck
Sülfirik asit	Merck
Lidyum perklorür	Alfa Aesor

3.2 Araştırmada Kullanılan Elektrokimyasal Olmayan Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTIR, “Fourier transform kızılötesi” anlamına gelir ve en yaygın kızılötesi spektroskopi şeklidir. Tüm kızılötesi spektroskopilerde, kızılötesi radyasyon numune içerisinden geçtiğinde radyasyonun belli bir kısmının emilimi ilkesine dayanır.

Numune içerisinden geçen radyasyon kayıt altına alınır. Farklı yapılar sergileyen farklı moleküller farklı spektrumlar üretilir, bu spektrumlar sayesinde molekülleri ayırt etmek ve tanımlamak mümkündür. Bu spektrumlar, insanların DNA'sı veya parmak izlerine benzer. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spektrometre cihazı ile FTIR spektrum ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2 X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal boyut, kristal yapısı ve gerinim gibi malzeme özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılır. X-ışını kırınımı yöntemi, Bragg denklemi (numunlerin kristal düzlemleri üzerindeki paralelleştirilmiş X-ışını insidansının yansıması olarak tanımlanabilen) ilkesi üzerinde çalışır. Numunelerdeki kristal yapı, uygulanan X-ışınları demetinin birçok yöne kırılmasını sağlar. Kırılan bu ışınların yoğunluklarını ve açılarını ölçülerek, kristal yapı içindeki elektron diziliminin üç boyutlu bir resmi oluşturulabilir. Kristal yapıda bulunan elektronların yoğunluğuna bakılarak, yapıdaki atomların ortalama konumları, kimyasal bağları ve kristalografik düzensizlikleri belirlenebilir. XRD, geniş açılı elastik saçılıma dayanır ve genellikle kristal malzeme için kullanılır ve kristal olmayan malzeme için tercih edilmez. Tüm  l mler Angstrom cinsinden ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ veya $10\text{--}10\text{m}$) yapılır.

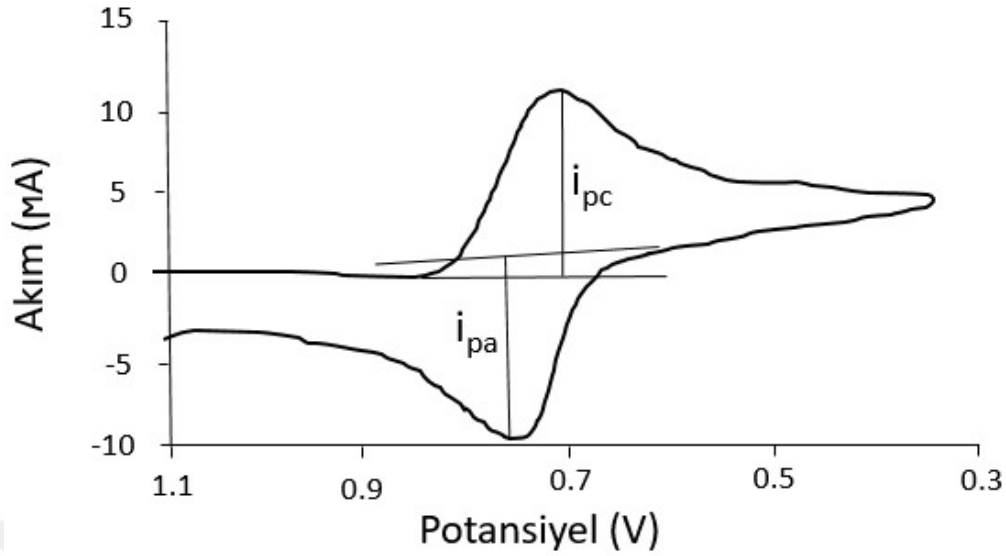
3.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), görüntüleme için yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Gelen elektron ışını, numunenin yüzeyi boyunca taranır ve geri saçılan veya yayılan ikincil elektronlar tespit edilir. Elektron numune ile etkileştiğinde meydana gelen sinyaller, numuneyi oluşturan malzemelerin dış morfolojisi, kristal yapısı ve kimyasal bileşimi gibi özellikler hakkında bilgi verir. Bir katot, çok yüksek elektrik alanı uygulaması altında elektron yaydığında, daha iyi görüntüler sağlayabilir ve bu alan yayıcı-FE-SEM olarak da bilinir. SEM numune bileşimini EDS aracılığıyla tahmin eder. Partikül boyutlandırma, tek tek partiküllerin manuel ölçümleriyle gerçekleştirilebilir. SEM, düşük enerjili elektron demeti ile yüzeyini tarayarak numunenin bir görüntüsünü oluşturur ve düşük nanometre aralığında çözünürlükler elde eder. Numune yüzeyinde genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar seçilebilir. Bu alanlar yaklaşık 20X ile 30.000X arasında değişen büyütme ve 50 ile 100 nm uzaysal çözünürlük kullanılarak tarama modunda görüntülenebilir.

3.3 Araştırmada Kullanılan Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

3.3.1 Dönüşümlü Voltametri

Döngüsel voltametri (CV), malzemeler için temel potansiyodinamik elektrokimyasal testtir. Burada akım, potansiyelin belirlenen sınırlar içerisinde (negatiften pozitive ve pozitiften negatife) ileri geri süpürülmesiyle kaydedilir. Bu şekilde elde edilen bilgilerle, numunenin elektrokimyasal davranışı belirlenebilir. Döngüsel voltamogramın grafik analizi, elektrotun kapasitif davranışını tahmin ederek, malzemenin indirgeme ve yükseltgenme tepe noktalarını (redoks tepelerini) verir (Şekil 3.1 Döngüsel voltamogram eğrisi.'e bakınız)). Döngüsel voltametri'ye giriş olarak, elektrodun potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak rampalanır. İleri tarama için, pozitif bir rampa sinyali sağlanırken, voltaj ilk yarı döngüden sonra değıştirilir, ardından ikinci yarı için döngüsel voltamogramın doğasını tersine çeviren negatif bir rampa meydana gelir. Bu şekilde devam eden sistemde, indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları yardımıyla denge durumuna ulaşmaya çalışırken, başladığı aynı konuma ulaşır. Böylelikle döngüsel bir model izlemiş olur. Ortaya çıkan model, sistemin uğradığı değışiklikler hakkında bilgi verir. CV eğrisini doğru şekilde incelenerek, sistemin reaksiyonları (tersinir, tersinmez veya yarı-tersinir) hakkında bilgi verilebilir. Döngüsel voltametri tekniğinde genellikle, elektrolit içindeki analitin veya elektrot yüzeyinde biriktirilen yapıların elektrokimyasal davranışlarını incelenir.



Şekil 3.1 Döngüsel voltamogram eğrisi.

CV deneyi, bir döngü veya birden fazla potansiyel döngü ile gerçekleştirilebilir. Birim zaman başına volt olarak ifade edilen rampa sinyalinin eğimi, tarama hızı olarak adlandırılır. Bu tarama hızının aralığı, saniyede birkaç milivolttan saniyede birkaç yüz volta kadar olabilir. Sistemin tarama hızı, hücrenin elektrokimyası hakkında net bir fikir edinmek için değiştirilebilir. Bu nedenle, tarama hızı, test edilecek örneğin voltametrik davranışında çok önemli bir rol oynar. Tarama hızına bağlı olarak, tepe potansiyelleri ile birlikte oksidasyon ve indirgeme tepe akımlarında bazı değişiklikler beklenebilir. Ayrıca, tepe akımı (faradaik akım) artan tarama hızı ile artıyorsa, elektrot malzemesinin daha iyi psödokapasitif davranışı ile birlikte iyi bir hız kapasitesini temsil eder. Daha yüksek tarama hızı, elektrotun (çalışma elektrotu) yüzeyindeki elektroaktif türlerin mevcudiyeti nedeniyle daha yüksek sayıda redoks reaksiyonu ile sonuçlanır. Bununla birlikte, daha yavaş bir tarama hızı için, indirgeme veya oksidasyondan elde edilen ürünlerin, ürünleri elektroaktif olmayabilecek bir kimyasal reaksiyona katılması için mevcut yeterli zaman nedeniyle tepe noktasını (ileri veya geri tarama tepe noktası) kaçırma olasılığı vardır. CV'deki bu tepe akımı, Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

3.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir hücrenin empedans özelliklerini araştırmak için küçük bir genlik, alternatif akım (AC) sinyali kullanan güçlü bir

tekniktir. AC sinyali, test edilen elektrokimyasal hücre için bir empedans spektrumu oluşturmak üzere geniş bir frekans aralığında taranır. EIS, elektrokimyasal hücrede yer alan kapasitif, endüktif ve difüzyon süreçlerinin çalışmasına izin vermesi bakımından doğru akım (DC) tekniklerinden farklıdır. EIS'nin arkasındaki teori, DC tekniklerinden daha karmaşıktır, bu nedenle, başlamadan önce temel prensipler hakkında temel bir anlayışa sahip olmanız önerilir. EIS, kaplamalar, piller, yakıt hücreleri, fotovoltailer, sensörler ve biyokimya gibi geniş kapsamlı uygulamalara sahiptir. Bu kılavuz, kaplanmış alüminyum panelin korozyon performansını analiz etmek için EIS tekniğinin uygulanmasına odaklanacaktır. Araştırılan elektrokimyasal sistem bilgisi de başlamadan önce yararlıdır. Sistemin temel bir anlayışıyla, potansiyostatın istenen bilgileri toplayıp toplayamayacağı ve toplanan verilerin doğruluk gereksinimlerini karşılayıp karşılamadığı bilinebilir.

3.3.3 Kronoamperometri

Kronoamperometri, çalışma elektrotunun potansiyelinin kademeli hale getirildiği ve elektrotta oluşan akımın zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü elektrokimyasal yöntemidir. Ölçülen akım-zaman arasındaki ilişki, elektrokimyasal sistemin çalışma elektroduna tek veya çift potansiyel adımı uygulandıktan sonra ölçülür. Elektrolize türlerin yapısı hakkında sınırlı bilgi, tepe indirgeme akımına karşı tepe yükseltgenme akımının oranından elde edilebilir. Kronoamperometri tekniğinde yaygın olarak üç elektrotlu bir sistem kullanılır.

3.4 Elektrotların Hazırlanmasındaki Deneysel Veriler

3.4.1 CoOOH-Co(OH)₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Olarak Depolanması Deneyinin Verileri

Kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, % 98), potasyum pirofosfat ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Sigma Aldrich, % 98), monopotasyum fosfat (KH_2PO_4 , Sigma Aldrich, % 99), potasyum hidroksit (KOH, Merck, % 90) daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı. % 99,5 karbondan oluşan grafit levhaların kalınlığı 1 mm idi.

50 mM CoCl_2 , 0.7 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve 0.07 M KH_2PO_4 içeren sulu çözelti, deiyonize su ($<2 \text{ uS cm}^{-1}$) kullanılarak hazırlandı. Kobaltın elektrodpozisyon işlemi üç elektrotlu bir konfigürasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirildi (çalışma elektrodu olarak grafit elektrot, karşı elektrot olarak titanyum kaplı platin ve referans elektrot olarak

Ag/AgCl). Düz bir yüzey elde etmek için grafit elektrot zımparalanmıştır. Grafit elektrot daha sonra deiyonize su ile yıkandı ve kurutuldu. Elektrodpozisyon sırasında grafit çalışma elektrotu ve titanyum kaplı platin karşı elektrot birbirlerine paralel olarak yerleştirildi. Kobalt içeren çözeltiye, 5 dakika boyunca -1.8 V uygulanarak potansiyostatik olarak elektro-çökeltildi. Co-bazlı elektrot daha sonra herhangi bir safsızlığı gidermek için deiyonize su ile yıkandı ve sıcak hava ile kurutuldu. Bu çalışmada sunulan tüm deneyler oda sıcaklığında (20 ± 2 °C) gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış grafit ve modifiye edilmiş grafit elektrotların yapısı, Cu Ka kaynağı ($1.54 \text{ \AA}$) ile bir Automated Rigaku RadB Dmax 2200 X-ışını difraktometre sistemi kullanılarak aydınlatıldı. 30° ve 80° arasındaki 2θ kırınım açıları, $6^\circ 2\theta \text{ dk}^{-1}$ tarama hızında kaydedildi. Numunelerin FTIR spektral karakterizasyonları, bir Perkin Elmer Frontier spektrometresi (Waltham, Massachusetts, ABD) kullanılarak elde edildi. Grafit üzerindeki kaplanmamış grafit ve kobalt bazlı filmlerin morfolojisi, bir taramalı elektron mikroskobu (Zeiss GeminiSEM 300 FEGSEM, Carl Zeiss, Oberkochen, Almanya) ile incelenmiştir. Kobalt, grafit elektrot üzerine katodik olarak elektro-çökeltildi ve bu filmler, elektrokimyasal karakterizasyonlar için 1 M KOH'de -0.3 V ile +0.3 V arasında tarandı. Tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu bir potansiyostat sistemi (AMETEK VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, ABD) kullanılarak yapıldı. Döngüsel voltametri eğrileri, 5 mV s^{-1} ile 100 mV s^{-1} arasında değişen çeşitli tarama hızlarında -0.3 V ile +0.3 V arasındaki potansiyel pencerede kaydedildi.

3.4.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı Deneyinin Verileri

Kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, %98), potasyum pirofosfat ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Sigma Aldrich, %98), monopotasyum fosfat (KH_2PO_4 , Sigma, %99) ve KOH (Tekkim, %90) direkt olarak kullanılmıştır. 0,7 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve 0,07 M KH_2PO_4 içeren pirofosfat ortamında 50 mM CoCl_2 'nin sulu bir solüsyonunda deiyonize su ($0,5 \mu\text{S cm}^{-1}$ ve $1,5 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Tüm elektrokimyasal deneyler, bir çalışma, referans ve karşı elektrot olmak üzere üç elektrotlu hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans, çalışma ve karşı elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl, grafit ve platin kaplı titanyum kullanıldı. Grafit elektrot yüzeyi zımparalandı, saf su ve etanol ile durulandı. Grafit substratın yüzeyindeki Co-

bazlı filmler, kobalt tuzu içeren bir çözeltiden farklı uygulanan voltajlarda potansiyostatik olarak 5 dakikada elde edildi.

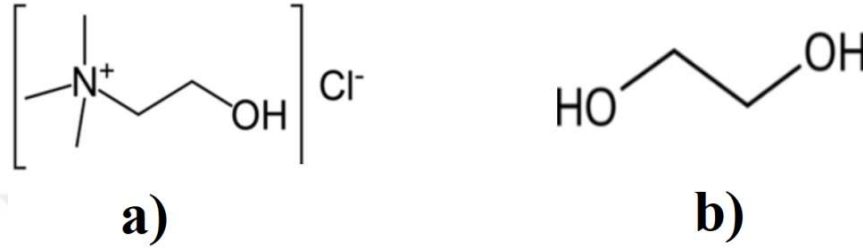
Farklı voltajlarda elde edilen Co-tabanlı filmin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (GeminiSEM 300 FEGSEM, Zeiss, Almanya) ile karakterize edildi. Numunelerin yapısal karakterizasyonu FTIR cihazı (Perkin Elmer Frontier spectrometer, USA) kullanılarak yapıldı.

CoOx filmi, kobalt çözeltisi içindeki grafit elektrot yüzeyi üzerine katodik olarak elektro-çökeltildi. Elektrokimyasal kararlılığını anlamak için 1 M KOH solüsyonunda tarandı. Numunelerin elektrokimyasal testleri, geleneksel bir üç elektrotlu sistem (VersaSTAT 3, Princeton Research, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli voltajlarda elde edilen filmler, farklı tarama hızlarında taranmış ve spesifik kapasitansları belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde kapasitans retansiyonu üç elektrotlu CHI1100 (CHI Instruments Inc., ABD) potansiyostat cihazı kullanılarak belirlenir.

3.4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezi Deneyinin Verileri

Potasyum hidroksit (KOH, Merck, %90), etilen glikol (C₂H₆O₂, Merck, %99) (EG), kobalt (II) klorür (CoCl₂·6H₂O, Merck, %98), kolin klorür (HOC₂H₄N(CH₃)₃Cl, Merck, %98) (ChCl), daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. Ethaline adlı iyonik sıvı, ChCl ve EG (1:2 mol oranında) 55 °C'de şeffaf bir çözelti elde edilene kadar karıştırılarak hazırlandı. Elde edilen iyonik sıvı ile CoCl₂ çözeltisi hazırlandı. Paslanmaz çelik ağ elektrotları deiyonize su ile yıkandı. Bu çalışmadaki elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu bir sisteme sahip bir potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir (VersaSTAT 3, Oak Ridge, ABD). Paslanmaz çelik hasır çalışma elektrotu, platin tel ikincil elektrot olmak üzere üç elektrot hücresi kullanılmıştır. Ag/AgCl ve Ag teli sırasıyla sulu çözelti ve iyonik sıvıda kullanılan referans elektrottur. 3 M KCl içeren Ag-AgCl sulu çözeltide kullanıldı, ancak Ethalin elektrolitinde kullanılmadı çünkü Ag-AgCl (3 M KCl) referans elektrotundaki su iyonik sıvı ile karışabilir ve bu ölçümlerin potansiyelini değiştirebilir. Odak, çalışma elektrotunda meydana gelen reaksiyon olduğundan, karşı elektrotun reaksiyonunu sınırlamaktan kaçınmak için karşı elektrotun boyutu, çalışan paslanmaz çelik ağ elektrotunun boyutundan daha büyüktü. Paslanmaz çelik ağ elektrot, hazırlanan kobalt

tuzu içeren Ethalin çözeltisine daldırıldı ve -1.50 V potansiyel uygulanarak kobalt elektrodepozisyonu yapıldı. Elde edilen elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonları için 1 M KOH elektroliti kullanıldı. Döngüsel voltamogramlar farklı tarama hızlarında kaydedildi ve alan kapasitansları hesaplandı. Tüm biriktirme deneyleri 55 °C'de yapıldı ve elektrot karakterizasyonları oda sıcaklığında (22 ± 2 °C) yapıldı. Elektrot yüzeyleri, dik bir mikroskop (Nikon Eclipse LV150NL) kullanılarak incelendi.



Şekil 3.2 a) Kolin klorür ve b) etilen glikolün yapısı. Etalin iyonik sıvı, bir kısım kolin klorür (ChCl) (panel a) ve iki kısım etilen glikol (EG) (panel b) karıştırılarak elde edildi.

3.4.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi Deneyinin Verileri

CoOx filmin sentezlenmesinde potasyum hidroksit (KOH, Merck,% 90), kobalt (II) klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, % 98) monopotasyum fosfat (KH_2PO_4 , Sigma Aldrich, % 99) ve potasyum pirofosfat ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Sigma Aldrich, % 98) kimyasalları kullanıldı. İlk önce 0,7 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 50 mM CoCl_2 ve 0.07 M KH_2PO_4 kullanılarak oluşturulan kobalt pirofosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra üç elektrotlu sistem (nikel köpük çalışma elektrodu olarak, titanyum kaplı platin karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı.) kuruldu ve nikel köpük çalışma elektrodu kobalt pirofosfat çözeltisine daldırıldı. Nikel köpük elektrot üzerine 200 saniye boyunca -1,5 V uygulanarak CoOx filmin sentezlenmesi elektrokimyasal olarak gerçekleştirildi. Daha sonra sentezlenmiş olan elektrot, elektrokimyasal kararlılığının belirlenmesi için KOH elektrolitine aktarıldı.

3.4.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodpozisyonu ve Karakterizasyonu

Sodyum klorür (NaCl, Merck, %90), çinko (II) klorür (ZnCl₂, Merck, %98), kobalt (II) klorür (CoCl₂, Merck, %98), etilen glikol (C₂H₆O₂, Merck, %99) (EG), kolin klorür (HOC₂H₄N(CH₃)₃Cl, Merck, %98) (ChCl) daha fazla saflaştırılmadan kullanıldı. İyonik sıvı, Ethalin iyonik sıvı elde etmek için etilen glikol (sıvı) ve kolin klorürün 1:2 molar oranında karıştırılmasıyla elde edildi. Bu karışım 1800 saniye sonra yaklaşık 55 °C'de ısıtılarak homojen bir sıvı faz elde edildi.

Elde edilen Ethaline iyonik sıvı ve ayrı ayrı CoCl₂, ZnCl₂ ve CoCl₂ ile ZnCl₂ karışımını içeren çökeltme elektroliti hazırlandı. Substrat olarak kullanılan bakır deiyonize su ile yıkanmış ve zımpara (200, 800, 1500 meş) ile öğütüldükten sonra kurutulmuştur. Bakır substrat 1 M CoCl₂, 1 M ZnCl₂ ve 0,5 M CoCl₂ ile 0,5 M ZnCl₂ (aynı oranda 1 M CoCl₂ ve 1 M ZnCl₂ karışımı ile hazırlanmış) karışımı Ethalin elektrolit içerisine daldırılmış ve elektrodpozisyon gerçekleştirilmiştir. 300 s boyunca 55 °C'de -1.5 V (Ag-AgCl referans elektroduna karşı) uygulayarak. Bu sayede kaplamaların tamamı bakır yüzeyler üzerinde ayrı ayrı büyütülmüştür. Tüm elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu sisteme sahip bir potansiyostat (VersaSTAT 3, Oak Ridge, ABD) ile yapılmıştır. Filmler iyonik bir sıvı ortamda kullanıldığında, üç elektrotlu hücrelerde bakır çalışma elektrotu ve platin kaplı Ti ikincil elektrot kullanılır. İyonik sıvı biriktirme elektrolitinde Pt tel referans elektrotu kullanılmıştır. Sentezlenen elektrotların korozyon mekanizmasını anlamak için kaplanmış bakırlar, potansiyodinamik polarizasyon için ağırlıkça %3,5 NaCl'ye aktarıldı (Tafel grafiği). Elektrotların potansiyodinamik polarizasyonu, 2 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirildi.

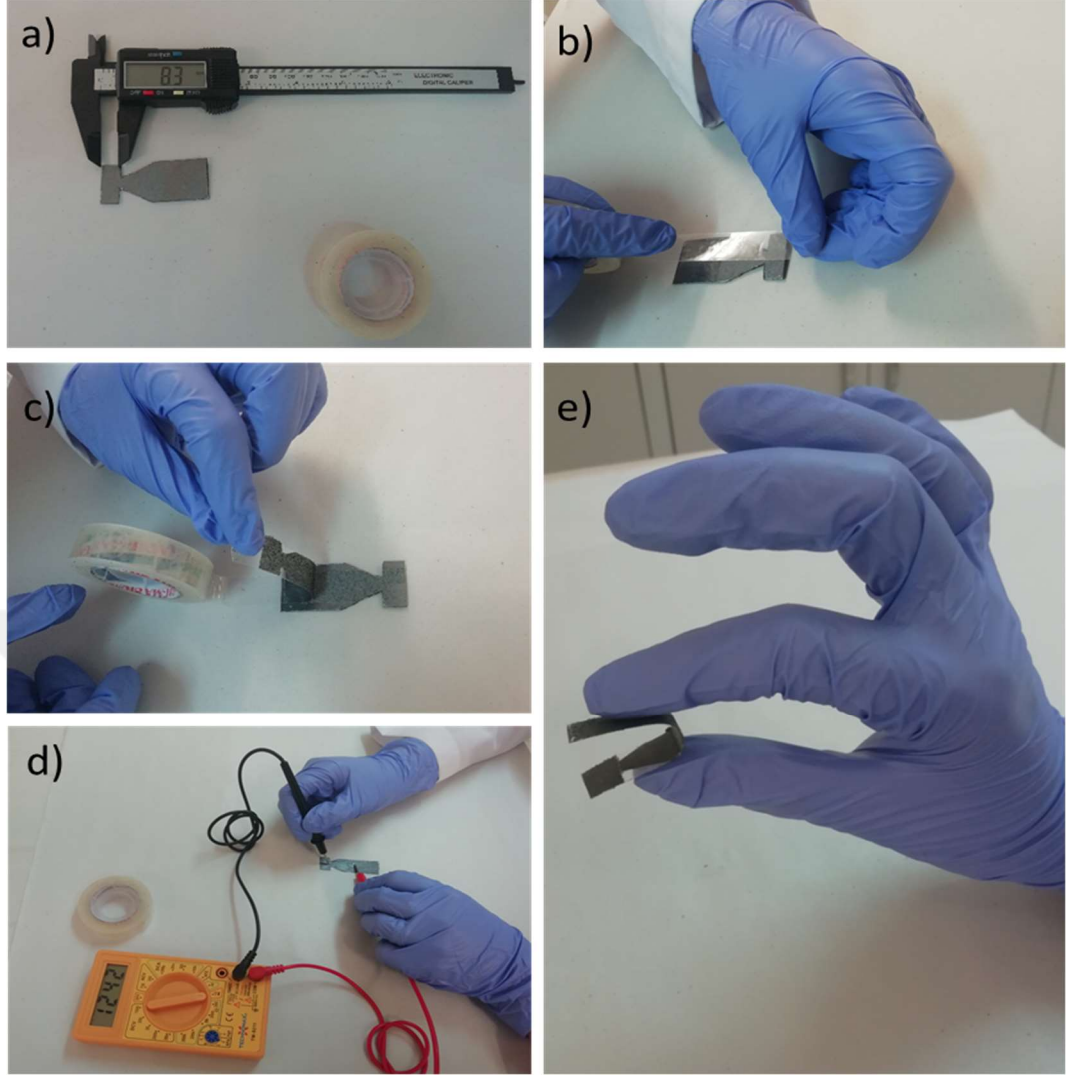
Kaplamasız bakır ve Zn, Co ve Zn-Co kaplı bakır elektrotlar Fourier Transform Kızılötesi Spektrofotometre (FTIR, Perkin Elmer, Connecticut, ABD) ile analiz edildi. Çıplak bakır, Zn, Co ve Zn-Co alaşımlı ince filmlerin morfolojik testleri, bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ZEISS Gemini FEGSEM 300, Almanya) kullanılarak yapıldı. Kaplamalı ve kaplamasız bakırın element analizleri Energy Dispersive X-Ray (EDX) analizi ile yapılmıştır. Hazırlanan ince filmler için faz tanımlaması, X-ışını kırınımı (XRD, PANalytical Empyrean, ABD) ile analiz edildi. Kaplamasız ve kaplamalı bakır için X-ışını Fotoelektron Spektrumu (XPS), Specs-Flex kullanılarak kaydedildi. Bu çalışmada elektrotların elektrokimyasal ölçümleri, üç elektrotlu bir

sisteme sahip bir potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (VersaSTAT 3, Oak Ridge, ABD). Üç elektrotlu bir sistem kullanıldı: çalışma elektrotu olarak bakır veya modifiye bakır, iyonik sıvı ortamda referans elektrot olarak platin tel ve karşı elektrot olarak Pt kaplı Ti ağ. Ag-AgCl (3 M KCl) referans elektrotunun iyonik sıvı ortamda kullanılmamasının nedeni, Ag-AgCl referans elektrotundaki suyun iyonik sıvı ile karışabilmesi, ölçümlerin potansiyelini değiştirebilir. Elektrotlar NaCl çözeltisinde döndürüldüğünde sulu ortamda referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı.

3.4.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin kullanımı

0.1 M Anilin (Merck % 97), 0.5 M H₂SO₄ (Merck % 95-% 97), etilen glikol (Tekkim % 99.5) kolin klorür (Merck % 98), Na₂SO₄ (Zagkimya % 97) kimyasalları saflaştırılmadan kullanıldı. Etilen glikol ve kolin klorürün 1:2 oranında 50 °C'de şeffaflık sağlanıncaya kadar ısıtılmasıyla sadece iyonlardan oluşan bir derin ötektik çözücü türü olan Etaline elde edilmiştir.

Esnek bant, akım toplayıcı olarak kullanılmak üzere iletken hale getirildi. Bu, Şekil 3.3'de fotoğraflandığı gibi basit ve kolay bir yöntemle gerçekleştirildi. İletken olmayan bant (Sigma Yapışkan Şeffaf Bant, 15 mm genişlik, 0.12 mm kalınlık) dökme grafit yüzeye yapıştırıldı (Şekil 3.3b). Esnek bant grafitten sıyrıldı (Şekil 3.3c). Grafit bandın iletkenliği bir milimetre ile belirlendi. Aynı alandaki bant grafit ile kaplandı ve ardından tüm deneyler için uygun çözeltilere daldırıldı. Sulu H₂SO₄ ve Ethaline iyonik sıvı ortamda çalışma elektrotu olarak grafit kaplı bant kullanıldı.



Şekil 3.3 Grafit bant kompozit elektrodun hazırlığının görüntüleri.

0.1 M anilin monomeri 0.5 M sulu H_2SO_4 içinde ve yine ayrı olarak Ethaline içinde hazırlandı. Polianilin, potansiyostatik yöntemle grafit kaplı esnek bant üzerine elektroçökeltildi. Modifiye elektrotların biriktirilmesi ve çevrimi, üç elektrotlu bir sistem (VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat, AMATEK) kullanılarak gerçekleştirildi. Anilin, sülfürik asit çözeltisi (sulu) içinde elektrolizle kaplandığında referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı. Bununla birlikte, anilin, sulu olmayan Ethaline ortamında elektrokimyasal olarak büyütüldüğünde referans elektrot olarak Ag teli kullanılmıştır. Hem asidik hem de Ethaline elektrolitlerinde karşı elektrot olarak titanyum kaplı Pt levhalar ve çalışma elektrotları olarak esnek grafit kaplı bantlar kullanıldı. Anilinin asit içindeki elektropolimerizasyonu oda koşullarında (22 ± 2 °C), Ethalin içindeki polimerizasyonlar ise 65 ± 2 °C'de gerçekleştirilmiştir. Asidik ve Ethalin elektrolitlerinden elektro-çökeltilen PANI/grafit kaplı şerit elektrotların

elektrokimyasal performansları, 0,5 M Na₂SO₄ elektrolitte döngüsel voltametri tekniği kullanılarak test edildi. Döngüsel voltametri tekniği, farklı tarama hızlarında -0,5 V ile 0,6 V arasında gerçekleştirilmiştir.

Esnek üzerinde PANI kaplı grafitin morfolojisi FEGSEM (ZEISS Gemini SEM 300) kullanılarak incelenmiştir. Elektrotların kimyasal yapıları FT-IR (Perkin Elmer) ile analiz edildi. Termogravimetrik analiz (TGA), bir N₂ atmosferi altında 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında 30 °C'den 1000 °C'ye kadar bir Hitachi STA7300 ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.7 Derin Ötektik Çözücüde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: Süperkapasitör Uygulamaları İçin Yeni Bir Elektrolit Deneyinin Verileri

Anilin (Merck, <97%), LiClO₄ (Alfa Aesar, <98%), asetonitril (Carlo Erba, <99.9%), etilen glikol (EG) (Tekkim, <99.5%) kolin klorür (ChCl) (Merck, <98) kimyasallar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Etilen, şeffaf bir sıvı elde edilene kadar etilen glikol ve kolin klorürün 1:2 oranında ısıtılmasıyla elde edildi. Karışım oda sıcaklığında sıvı hale geldi. 1 M LiClO₄ asetonitril solüsyonunda hazırlandı. 0.1 M anilin monomeri, Ethalin iyonik sıvı içinde hazırlandı (1:2 etilen glikol ve kolin klorürün karıştırılmasıyla hazırlandı). Anilin, elektropolimerizasyon ile polimerleştirildi ve 30 saniye boyunca 1 V'luk sabit bir voltaj uygulamasıyla bir grafit levha üzerinde biriktirildi. İyonik sıvı ortamda polianilinin elektrokimyasal birikimi 65 °C'de gerçekleştirilmiştir. Polianilin filmin büyümesi ve çevrimi, üç elektrotlu bir sistem (VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat, AMATEK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polianilinin grafit yüzeyinde biriktirilmesi için referans elektrot olarak ve döngü sırasında filmlerin elektroaktivitelerini incelemek için Ag teli kullanıldı. Karşı elektrot olarak Ti kaplı Pt plaka kullanıldı. Polianilin büyümesi için çalışma elektrotu olarak grafit levha, polianilinin elektrokimyasal davranışı incelendiğinde ise çalışma elektrotu olarak polianilin kaplı grafit kullanılmıştır. Ethaline ortamından biriktirilen polianilin film elektrotu, elektrokimyasal performanslarını incelemek için monomer içermeyen Ethaline iyonik sıvı ve LiClO₄ elektrolitleri içeren asetonitril içine aktarıldı. Çıplak ve polianilin biriktirilmiş grafit elektrotlar, döngüsel voltametri tekniği kullanılarak test edildi. Ölçümler, -0,5 V ile 0,6 V potansiyel pencerede farklı tarama hızlarında yapıldı. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri, Gamry 1010E (Gamry) tarafından 10 mV uygulanan genlik ile 100 kHz ila 0.1 mHz frekans açık devre

potansiyelinde yapıldı. , Warminster, PA, ABD). N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, Micromeritics BET yüzey alanı analizörü vasıtasıyla -196 °C'de gerçekleştirilmiştir. Gözenek boyutu dağılımları Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ile hesaplandı. Polianilin biriktirilmiş ve çıplak grafit elektrotun yüzey morfolojisi FEGSEM (Zeiss Gemini 300 SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

COBALT TEMELLİ ELEKTROTLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1 CoOOH-Co(OH)₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Olarak Depolanması

4.1.1 Çalışmaya Genel Bakış

Fosil yakıta dayalı kaynakların sınırlı olduğu, giderek daha pahalı hale geldiği, hızla azaldığı ve ayrıca ciddi çevresel zararlara neden olduğu bilinmektedir [44]. Küresel ısınma ve iklim değişikliğini etkileyen hidrokarbon bazlı kaynakların verdiği zararı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynakları araştırılmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin depolanması önemlidir. Küresel ısınma ve iklim değişikliğini etkileyen hidrokarbon bazlı kaynakların verdiği zararı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynakları araştırılmaktadır. Pil ve yakıt hücresi teknolojileri, enerji depolama cihazları olarak sıklıkla incelenmiştir. Ancak, her iki teknolojinin de belirli dezavantajları vardır ve büyük ölçekli depolama sistemlerinde kolaylıkla kullanılamazlar. Son zamanlarda süperkapasitörler, büyük ölçekli enerji depolama sistemlerine alternatif olarak incelenmiştir. Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları, düşük maliyetleri, iyi tersinirlik, hızlı şarj-deşarj süreçleri, yüksek döngüsel kararlılık ve dikkate değer çevresel uyum gibi avantajlara sahip oldukları için araştırmacılar arasında oldukça popülerdir [45].

Süperkapasitörün performansı, elektrot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerine, uygulanan potansiyele ve kullanılan elektrolite bağlıdır [46]. Yüksek performanslı süperkapasitörlere olan talebi karşılamak için süperkapasitör elektrotları olarak çok sayıda metal oksit/hidroksit üzerinde çalışılmıştır. Demir oksit/hidroksit [47], nikel oksit/hidroksit [48], manganez oksit/hidroksit [49], tungsten oksit/hidroksit [50], kalay

oksit/hidroksit [51], rutenyum oksit/hidroksit [52], bakır oksit/hidroksit [53] ve kobalt oksit/hidroksit [54] ve diğer geçiş metali oksit/hidroksit/sülfür [55] formları süperkapasitörler için elektrot olarak seçilebilir. Metal formlar arasında CoO_x , psödokapasitans davranışları nedeniyle süperkapasitörler için umut vadetmektedir [39]. CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 ve CoOOH , yüksek iletkenlikleri, düşük maliyetleri, döngüsel kararlılıkları ve yüksek teorik kapasitansları nedeniyle enerji depolama malzemeleri [56]-[58] için incelenmiştir [59]. Akım toplayıcı malzemeleri, enerji depolama cihazları için kritik öneme sahiptir. Akım toplayıcılar olarak karbon temelli malzemeler (örneğin karbon fiber kâğıtlar, karbon giysiler) [60] ve metaller/alaşımlar (örneğin paslanmaz elik, nikel köpük, alüminyum) [61] gibi farklı malzemeler kullanılabilir.

Akım toplayıcıların özellikle hibrit elektrikli araçlar ve mobil cihazlar için hafif olması bekleniyor. Akım kollektörleri, çevrim sırasında bozulma olmaksızın yüksek kimyasal kararlılığa, termal kararlılığa ve şarj-deşarj oranlarına sahip olmalıdır [62]. Grafit elektrotun avantajları, düşük üretim maliyetlerine, kararlılık ve mekanik dirence sahip olmaları olduğundan, bu gereksinimler grafit akım toplayıcıları tarafından sağlanır [63], [64]. Grafitin kendisinin bir EDLC elektrotu olarak kullanılabileceği bilinmektedir [65]. Karbon temelli elektrotların (karbon fiber elektrotlar, pirolitik grafit, camsı karbon) hazırlanması için çeşitli stratejiler literatürde tanımlanmıştır [66]. Bu çalışmanın temel amacı, grafit üzerinde kararlı ve elektroaktif kobalt temelli film elde etmektir. Grafit üzerine yerleştirilen kobalt temelli elektrot işlemi etkiliyse, EDLC ve psödokapasitif özellikler için sırasıyla hem grafit hem de kobalt oksit malzemelerinden yararlanmak için gözenekli grafit üzerinde kobalt biriktirme için aynı strateji uygulanabilir. Elektrodepozisyon, çeşitli malzemelerin yüzey özelliklerini iyileştirmek için kullanılan geleneksel bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Elektrodepozisyon, belirli uygulama ihtiyaçlarını karşılamak için nanomalzemeler, alaşımlar ve kompozit malzemeler üretmek için ucuz bir üretim tekniğidir. Oda sıcaklığında tek adımlı bir işlem olarak uygulanabilir ve yoğun nanoyapılar üretmek için galvanostatik ve potansiyostatik yöntemler kullanılır [67].

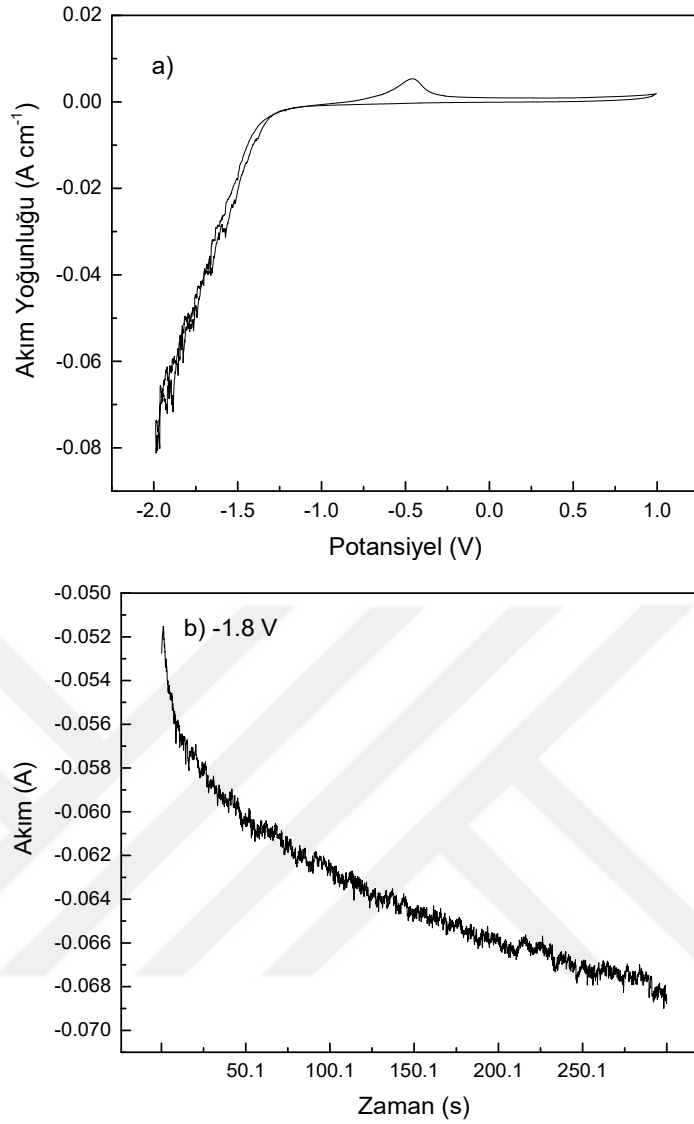
Bu çalışmanın amacı, kobaltın grafit üzerinde birikip birikmediğini belirlemek ve ortaya çıkan elektrotun KOH elektrolitinde döngüye girdiğinde kararlılığını değerlendirmektir. KOH elektrolitinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları gözlemlendikten sonra; Uygulanan potansiyele bağılı olarak elektrotun reaksiyonunu

anlamak için elektrotların bileşimi, yapısı ve yüzey morfolojisi incelenmiştir. Bir grafit akım toplayıcı üzerinde kobalt temelli filmin kararlılığını incelemek için çok sayıda tarama uygulandı. Kobalt temelli elektrotların KOH elektrolitindeki hız sınırlayıcı reaksiyonu aydınlatıldı. Döngü elektrolitindeki modifiye elektrotun elektrokimyasal kapasitansı ve kararlılığı incelenmiştir.

4.1.2 Kobalt Elektrotunun Oluşumu

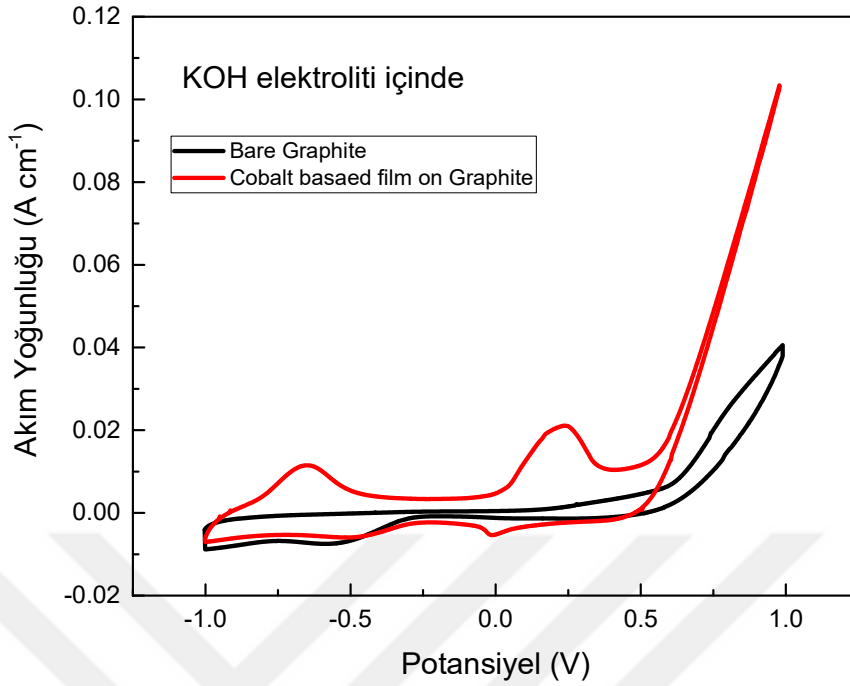
0.07 M KH_2PO_4 ve 0.7 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pirofosfat) içeren ortama -1.8 V (300 s boyunca) uygulanarak grafit elektrot üzerine kobalt film, potansiyostatik olarak depolandı. Şekil 4.1a'da, 25 °C'de 50 mM CoCl_2 içeren 0,7 M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 0,07 M KH_2PO_4 çözeltisi içine daldırılmış grafit elektrodun döngüsel voltamogramını göstermektedir. Co birikimi -1.25 V civarında başladığından, daha fazla negatif voltaj uygulandığında kobalt birikimine neden olabilir [68]. Şekil 4.1b, -1.8 V uygulayarak kobalt filmin büyümesi için kronoamperometrik verileri gösterir. Grafikteki dalgalanmalar, kobalt birikimi üzerine kendiliğinden hidrojen oluşumunun bir sonucu olarak meydana geldi. Kobaltın elektrodpozisyonu, hidrojen oluşumu ve hidroksit iyonları ile meydana gelir ve (4.1) ile (4.3)'te açıklandığı gibi kobalt (II) hidroksit [69], [70] oluşturabilir. $\text{Co}(\text{OH})_2$, kobalt ile aynı anda biriktirilebilir.

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightarrow{-1.8\text{ V}} 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$	(4.1)
$\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	(4.2)
$\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}_{(\text{s})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	(4.3)



Şekil 4.1 a) 25 °C'de 50 mM CoCl₂ içeren 0,7 M K₄P₂O₇ + 0,07 M KH₂PO₄ çözeltisi içine daldırılmış grafit elektrodun döngüsel voltamogramı, b) Pirofosfat ortamında -1.8 V uygulanmasıyla elde edilen kobalt filminin kronoamperometrik verileri (20 mV s⁻¹ tarama hızında).

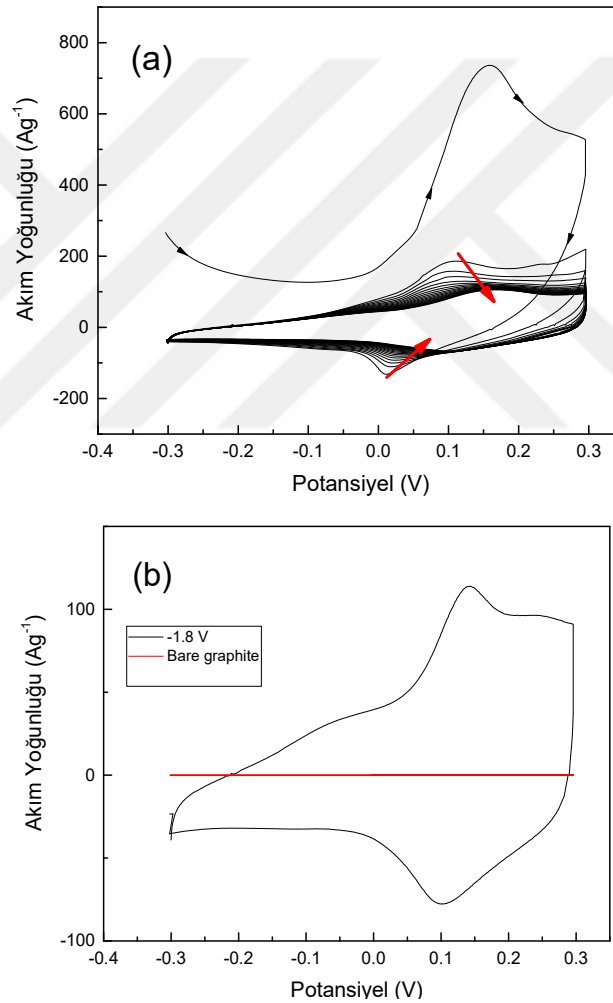
Pirofosfat ortamında hazırlanan elektro-birikimli kobalt film, döngü için KOH çözeltisine aktarıldı. 50 mV s⁻¹ tarama hızında 1 M KOH'de +0.3 V ile -0.3 V arasında kobalt filmin döngüsel voltametrik tepkilerini gösterir. Pozitif potansiyel limiti 0,3 V seçildi, çünkü grafit yaklaşık 0,3 V'den sonra KOH'de olduğunda bir oksidasyon reaksiyonu sonuçlandı (Şekil 4.2'de gösterilmiştir) ve ayrıca Co(OH)₂'nin daha yüksek potansiyellerinde oksijen evrimi reaksiyonu meydana gelebilir ve CoOOH modifiye elektrot (tipik olarak 0,4 V'tan fazla) oluşur [71].



Şekil 4.2 1 M KOH elektrolitinde kaplanmamış grafit ve kobalt kaplı grafit elektrotun döngüsel voltamogramı ($v = 50\ mV\ s^{-1}$).

Şekil 4.2’da, KOH elektrolitinde döngülenen kobalt filmin yaklaşık -0.75 V ve 0.25 V’de iki oksidasyon tepe noktasına sahip olduğunu gösterir. İlk tepe (yaklaşık -0.75’te) Co’nun $Co(OH)_2$ ’ye oksidasyonu nedeniyle meydana geldi [72]. KOH’da kobalt bazlı kaplanmış grafitin ikinci oksidasyon zirvesi, $Co(OH)_2$ ’nin $CoOOH$ ’ye dönüşümü nedeniyle 0,2 V’ta başladı. Oksijen indirgeme reaksiyonu daha negatif potansiyelde meydana geldiği için -0.3 V’luk katodik sınır potansiyeli seçilmiştir [73]. Filmin döngüsü, yaklaşık 20 taramadan sonra kobalt bazlı filmin döngüsel voltametik tepkisi aynı olduğundan, KOH içinde tekrarlayan döngü ile gerçekleşti. Şekil 4.3b, 20 döngüden sonraki (siyah çizgi) kobalt kaplı grafit elektrodun ve kaplamasız grafitin (kırmızı çizgi) KOH içindeki döngüsünü gösterir. Hem biriktirme hem de döngü elektrolitleri sulu çözeltiler olduğundan, kobalt bazlı filmin evrimi kısa bir süre (az sayıda döngü) almıştır. Biriktirme elektroliti döngü elektrolitinden farklı olduğunda, örneğin iyonik sıvı biriktirme elektrolitinden sulu çözelti döngü elektrolitine, bellek etkisi [74] olarak rasyonelize edildiğinde, filmin evriminin daha uzun bir süre (tipik olarak bin döngü) alabileceği bilinmektedir. Elde edilen film elektroaktiftir ve 18. ve

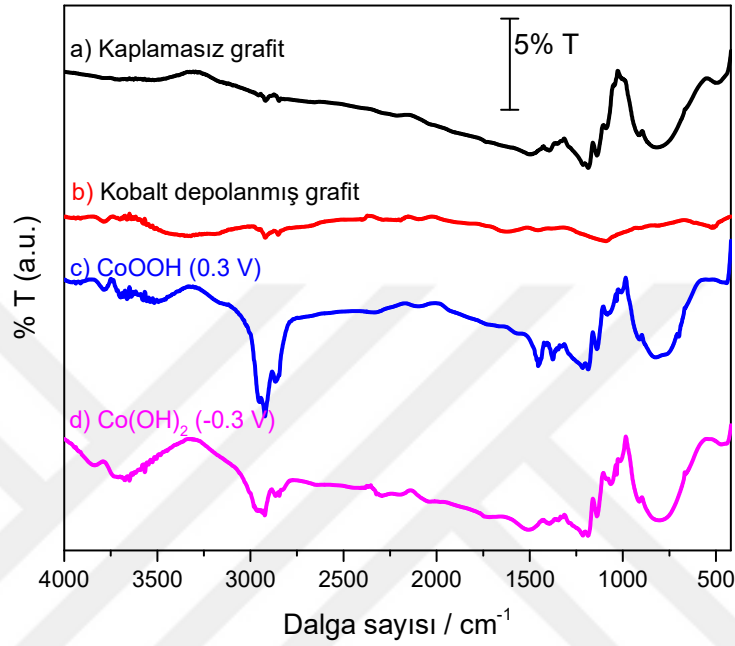
20. taramalar arasında fark olmadığı için geliştikten sonra +0.3 V ile -0.3 V arasında stabildir. Akım toplayıcı olarak kullanılan kaplamasız grafit, Şekil 4.3b'de kırmızı bir çizgi olarak sunulan 1 M KOH'de redoks reaksiyonu göstermedi, bunun aksine, siyah eğri olarak gösterilen güçlü oksidasyon ve indirgeme tepe noktalarına sahip 1 M KOH'deki kobalt filmin aksine. Şekil 4.3b. Çıplak grafitin döngüsel voltametrik verileri (Şekil 4.3b'deki kırmızı çizgi), KOH'de grafit üzerindeki kobalt filme kıyasla ihmal edilebilir. İlk tarama (Şekil 4.3a) Co'nun -0,3 V ila 0,3 V arasında oksidasyonu olmalıdır.



Şekil 4.3 a) 1 M KOH elektrolit içindeki kobalt bazlı modifiye elektrottan elde edilen ilk 20 döngüsel voltametrik veri ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). b) çıplak grafit substrat (kırmızı çizgi) ve Co kaplı grafit elektrot (siyah çizgi) 50 mV s^{-1} tarama hızında KOH'daki CV eğrisi.

4.1.3 Elektrotların Karakterizasyonu

Pirofosfat ortamında elde edilen filmler, kapasitans performansını analiz etmek için KOH elektrolitine aktarıldı. Elektrokimyasal performans (kapasitans, kararlılık) ile ilgili verileri göstermeden önce, elektrotların (FTIR, XRD ve SEM) karakterizasyonu burada sunulmaktadır.

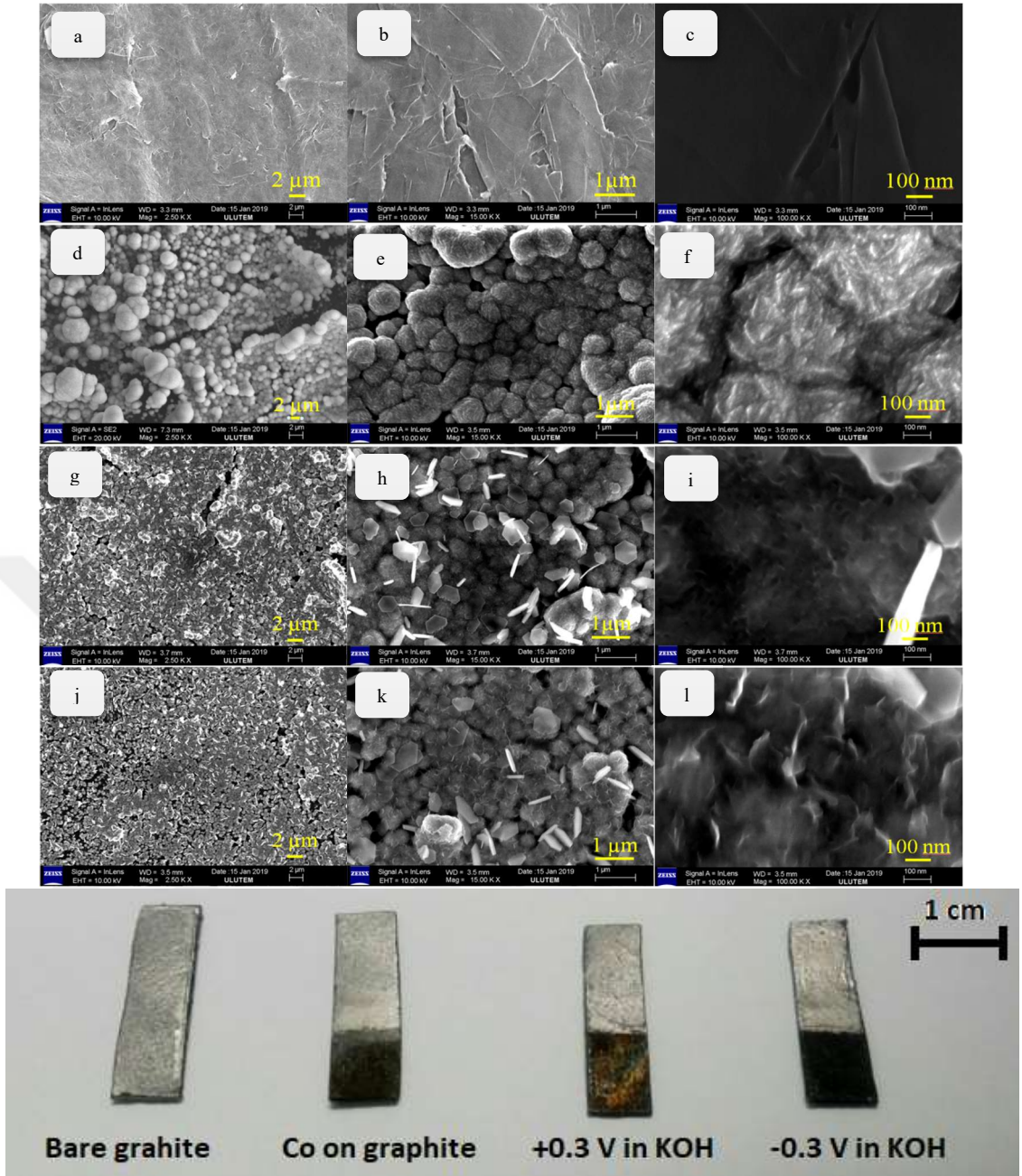


Şekil 4.4 a) Kaplamasız grafit, b) grafit üzerine elektro-çökeltilmiş Co, c) KOH içinde +0.3 V uygulanarak elde edilen CoOOH filmi ve d) KOH içinde - 0.3 V uygulanarak elde edilen Co(OH)₂ filminin FTIR spektrumları

Elektrot bileşimi analizi için FTIR spektroskopisi kullanıldı. Kaplamasız grafit ve kobalt kaplı modifiye elektrotların titreşim spektrumları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Kaplamasız grafitin FTIR spektrumu Şekil 4.4a'da gösterilmiştir. 1503 (-C=O), 1185 (-C-O) ve 818 gruplarına atanabilir [75]. Şekil 4.4'de verilen pirofosfat elektrolit içinde -1.8 V uygulanarak katodik olarak grafit üzerinde elde edilen kobalt filmin FTIR spektrumu Şekil 4.4b'de sunulmuştur. Şekil 4.4'ün siyah çizgisi cm⁻¹ (-CH₂=CH₂)'de gözlemlenen karakteristik FTIR sinyalleri, grafitin fonksiyonel olarak gözlemlenen çıplak grafitin FTIR tepe noktaları, grafit üzerine kobalt kaplandığında kayboldu. Metallerin FTIR spektrumları [76] tarafından gözlemlenen titreşim frekansları olmadığı için, Şekil 4.4'te kırmızı çizgi olarak gösterilen kobalt kaplı elektrot spektrumunda belirgin titreşim bantları gözlemlenmemiştir. Şekil 4.4a'da gözlenen grafitte ait iki pikin, Şekil 4.4b'de kobalt film kaplı grafit yüzeyler olarak kaybolduğu,

dolayısıyla kobalt filmin altındaki grafitin titreşimlerini engellediği ve bu piklerin yokluğuna (kırmızı çizgi) yol açtığı görülebilir. Şekil 4.4). Şekil 4.4'ün mavi çizgisi, 1 M KOH elektrolit içinde döngülenen ve +0.3 V'de durdurulan Co modifiyeli filmin FTIR spektrumunu göstermektedir. 2922 cm⁻¹'de gözlemlenen büyük tepe noktası, kobalt atomları ile etkileşime girer [77]. Şekil 4.4c'deki 1455 cm⁻¹'deki zirve, CoOOH [78] kristal formundaki karakteristik Co-O çift bağ zirvesiydi. Pirofosfat ortamında kobalt elektrodpozisyonu (4.4)'te verilmiştir ve Co filminin CoOOH'ye dönüşümü (3.5)'te verilmiştir. Şekil 4.4'ün pembe çizgisi, 1 M KOH'de çevrilen ve -0.3 V'de durdurulan kobalt bazlı filmin FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.4d'deki 3574 cm⁻¹'deki bant, Co(OH)₂'ye [79] ait OH gerilmesine bağlandı. Normal koşullar altında, literatürde tartışıldığı gibi Co(OH)₂ ve CoOOH arasında bir redoks reaksiyonu bekleniyordu [80], [81]. Ancak bu çalışmada, FTIR ve SEM sonuçları (aşağıda sunulmuştur) yalnızca bazı CoOOH'lerin Co(OH)₂'ye dönüştüğünü ve CoOOH'nin Co(OH)₂'ye reaksiyonunun %100 verimle ilerlemediğini göstermiştir. Bu nedenle, CoOOH ve Co(OH)₂ formları arasında bir katı faz dengesinin mevcut olduğu ve (4.7)'de gösterildiği söylenebilir. Kobalt bazlı film, oksidasyon potansiyelinde (+0.3 V'ta) baskın bir CoOOH formuna sahiptir ve (4.7)'de y'nin x'ten büyük olduğu gösterilmiştir. Film, indirgeme potansiyelinde (-0,3 V'de) Co(OH)₂ tarafından domine edilmiştir, burada x > y (4.6) ve (4.7)'dedir. Kobalt ayrıca aşağıda verilen SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır. Şekil 4.4c'de Co-O titreşiminin özelliği olan 1455 cm⁻¹'deki tepe, Şekil 4.4d'de azalmıştır, yani KOH'de -0.3 V uygulanmasıyla bir miktar Co-O Co(OH)₂'ye dönüşmüştür.

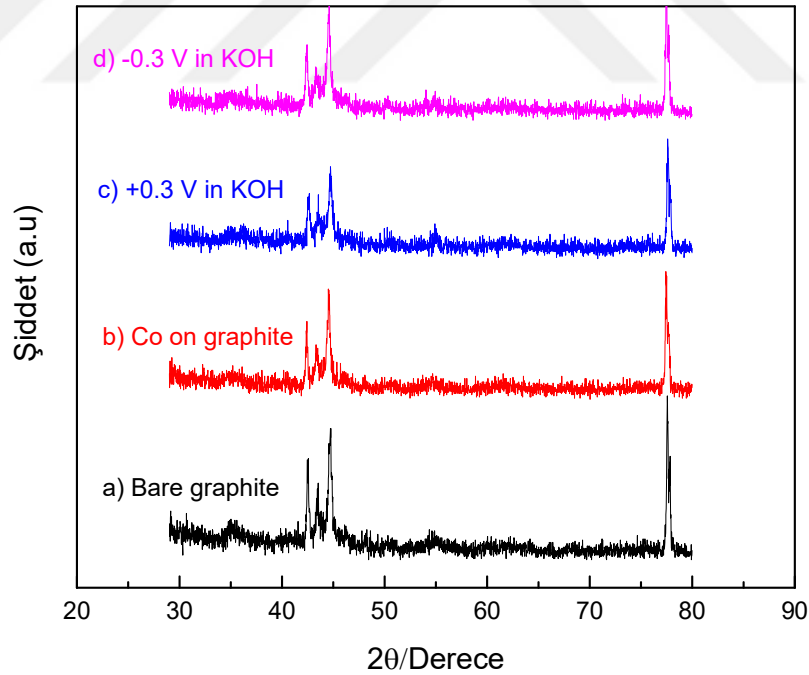
$\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2(\text{aq})}^{6-} + 2\text{e}^- \xrightarrow{-1.8\text{ V}} \text{Co}_{(\text{s})} + 2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{4-}$	(4.4)
$\text{Co} \xrightarrow{\text{in KOH}, 0.3\text{ V}} \text{CoOOH} + 3\text{e}^-$	(4.5)
$(x + y)\text{CoOOH} + x\text{e}^- \xrightarrow{\text{in KOH}, -0.3\text{ V}} x\text{Co}(\text{OH})_2 + y\text{CoOOH}$	(4.6)
$(\text{at } -0.3\text{ V}) x\text{Co}(\text{OH})_2 \xrightleftharpoons{\text{in KOH}} y\text{CoOOH} (\text{at } +0.3\text{ V})$	(4.7)



Şekil 4.5 Kaplanmamış grafit (a, b, c), grafit üzerinde biriken kobalt (d, e, f), +0.3 V'de KOH'de CoOOH filmin (g, h, i), -0.3 V'de KOH içinde Co(OH)₂ filminin (j, k, l). SEM görüntüleri ve elektrotların görüntüleri fotoğraflarda verilmiştir.

Değişken uygulama potansiyellerine sahip modifiye elektrotların morfolojileri, alan emisyon taramalı elektron (FESEM) mikroskobu aracılığıyla elde edilen Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Filmlerin morfolojik görüntüleri üç farklı çözünürlükte (2500X, 15000X ve 100000X büyütme) elde edilmiştir. Şekil 4.5'b'de gösterildiği gibi, karakteristik düzlemsel çıplak grafit tabakaları vardı [82]. Şekil 4.5d, e ve f'de gösterilen kobalt filmi, kobalt tuzuna sahip pirofosfat ortamında çıplak grafit üzerine

-1.8 V uygulanmasıyla elde edildi. Kobalt film, grafit yüzeyini tamamen kaplayan film ile çiçek benzeri morfoloji gösterdi ve hiçbir çatlak gözlenmedi. Bu eşsiz morfolojinin varlığı, aglomere makropartiküllerden oluşmuş ve grafit yüzeyinde toplanmıştır ve literatürde de bildirilmiştir [83]. CoOOH'nin altıgen nano pullara sahip olduğu [84] ve ayrıca Co(OH)₂'nin nanolevhlerden oluşan pulsu bir yapıya sahip olduğu [85], [86] bilinmektedir. Şekil 4.5g, h ve i'de gösterilen KOH'de döndürülen filmlerin morfolojileri, elektrot +0.3 V'de durdurulduğunda elde edildi. Şekil 4.5j, k ve l, KOH'de -0.3 V'de durdurulan filmi temsil eder. FTIR spektrumları için tartışıldığı gibi, filmin hem CoOOH hem de Co(OH)₂ formları, film KOH içinde çevrildikten sonra mevcuttu. Bu nedenle, Şekil 4.5h ve Şekil 4.5k'nin her ikisi de altıgen nano pullar ve lapa lapa nano tabakalar gösterdi, ancak oranları ilgili oksidasyon durumlarına bağlıydı. CoOOH, +0.3 V'de filme hakim oldu, çünkü altıgen nanotane yapılarının sayısı Şekil 4.5h'de Şekil 4.5k'dakinden daha fazlaydı. Kobalt bazlı filme -0.3 V uygulanması üzerine, bir miktar CoOOH, Co(OH)₂ formuna indirgenmiştir.

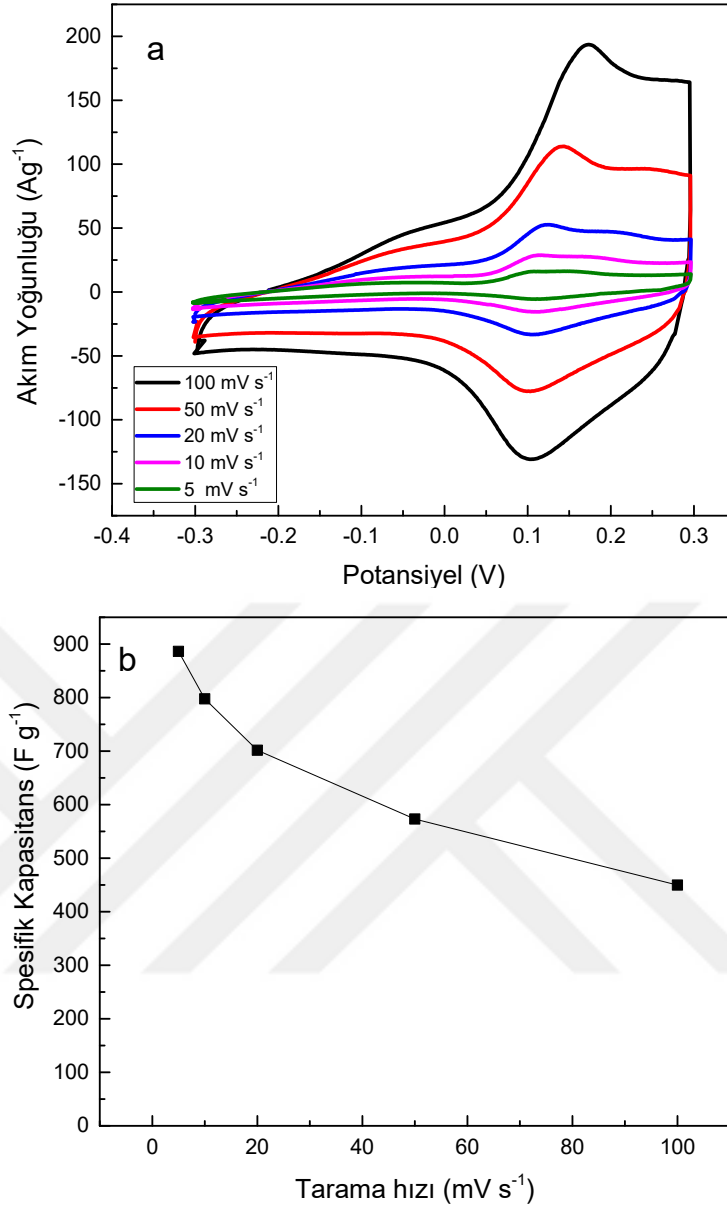


Şekil 4.6 (a) çıplak grafit, (b) çıplak grafit üzerinde elektro-çökeltmiş Co, (c) KOH içinde +0.3 V'de uygulanarak elde edilen CoOOH filmi (d) -0.3'te uygulanarak elde edilen Co(OH)₂ filminin XRD desenleri KOH'de V.

Şekil 4.6, çıplak ve kaplanmış grafitin XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.6a, çıplak grafitin XRD tepelerini göstermektedir. Beklenen çıplak grafit zirveleri gözlemlendi [87]. Pirofosfat ortamında elektro-çökeltile kobalt bazlı film, grafit daha baskın olduğu için karakteristik kobalt tepe noktalarına sahip değildi. Ancak çıplak grafitte (Şekil 4.6a) ait piklerin yoğunluğu, çıplak grafit üzerine kaplanmış kobalt filminden (Şekil 5b) daha küçüktü. KOH'de (Şekil 4.6) -0.3 V ile +0.3 V arasında taranan kobalt bazlı elektrotlar da XRD aracılığıyla karakterize edildi. SEM sonuçları, CoOOH filminin +0.3 V'de durduğunu ve film amorf olduğu için JCPDS No. 07-0169'a [88] [89] göre 50.6 ° ve 54.2 °'de CoOOH'a ait karakteristik piklerin gözlemlenmediğini ortaya koydu (Şekil 4.6c) . Kobalt bazlı elektrota 1 M KOH elektrolit içinde -0.3 V uygulandığında, CoOOH filmi Co(OH)₂'ye (3.6)' da dönüştü. Co(OH)₂'nin esas olarak amorf olduğu bilindiğinden [90], Co(OH)₂'nin XRD spektrumu (Şekil 4.6d), 37.1 °'de Co(OH)₂ için küçük bir karakteristik pik verdi (JCPDS No. 73-6993) [85].

4.1.4 Elektrotların Elektrokimyasal İncelemesi

Şekil 4.7a, 5 mV s⁻¹ ila 100 mV s⁻¹ arasındaki farklı tarama hızlarında 1 M KOH'de -0.3 V ile +0.3 V arasında Co-esaslı filmin döngüsel voltametrik eğrilerini gösterir. Tüm eğriler, hemen hemen simetrik ve yüzey adsorpsiyon davranışına benzer redoks tepe noktalarına sahipti, bu da iyi bir tersinir davranışa işaret ediyordu. Bu, CoOx filminin şarj/deşarj işleminin sabit oksidasyon ve indirgeme şarj potansiyellerinde gerçekleştirildiğini gösterir. Akım yoğunluğu, artan tarama hızı arttıkça arttı. Sentezlenen kobalt bazlı ince filmin çeşitli yapılarının varlığı, oksidasyon ve redüksiyon tepe noktalarının değişmesine neden olur ve bu, literatürle tutarlıdır [91]. Şekil 4.7a'da sunulan veriler, +0.3 V'de (oksitlenmiş form) CoOOH baskınlığı ve -0.3 V'de (indirgenmiş form) Co(OH)₂ baskınlığı ile redoks reaksiyonu içindir. +0.1 V civarındaki faradaik akım için görülen çift, CoOOH elektrotu üzerinde tersinir bir elektron transferine atıfta bulunur ve Şekil 4.7a'da gözlemlenebilir ve bu nedenle oluşturulan akım tamamen faradaik olmayan şarj değil, daha ziyade bir CoOOH redoks reaksiyonuydu. Şekil 4.7a'da gösterilen katodik yönde yaklaşık +0.1 V'deki mevcut tepe noktası da CoOOH'nin esas olarak Co(OH)₂'ye dönüştürüldüğü bir faradaik reaksiyondur.

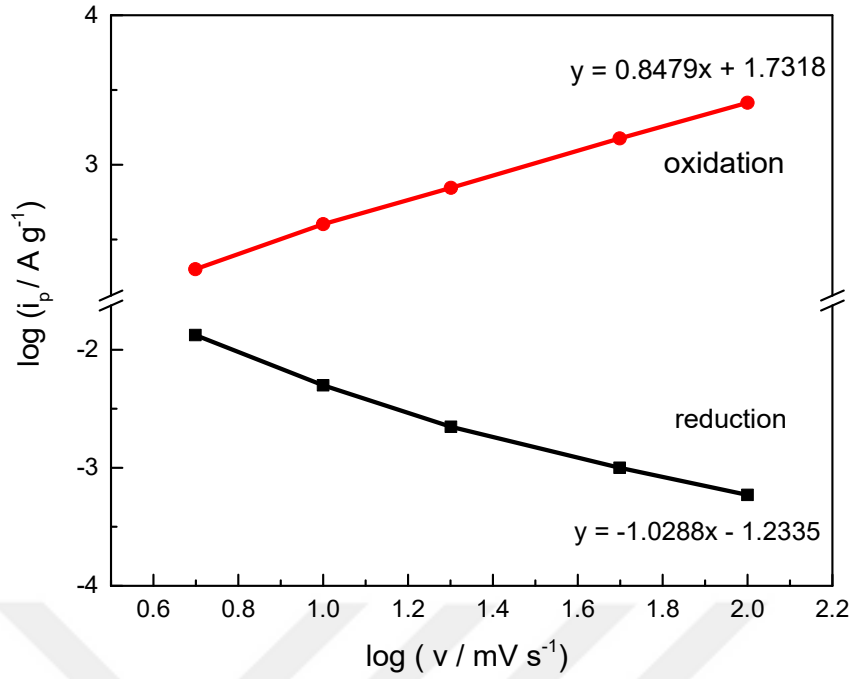


Şekil 4.7 a) Farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mVs⁻¹) 1 M KOH elektrolitinde -1.8 V biriktirme potansiyeli ile elde edilen Co-esaslı elektrotun döngüsel voltamogramları b) KOH içerisinde CoOOH-Co(OH)₂ filmin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans grafiği

Şekil 4.7b, farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) kobalt bazlı grafit elektrotun spesifik kapasitansını gösterir. Şekil 4.7b'de sunulan F g⁻¹'deki spesifik kapasitans (C_s), (4.8) ile hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{i \cdot dV}{v \cdot m} \quad (4.8)$$

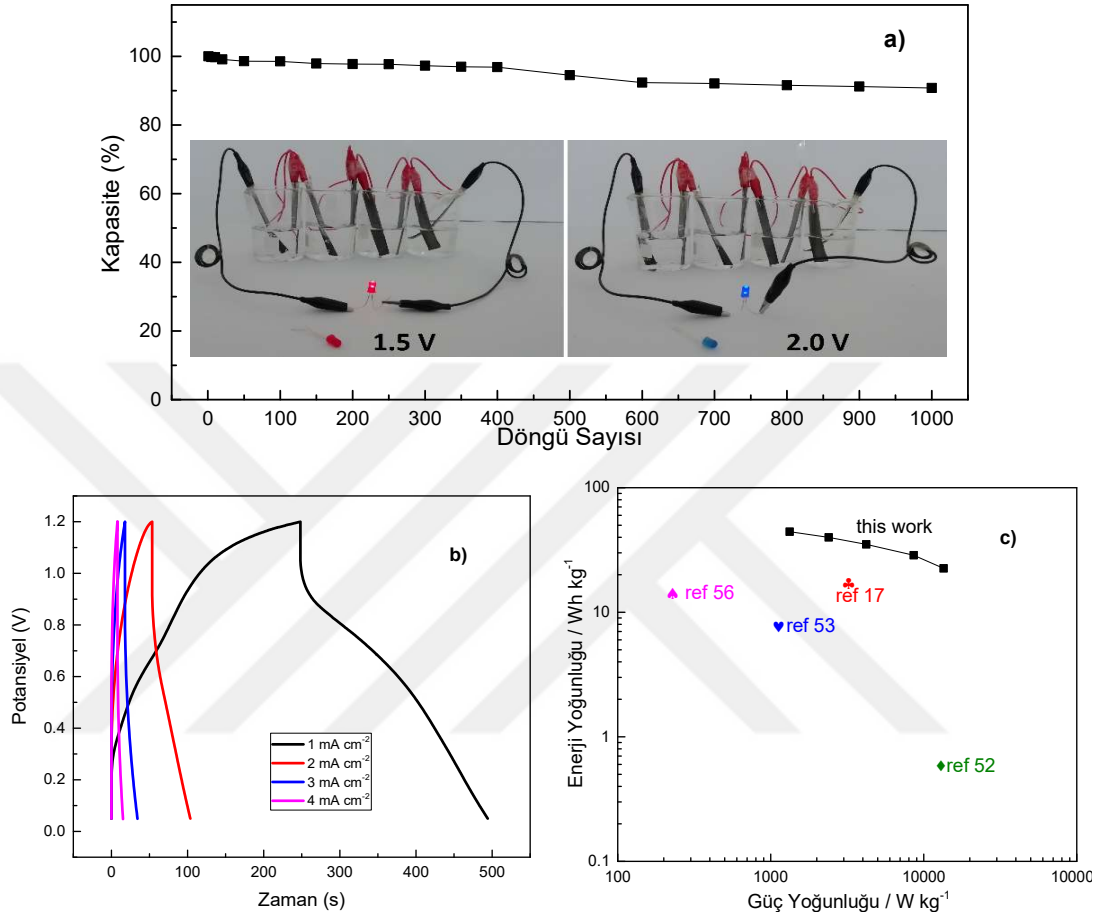
burada $i \cdot dV$, Şekil 4.7a'deki eğrinin altındaki alandır, v , KOH içindeki CoOOH/Co(OH)₂ elektrotunun tarama hızıdır ve m , grafit üzerindeki kobalt bazlı filmin kütlesidir. Şekil 4.7b, tarama hızının kapasitansla ters orantılı olduğunu açıkça göstermektedir. Tarama hızının düşürülmesi, dolayısıyla zaman ölçeğinin artırılması, elektrolitin filme daha iyi nüfuz etmesi olarak kabul edilebilir ve dolayısıyla elektrodun iç yüzeyi ile temas daha fazla olabilir. Bu yüzden, elektrot ile elektrolit arayüzünde daha fazla iyonun veya elektronun reaksiyonu gerçekleşebilir ve daha uzun zaman ölçeği ile daha yüksek kapasitans ile sonuçlanabilir. 100 mV s⁻¹ tarama hızında, elektrot yüzeyinde daha az yük elde ettiği düşünüldüğü için elektrolit ve elektrot kısa bir süre için birbiriyle temas halinde olduğundan gözlenen kapasitans 450 F g⁻¹ idi. Aksine, spesifik kapasitansın 5 mV s⁻¹ tarama hızında 886 F g⁻¹ kadar yüksek olduğu bulundu. Nanometre boyutlu kobalt filmler (SEM görüntülerinde gösterildiği gibi), şarj/deşarj işlemleri sırasında daha fazla iyonun barınmasına izin verir. Süperkapasitörlerde, çeşitli tarama hızlarında mükemmel kapasitans tutma oranı, enerji depolama uygulamalarının yüksek güç taleplerini karşılaması için gerekli olan önemli bir özelliktir. CoOOH/Co(OH)₂ elektrotunun spesifik kapasitansı, Şekil 4.7b'de gösterilen tarama hızı 5'ten 100 mV s⁻¹'e (20 kat daha hızlı) yükseltildiğinde sadece %44 azaldı ve bu elektrot için yüksek güç yoğunluğunu ortaya çıkardı/ elektrolit kombinasyonu. Spesifik kapasitans genellikle metal oksitler/hidroksitler bazlı elektrotlar için şarj/deşarj işlemlerinin zaman ölçeğinin azalmasıyla azalır, örneğin, tarama hızı 200 mV s⁻¹'den 10 mV s⁻¹'e 20 kat düştüğünde, kapasitans değişti bir Co-Ni hidroksit elektrotu [8] için sırasıyla 50 F g⁻¹'den 115 F g⁻¹'e ve spesifik kapasitans %55 azaldı. Bununla birlikte, bu çalışmada elde edilen kobalt bazlı filmin spesifik kapasitansı, zaman ölçeğini 20 kat azaltarak sadece %44 azaldı ve CoOOH-Co(OH)₂ bazlı filmin daha büyük bir güç yoğunluğuna sahip olduğunu gösterdi. CoOOH-Co(OH)₂ kompozit film, film pirofosfattan elektro-çökeltildiği ve daha sonra yüksek gözenekli bir kompozit film elde etmek için KOH ile işlendiği için elektrokimyasal performansı arttırdı (bkz. SEM görüntüleri). Yüksek yüzey alanlarının, daha yüksek kapasitansa yol açan daha yüksek elektron ve iyon hareketliliği ile sonuçlanabileceği bilinmektedir. Böylece CoOOH-Co(OH)₂ kompozit elektrotun spesifik kapasitansı büyük ölçüde iyileştirildi.



Şekil 4.8 Logaritmik tarama hızının bir fonksiyonu olarak anodik ve katodik tepe noktalarının logaritmik maksimum noktaları. Veriler Şekil 4.7a'dan elde edildi.

İyon taşınması veya elektron transferi ile ilgili reaksiyon mekanizması Cottrell denklemi ile anlaşılabilir. Kobalt bazlı elektrotun KOH elektrolitindeki hız sınırlayıcı reaksiyonunu belirlemek için, $\log(v)$ ve $\log(i_p)$ grafiği çizildi ve Şekil 4.8'de $\text{Co(OH)}_2\text{-CoOOH}$ elektrotu Şekil 4.7a'da gösterilmiştir. Şekil 4.8'de kullanılan i_p ve v , Şekil 4.7a'da gösterilen anodik ve katodik tepe noktalarının ve tarama hızının maksimum noktalarıydı. $\log(v)$ veya $\log(i_p)$ 'nin eğimi 0,5'ten küçük olduğunda, reaksiyon kinetik olarak kontrol edilir ve bu reaksiyon enerji depolama cihazları için istenmeyen bir durumdur [92]. Eğim tam olarak 0,5 olduğunda reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu düşünülür. Eğim 1 ise, reaksiyon yüzey kontrollüdür [93]. Oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları için $\log(i_p)\text{-}\log(v)$ 'nin eğimi sırasıyla 0.85 ve 1.03'tür. Bu nedenle reaksiyon, kinetik kontrollü bir mekanizma göstermedi ve oksidasyon reaksiyonu, difüzyon ve yüzey kontrollü işlemlerin karışımıydı. Bu nedenle akım, tarama hızıyla doğru orantılı değildi. Kapasitans tamamen çift katmanlı şarj değildi; ağırlıklı olarak bir redoks reaksiyonuydu. CoOOH-Co(OH)_2 kompozit filmin KOH'de indirgenmesi için eğim yaklaşık 1 olduğundan, mekanizma, enerji

depolama cihazları için arzu edilen bir yüzey üzerinde moleküllerin adsorpsiyonuna (yüzey kontrollü mekanizma) benzerdi. Modifiye edilmiş bir elektrot olarak grafit üzerinde elektro-çökeltile CoOOH-Co(OH)₂ filmi, enerji depolama cihazları için tercih edildiği gibi hızlı şarj ve deşarj özelliklerine sahip olabilir.

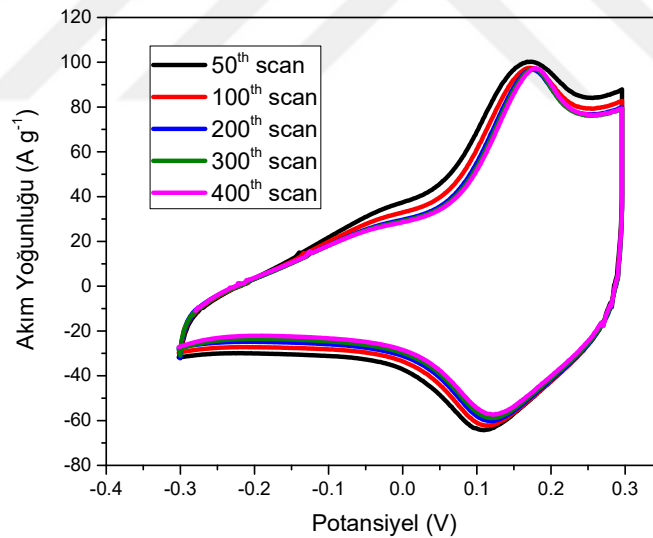


Şekil 4.9 a) 1000 döngü için KOH içindeki grafit üzerinde CoOOH-Co(OH)₂'nin döngüsel kararlılığı. Resim: grafit elektrot üzerinde CoOOH-Co(OH)₂ kompozitli çıplak grafit elektrotla çalışan LED lamba. b) farklı akım yoğunluklarında KOH içinde CoOOH-Co(OH)₂ filminin galvanostatik şarj-deşarjı. c) KOH içindeki grafit üzerinde CoOOH-Co(OH)₂ elektrotunun Ragone grafiği. Enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P), $E = 0.5 \cdot C_s \cdot \Delta V^2$ ve $P = E/\Delta t$ 'den hesaplanmıştır; burada C_s spesifik kapasitans, ΔV potansiyel pencere ve Δt zamandır.

Şekil 4.9a, KOH'deki kararlılığını incelemek için döngü sayılarının bir fonksiyonu olarak kapasitans tutmayı gösterir (Şekil 4.10'e bakınız). 1000 taramadan sonra kobalt bazlı filmin toplam kapasitans tutma oranı %90,1 olmuştur. Kapasitans değerlerinde

önemli bir azalma olmadı. Spesifik kapasitans, OH^- ortamında aktif materyalin evrimi nedeniyle artan tarama sayıları ile kademeli olarak azaldı. Film, şarj/deşarj işlemleri sırasında mekanik bozulmaya maruz kalmadığından, yaklaşık 100 taramadan sonra spesifik kapasitans neredeyse sabit kalmıştır. Ayrıca, bir LED lambaya güç sağlamak için CoOOH-Co(OH)_2 kompozit elektrotları kullanıldı. Şekil 4.9a'daki giriş fotoğrafı, aydınlatma uygulamaları için bir LED lambanın çalışmasını göstermektedir. Çıplak grafit ile grafit üzerindeki bir CoOOH-Co(OH)_2 elektrotu arasındaki potansiyel fark, KOH'de $0,56 \pm 0,05$ idi. Kırmızı (1,5 V) ve mavi (2,0 V) LED lambaların yanması için dört elektrot seri bağlanmıştır. Şekil 4.9b'de gösterilen farklı akım yoğunluklarında KOH'de CoOOH-Co(OH)_2 filminin galvanostatik yük-deşarjı, bu çalışmada elde edilen filmin bir psödokapasitans davranışına sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 4.1, bu çalışmada bulunan sonuçlarla karşılaştırmak için literatürdeki süper kapasitör uygulaması için kobalt bazlı elektrotların performansını ve hazırlama yöntemini göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen kompozit elektrotun Ragone grafiği Şekil 4.9c'de verilmiştir.



Şekil 4.10 1 M KOH elektroliti içinde kobalt temelli modifiye elektrotun döngüsel voltamogramı ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Tablo 4.1 Yapmış olduğumuz çalışmada bulunan sonuçlarla karşılaştırmak için literatürdeki süperkapasitör uygulaması için kobalt bazlı elektrotların performansını ve hazırlama yöntemini göstermektedir.

Elektrot	Sentez Metodu	Kapasitans	Döngüsel Kararlılık	Referans
CoOOH + Co(OH) ₂	Elektro-depolama	886 F g ⁻¹ at 5 mV s ⁻¹	1000 döngüden sonra %90,1	Bizim çalışma
Paslanmaz çelik üzerine depolanmış Co(OH) ₂	Potansiyodinamik Elektro-depolama	44 F g ⁻¹ at 5 mV s ⁻¹	5000 döngüden sonra % 81	[94]
Ni köpük üzerine depolanmış CoOOH	Hidro-termal	198 F g ⁻¹	5000 döngüden sonra %83	[95]
Co ₃ O ₄ nanotüp	Kimyasal depolama	574 F g ⁻¹ at 0.1 A g ⁻¹	1000 döngüden sonra %95	[54]
Co ₃ O ₄ ve grafen kompozit	Mikrodalga destekli yöntem	600 F g ⁻¹ at 0.7 A g ⁻¹	5000 döngüden sonra %94,5	[96]
NiO üzerine depolanmış Co ₂ O ₃	Elektro-depolama	345 F g ⁻¹ at 20 mV s ⁻¹	200'den sonra %50	[97]
Ni köpük üzerine depolanmış CoO + Co ₃ O ₄	Solvotermal	451 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	5000 döngüden sonra %108	[98]

4.1.5 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elektrot malzemeleri süperkapasitörlerin performansını belirlemede önemli bir rol oynadığı için elektrot malzemeleri üzerinde yapılan çalışmalar önemlidir. Kobalt film, pirofosfat ortamında grafit elektrot üzerine 300 saniye boyunca -1.8 V uygulanarak potansiyostatik olarak elektro-çökteldi. Grafit üzerinde kobalt, KOH ile işlendi ve ardından bir CoOOH-Co(OH)_2 kompozit elektrot verdi. Kompozit film, +0.3 V oksidasyon potansiyelinde CoOOH tarafından domine edildi ve KOH içinde -0.3 V'luk indirgenmiş potansiyelde Co(OH)_2 hakim oldu. SEM, FTIR ve XRD ile doğrulandığı gibi sonuçtaki filmde hem CoOOH hem de Co(OH)_2 bileşikleri gözlemlendi. Filme pozitif bir potansiyel uygulandığında, CoOOH 'ye ait altıgen nano pulların oranı arttı. Co(OH)_2 'nin özelliği olan pul pul nanotabakalar, +0.3 V anodik potansiyelde daha büyüktü. Kompozit elektrot, 5 mV s^{-1} tarama hızında 886 F g^{-1} spesifik kapasitansa sahipti. Bu film, yüksek döngü performansını ortaya çıkardı ve 1000 döngüden sonra ilk kapasitesinin %90,1'ini korudu. Kompozit elektrot ile KOH elektroliti arasındaki reaksiyon mekanizmaları, difüzyon ve yüzey kontrollü mekanizmaların bir karışımı olarak gözlemlendi. Kobalt bazlı elektrotlar grafit yüzey üzerinde kolaylıkla üretilebildiği gibi, kobalt bazlı elektrotlar da gözenekli grafit üzerinde biriktirilebilir. Bu durumda kapasitans performansı, her iki bileşenin, yani grafit ve kobalt bazlı elektrotların avantajları göz önünde bulundurularak artırılabilir.

4.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı

4.2.1 Çalışmaya Genel Bakış

Gelişmiş enerji depolama yeteneklerine ve dikkate değer yüksek enerji ve güç performansına sahip yeni malzemelerin keşfedilmesi için çok çaba harcanmıştır [99]. Enerji depolama teknolojilerindeki gelişmeler, bilgisayar ve otomotiv alanlarındaki gibi diğer teknolojilere kıyasla yavaştır [100]. Süperkapasitörler, uzun çevrim ömürleri, yüksek güç ve enerji yoğunlukları nedeniyle otomotiv endüstrisinde alternatif enerji depolama malzemeleri olarak incelenmiştir [101]. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotlardaki aktif maddeler, yüksek kapasiteli enerji depolama cihazları için büyük önem taşımaktadır, bu nedenle gelişmiş kapasitanslı süperkapasitörler için yeni elektrot malzemelerinin verimli bir şekilde üretilmesi gerekmektedir. Süperkapasitörlerin üç tip enerji depolama mekanizmasına sahip olduğu bilinmektedir

ve bunlar elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), elektrokimyasal psödokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir [102]. Süper kapasitörlerin özgül gücü ve enerjisi, pillerin ve geleneksel kapasitörlerinki arasında düşer [103]. Sözde kapasitörlerin, elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferleri de dahil olmak üzere faradik işlem yoluyla yükü depoladığı bilinmektedir, ancak EDLC'ler enerjiyi elektrostatik olarak depolar. Hibrit sistemlerde, EDLC'lerin ve psödokapasitörlerin kombinasyonları derlenebilir. Enerji ve güç yoğunluklarında nihai iyileştirmeler sağlamak için uygun elektrot kombinasyonları ile hücre voltajını artırmak mümkündür [104]. Literatürde süperkapasitörler, metal oksit/hidroksitler [105], iletken polimerler [106] ve karbon bazlı malzemeler [35] gibi farklı aktif maddelere bağlı olarak üç farklı tipte mevcut olarak tanımlanmaktadır. Sözde kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak örneğin MnO₂ [107], NiO [108], RuO₂ [109], CuO [110], ZnO [111] ve MoO_x [112] gibi geçiş metalleri kullanılabilir.

Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan elektrotların genellikle yüksek yüzey alanlarına sahip olması gerekir ve bu nedenle bu, artan yüzey alanlarına odaklanarak nanoyapılı ve 3D malzemelerin üretimini ve çalışmasını sağladı [113]. Enerji depolama cihazlarındaki yüksek yüzey alanlı elektrotlar, iyonların bir elektrot ile elektrolit arasında daha kolay taşınmasına izin verebilir. Psödokapasitörlerdeki faradik süreç, üretim parametrelerine bağlı olarak, elektrikli çift katmanlı kapasitörlerden daha fazla spesifik kapasitans ve enerji yoğunlukları sağlar. Metal oksitler/sülfidler, psödokapasitör elektrotların örnekleridir ve sol-jel [114], hidrotermal [115], termal oksidasyon [116], kimyasal buhar biriktirme [117] ve sprej piroliz [118] gibi çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Enerji depolama cihazları için akım toplayıcı malzemelerin seçimi de elektrolitlerle reaksiyona girmemeleri esas olduğundan önemlidir. Aktif maddelere bağlı olarak karbon bazlı malzemeler [119] ve metaller/alaşımlar [120] akım toplayıcı olarak kullanılabilir. Grafit, hafif olması, yüksek esnekliğe, elektriksel iletkenliğe ve yüzey alanına sahip olması nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılabilir [121].

Elektrodepozisyon, düşük maliyetli ve ince metal filmler, alaşımlar ve bileşikler üretebilen çok yönlü bir depozisyon yöntemidir. Yoğun nanoyapılar gibi farklı yapılar üretmek için elektrodepozisyon uygulanabilir [122]. Pirofosfat metal oksit/hidroksit oluşumuna neden olmadığından metal/alaşım elektrodepozisyon yöntemi için

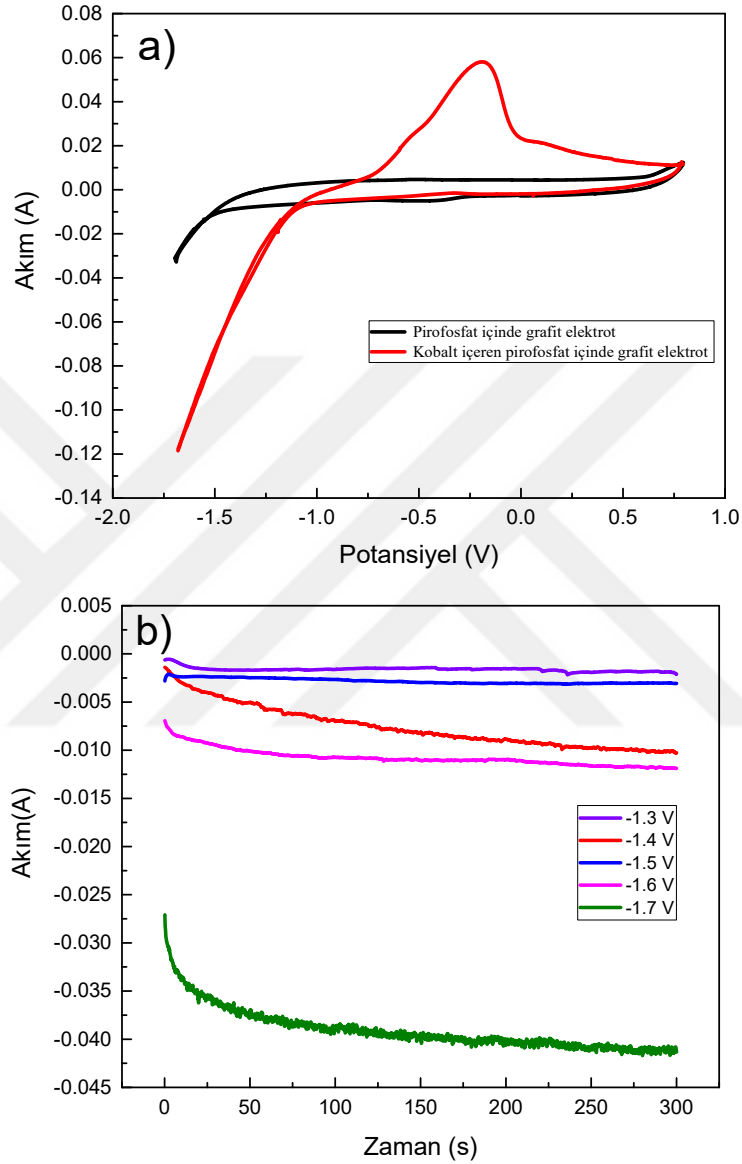
uygundur. Bu nedenle bu çalışmada elektrolit olarak oda sıcaklığında hazırlanmış bir pirofosfat çözeltisi kullanılmıştır.

Burada sunulan araştırmanın amacı, farklı voltajlar uygulayarak grafit elektrot yüzeyleri üzerinde elektroaktif ve kararlı bir kobalt filmi elde etmektir. Grafit elektrotlar üzerinde biriken kobalt bazlı filmler, elektrokimyasal performanslarını açıklamak için alkali elektrolite aktarıldı. Bu çalışmanın amacı, elektrodpozisyonda uygulanan potansiyellerin, elektrotların kapasitans ve kararlılık açısından performansı üzerindeki etkisini açıklamaktır. Kobalt bazlı filmlerin alkali elektrolitlerdeki oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları gözlemlendi ve uygulanan potansiyeller değiştirilerek filmlerin kompozisyon ve morfolojik elektrot reaksiyonları için incelendi.

4.2.2 Elektrotların Hazırlanması

Kobaltın pirofosfat ortamından grafit substrat üzerinde elektrodpozisyonundan önce, pirofosfat (0.7 M $K_4P_2O_7$ ve 0.07 M KH_2PO_4) ve 50 mM $CoCl_2$ içeren pirofosfat içindeki grafit elektrotun döngüsel voltamogramı incelenmiştir. Şekil 4.11a, -1,7 V ile 1 V arasında, $CoCl_2$ tuzu olan ve olmayan pirofosfat ortamında grafit elektrotun döngüsel voltametri eğrisini gösterir. Kobalt içeren pirofosfat ortamının (kırmızı çizgi, Şekil 4.11) döngüsel voltamogramı, saf pirofosfat ortamından farklıydı (siyah çizgi, Şekil 4.11). Grafit elektrot, -1.7 V ile 1.0 V arasında kobalt pirofosfat çözeltisi içinde tarandığında, yaklaşık -1.25 V'ta bir indirgeme işlemi başladı. Bu indirgeme eğrisi, pirofosfat ortamında çıplak grafit için azalma gözlenmediğinden kobaltın elektrodpozisyonunu gösterdi. Bu nedenle, -1,25 V'tan daha negatif voltajlar uygulandığında kobalt bazlı elektrodpozisyon meydana gelebilir. Bu çalışmada, farklı katodik potansiyeller uygulanarak kobalt birikimi araştırılmıştır. Kobalt, 0,05 M $CoCl_2$ ve pirofosfat iyonları (0,07 M KH_2PO_4 ve 0,7 M $K_4P_2O_7$) içeren bir çözeltiden, 300 saniye boyunca, farklı potansiyeller (-1.3 V, -1.4 V, -1.5 V, -1.6 V ve -1.7 V) uygulanarak bir grafit elektrot üzerinde elektrodpolandı. Şekil 4.11b, grafit substrat üzerinde farklı voltajlarda kobaltın elektrodpozisyonu için kronoamperometriyi gösterir (-1.3 V için mor çizgi, -1.4 V için kırmızı çizgi, -1,5 V için mavi çizgi, -1,6 V için pembe çizgi, -1.7 için yeşil çizgi V). -1.7 V uygulanarak kobalt elektrodpozisyonunun akımı diğer voltajlardan daha büyüktü çünkü -1.7 V uygulandığında hidrojen gelişimi maksimumdu. Kobalt film biriktirme akımı

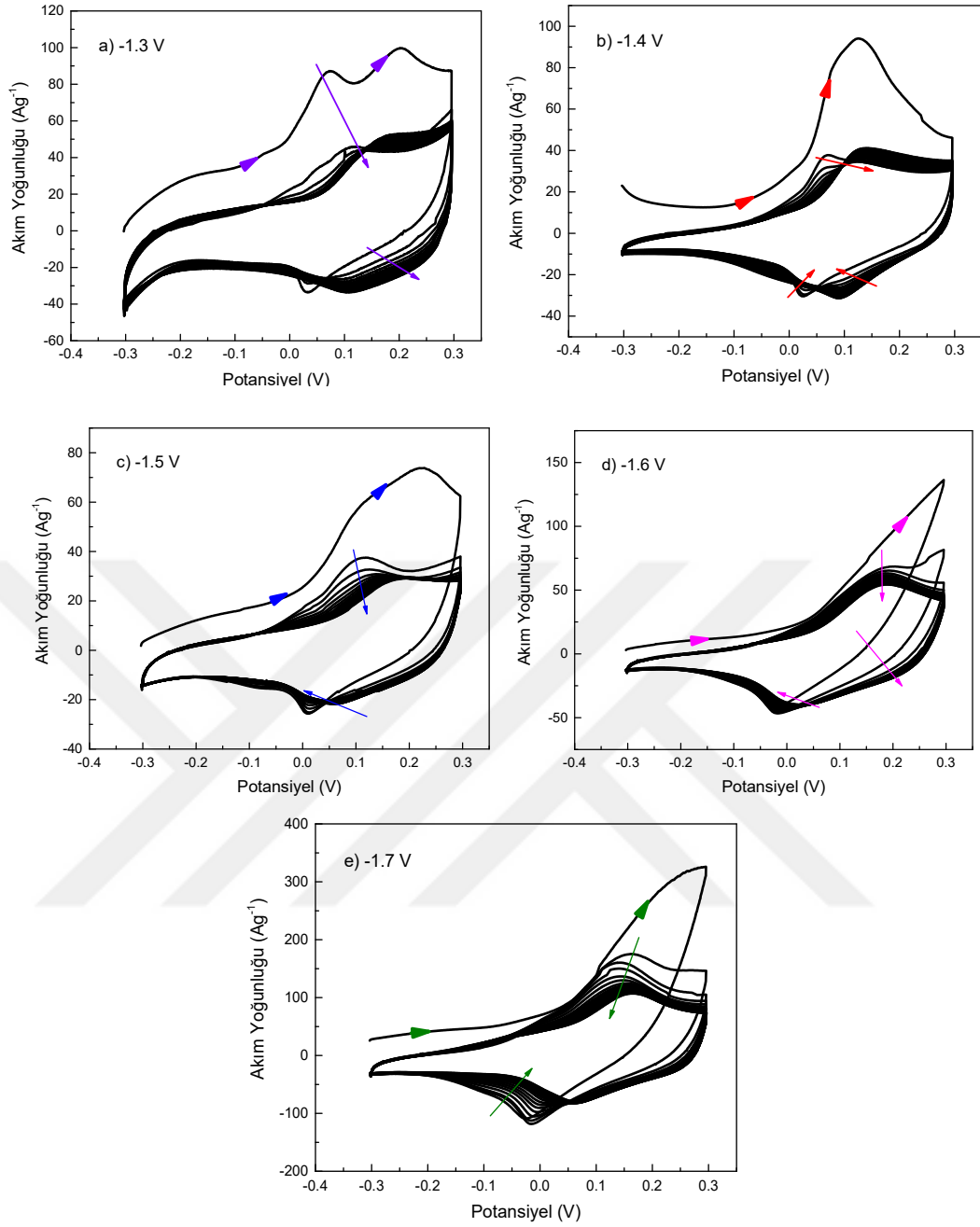
genellikle birikme potansiyelinin azalması üzerine arttığından, biriktirme potansiyelleri biriktirme akımını doğrudan etkilemedi. Bununla birlikte, -1.5 V'luk birikme potansiyeli, ortaya çıkan filmlerin yapısal farklılıkları nedeniyle bu eğilimi takip etmedi.



Şekil 4.11 a) 20 mV s^{-1} tarama hızında pirofosfat ($0.7 \text{ M K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve $0.07 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$) ve 50 mM CoCl_2 solüsyonu içeren pirofosfat içindeki grafit elektrotun döngüsel voltametri eğrileri; b) Pirofosfat banyosunda -1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,6 V ve -1,7 V uygulanarak kaplanmış kobalt filmin konoamperometrik verileri.

Pirofosfat ortamından elde edilen kobalt bazlı filmlerin stabilitesini belirlemek için bu filmler çevrim için KOH'ye aktarılmıştır. Şekil 4.12, -1.3 V ile -1,7 V arasında değişen

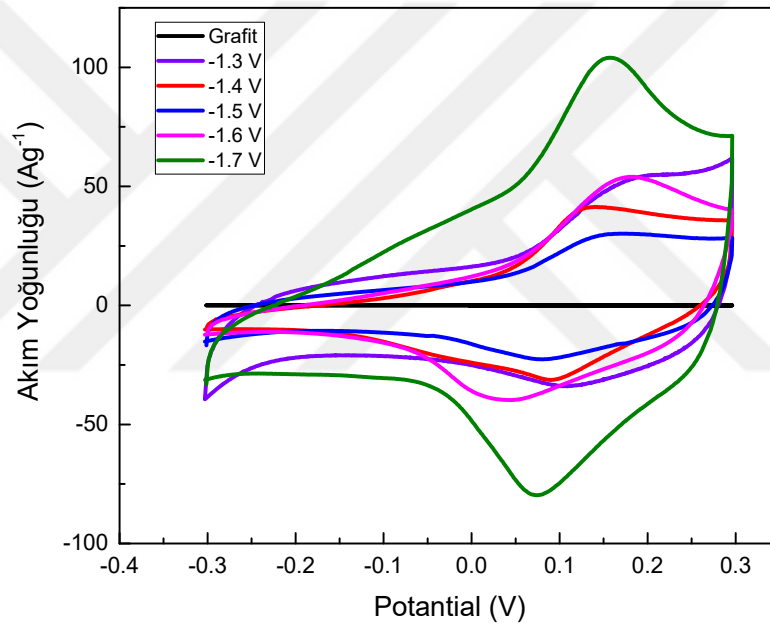
farklı voltajlarda elde edilen ilk 20 Co filmi taramasının oksidasyon ve indirgeme aşamalarını gösterir. 19. ve 20. taramalar arasında fark yoktu. Kobalt bazlı filmin döngüsel voltametrik verileri, yaklaşık 20 taramadan sonra aynı elektrokimyasal davranışı gösterdi. Grafit üzerinde biriken kobalt bazlı film sulu çözeltide elde edildiğinden, evrim ve birikim kısa bir zaman ölçeğine sahipti [123]. Alkali elektrolitlerdeki kobalt bazlı filmlerin döngüsel voltametrik tepkileri, biriktirme potansiyeline bağlı olarak farklı tepkilere sahipti. -1.3 V'de elde edilen kobalt film, KOH elektrolitinde 0.05 V ve 0.17 V'de gözlemlenen iki oksidasyon zirvesine sahipti. Diğer tüm filmler (-1.4 V, 1.5 V, -1.6 V ve -1.7 V'de elde edildi) sadece bir oksidasyon zirvesine sahipti, ancak film yaklaşık 20 döngüde geliştikten (değiştikten) sonra KOH banyosunda taranan evrimleşmiş filmlerin döngüsel voltamogram tepkileri Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12 Alkali (1 M KOH) ortam içinde elektro-çökeltmiş kobalt temelli modifiye filmlerin ilk 20 döngüsel voltametrik verileri a) -1.3 V; b) -1.4V; c) -1.5 V; d) -1.6 V; ve e) -1.7 V ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Şekil 4.13, -0,3 V ile + 0,3 arası farklı voltajlarda (-1,3 V mor, -1,4 V kırmızı, -1,5 V mavi, -1,6 V pembe ve -1,7 V yeşil çizgi) elde edilen grafit elektrot üzerindeki filmin döngüsel voltametrik verilerini gösterir. Alkali çözeltide 20 mV s^{-1} tarama hızında farklı voltajlarda elde edilen filmler, 1 M KOH'de bariz redoks tepe noktalarına sahipti.

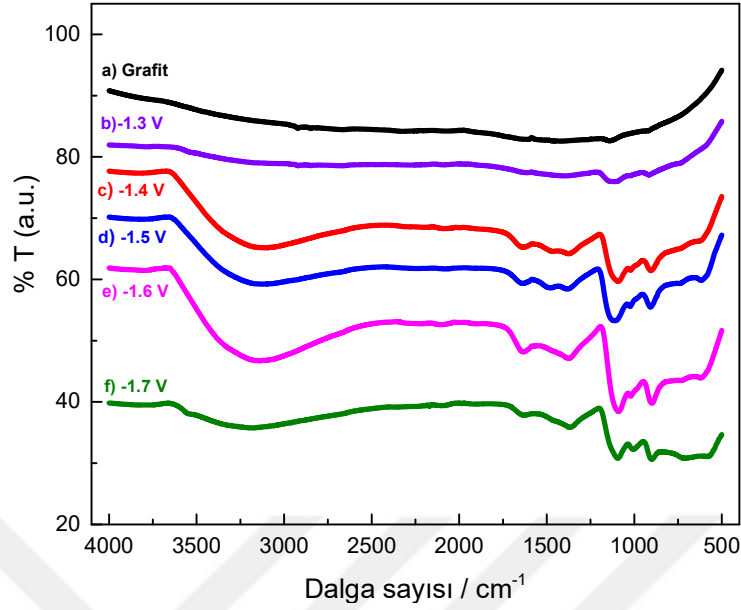
Elde edilen filmler seçilen potansiyeller arasında stabildi. Alt tabaka elektrotu olarak kullanılan, alkali çözeltideki (siyah çizgi, Şekil 4.13) kaplanmamış grafitin döngüsel voltamogramının, farklı voltajlarda kobalt kaplı grafit elektrotlara kıyasla daha zayıf oksidasyon ve indirgeme tepe noktalarına sahip olduğu kaydedildi. Kaplamasız grafitin çevrimsel voltametrik tepkileri KOH'de önemsiz olduğundan ve seçilen potansiyel penceresinde KOH ile reaksiyona girmediğinden, akım toplayıcı olarak çıplak grafit kullanılabilir. Ayrıca, literatür, enerji depolama cihazları için asidik ortamda akım toplayıcıları olarak grafit akım toplayıcılarının kullanıldığını bildirmektedir [124].



Şekil 4.13 20 mV s⁻¹'de alkali elektrolitte kaplanmamış grafit substratın (siyah çizgi) ve çevrime tabi tutulan farklı voltajlar (-1,3 V mor, -1,4 V kırmızı, -1,5 V mavi, -1,6 V pembe ve -1,7 V yeşil çizgi) uygulanarak elde edilen kobalt temelli grafit elektrotların döngüsel voltametri eğrileri.

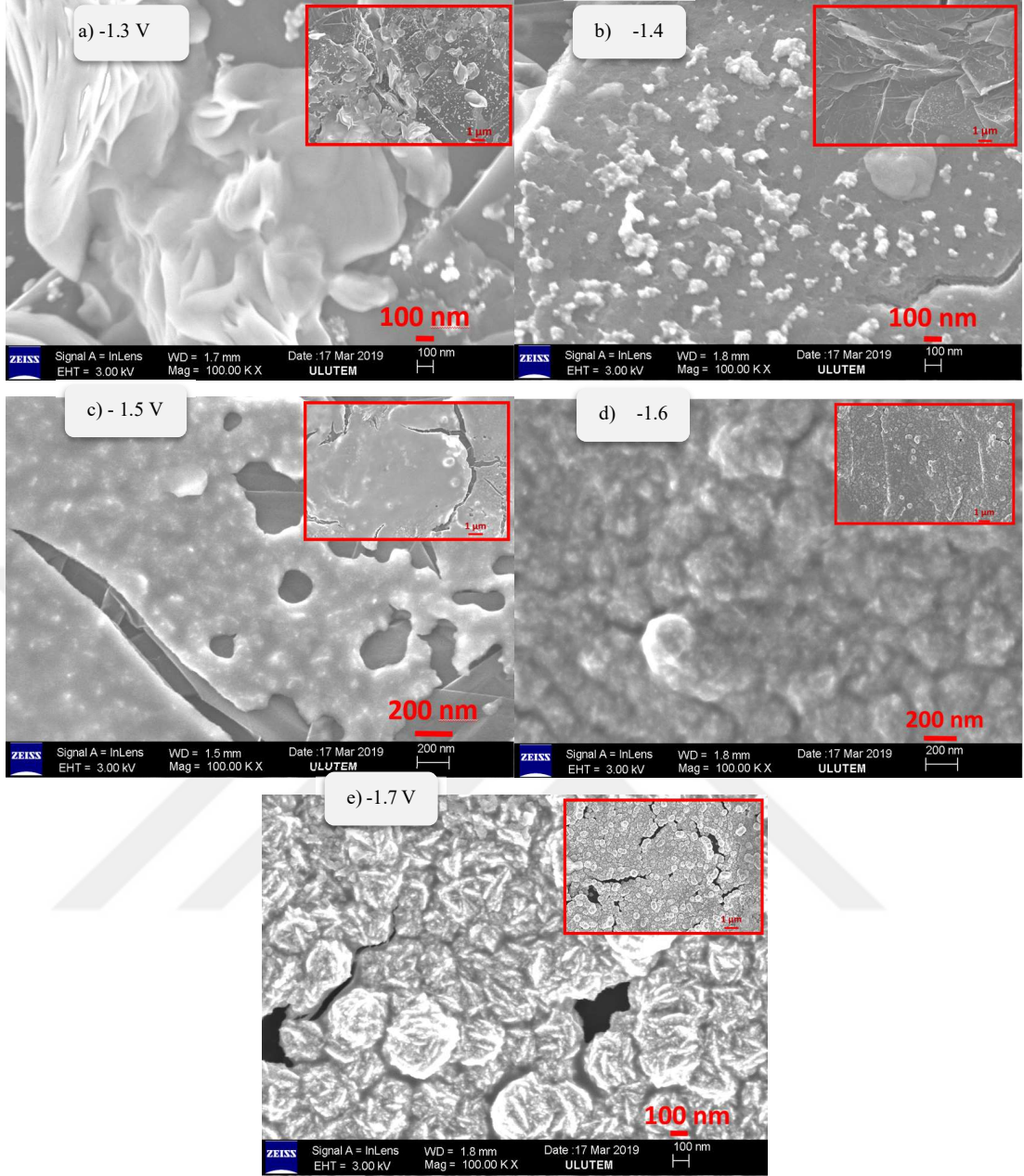
4.2.3 Elektrotun Karakterizasyonu

Pirofosfat ortamında farklı voltajlarda elde edilen filmlerin bileşimi, yapısı ve elektrokimyasal karakterizasyonu bu bölümde sunulmaktadır. Filmlerin FTIR ve SEM sonuçları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.14 (a) Kaplamasız grafit elektrotun; b) -1.3 V c) -1.4V; d) -1.5 V; e) -1.6 V ve f) -1.7 V uygulanarak elde edilen kobalt temelli filmlerin FTIR spektrumları

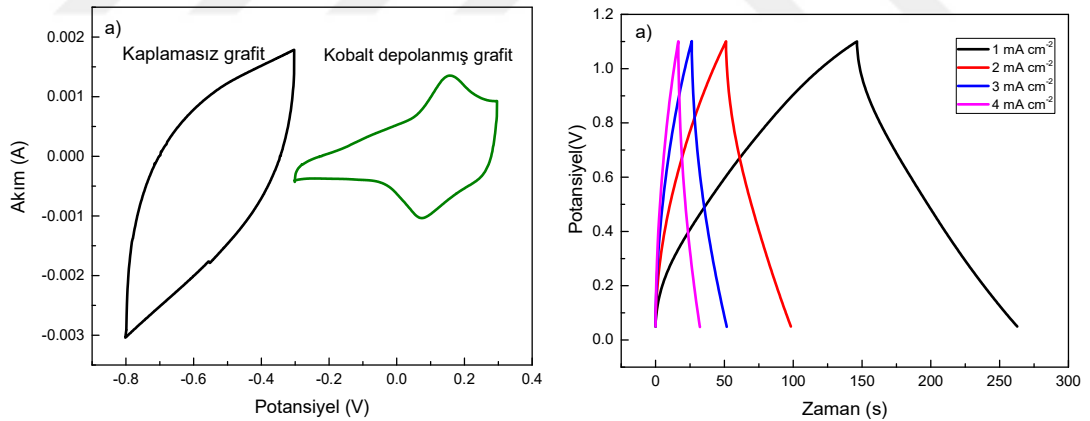
Kızılötesi spektroskopisi, yüzeylerin bileşim özelliklerini araştırmak için hassas bir tekniktir. CoOx filmlerinin grafit yüzeyinde adsorpsiyonunun kızılötesi spektrumlarının yerinde ölçümleri çalışılmıştır [125]. -1,3 V ile -1,7 V arasındaki farklı voltajlarda elde edilen kaplanmamış grafit elektrot ve kobalt kaplı grafitin titreşim spektrumları Şekil 4.14'te sunulmaktadır. 500 ve 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki çıplak grafitin FTIR spektrumu siyah çizgi olarak gösterilmiştir. Şekil 4.14a. Kobalt kaplı grafit elektrotlarla karşılaştırıldığında çıplak grafit elektrotun tepe noktası yokluğu, CoOx filminin grafit elektrot yüzeyi üzerinde kaplandığını gösterir [126]. Şekil 4.14b (kırmızı çizgi), -1.3 V uygulanarak grafit üzerinde katodik olarak elde edilen kobalt filmin FTIR spektrumunu göstermektedir. Yaklaşık 662 cm^{-1} ve 576 cm^{-1} 'de iki güçlü bant Co-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [127]. CO formunun ilgili titreşimleri 1260 ile 1000 cm^{-1} arasındaki spektrum bandında gözlemlenebilir ve kobalt esaslı elektrota ait bu pik, tüm kaplamalar için 1046 cm^{-1} civarında keskin bir bant olarak görülebilir [128]. 1630 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} 'deki pikler numunenin OH pikine aittir [129]. Katodik kobalt elektrodpozisyonu sırasında hidrojen oluşumunun olabileceği ve serbest hidroksit iyonlarının kobalt ile reaksiyona girerek kobalt hidroksit oluşumuna neden olabileceği gösterilmiştir [69], [70] .



Şekil 4.15 Biriktirme potansiyelleri uygulanarak elektro-çökeltilen kobalt bazlı filmlerin düşük ve yüksek büyütme FESEM görüntüleri a) -1.3 V; b)-1.4V; c) -1.5 V; d) -1.6 V; ve e) -1.7 V.

Co-tabanlı filmin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırıldı. Şekil 4.15, -1,3 V ile -1,7 V arasında değişen farklı voltajlarda elektrokimyasal olarak biriktirilen CoOx filminin SEM görüntülerini göstermektedir. Elektrotların morfolojisini elde etmek için iki farklı çözünürlük, özellikle 15.000X ve 100.000X büyütme kullanılmıştır. Şekil 4.15a, esas olarak katmanlar halinde gözlemlenebilen çıplak substratın (grafit) yüzeyini göstermektedir. -1.3 V'de elde

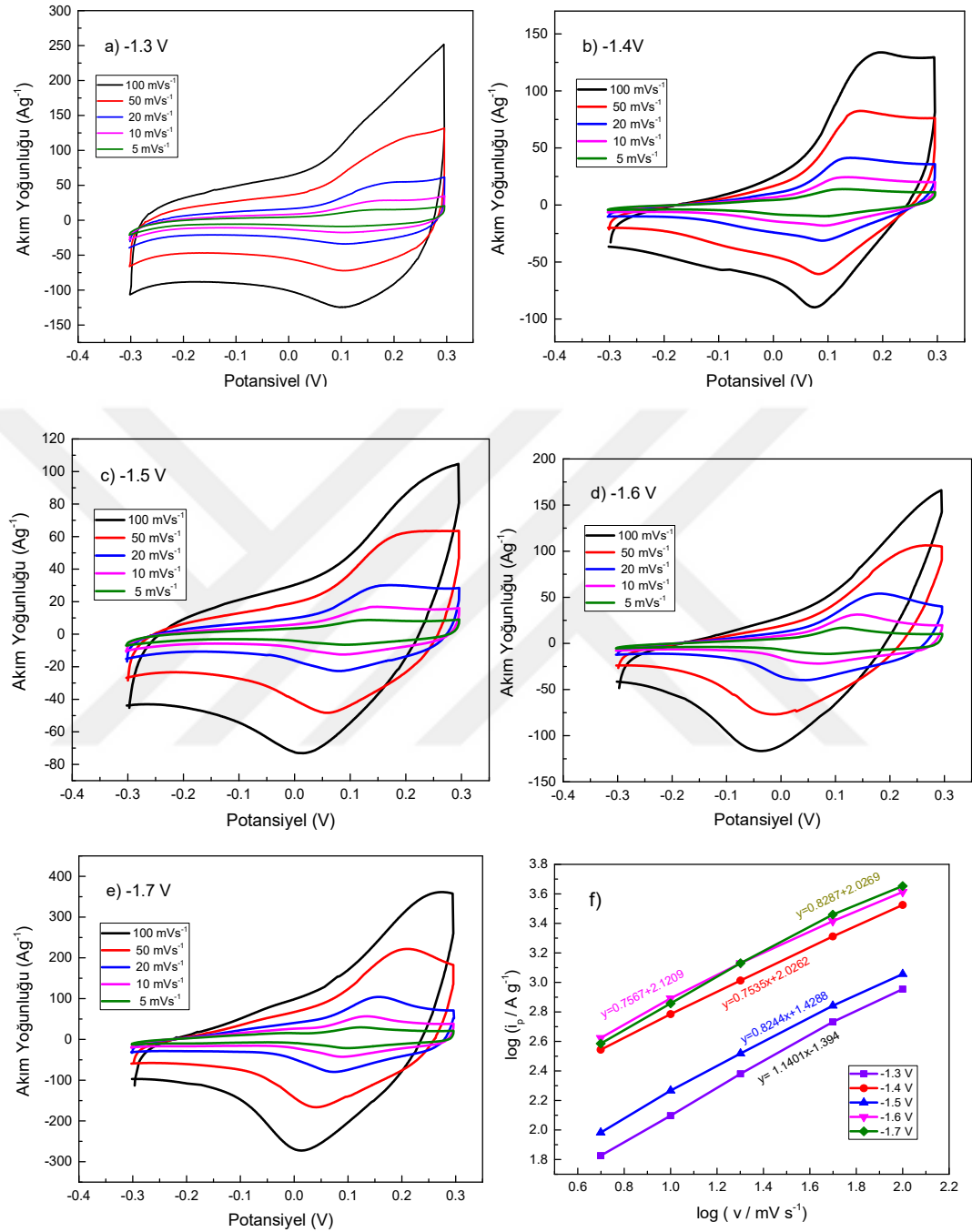
edilen kobalt bazlı filmin aglomere nanoparçacıkları, Şekil 4.15a'nın girişinde görüldüğü gibi, grafit yüzeyler üzerinde neredeyse homojen bir şekilde büyütüldü. Şekil 4.15b, -1.4 V uygulanarak elde edilen filmin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Görüldüğü gibi, kobalt nanoparçacıkların grafit yüzeyinde büyüme hızı artmıştır. Bu büyüme çekirdeklenme süreci ile açıklanabilir [130]. -1.5 V uygulanarak elde edilen film oranı (Şekil 4.15c) arttı ve birbirine yaklaşan kümeler kaydedildi. Ancak filmde çatlak benzeri boşluklar da gözlemlendi. Biriktirme potansiyeli daha negatif bir değere kaydırıldığında, kobalt bazlı parçacıklar arttı ve birbirine bağlandı. Bu nedenle, daha büyük partiküllerin, -1.6 V uygulanmasıyla film oluşumu üzerine daha küçük partiküllerin birleştirilmesiyle büyüdüğü görülmektedir (Şekil 4.15d). -1.6 V uygulanarak elde edilen film, delikler ve çatlaklardan arındırılmış, iyi kaplanmış bir grafit yüzey ortaya çıkardı. -1.7 V uygulanarak elde edilen kobalt bazlı film (Şekil 4.15e) gül benzeri morfoloji gösterdi ve grafit yüzeyi üzerinde kaplanmış film, muhtemelen elektrodepozisyon işlemi sırasında hidrojen oluşumundan dolayı bazı çatlak benzeri boşluklar gösterdi. Kobalt bazlı malzemelerle grafit elektrotların kullanılması, süperkapasitör uygulamaları için daha büyük yüzey alanları sağlayabilir [131].



Şekil 4.16 a) 1 M KOH elektrolit içinde kaplamasız ve kobalt biriktirilmiş grafit elektrotların döngüsel voltametrisi ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), b) -1.7 V potansiyel uygulanarak elde edilen kobalt filmin galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 4.16a, asimetrik süperkapasitörlerin bileşenleri olarak kullanılabilen elektrotların döngüsel voltamogramını göstermektedir. KOH elektrolit içinde -0,8 V ila -0,3 V arasında çıplak grafit negatif elektrot ve -0,3 ila +0,3 V arasında kobalt bazlı grafit pozitif elektrot için döngüsel voltamogram verileri elde edildi. Elektrotların şarj ve

deşarj özellikleri, süperkapasitör hücrelerin kapasitif davranışını etkileyen önemli faktörlerdir. 1 M KOH elektrolitte -1.7 V uygulanarak elde edilen grafit ve kobalt filmin galvanostatik şarj-deşarj döngüsü Şekil 4.16b'de sunulmuştur. Grafit elektrot için 1 mA cm^{-2} 'den 4 mA cm^{-2} 'ye 1,1 V'a kadar farklı akım yoğunlukları uygulanarak galvanostatik yük-deşarj grafikleri elde edilmiştir. Şarj-deşarj süreçlerinde potansiyel ve zaman lineer bir şekilde değişmiştir. Tüm galvanostatik şarj vedeşarj eğrilerinin simetrik şekli, şarj/deşarj prosesleri sırasında yüksek elektrokimyasal tersinirliği ve verimliliği göstermiştir [132]. Grafit ve kobalt bazlı malzemenin grafit üzerindeki elektrokimyasal performansı, biriktirme potansiyelleri değiştirilerek uyarlanabilen elektro-çökelti kobaltın yapısına bağlanabilir. Kobalt bazlı filmin nano yapısı, OH^- iyonlarının hızlı difüzyonuna izin verir.



Şekil 4.17 a) -1.3 V, b) -1.4 V, c) -1.5 V, d) -1.6 V ve e) -1.7 V uygulanarak Co depolanmış grafit elektrotların 1 M KOH içerisindeki farklı tarama hızlarındaki (5 ile 100 mV s⁻¹) voltametri eğrileri f) Oksidasyon tepe akım yoğunluklarının logaritması tarama hızının logaritmasının bir fonksiyonu olarak farklı voltajlar uygulanarak elde edilen elektrotlar.

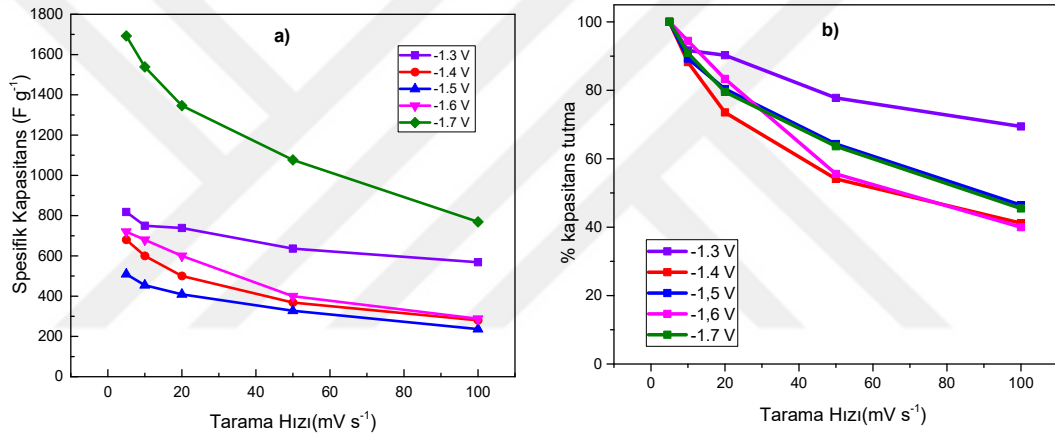
Şekil 4.17, KOH elektrolitinde grafit elektrot üzerindeki kobalt bazlı filmlerin döngüsel voltamogram eğrilerini göstermektedir, -0.3 ile 0.3 V arasında çevrilmiştir. Filmler, Şekil 4.11b'de gösterildiği gibi farklı voltajlar uygulanarak elde edilmiştir. Elde edilen filmler için döngüsel voltamogramların şekilleri farklı voltajların uygulanmasıyla genellikle aynı nitelikteydi. Oksidasyon ve indirgeme zirveleri sırasıyla yaklaşık 0,2 V ve 0 V'de ortaya çıktı. Tarama hızı, tipik oksidasyon ve indirgeme piklerini ve 5'ten 100 mV s⁻¹'e yükselen akım yoğunluklarını korur [133]. Tarama hızı arttığında, her film için döngüsel voltamogram eğrisinin şekli değişmeden kaldı [134].

Şekil 4.17f, farklı biriktirme voltajlarının uygulanmasıyla elde edilen elektrotların logaritma katodik tepe akım yoğunluklarına karşı logaritma tarama hızının fonksiyonunu gösterir. Elektrotların yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar üç mekanizmanın bir sonucu olarak meydana gelebilir. Bu reaksiyonlardan ilki kinetik kontrollü, ikincisi difüzyon kontrollü ve üçüncüsü yüzey kontrollü reaksiyondur [135] [136]. Elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrol mekanizmasını belirlemek için Cottrell denklemi (4.9) kullanılabilir.

$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.9)$$

i akım (A), n elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 C·mol⁻¹), A elektrot alanı (cm²), c_j^0 yayılan iyonların ilk konsantrasyonu (mol·cm⁻³), D_j iyonların difüzyon katsayısı (cm²·s⁻¹) ve t süresi (s). Cottrell denklemi, iyonların elektrota yayılması için geçen süreye mevcut tepki bağımlılığını açıklar. Akım (i) $\sqrt{1/t}$ ile doğru orantılı olduğunda, reaksiyon difüzyon kontrollü olarak bilinir. Elektrot ve elektrolit arasındaki türlerin difüzyonu çok hızlı olduğunda kinetik olarak kontrol edildiği bilinmektedir [137]. Kinetik çok hızlı olduğunda elektrot yüzeyine kütle transferi difüzyon kontrolü ile gerçekleştirilir [138]. Yüzey kontrollü bir mekanizmada, elektrotun bir kısmına veya tamamına yapışarak oksitlenmiş veya indirgenmiş türler oluşur [139]. Logaritma tarama hızının (v) logaritma akım tepe noktasına (i_p) karşı eğimi 0,5'ten küçük olduğunda, kinetik olarak kontrol edilir. $\log(v)$ ile $\log(i_p)$ arasındaki eğim 0,5

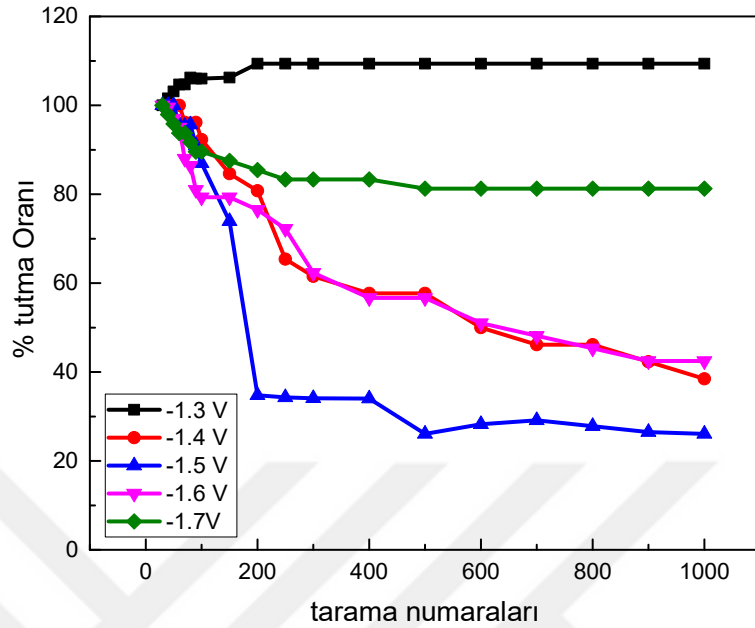
olduğunda, mekanizmanın tamamen difüzyon kontrollü olduğu kabul edilir (4.9). Eğim 1 olduğunda reaksiyon tamamen yüzey kontrollüdür. Tarama hızının logaritmasının bir fonksiyonu olarak farklı voltajların uygulanmasıyla elde edilen elektrotların anodik tepe akım yoğunluklarının logaritması Şekil 4.17'de verilmiştir. Farklı potansiyellerin uygulanmasıyla elde edilen filmlerin oksidasyon reaksiyonları için $\log(i_p) - \log(v)$ için elde edilen eğim 0.8'dir. Bu nedenle, KOH'de film oluşumunun reaksiyon mekanizması, difüzyon ve yüzey kontrollü işlemlerin bir kombinasyonuydu. -1.3 V'de elde edilen kobalt bazlı film, grafit üzerinde nanoparçacıklardan oluşan dağılmış kobalt bazlı mikro kümeler gözlemlenebildiğinden ve bir adsorpsiyon işlemine benzer bir OH^- iyonlarının redoks reaksiyonuna sahip olduğundan, tamamen yüzey kontrollü özelliklere sahipti.



Şekil 4.18 a) 1 M KOH'de tarama hızının bir fonksiyonu olarak çeşitli voltajlarda (-1.3 V, -1.4 V, -1.5 V, -1.6 V, -1.7 V) elde edilen kobalt bazlı filmin spesifik kapasitansı. b) Uygulanan tarama oranlarına bağlı olarak panelde verilen filmlerin kapasitans tutma.

Şekil 4.18a, farklı tarama hızlarında (5 ila 100 mV s^{-1}) farklı voltajlar uygulanarak elde edilen CoOx filmlerinin spesifik kapasitansının varyasyonunu gösterir. Artan tarama hızı ile kapasitansın azaldığı kaydedildi. Elektrotun tüm yüzeyini kaplayarak nihai temas için elektrolitten OH^- difüzyonuna izin verilen daha düşük tarama hızları. Bu nedenle, daha yüksek zaman ölçeklerinde (düşük tarama hızı) tam etkileşimler meydana gelebilir ve böylece ideal kapasitans özellikleri elde edilir. Bununla birlikte, zaman ölçeği azaldıkça (daha yüksek tarama hızları), OH^- ve elektrotlar arasındaki etkili reaksiyonlar azalır [140]. Co temelli grafitin istenen kapasitans özellikleri, genel

olarak, iyonların tüm elektrot yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırabilen Co temelli grafit elektrotların yüksek yüzey alanlarına bağlanır.



Şekil 4.19 1000 döngü için 1 M KOH içinde grafit elektrot üzerinde elde edilen CoOx filminin döngüsel kararlılığı; filmleri elektrodepolama için kullanılan voltajlar belirtilmiştir.

5 mV s⁻¹ tarama hızında -1.7 V biriktirme potansiyeli uygulanarak elektro-çökeltilebilir filmin maksimum özgül kapasitesi 1692 F g⁻¹ idi. Diğer filmlerin spesifik kapasitansları Şekil 4.18a'da verilmiştir. Literatür, kobalt bazlı elektrotların kapasitans performansının hazırlama yöntemine bağlı olduğunu göstermiştir (Tablo 4.2); burada literatür verilerini sonuçlarımızla karşılaştırıyoruz. Modifiye elektrotların spesifik kapasitansları, Şekil 4.15'te verildiği gibi mikro ve nanoyapılarından dolayı farklıydı. Tarama hızı arttırıldığında filmlerin spesifik kapasitansı azaldı. Hız sınırlama reaksiyonu, bir elektrotun ne kadar kolay şarj/deşarj olabileceğini anlama konusunda bir fikir sağlamaya yardımcı olabilir. -1.3 V ile elde edilen film esas olarak yüzey kontrollü benzeri bir yapıya sahip olduğundan, daha uzun (düşük tarama hızı) ve daha kısa zaman ölçekleri (yüksek tarama hızı) arasındaki kapasitans farkı küçüktü. Şekil 4.18b, uygulanan zamana bağlı olarak kapasitans tutmayı gösterir. -1.3 V uygulanarak elde edilen elektrotun kapasitans tutmasındaki azalma, 20 kat daha hızlı şarj edildiğinde (5 mV s⁻¹'den 100 mV s⁻¹'e) sadece %30'du, çünkü bu film grafit yüzeyine yayılmış aglomere nanopartiküllere sahiptir. Bununla birlikte, bu çalışmada kullanılan

diğer tüm elektrotların kapasitans tutmasındaki azalma, aynı tarama hızlarıyla çevrildiğinde % 60 civarında olmuştur.

Tablo 4.2 Süperkapasitör uygulamaları için çeşitli yöntemlerle elde edilen kobalt temelli elektrotların performansı.

Elektrot	Sentez Metodu	Kapasitans	Döngüsel Kararlılık	Referans
CoOOH + CNT	Hidrotermal oksidasyon iki aşamalı yöntem	270 F g ⁻¹ at 5 mV s ⁻¹	10000 döngüden sonra % 79	[141]
Ni köpük üzerinde Co ₉ S ₈	Kimyasal Çökeltme	1099 F g ⁻¹ at 0.5 A g ⁻¹	1000 döngüden sonra % 87	[142]
Kobalt (II) sülfür	Solvotermal yöntem	224 F g ⁻¹ at 1.0 A g ⁻¹	1000 döngüden sonra % 97	[143]
Cam yüzeylerde Co ₃ O ₄	Sprey piroliz	74 F g ⁻¹ at 5 mV s ⁻¹	-	[144]
Co ₃ O ₄ ve grafen	Mikrodalga destekli	243 F g ⁻¹ at 10 mV s ⁻¹	2000 döngüden sonra % 95.6	[145]
Co ₃ O ₄	Potansiyodinamik	224 F g ⁻¹	-	[146]
MnCo ₂ S ₄	Hidrotermal yöntem	2067 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	6000 döngüden sonra % 80	[147]
Grafit üzerine	Pirofosfatta elektrodpozisyon yöntemi	1692 F g ⁻¹ at 5 mV s ⁻¹	1000 döngüden sonra % 81	Bu çalışmada

Pirofosfat ortamından elektro-çökeltilen filmler, kararlılıklarını analiz etmek için tekrarlayan döngü için 1 M KOH elektrolitine aktarıldı. Şekil 4.19, tarama sayısının bir fonksiyonu olarak filmlerin kapasitans tutmasını göstermektedir. -1.3 V uygulanarak elde edilen kobalt bazlı filmin toplam kapasitansı 1000 taramadan sonra arttı (siyah çizgi, Şekil 4.19). -1.4 V, -1.5 V ve -1.6'da elde edilen kobalt bazlı filmlerin toplam kapasitans tutması, 1000 taramadan sonra sırasıyla %38, %26 ve %42 idi (Şekil 4.19). Modifiye edilmiş elektrotların döngüsel stabilitesi, Şekil 4.15'te gösterildiği gibi mikro ve nanoyapıları aynı olmadığı için farklıydı. -1,7 V uygulanarak elektro-çökeltile film en yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasına rağmen, kapasitans tutma oranı %81 idi. Bu nedenle, gerekli ihtiyaçlara bağlı olarak, kobaltın pirofosfat elektrolitten grafit substrat üzerinde elektrodpozisyon potansiyeli düşünülebilir.

4.2.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kobaltın pirofosfat elektrolitinden grafit elektrotlar üzerinde elektrodpozisyon koşulları döngüsel voltametri vasıtasıyla incelenmiştir. Kobalt, -1,25 V'tan daha negatif bir voltajda elektrodpolanabilir. Kobalt bazlı malzemeler, 300 saniye boyunca farklı voltajlar (-1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,6 V ve -1,7 V) uygulanarak grafit elektrotlar üzerinde büyütüldü. Kobalt bazlı modifiye elektrotların yapısal ve bileşimsel karakterizasyonları araştırıldı. Farklı voltajlarla elde edilen kobalt bazlı filmin FTIR spektrumları aynı olmasına rağmen, SEM görüntüleri önemli ölçüde farklıydı. Elektrotların kapasitans performansı ve stabiliteyi KOH elektrolitinde analiz edildi. Farklı voltajla elde edilen filmlerin elektrokimyasal davranışı, ilk KOH döngü işleminde (ilk birkaç tarama) farklı olmasına rağmen, filmlerin elektrokimyasal davranışı, filmler geliştikçe tekrarlayan döngüden sonra (tipik olarak 20 taramadan sonra) benzer ve kararlı hale geldi. Grafit negatif elektrotlar için galvanostatik şarj/deşarj eğrilerinin şekli ve farklı biriktirme potansiyelleri kullanılarak elektro-çökeltile filmler, asimetrik süperkapasitör davranışını tasvir etti. Kobaltın pirofosfatta biriktirme potansiyeli, kapasitans performansını, stabiliteyi ve hız sınırlama reaksiyonlarını etkileyebilir. Elektrotun hız reaksiyonu genellikle iki mekanizmanın (yüzey kontrollü ve difüzyon kontrollü) bir kombinasyonuydu. Bununla birlikte, -1.3 V'ta kobalt film büyümesi, yüzey kontrollü benzeri bir hız reaksiyonu gösterdi. 1692 F g^{-1} 'lik maksimum spesifik kapasite, film -1.7 V'de elektro-

çökeltildiğinde elde edildi, bu filmin kapasitans tutma oranı %81 idi. Bununla birlikte, -1.3 V'de elde edilen filmin stabilitesi çok daha büyüktü. Kobaltın sulu pirofosfat çözeltisinden elektrodpozisyon işlemi, filmin yapısını etkileyebilir ve filmlerin yapısı, elektrokimyasal uygulamalarda kullanıldıklarında performans ve stabilite ile ilgilidir.

4.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezi

4.3.1 Çalışmaya Genel Bakış

Bilgisayar, tıbbi cihaz ve cep telefonu gibi taşınabilir cihazların kullanımı, teknolojinin hızlı gelişimi ile son zamanlarda büyük ölçüde artmıştır. Bu cihazlarda yüksek miktarda enerjinin daha sonra kullanılmak üzere depolanması önemlidir. Piller, teknolojik cihazlarda enerji depolama sistemleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek performanslı süperkapasitörler, bu tür cihazlar için potansiyel enerji depolama sistemleri olarak incelenmiştir [148]. Süperkapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), hibrit süper kapasitörler ve psödokapasitörler olarak üç gruba ayrılır [149]. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerden çok daha yüksek kapasitans (yaklaşık 100 F g^{-1}) değerlerine sahiptir. Bu nedenle, geleneksel kapasitörlerden daha fazla enerji depolar (yaklaşık birkaç mF g^{-1}) [150]. Süperkapasitörler, pillere göre yüksek enerji verimliliğine, uzun ömre ve yüksek güç yoğunluklarına sahiptir. Süperkapasitörler, iyonların difüzyonu ile enerji depolanmasına izin veren iki elektrot ve kısa devre elektrik temasını önlemek için elektrotlar arasında iyon geçirgen bir ayırıcıdan oluşur. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliği, esas olarak elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelere bağlıdır. Önemli ölçüde elektrot malzemesinin yüzey alanına, elektrotun ıslanabilirliğine, bileşenlerin (elektrot-elektrolit) elektriksel iletkenliğine ve elektrot ile elektrolit arasındaki reaksiyona bağlıdır. Bu nedenle seçilen elektrot malzemesi süperkapasitör cihazlar için önemli bir parametredir. Aktif ve yüksek yüzey alanına sahip elektrotların geliştirilmesi ve elektrokimyasal arayüzde yük depolama mekanizmalarının araştırılması önemlidir.

Metal oksitler/hidroksit/sülfürler (nikelin oksitler/hidroksitler/sülfür formları gibi [151], kobalt [152], vanadyum [153], kalay [52], manganez [154]), ve iletken polimerler (polipirol [155] ve polianilin [156], politiyofen ve türevleri [157])

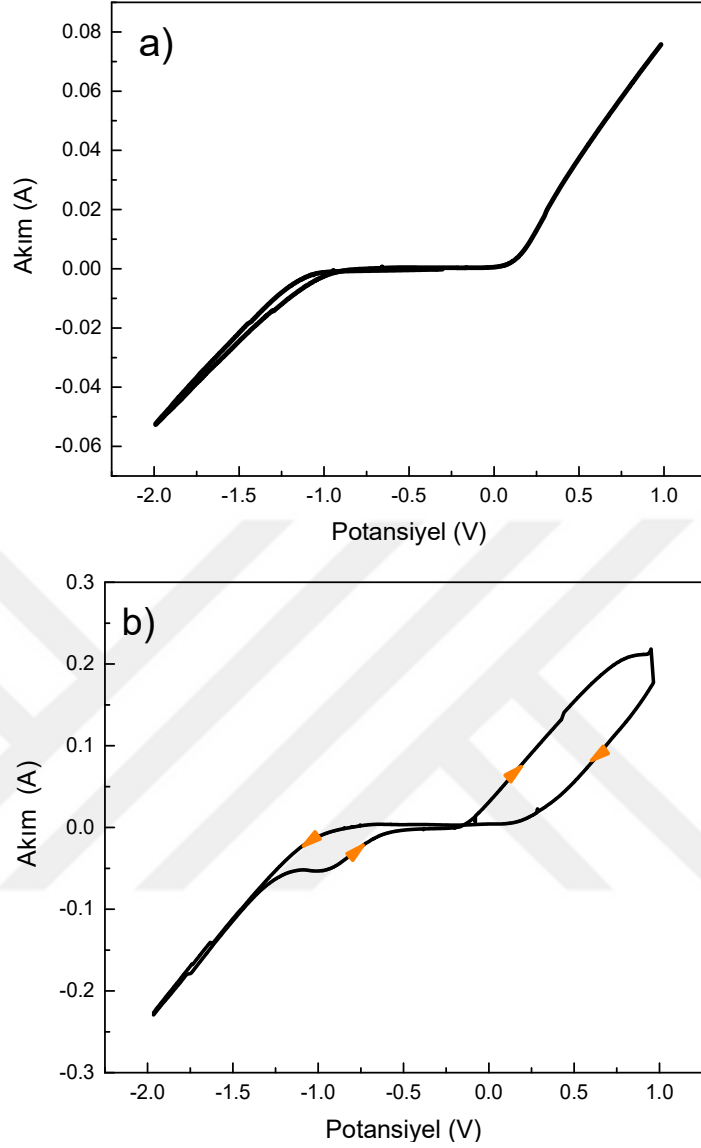
psödokapasitör üretimi için araştırılmıştır. Karbon türevi malzemeler ve bunların kompozitleri, EDLC cihazları için elektrot malzemeleri olarak hazırlanmıştır [158]. Süperkapasitörlerde elektrolit olarak sulu çözeltiler (asidik, alkali veya nötr) [159], organik çözücüler [160] ve iyonik sıvılar kullanılabilir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, elektriksel iletkenlikleri, elektrokimyasal kararlılıkları ve geniş potansiyel pencereleri nedeniyle son zamanlarda süperkapasitörlerde elektrolit olarak kullanılmak üzere incelenmiştir [161]. İyonik sıvıların çalışma koşulları, genellikle düşük buhar basıncına sahip olduklarından, örneğin -35 °C ile 250 °C arasında geniş olabilir [162]. Elektrokimyasal kararlılık, elektrolit çözeltisindeki elektrotun oksidasyonunun ve indirgenmesinin bir ölçüsüdür. Prensip olarak, büyük potansiyel penceresi olan elektrolitler, süperkapasitörlerde daha yüksek özgül enerjiye neden olabilir. Geleneksel çözücülerin aksine iyonik sıvılar sadece iyonlardan oluşur ve yüksek termal stabiliteye, yüksek iyonik iletkenliğe ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Bu nedenle iyonik sıvılar, süperkapasitör uygulamaları için büyük ilgi görmektedir. Ayrıca iyonik sıvılar, bakır gibi malzemelerin korozyonunu önlemek için etkili bir inhibitör çözücü olarak kullanılabilir [163]. Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, metallerin oksit/hidroksit formları ile iyonik sıvılarda enerji depolama cihazı olarak elde edilebileceği görülmüştür [164]. Elektrolitin redoks reaksiyonları kapasitans değerine olumlu katkıda bulunabileceğinden, iyonik sıvılar enerji depolama cihazlarında elektrolit olarak da kullanılabilir [165].

Fiziksel buhar biriktirme [166], kimyasal buhar biriktirme [167], sol-jel, difüzyon kaplama [168], sıcak daldırma ve çeşitli toz oluşumu dâhil olmak üzere çok sayıda kaplama yöntemi enerji depolama cihazları için elektroaktif malzemeler elde etmek için hidrotermal (solvotermal) [169], atomizasyon ve kimyasal indirgeme gibi teknikler araştırılmıştır. Bu tekniklerin yanı sıra, elektrodpozisyonun uygulanmasının kolay olması, ucuz olması ve malzeme yüzeyinin büyüme koşullarının (pH, sıcaklık, elektrolit bileşimi) değiştirilmesiyle kontrol edilebilmesi nedeniyle, elektrodpozisyon, elektrodun modifikasyonu için de uygulanabilir [170]. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektronların transferi ile elektrot ve çözelti arayüzlerinde gerçekleşir. Reaksiyonlar arayüzeyde gerçekleştiğinden, koşullar oldukça elverişlidir ve yüksek seçiciliğe sahiptir. Genellikle büyüme reaksiyonlarından sonra kontaminasyona sahip malzemeler oluşturmazlar. Paslanmaz

çelik hasır elektrotu süper kaplama için kaplayarak elektrokimyasal olarak elektrotlar elde etti [171], [172].

4.3.2 CoOx'un paslanmaz çelik ağ elektrot üzerinde biriktirilmesi

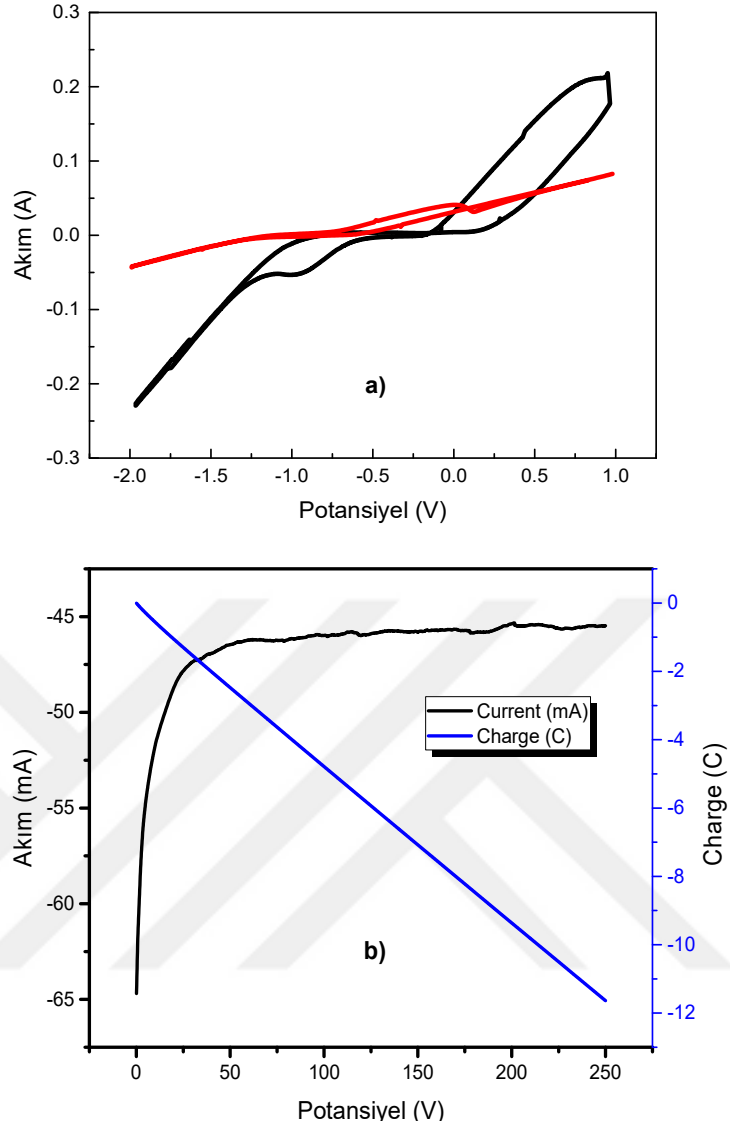
Kobaltın potansiyostatik olarak elektrodpozisyonundan önce, kobalt tuzu içeren iyonik sıvının döngüsel voltametri (Şekil 4.20a) çalışıldı. Şekil 4.20a, çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotlu saf Ethalin çözeltisinin (CoCl_2 'siz) -2.0 V ile 1.0 V arasında döngüsel voltametri eğrisini gösterir. Çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotunun -1.0 V ile 0.20 V arasında Ethalin çözeltisinde elektrokimyasal olarak aktif olmadığı görüldü. Şekil 4.20b, CoCl_2 'nin -2.0 V'tan 1.0'a çevrildiği iyonik sıvı ortamdaki paslanmaz çelik ağ elektrotunun döngüsel voltamogramını göstermektedir (50 mV s^{-1} tarama hızında V). Kobaltın elektrodpozisyon ve çözünmesinin etkili olduğu voltaj aralığını belirlemek için döngüsel voltametri tekniği uygulandı. Döngüsel voltamogram, Co^{2+} 'nin tüm indirgeme reaksiyonunu gözlemlemek için kobaltın redoks reaksiyonu (açık devre potansiyeli) olmayan -0.40 V'tan -2,0 V'a başlatılmıştır. Daha sonra indirgenmiş kobaltın çözünmesi için +1.0 V'a kadar çevrime tabi tutulmuştur. -1.0 V civarında başlayan bir indirgeme (Şekil 4.20b'de), Co^{2+} 'nin metalik kobalta indirgenmesi veya hidrojen oluşumu (H^+ 'dan H_2 'ye) ile ilgili olabilir. Abbott ve ark. (2006a), hidrojen bağı donörü (Ethaline'de etilen glikol) [173] veya eser miktarda su [174] nedeniyle metal yüzeylerde hidrojen evriminin meydana gelebileceğini öne sürmüştür. İyonik sıvılar oda koşullarında suyu emebilir [175] ve bu eser miktardaki su hidrojen oluşumuna neden olabilir [176]. Ethaline'de meydana gelen tam reaksiyonu (hidrojen oluşumu veya metal birikimi) anlamak için CoCl_2 içermeyen bir döngüsel voltamogram deneyi yapıldı ve Şekil 4.20a olarak sunuldu. Ethaline'de Co^{2+} olmadığında -1.0 V'ta bir indirgeme başlatıldı. Bu nedenle, CoCl_2 ile -1 V'de başlayan indirgeme (Şekil 4.20b) hidrojen oluşumuna ait olabilir. Saf Ethalin çözeltisinin indirgeme akımı -1.20 V'ta yaklaşık 10 mA idi, ancak Ethalin çözeltisi -1.20 V'ta 200 mM CoCl_2 içerdiğinde beş kat daha fazlaydı. Bu akım farkı -1.20 V potansiyelindeki kobalt birikimi ile ilgili olmalıdır. Bu nedenle, -1,20 V'tan daha negatif bir voltaj, kobalt birikmesine neden olabilir. İki indirgeme reaksiyonu (hidrojen evrimi ve kobaltın elektrodpozisyonu) daha negatif potansiyelde artabilir. Hidrojen gazına ait kabarcıklar, -1.50 V'ta, -1.20 V'luk potansiyelden önemli ölçüde daha fazlaydı. -1.20 V'da uzun süre sonra kobalt film elde edildi. Bu nedenle, kobaltın elektrodpozisyonu için kısa sürelerde (250 saniye) -1.50V potansiyel uygulanmıştır.



Şekil 4.20 a) 55 °C'de -2 V ile 1 V potansiyel aralığında saf bir Ethalin içinde (CoCl_2 'siz) paslanmaz çelik ağın döngüsel voltamogram eğrisi, b) CoCl_2 içeren Ethalin çözeltisine daldırılmış çalışma elektrotunun (paslanmaz çelik hasır) döngüsel voltamogram eğrisi. Bu deneylerin tarama hızları 50 mV s^{-1} idi. Deneyler oda atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada paslanmaz çelik hasır üzerinde kobalt elde edilmesi amaçlanmıştır. İlk olarak paslanmaz çelik ağ elektrot, oda sıcaklığında -1.50 V uygulanarak 0.20 M CoCl_2 içeren kolin klorür-etilen glikol karışımına daldırıldı. Bununla birlikte, çıplak gözle görülen kobalt kaplama, uzun bir süre sonra, tipik olarak yaklaşık 1000 saniye

sonra elde edildi. Bu nedenle kobaltın sıcaklığa bağı olarak büyümesi döngüsel voltametri ile incelenmiştir. Paslanmaz çelik hasırın 50 mV s^{-1} 'de CoCl_2 içeren Ethaline iyonik sıvı içinde oda sıcaklığı ve 55°C 'de döngüsel voltamogram tepkileri Şekil 4.21a'da sunulmuştur. 55°C yaklaşık 5 mA ve $-1,20 \text{ V}$ 'ta 50 mA idi. Elektrodpozisyonun yükü (akımla zamanla çarpımı) yüksek sıcaklıkta daha yüksek olduğundan, 55°C 'lik elektrolit sıcaklığı daha fazla kobalt birikimine yol açabilir. Kobalt bazlı film, kronoamperometrik yöntemle paslanmaz çelik hasır elektrot yüzeyi üzerine elektro-çökeltildi. Şekil 4.21b, paslanmaz çelik ağ elektrotu 55°C 'de 250 saniye boyunca kobalt içeren iyonik sıvı içindeyken -1.50 V uygulanmasıyla elde edilen kronoamperometrik verileri göstermektedir. Kobalt esaslı film elde edildikten sonra elektrokimyasal performansını belirlemek için KOH içerisinde -0.20 V ile 0.60 V arasında taranmıştır. Grafikteki küçük bir akım dalgalanması, hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanabilir. Kobalt elektrodpozisyonu sırasında yük, kobalt elektrodpozisyonu ve ayrıca hidrojen oluşumu nedeniyle 12 C idi. Hidrojen oluşumu olan metallerin elektrodpozisyonu literatürde EQCM ölçümü ile belirlenmiştir [174].

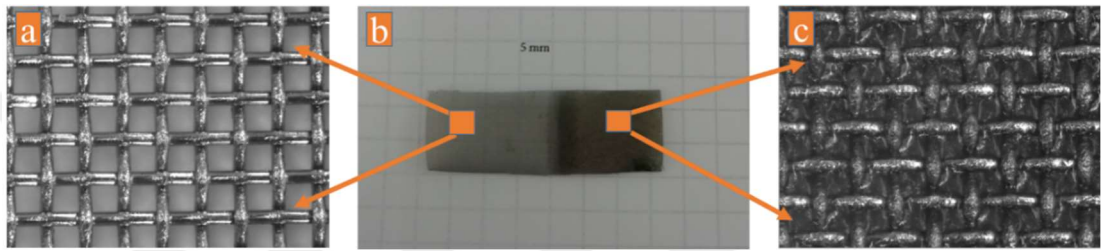


Şekil 4.21 a) CoCl_2 içeren Ethalin çözeltisinin oda sıcaklığında (kırmızı çizgi) ve 55°C 'de (siyah çizgi) döngüsel voltamogram eğrisi. Çalışma elektrodu paslanmaz çelik ağıdı ve deneylerin taraması 50 mV s^{-1} idi. b) Co^{2+} içeren Ethaline ortamında paslanmaz çelik elektrot üzerinde 250 saniye boyunca -1.5 V potansiyel uygulanarak kobalt elektrodpozisyonunun kronoamperometrik (akım-zaman) ve kronokoulometrik (yük-zaman) eğrisi. Elektrolit sıcaklığı 55°C idi.

4.3.3 Elektrotların karakterizasyonu

Şekil 4.22, kaplanmamış ve kobalt kaplı çelik ağın her iki görüntüsünü de göstermektedir. Kaplamasız çelik ağın mikroskobik görüntüsü Şekil 4.22a'da

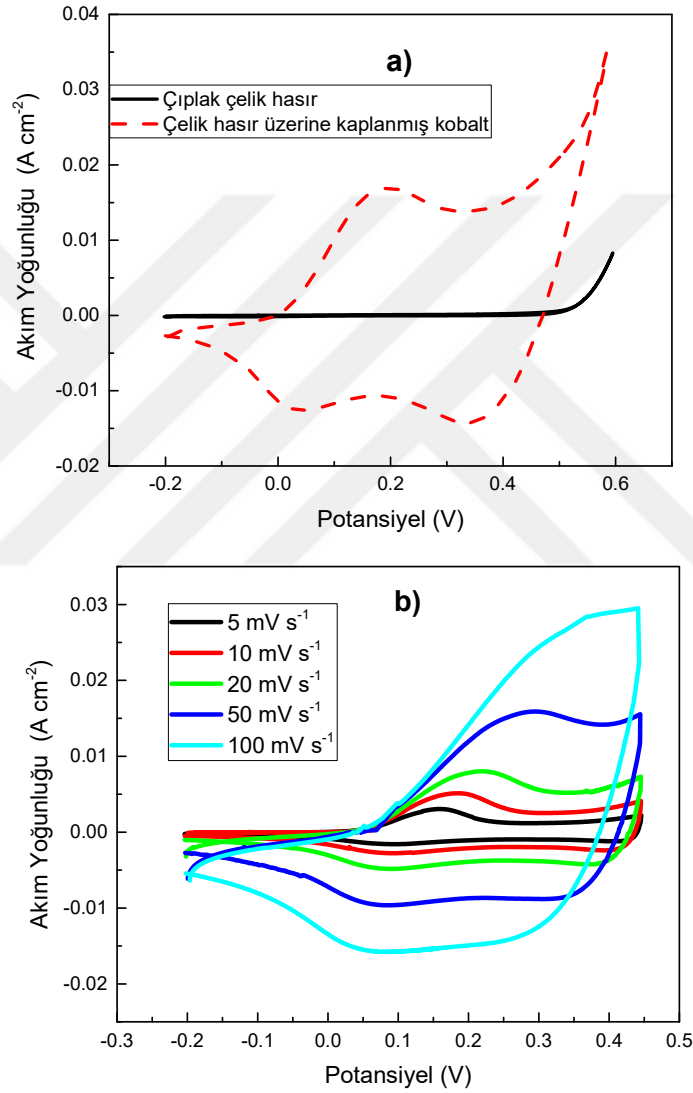
sunulmaktadır. Şekil 4.22a, çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotunun dik bir mikroskop görüntüsüdür. Yüzeyinde kaplama olmadığı için parlak metalik griydi. Bu mikroskopik görüntü, Şekil 4.22b'de fotoğraflanan çelik hasırın kaplanmamış kısmından alınmıştır (açık renkli kısım olarak verilmiştir). Ethaline'den 250 saniye boyunca -1.50 V uygulanarak kobalt kaplı çelik parçası yeşilimsi griydi (Şekil 4.22b'nin sağ tarafına bakınız). Çelik hasırın kobalt kaplı kısmının yüzeyi, Şekil 4.22c'de sunulan bir optik mikroskop altında incelendi. Çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotun ağ yapılarının, elektro-çökeltmiş kobalt ile doldurulduğu gözlemlendi. Kobalt, ağ alt tabakasının yüzeyinde tamamen kaplanmıştır.



Şekil 4.22 a) çıplak paslanmaz çelik hasır elektrotun görüntüleri b) kobalt kaplı olmayan (açık renkli kısım) ve kobalt kaplı (koyu renkli kısım) paslanmaz çelik hasır elektrot c) kobalt kaplı çelik hasır elektrot.

Şekil 4.23a, kobalt bazlı paslanmaz çelik ağ elektrotunun (kırmızı çizgi) ve çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotunun (siyah çizgi) elektrokimyasal davranışını incelemek için 1 M KOH elektrolitinde taranan elektrotların döngüsel voltametri eğrilerini gösterir. Şekil 4.23a'da, 1 M KOH elektrolit içindeki çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotu (siyah çizgi) için oksidasyon veya indirgeme tepe noktaları gözlemlenmemiştir. Bununla birlikte, KOH elektrolitinde kaplanmış ağ örgüsüne ait bir çift tersinir redoks tepe noktası gözlemlendi. Kobalt bazlı paslanmaz çelik ağ elektrot için $0,20$ V'de ve diğeri $0,5$ V'ta bir oksidasyon gözlemlendi (kırmızı çizgi Şekil 4.23a). $0,35$ V'deki azalmanın, yaklaşık $0,60$ V'ta adsorbe edilen oksijenin bir desorpsiyonu veya kobalt bazlı filmin azalması olması bekleniyordu. $0,35$ V civarındaki indirgeme zirvesini analiz etmek için, potansiyel aralığı daraltılarak deney tekrarlandı. KOH içindeki potansiyel modifiye elektrot çevrimi aralığı, farklı tarama hızlarında sınırlıydı ($-0,20$ V ile $0,450$ V). Deney Şekil 4.23b olarak verildi. 50 mV s^{-1} 'de (Şekil 4.23b'nin mavi çizgisi) KOH'da yaklaşık $+0,35$ V'de hala kobalt bazlı film döngüsünde bir azalma tepe noktası olduğu için, bu tepe modifiye elektrota aitti. Oksijen adsorpsiyon reaksiyonu ile ilgili

değildi. Çıplak paslanmaz çelik ağ elektrotunun yüzeyinde biriken kobalt bazlı film büyük bir aktif yüzey alanına sahip olduğundan, kaplanmış ağın redoks akımı, çıplak çelik ağ elektrotuna kıyasla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 4.23a). Kobalt kaplı ağın alkali çözeltisindeki redoks zirveleri, kobaltın elektroaktivitesini kanıtlar. Böylece, kobalt bazlı çelik ağ elektrotu KOH çözeltisine yerleştirildiğinde ve Şekil 4.23a'da gösterildiği gibi -0.20 V ile 0.60 V arasında tarandığında, kobaltın oksidasyon ve indirgeme tepe noktaları görünür hale geldi.

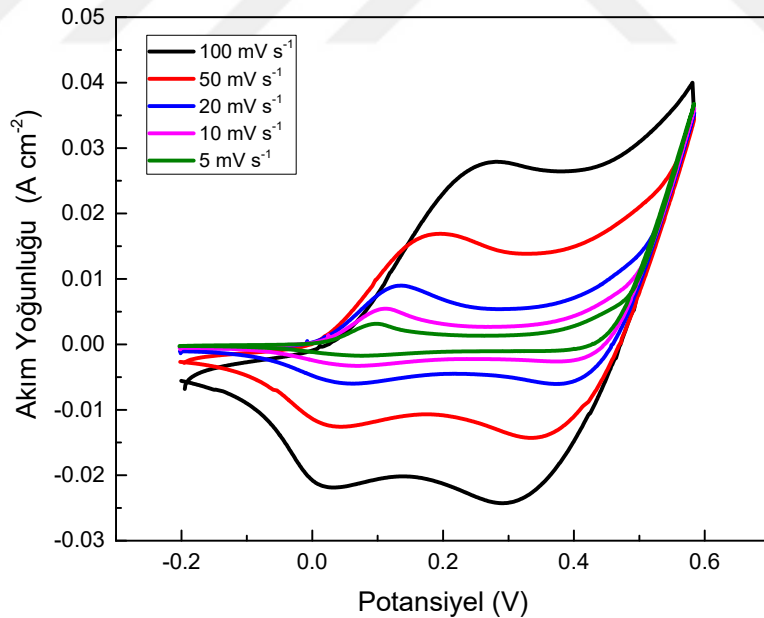


Şekil 4.23 a) 50 mV s⁻¹ tarama hızında KOH elektrolit içinde çıplak çelik ağ elektrotu (siyah düz çizgi) ve kobalt kaplı paslanmaz çelik ağ elektrotu (kırmızı kesikli çizgi) döngüsel voltamogram eğrisi. b) -0.20 V ile 0.45 V arasında farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) 1 M KOH elektrolit içinde ağ döngüsünde elektro-çökeltmiş kobalt filmin döngüsel voltamogram eğrileri.

1 M KOH içindeki kobalt esaslı paslanmaz çelik ağı farklı tarama hızlarında döngüsel voltamogramları da -0.20 V ile 0.60 V arasındaki potansiyel pencerede incelenmiş ve Şekil 4.24'da sunulmuştur. Redoks akımı 5 mV s^{-1} 'den 100 mV s^{-1} 'e yükselir, kısa sürede malzeme içinde gelişmiş iyon transferi ile ilgili artan tarama hızı üzerine. Farklı tarama hızlarında geniş oksidasyon ve indirgeme zirveleri elde edildi. Filmin paslanmaz çelik yüzey üzerinde biriktiği ve mevcut tüm tarama hızlarında yüksek bir alan kapasitesine sahip olduğu açıkta. Ağ üzerinde kobalt esaslı malzemenin alan kapasitansı tarama hızına bağlı olarak hesaplanmış ve Şekil 4.25'de sunulmuştur. Alansal kapasitans (4.10) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$C_s = \frac{i \cdot t}{\Delta U \cdot S} \quad (4.10)$$

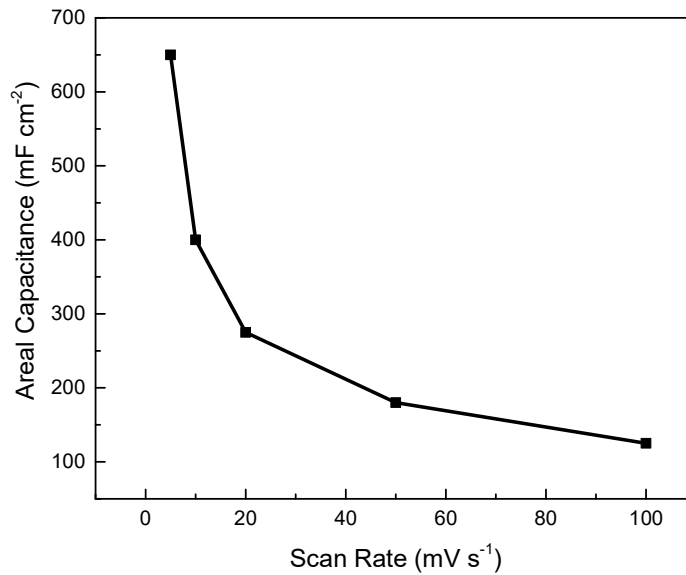
C_s alan kapasitansı, i akım (A), t zaman (s), ΔU potansiyel penceresi (V) ve S elektrotun çalışma alanı (cm^2). Artan tarama hızı ile kapasitanstaki azalma muhtemelen daha büyük zaman ölçeğindeki iyon transfer hızından kaynaklanmaktadır [177]. Alansal kapasitans, 5 mV s^{-1} tarama hızında 650 mF cm^{-2} olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24 -0.20 V ile 0.60 V arasında farklı tarama hızlarında ($5, 10, 20, 50$ ve 100 mV s^{-1}) 1 M KOH elektrolitinde ağ döngüsünde elektro-çökeltlen kobalt filmin döngüsel voltamogram eğrileri.

Ağ elektrotu, biriken kobalt veya aktif yüzeyine bağlı olarak filamentler ve gerçek alan arasındaki boşlukları içeren tanelerden oluşuyordu, bu elektrotun iç yüzeyini içerdiğinden hesaplanmadı. Çalışma elektrodu olarak kullanılan elektrodun (paslanmaz çelik hasır) alanı dış yüzey (geometrik yüzey) olarak hesaplanmıştır. Kobalt bazlı paslanmaz çelik ağ elektrotun alan kapasitansı, çeşitli tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s^{-1}) döngüsel voltamogram eğrilerine (Şekil 4.24) dayalı olarak hesaplandı

Şekil 4.25'de görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça alan kapasitansı azalmakta ve 5 mV s^{-1} 'de alan kapasitansı 650 mF cm^{-2} olarak bulunmuştur. Modifiye elektrotun 100 mV s^{-1} 'deki alan kapasitansı 125 mF cm^{-2} olarak bulundu. Daha düşük tarama hızındaki daha yüksek kapasitans, elektrolit solüsyonunda elektrotun daha uzun temasından kaynaklanabilir [178]. Kobalt filmin kapasitif özelliklerindeki iyileştirmeler, elektrotun yüzey kaplamasını önemli ölçüde artıran çelik ağ yüzeyinin telleri üzerinde düzgün bir ince kobalt filmin elektrodpozisyonundan kaynaklanabilir [179]. Ethaline iyonik sıvıdan elde edilen kobalt esaslı elektrotun alan kapasitansı, Tablo 4.3'de farklı sentez ortamları ve büyütme yöntemi ile elde edilen elektrotların alan kapasitansı ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.25 Farklı tarama hızlarında KOH'de Co kaplı ağın alan kapasitanslarının varyasyonları. Şekil 4.24'daki veriler, alan kapasitansını hesaplamak için kullanıldı.

Tablo 4.3 Literatürde bildirilen modifiye elektrotların alan kapasitansı.

Sentez Ortamı	Metot	Kapasitans	Elektrot	Referans
Sulu çözelti	Hidrotermal yöntem	2.51 F/cm ²	Mn ₃ O ₄ -MnOOH	[180]
Sulu çözelti	In-situ kimyasal banyo yöntemi	58.5 mF/cm ²	Ni ₃ V ₂ O ₈ ve PANI elektrot	[181]
Ethaline	Solvothermal	5.63 mF/cm ²	Ni köpük üzerinde Ni ₃ S ₂	[182]
Sulu çözelti	Kimyasal yöntem	2.30 F/cm ²	CuCo ₂ O ₄ @NiO elektrot	[183]
İyonik sıvı	Kimyasal buhar biriktirme	0.29 mF/cm ²	Grafen elektrotları	[184]
İyonik sıvı	Wet-spinning yöntemi	597 mF/cm ²	MWCNTs-rGOs-selüloz elyaf elektrotları	[185]
Sulu çözelti	Kimyasal yöntem	180 mF/cm ²	Grafen-paslanmaz çelik kumaşlar	[186]
Ethaline	Elektrokimyasal yöntem	650 mF/cm ²	CoOx/SS ağ	Bu çalışma

4.3.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Süperkapasitör üretimi için kobaltın elektrodepozisyonu için iyonik sıvı elektrolit kullanımı bu çalışmada gösterilmiştir. İyonik sıvı içeren kobalt tuzu, potansiyostatik biriktirme ile paslanmaz çelik ağ üzerinde kobalt kaplama elde etmek için biriktirme elektroliti olarak kullanıldı. Ethaline iyonik sıvı içinde kobaltın biriktirme potansiyeli ve elektrolit sıcaklığı gibi büyüme koşullarını incelemek için döngüsel voltamogram tekniği kullanıldı. -1.2 V'den daha negatif bir potansiyel ve yüksek sıcaklık, kobaltın elektrodepozisyonuna yol açar. Kobalt birikimi, -1.50 V'luk sabit bir potansiyelin uygulanmasıyla elde edildi ve elde edilen elektrot, elektrokimyasal aktivitesini belirlemek için daha sonra 1 M KOH elektrolit içinde -0.20 V ile 0.60 V arasında

tarandı. Kobalt bazlı elik ağ elektrot, alkali ortamda geliştirilmiş elektrokimyasal performans sağladı. Süperkapasitörlerde yüksek yüzey alanlı elektrotların elde edilmesi, kapasitansı önemli ölçüde etkileyebilir. Bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip elik hasır üzerine kobalt filmin elektrodpozisyonu ile yüzey kaplaması yüksek elektrot malzemesi elde edilmiştir, ancak paslanmaz elik hasır alkali elektrolit içinde elektrokimyasal olarak aktif değildir. Bu nedenle, ağ üzerinde elektro-çökeltilmiş kobalt film, süperkapasitör uygulamalarında doğrudan bir elektrot olarak kullanılabilir. Kobalt kaplı elik hasır elektrotun KOH elektrolitinde 5 mV s^{-1} tarama hızında maksimum 650 mF cm^{-2} alan kapasitansına sahip olduğu bulundu. Ethaline iyonik sıvı ortamda paslanmaz elik ağ elektrot üzerinde kobaltın elektrodpozisyonu, süperkapasitörlerin kapasitans performansını iyileştirmek için kolay ve uygun maliyetli bir yöntem olarak uygulanabilir.

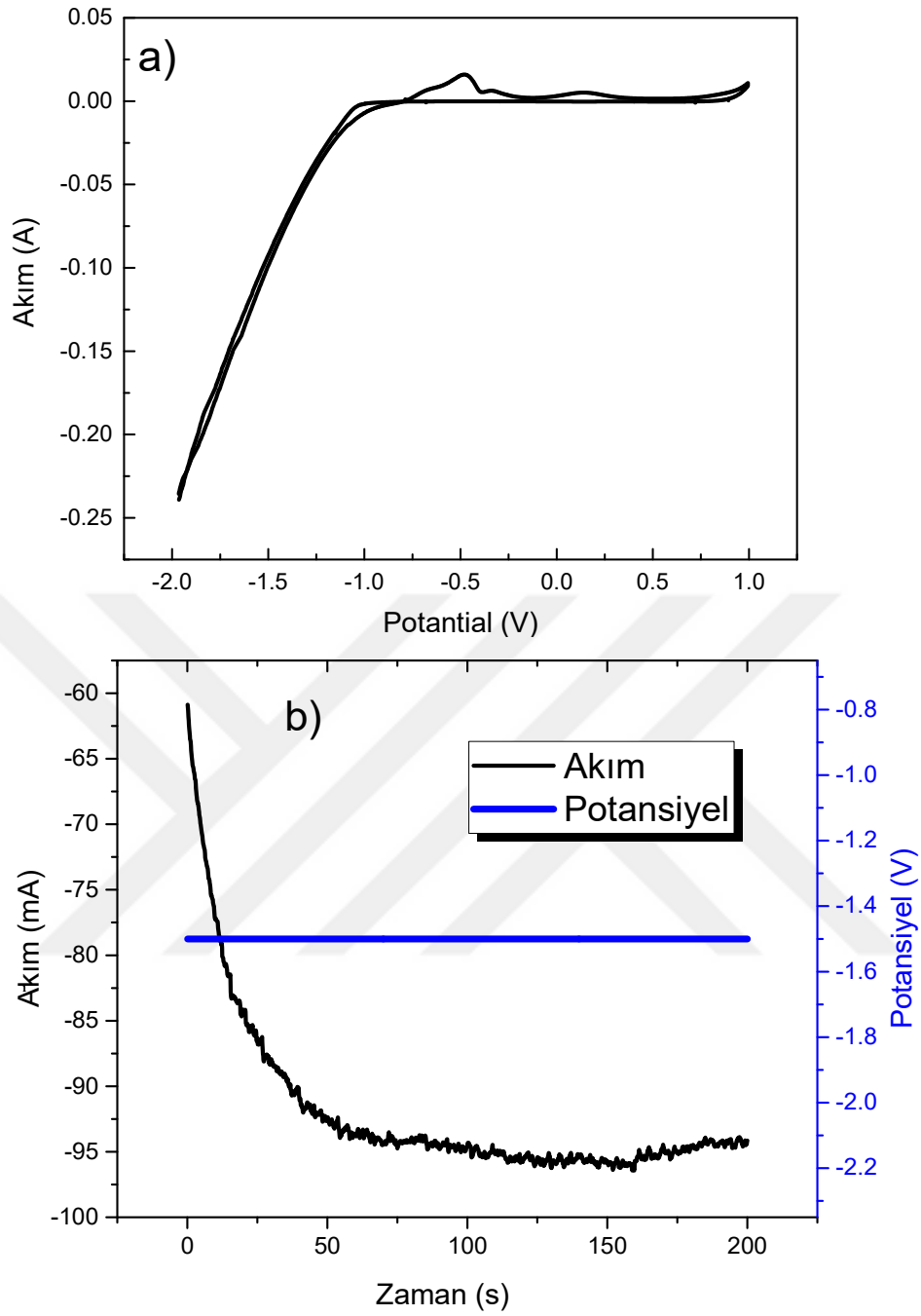
4.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi

4.4.1 Çalışmaya Genel Bakış

Bu çalışmadaki esas amaç, nikel altlık üzerine elektrokimyasal olarak pirofosfat ortamında kobalt bazlı film elde etmektir. Sentezlenen bu elektrodun süperkapasitör uygulamalarında kullanılması araştırılmıştır. Pirofosfat içinde bulunan Co çözeltisine, nikel köpük elektrot daldıldı ve üzerine -1,5 V potansiyel uygulanarak kobalt film depolandı.

4.4.2 Co Temelli filmin Nikel Köpük Elektrot Üzerine Sentezi

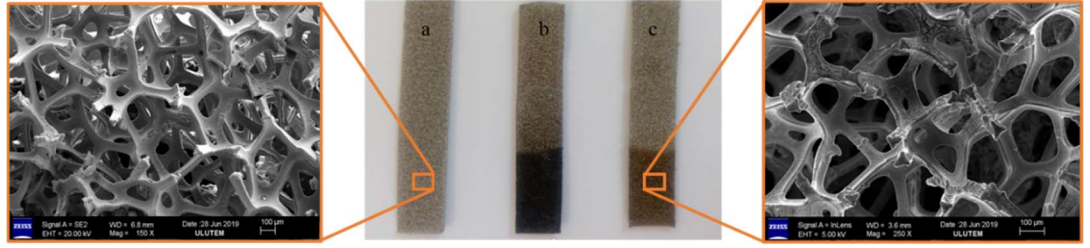
Pirofosfat ortamındaki Co'nun nikel köpük üzerine depolanmasının dönüşümlü voltametri eğrisi Şekil 4.26a, (25 °C'de) gösterilmektedir. Şekil 4.26a incelendiğinde depolama işleminin yaklaşık -1,3 V'da başladığı görülmektedir. Bu da demek oluyorki daha fazla negatif voltaja gidildiğinde Co filmin depolanması devam etmektedir. Şekil 4.26b'de, nikel köpük elektrot üzerine 200 saniye boyunca -1,5 V uygulanarak sentezlenen Co bazlı filmin depolanması için kronoamperometrik verileri gösterilmektedir. Şekil 4.26b grafiğindeki dalgalanmalar depolama sırasında hidrojen gazı çıkışının sonucu olabilir [187].



Şekil 4.26 a) Kobalt depolanmış nikel köpük elektrodunun 50 mV s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogram eğrisi, b) nikel elektrot üzerine $-1,5 \text{ V}$ potansiyel uygulanarak sentezlenen kobalt filmin kronoamperometrik eğrisi.

Şekil 4.27a’da herhangi bir kaplama yapılmamış nikel köpük elektrodunun yüzey görüntüsü gösterilmektedir. Şekil 4.27b nikel köpük elektrot üzerine elektrokimyasal olarak depolanmış (200 s boyunca $-1,5 \text{ V}$ potansiyel uygulanarak) Co filmin görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.27c’de ise üzerine Co depolanmış nikel köpük

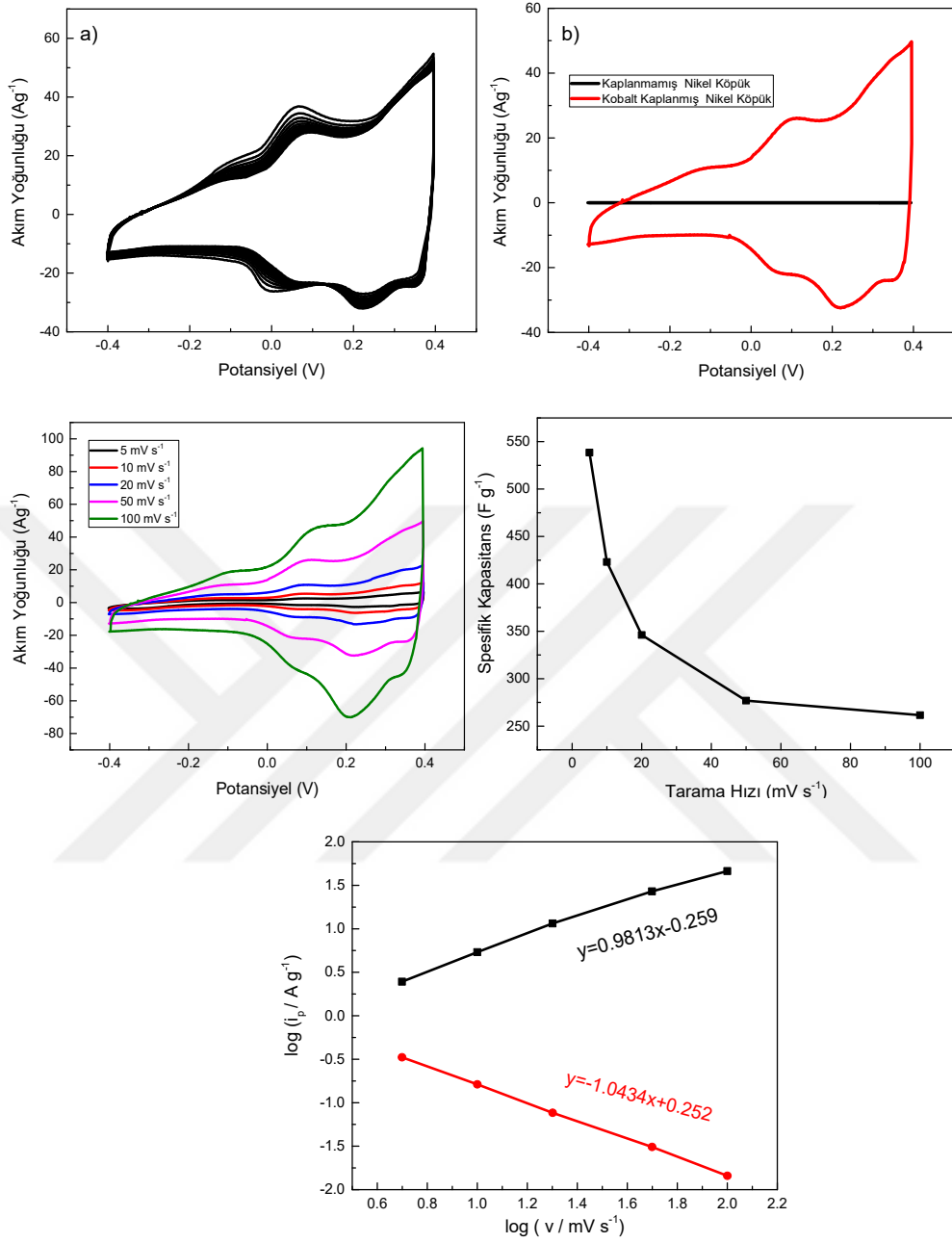
elektrodunun 1 M KOH ortamından alındıktan sonraki yüzey görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.27 a) Kaplamasız nikel elektrot b) kobalt kaplanmış nikel köpük elektrot c) Nikel köpük üzerine sentezlenen kobalt filmin, 1 M KOH'dan çıkarılmış formunu göstermektedir.

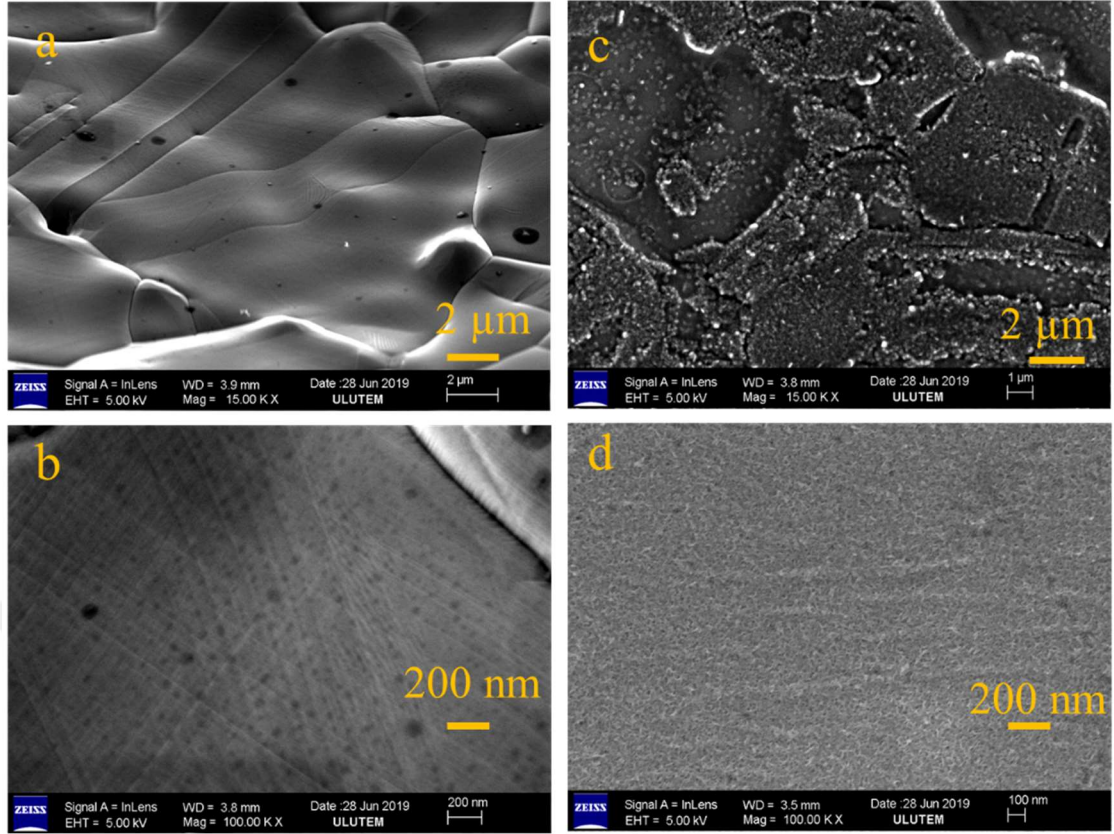
4.4.3 Kobalt Depolanmış Nikel Köpük Elektrodun Karakterizasyonu

Co depolanmış nikel elektrodun elektrokimyasal davranışını belirlemek için 1 M KOH elektrolitine aktarıldı. Şekil 4.28a nikel elektrot üzerine depolanmış Co bazlı filmin KOH içinde -0,4 V ile +0,4 V arasında ki dönüşümlü voltamogram eğrilerini göstermektedir (yaklaşık 15 tarama). Şekil 4.28b, kaplamasız nikel altlığın (siyah çizgi) ve kobalt depolanmış nikel altlığın (kırmızı çizgi) KOH içerisindeki dönüşümlü voltametre sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.28b incelendiğinde Co filmin, KOH elektroliti içerisinde -0,4 V ile +0,4 V arasında kararlı olduğu görülmektedir. 1 M KOH içerisinde, Co film kaplanmış nikel elektrot, (Şekil 4.28b, kırmızı çizgi) belirgin yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarına sahipken, kaplanmamış nikel altlığın (Şekil 4.28b, siyah çizgi) oksidasyon ve redüksiyon tepelerine sahip olmadığı gözlemlendi.



Şekil 4.28 a) Kobalt kaplanmış nikel köpük elektrodunun dönüşümlü voltametri eğrisi (50 mV s⁻¹), b) 50 mV s⁻¹ tarama hızındaki nikel altılığın (siyah çizgi) ve kobalt depolanmış nikel altılığın (kırmızı çizgi) dönüşümlü voltametri eğrisi, c) kobalt filmin farklı tarama hızlarındaki (5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹) dönüşümlü voltametri eğrileri, d) kobalt filmin spesifik kapasitansının tarama hızına bağlı değişimi, e) 5, 10, 20, 50 ve 100 mV s⁻¹ tarama hızlarının logaritmasının maksimum redoks tepe noktalarının logaritmasına karşı grafiği.

Şekil 4.28c Co filmin KOH içerisindeki farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri eğrilerini göstermektedir. Akım yoğunluğu, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Eğriler incelendiğinde yükseltgenme (+0,4 V'da) ve indirgenme (-0,4 V'da) tepe noktalarına sahip oldukları görülmektedir. Şekil 4.28d farklı tarama hızlarında nikel altlık üzerine depolanan Co filmin spesifik kapasitansını göstermektedir. Şekil 4.28d incelendiğinde Co temelli filmin tarama hızı ile kapasitansı ters orantılıdır. Tarama hızı arttığında, elektrolitin filme nüfuz etme süresini azaltacağından, elektrodun iç katmanı ile daha az temasta olur. Bu yüzden, elektrot ile elektrolit arasında daha az sayıda iyon reaksiyona girer ve kapasitans düşük tarama hızına göre daha azdır. 100 mV s⁻¹ tarama hızında spesifik kapasitans daha düşük iken, 5 mV s⁻¹ tarama hızında spesifik kapasitans daha yüksektir. Şekil 4.28e'de kobalt filmin KOH elektroliti içindeki hız sınırlayıcı reaksiyonunu belirlemek için log (i_p) ve log (v) grafiğini gösterilmiştir. i_p redoks tepe noktalarının akım değerlerini gösterirken (bu veriler Şekil 4.28c'de verilen maksimum yükseltgenme ve indirgenme tepe noktalarından elde edilmiştir). v , tarama hızını sembolize eder. Yükseltgenme tepesi için hesaplanan log (v), log (i_p) eğimi 0.98 iken, indirgenme tepeleri için ise eğim 1.04'dir. Böylece, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları yüzey sınırlı bir mekanizmaya sahiptir.



Şekil 4.29 a) ve b) kobalt depolanmamış nikel elektrodunun; c) ve d) kobalt depolanmış nikel elektrodunun SEM görüntüleri.

Çıplak nikel köpük elektrodun (Şekil 4.29a ve Şekil 4.29b) ve CoOx kaplanmış nikel köpük elektrodunun (Şekil 4.29c ve Şekil 4.29d) yüzey görüntüleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sentezlenen filmlerin yüzey görüntüleri, 15000X ve 100000X büyütme ile elde edildi. Şekil 4.29a ve b’de kobalt depolanmamış nikel köpük elektrodunun SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin temiz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Nikel köpük elektrot yüzeyine depolanan kobalt filmin morfolojisi Şekil 4.29c ve d’de gösterilmektedir. Depolamadan sonra, kobaltın nikel altlık üzerine düzenli şekilde dağıldığı görülmektedir.

4.4.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotların performansını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi, sentezlenen elektrodun yüzey alanıdır. Çalışmadaki

amaç yüksek yüzey alanına sahip elektrot sentezlemektir. Bu çalışmada, hazırlanan kobalt çözeltisine nikel elektrot daldırıldı ve 200 s boyunca -1.5 V potansiyel verilerek, elektrot yüzeyine kobalt elektrokimyasal olarak depolandı. Daha sonra sentezlenen elektrot, KOH elektrolitine aktarıldı. KOH içerisine aktarılan kobalt depolanmış elektrodun yükseltgenme ve indirgenme tepe noktaları incelendi. Sentezlenen elektrotların yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edildi. Kobalt temelli elektrodun 538 F g^{-1} spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlendi.



4.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodpozisyonu ve Karakterizasyonu

4.5.1 Çalışmaya Genel Bakış

Korozyon, malzeme ve çevresi arasındaki etkileşimler nedeniyle bir malzemenin bozulmasıdır. Pas, yaygın bir korozyon şeklidir ve demir bazlı alaşımların demiri hava ve nem ile temas ettiğinde demirin oksidasyonu nedeniyle oluşur [188]. Korozyonun metal yüzey üzerinde çeşitli olumsuz etkileri vardır [189]. Metaller paslandıkça mekanik özelliklerini kaybedebilir ve korumasız hale gelebilirler. Az miktarda korozyon bile bakım ve onarım gerektirir. Korozyon maliyeti düşünüldüğünde yılda 1 trilyon ABD dolarından fazladır [190]. Bu maliyetlerin yaklaşık yarısı korozyon önleme ve kontrol ile ilgilidir. Diğer yarısı ise aşınmış malzemenin değiştirilmesi olarak kabul edilebilir [191]. Korozyon her yıl feci kazalara neden olarak altyapı ve mühendislik ekipmanlarında büyük hasara neden olur [192]. Bariyer kaplama [193], katodik koruma, korozyon önleyici [194] ve kurban kaplama (yüzeyin kendisinden daha düşük derecede metalle kaplandığı metottur) [195] gibi bazı yöntemler kullanılarak korozyon azaltılabilir. Seramikler ve polimerler, genellikle korozyondan etkilenmediklerinden ve genellikle korozyon koruması gerektirmediklerinden uzun yıllar dayanabilirler. Bununla birlikte, metaller ve alaşımlar için korozyon koruması önemli bir konudur [196]. Bakır, yüksek elektriksel ve termal iletkenliği nedeniyle yaygın olarak kullanılan mühendislik metallerinden biridir [197]. Bakır içeren malzemeler elektrik, elektronik (tel yapımında), inşaat, ulaşım, endüstriyel hırdavat, kimya, kuyumculuk ve boya sektörlerinde kullanılmaktadır [198]. Bu nedenle bakır, geniş bir uygulama alanına sahip bir metaldir [199]. Alaşımlama için de yaygın olarak tercih edilir. Bakır, yaygın alkollerin, eterlerin ve aldehitlerin çoğu dâhil olmak üzere bazı organik bileşikler gibi çok sayıda kimyasala karşı oldukça dirençlidir [200]. Ancak bazı ortamlarda, özellikle klorür içeren ortamlarda korozyona uğrayabilir. Bakırın korozyonunu önlemek için yüzeyi buhar biriktirme [201], püskürtme [202], sol-jel [203] ve boyama [204] gibi çeşitli tekniklerle korunabilir. Bakır ve alaşımları, farklı metaller ve alaşımlar ile elektrokimyasal olarak kaplanabilir [205]. Bu metallerden bazıları Zn, Mn, Mg, Co ve bunların alaşımları olarak sıralanabilir. Zn ve alaşımlarının elektrokimyasal olarak biriktirilmesi yaygın bir yöntemdir çünkü çinko bir substratın yüzeyini pasifleştirebilir [206]. Bu nedenle Zn ve alaşımları korozyona dayanıklı kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [207]. Konvansiyonel Zn

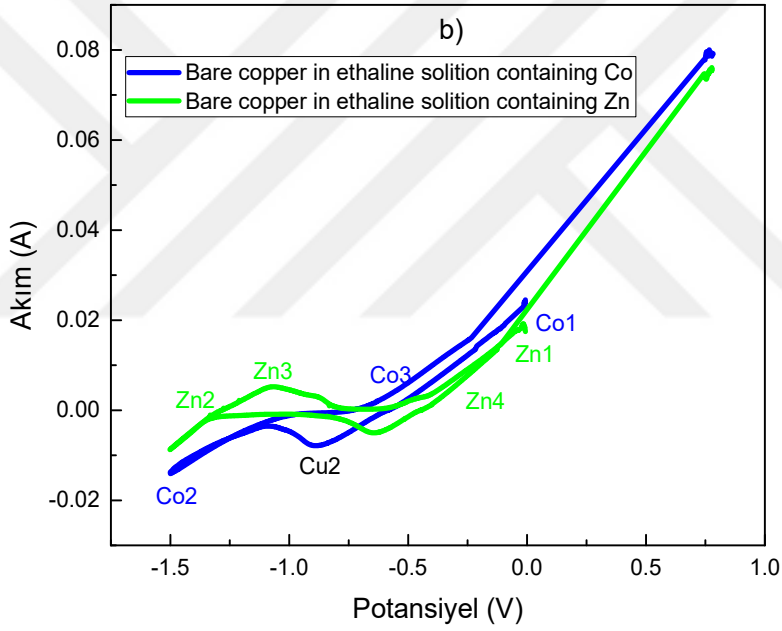
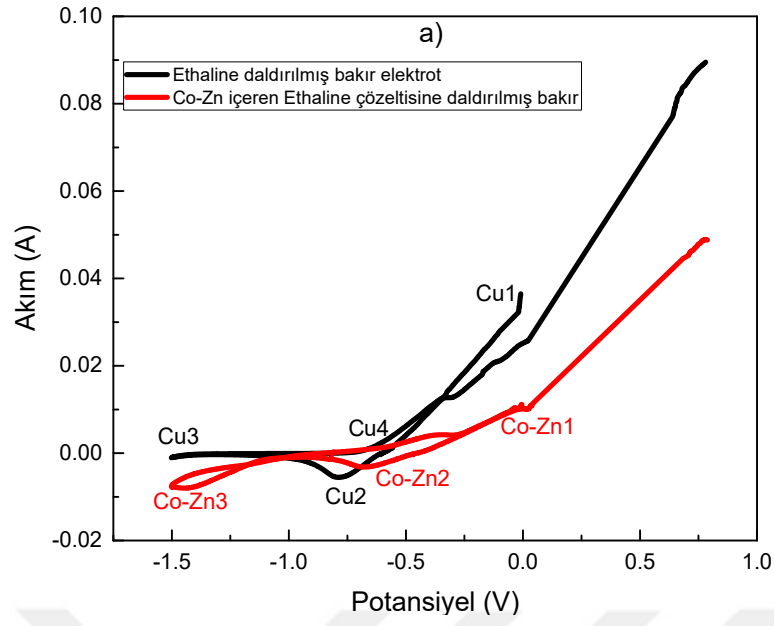
kaplama, asit klorür ve siyanür içeren banyolarda gerçekleştirilir [208]. Bu elektrolitler oldukça aşındırıcı ve toksiktir. Bu nedenle çevreyi olumsuz etkileyebilir. Zn kaplama prosesleri için alternatif elektrolitlerin bulunması önemlidir. Bu nedenle, çinko metal ve alaşım kaplama için bu araştırmada alternatif elektrolitler olarak iyonik sıvılar kullanılmıştır [209]. İyonik sıvıların bir sınıfı olan derin ötektik çözücüler, hidrojen bağı alıcısı ve hidrojen bağı vericisi olmak üzere en az iki kimyasalın belirli bir molar oranda karıştırılmasıyla elde edilen çözücüler olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, bu çalışmada kullanılan Ethaline iyonik sıvı, kolin klorür-etilen glikolün belirli bir oranda karıştırılmasıyla elde edilmiştir [210]. İyonik sıvılar, sulu çözeltilerden daha düşük buhar basınçlarına sahiptir [211]. Ayrıca iyi elektriksel iletkenlik, termal kararlılık ve geniş elektrokimyasal pencereler sunarlar [212]. Sulu bir çözeltide çinko ve alaşımlarının elektrokimyasal birikimi hidrojen oluşumuna neden olur ve düşük akım verimi gösterir [213]. Bu nedenle, elektrodpozisyon sırasında sulu çözeltide oluşabilecek hidrojen oluşumunu önlemek için su veya organik çözücü içermeyen iyonik sıvılar kullanılabilir [214]. İyonik sıvılar sulu çözeltilerden daha pahalıdır. Ancak organik veya sulu elektrolitlerde gerçekleştirilemeyen birçok işlem iyonik sıvı ortamda gerçekleştirilebilir. Ayrıca iyonik sıvılar verimli bir şekilde geri dönüştürülebilir [215]. Ek olarak, derin ötektik çözücüler, geleneksel oda sıcaklığındaki iyonik sıvılardan daha ekonomiktir. Derin ötektik çözücü elektrolitler kullanılarak metallerin ve alaşımların elektrokaplanması bilimi son yıllarda önemli ölçüde ilerlemiştir, ancak uygulanabilirliğini tam olarak anlamak için hala daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. İyonik bir sıvı ortamdan çinko ve alaşımlarının elektrokimyasal sentezi son yıllarda büyük ilgi görmüştür [216].

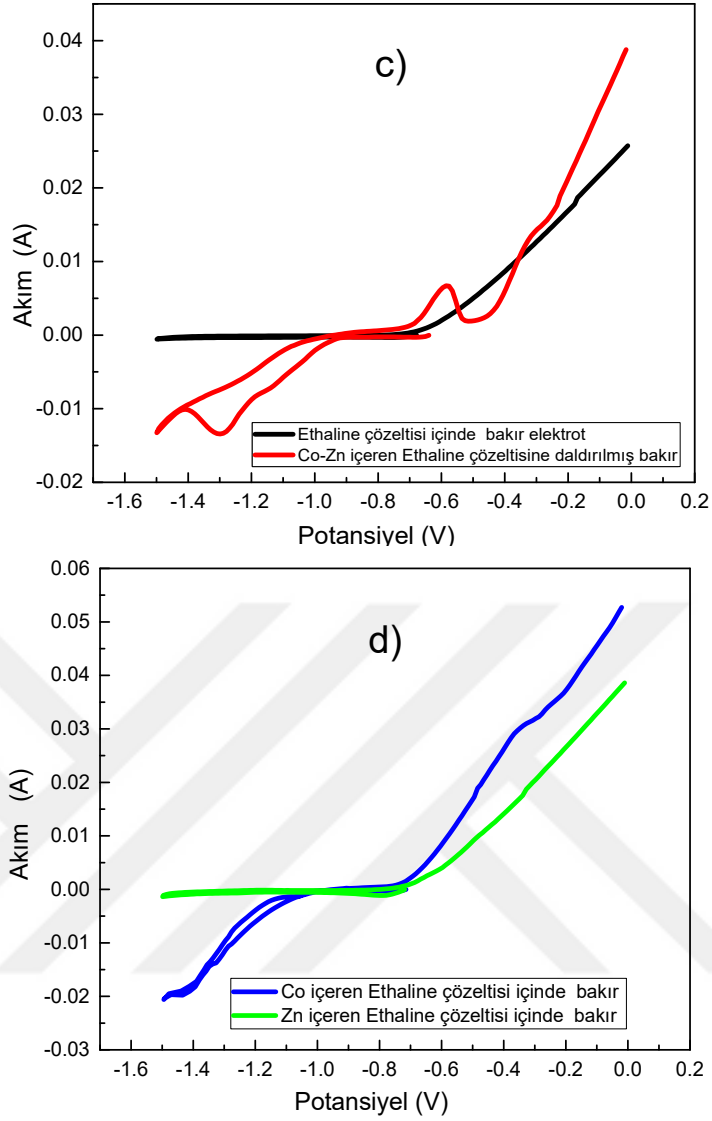
Co-Zn alaşımlarının sulu elektrolitten elektrodpozisyonu literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [217]–[219]. Bununla birlikte, bugüne kadar iyonik sıvı ortamdan Co-Zn alaşımının elektrodpozisyonu üzerindeki etkilere çok az önem verilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada iyonik bir sıvı oluşturan elektro-çöktürülmüş Zn, Co ve Zn-Co alaşımlarının elektrokimyasal davranışı ve yapısının araştırılması amaçlanmıştır. Zn, Co ve Zn-Co alaşımı, iyonik bir sıvı ortamından bakır elektrotlar üzerinde sabit potansiyel kullanılarak elektroliz edilmiştir. Zn, Co ve Zn-Co alaşımının büyüme koşulları döngüsel voltamogram ile analiz edildi. Ayrıca Zn, Co ve Zn-Co alaşımlarının optik ve yapısal yüzey analizleri yapılmıştır. Kaplamasız ve kaplamalı

bakır elektrotların elektrokimyasal özellikleri daha sonra numunelerin korozyon performansını ortaya çıkarmak için NaCl ortamında aydınlatılmıştır.

4.5.2 Co, Zn ve Co-Zn Alaşımli Filmlerin Büyümesi

Döngüsel voltamogram kullanarak bakır üzerinde Co, Zn ve Co-Zn'nin büyüme koşullarını incelemek için bakır çalışma elektrotu Ethaline iyonik sıvıya daldırıldı. Şekil 4.30a, saf Ethalin çözeltisindeki (Şekil 4.30a'nın siyah çizgisi) ve 0 V'ta başlayan hem Co^{2+} hem de Zn^{2+} tuzlarını (Şekil 4.30a'nın kırmızı çizgisi) içeren Ethaline çözeltisindeki çıplak bakır elektrotun döngüsel voltamogram eğrilerini gösterir. Aynı ayrı Zn^{2+} (Şekil 4.30b'deki yeşil çizgi) ve Co^{2+} (Şekil 4.30b'deki mavi çizgi) tuzlarına sahip Ethaline elektrolit içindeki bakır elektrot. Tüm elektrolitlerin döngüsel voltamogramı, 0 V'tan (veya açık devre potansiyelinden) başlatıldı ve aynı tarama hızında 20 mV s^{-1} 'de -1.5 V'a ve ardından -1.5 V'tan 0,8 V'a (veya 0 V) tarandı. Ethaline elektrolit içinde döngülenen çıplak Cu elektrot, çözeltide CuI olarak gösterilen 0 V'ta oksidasyona sahipti (Şekil 4.30a'daki siyah çizgi). Ethalin normalde başlangıçta (polarizasyondan önce) herhangi bir tuza sahip değildi. Bakır iyonik sıvılara daldırıldığında, dökme bakırdan gelen Cu'nun bir kısmı iyonik sıvıya oksitlenebilir ve Ethalin'deki bu çözünmüş bakır iyonları Cu2 noktasında (yaklaşık -0.65 V) azalmaya başlar. Açık devre potansiyelinde bakır çevrimi başladığında, açık devre potansiyeli potansiyelinde bakır çözündüğü için ne oksidasyon ne de indirgeme gözlenmedi (Şekil 4.30c). Ethaline'deki bakır döngüsünün mevcut değeri, yaklaşık -1.0 V ile -1.5 V arasında (Şekil 4.30a'daki Cu3 noktası) 0 amper civarındaydı çünkü Ethaline'de negatif potansiyelde indirgenecek iyon yoktu. Döngü potansiyeli -0.65 V civarındayken bakır çalışma elektrodu tekrar oksitlendi (Şekil 4.30a'daki siyah çizgide Cu4 noktası).





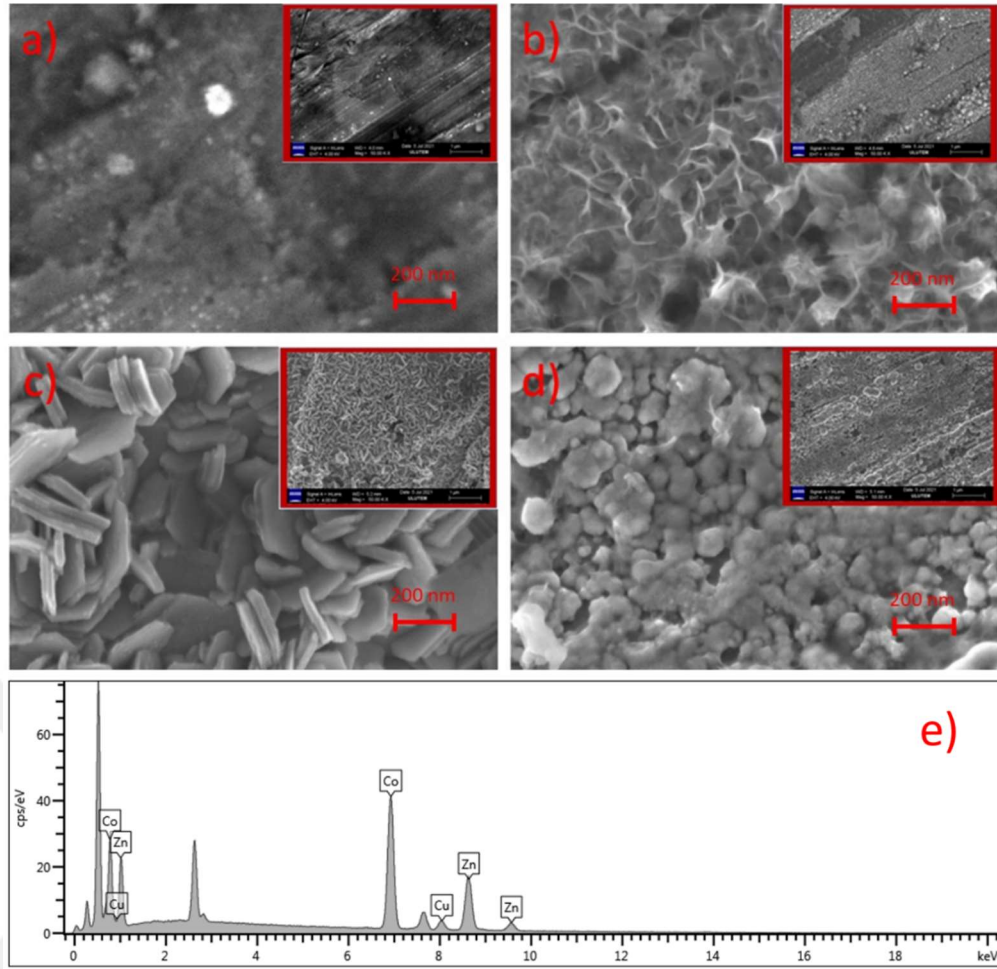
Şekil 4.30 a) Saf Ethalin çözeltisinde (siyah çizgi) çıplak bakır çalışma elektrotunun ve Co^{2+} içeren Zn^{2+} bazlı tuzlarla (kırmızı çizgi) 0 V'ta başlayan Ethalin çözeltisinde çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi. b) Döngüsel voltamogram eğrisi 0 V'ta başlayan Co^{2+} (mavi çizgi) ve Zn^{2+} (yeşil çizgi) içeren Ethalin çözeltilerinde çıplak bakır çalışma elektrotu. c) Saf Ethalin çözeltisinde (siyah çizgi) çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi ve çıplak bakır çalışma Açık devre potansiyelinden başlayarak, Zn^{2+} bazlı tuzlarla (kırmızı çizgi) Co^{2+} içeren Ethalin solüsyonunda elektrot. d) Açık devre potansiyelinde ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) başlayan Co^{+2} (mavi çizgi) ve Zn^{2+} (yeşil çizgi) içeren Ethalin çözeltilerinde çıplak bakır çalışma elektrotunun döngüsel voltamogram eğrisi

Şekil 4.30b ve Şekil 4.30d, Co^{2+} (mavi çizgi) içeren Ethaline çözeltisi içindeki çıplak bakır elektrotun döngüsel voltamogram eğrisini göstermektedir. Bakıra (Şekil 4.30a'daki siyah çizgide görüldüğü gibi) ve/veya 0 V'ta oluşan kobalta (CoI noktası) ait olması gereken oksidasyon. -0.65 V civarında başlayan bir indirgeme tepe noktası, gösterildiği gibi bakır çalışma elektrotunun azalması olabilir. Cu_2 , Şekil 4.30a'daki siyah çizgide. Kobalt iyonlarının azalması, Şekil 4.30b'deki mavi çizgide Co_2 olarak sunulan -1.1 V civarında gerçekleşti. Bakır çalışma elektrotu saf Ethalin (tuzsuz) içinde negatif potansiyelde tarandığında, akım -1.5 V'ta 0 A civarındaydı (Şekil 4.30a'da Cu_3). Bununla birlikte, bakır elektrot Co^{2+} tuzu içeren Ethalin içinde döndürüldüğünde, -1.5 V'de 0.016 A civarında bir azalma gözlemlendi (Şekil 4.30b'de Co_2). Bu, kobaltın -1.1 V'tan daha negatif bir potansiyelin uygulanmasıyla elde edilebileceğini kanıtlayabilir. Şekil 4.30b'de Co_3 olarak gösterilen nokta, hem kobalt kaplamanın hem de bakır çalışma elektrotunun oksidasyonu olabilir, çünkü kobalt bu potansiyele kadar oksitlenmemiştir ve bakır oksidasyon bu potansiyel civarında başladı. Şekil 4.30b'deki yeşil çizgi, -1,5 V ila 0,8 V arasında taranan ZnCl_2 tuzuna sahip Ethalin iyonik sıvı içindeki bakır elektrotun döngüsünü göstermektedir. Bu döngüsel voltamogramın başlangıç potansiyeli, diğer elektrotların (0 V) başlangıç potansiyeli ile aynıydı. Bakırın saf Ethalin (siyah çizgi Şekil 4.30a) veya CoCl_2 içeren Ethalin (mavi çizgi Şekil 4.30b) içinde çevrimi yapıldığında bakırın oksidasyonu (0 V'ta) ve azalması (yaklaşık -0.6 V) gözlemlendiğinden, benzer oksidasyonlar ve indirgemeler Bakırın Zn^{2+} içeren Ethalin'de çevrimi için gözlemlendi (Şekil 4.30b'deki yeşil çizgi). Bununla birlikte, bu durumda, negatif potansiyelde elde edilen Zn kaplamanın sıyrılmasının (oksidasyonunun) bir sonucu olması gereken -1.1 V civarında Zn^{2+} ile Ethaline için yeni bir oksidasyon zirvesi ortaya çıktı. Cu çalışma elektrodu Co^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içeren Ethalin elektrolitine daldırılmıştır ve döngüsel voltamogramı Şekil 4.30a'da kırmızı çizgi olarak gösterilmiştir. Yaklaşık -0.7 V'luk bir potansiyelde bulunan indirgeme tepe noktası (Şekil 4.30a'nın kırmızı çizgisi), açık devre potansiyelinde çözünmüş bakır iyonları olmadığı için Cu çalışma elektrotu açık devre potansiyelinde döngüye başladığında görülmedi (Şekil 4.30c).). Çinko, bakır çalışma elektrotu yüzeyinde yaklaşık -1.4 V'ta Zn^{2+} 'dan elektro-çökeltildi (Şekil 4.30b'deki yeşil çizgi). Bu nedenle, Ethaline elektrolit Co^{2+} ve Zn^{2+} iyonları içerdiğinde, -1,4 V'tan daha düşük bir potansiyel Co-Zn'nin bakır üzerinde elektrodpozisyonuna neden olabilir. Bu çalışmada, bakır üzerinde metal (Co ve Zn)

ve alaşım (Co-Zn) kaplamalar elde etmek için Ethaline özeltisi içinde bakır çalışma elektroduna 300 saniye boyunca -1.5 V potansiyel uygulandı.

4.5.3 Elektrotların Karakterizasyonu

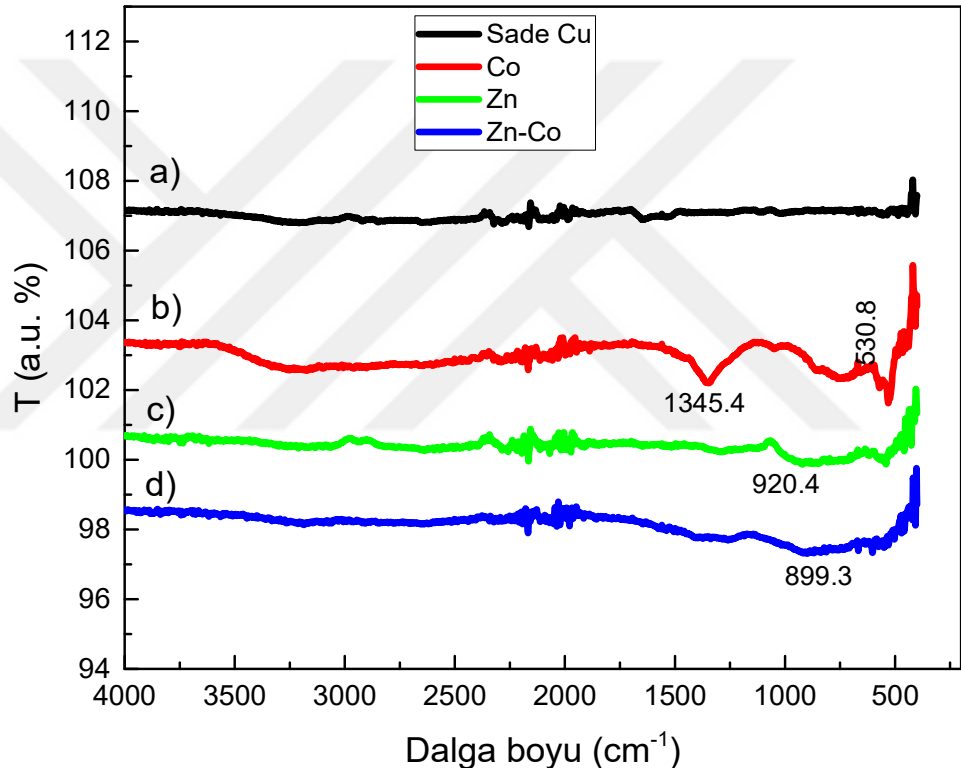
Kobalt ve çinko esaslı metaller, sırasıyla Co^{2+} ve Zn^{2+} klorür tuzu formlarına sahip Ethaline iyonik sıvıdan bakır yüzeylere 300 saniye -1.5 V uygulanarak elektrodopolandı. Ek olarak, Co-Zn alaşımını temelli film, aynı potansiyelin aynı süre boyunca uygulanmasıyla hem CoCl_2 hem de ZnCl_2 ile Ethaline elektrolitinden elektroökeltildi. Kaplanmamış ve kaplanmış (metaller ve alaşım) bakır elektrotlar, morfolojik, optik yapısal ve elektrokimyasal özellikler açısından karakterize edildi. İlk olarak, kaplanmamış ve modifiye edilmiş bakır elektrotların morfolojileri SEM vasıtasıyla elde edilmiştir. Elektrotların SEM görüntüleri, bakır altlıklar üzerinde sentezlenen Co, Zn ve Co-Zn alaşımlarının morfolojilerini değerlendirmek için kullanıldı. Filmler potansiyostatik olarak üretildi ve doğrudan karakterize edildi (SEM, XRD, EDX veya FTIR). şekil 4.31, iyonik sıvı ortamdan elektroökeltilmiş çıplak bakır elektrot ve Co, Zn ve Co-Zn alaşımını kaplı bakır elektrotların SEM görüntülerini göstermektedir. Çıplak bakır elektrotun yüzeyi zımpara ile temizlendi ve bu nedenle yüzeyde küçük çizikler oluştu (şekil 4.31a). İyonik sıvı ortamdan elde edilen bakır elektrotlar üzerindeki kobalt esaslı kaplamalar, nanoflake yapıları sahipti ve bu yapılar şekil 4.31b'de gösterildiği gibi bakır yüzeylere [86] homojen olarak dağılmıştı. Bununla birlikte, iyonik sıvı banyosundan bakır yüzey üzerine Zn biriktirildiğinde, altıgen çinko yapılarına sahip nano tabakalar (şekil 4.31c) [220] bakır yüzeyleri kaplamıştır. İyonik sıvı çözeltilerden bakır elektrotlar üzerinde sentezlenen Co-Zn alaşımının yapısı, Co ve Zn temelli kaplamalardan farklı olarak şekil 4.31d'de gösterildiği gibi topaklıydı [221]. Co-Zn alaşımının bu aglomere nano yapıları farklı boyutlara sahipti. Co-Zn alaşımı için elementel analiz bulguları şekil 4.31d'de gösterilmektedir. Co-Zn alaşımı bir bakır elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak üretildi ve %6 Cu, %51 Co ve %43 Zn içeriyordu. Cu, film inceliği ve substratta dökme bakırın varlığı nedeniyle alaşımda keşfedildi.



Şekil 4.31 a) Çıplak bakır, b) bakır üzerine elektro-birikimli Co bazlı film, c) bakır üzerine elektro-birikimli Zn bazlı film ve d) bakır üzerine elektro-birikimli Co-Zn bazlı alaşımanın SEM görüntüsü. e) Zn-Co alaışımının element analizi (EDX). Filmler potansiyostatik olarak Ethaline iyonik sıvıdan elde edildi.

FTIR, yüzey mühendisliğinde malzemelerin optik özelliklerini ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yukarıda açıklandığı gibi, modifiye elektrotlar (kobalt metali, çinko metali ve kobalt-çinko alaşım temelli elektrotlar) deiyonize su ile yıkandı ve FTIR vasıtasıyla ex-situ karakterize edildi. Şekil 4.32, elektrokimyasal olarak kaplanmış çıplak bakır elektrot (siyah çizgi), Co (kırmızı çizgi), Zn (yeşil çizgi) ve Zn-Co alaşımı (mavi çizgi) bazlı filmler için 4000 ila 400 cm^{-1} arasında değişen FTIR spektrumlarını sunar. Bakır yüzeylerde. Şekil 4.32a'da çıplak bakır elektrot için verilen spektrumda (siyah çizgi), metaller genellikle bu enerji seviyesinde titreşemediğinden iletim tepe noktalarının belirgin olmadığı görülebilir. Bakır substrat üzerinde biriken

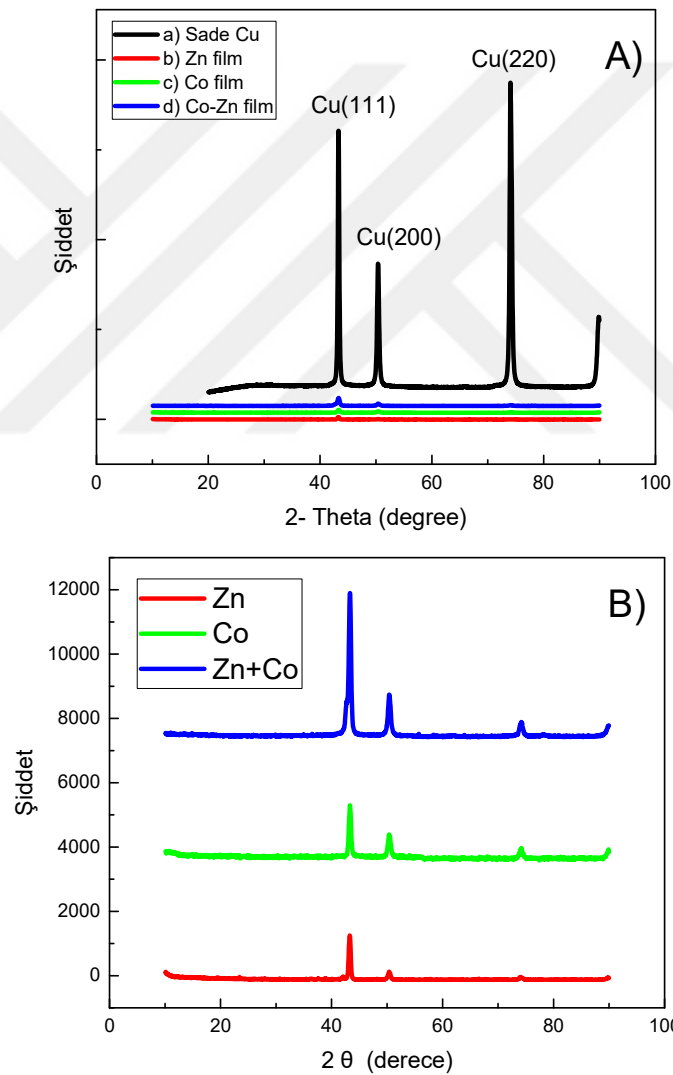
Co-esaslı filmin FTIR spektrumu Şekil 4.32b'de verilmiştir. Yaklaşık 660 ve 530 cm^{-1} 'deki iki belirgin tepe noktası, ince film tabakasının oksidasyonu olabilen Co-O germe titreşimleri [222] ile ilişkilendirilebilir. Zn metali ve Co-Zn alaşım temelli kaplamalara ait FTIR sonuçları sırasıyla Şekil 4.32c ve Şekil 4.32d'de gösterilmektedir. Dökme bakır yüzeyler üzerindeki metal oksit ince tabakaların özelliği olabilecek yaklaşık 450 cm^{-1} 'de bazı pikler gözlemlendi [223]. Gerçekten de, metaller ve alaşımlar FTIR [224] tarafından titreştirilemediği için tüm iletim zirveleri önemlidir (yaklaşık %1). Bu nedenle, kaplamalar genellikle oksit formlarında değildir.



Şekil 4.32 a) Çıplak bakır elektrotun (siyah çizgi); b) bakır substrat üzerinde biriken kobalt film (kırmızı çizgi); c) bakır substrat üzerinde biriken çinko film (yeşil çizgi); ve d) bakır substrat üzerinde biriken kobalt-çinko alaşımlı film (mavi çizgi).

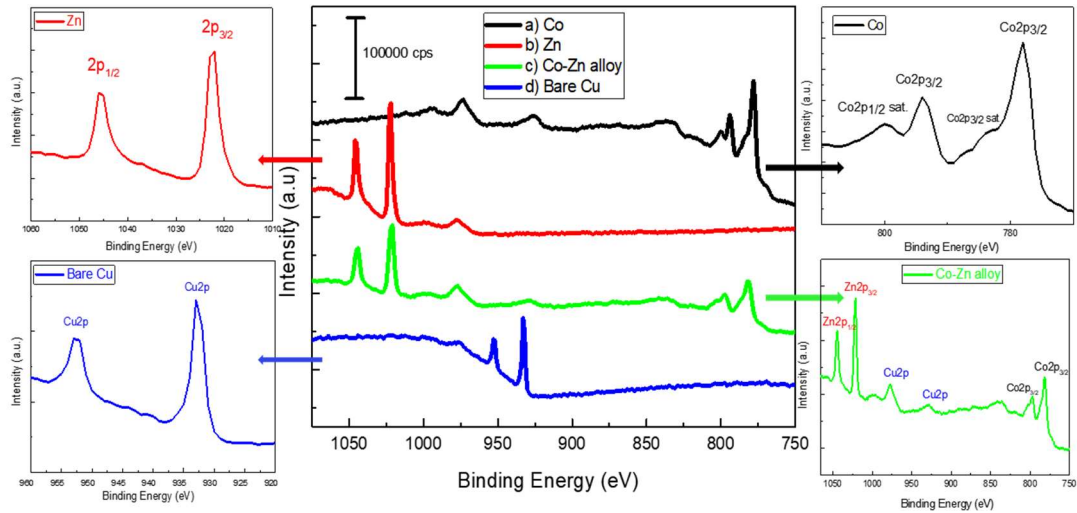
XRD, gelen X-ışınları demeti kullanarak malzemelerin kristal yapısını belirleyebilen bir tekniktir. Dökme bakır substrat, Zn metal, Co metal ve Zn-Co alaşım filmleri ile elektrokimyasal olarak kaplandı ve kristal yapıları analiz edildi. Sentezlenen ürünlerin

XRD kalıpları Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Bakır üzerine kaplanmış Zn filminin, bakır üzerine Co film ve bakır üzerine kaplanmış Co-Zn alaşımının XRD desenleri, çıplak Bakır elektrotunkine benzerdi. Verilen derecelerdeki pikler, Şekil 4.33'teki siyah çizgi olarak gösterilen Cu(111), Cu(200) ve Cu(220) ile ilişkilendirilebilir. Elektrotların pik yoğunlukları, bakır Co ile kaplandığında (yeşil çizgi) azaldı. Bakır yüzeylerde Zn (kırmızı çizgi) ve Co-Zn alaşımı (mavi çizgi). Bakır altlık, ince film kaplamalara göre daha baskın iken, bakır altlık üzerinde iyonik sıvı ortam kullanılarak elektrokimyasal olarak Co, Zn ve Co-Zn alaşımlarından üretilirken, karakteristik Co ve Zn piklerine rastlanmamıştır.



Şekil 4.33 A panelinde a) çıplak bakırın; b) Zn; c) Co; ve d) Bakır üzerine Co-Zn alaşım temelli filmler. B) A panelinin daha yüksek büyütülmesi.

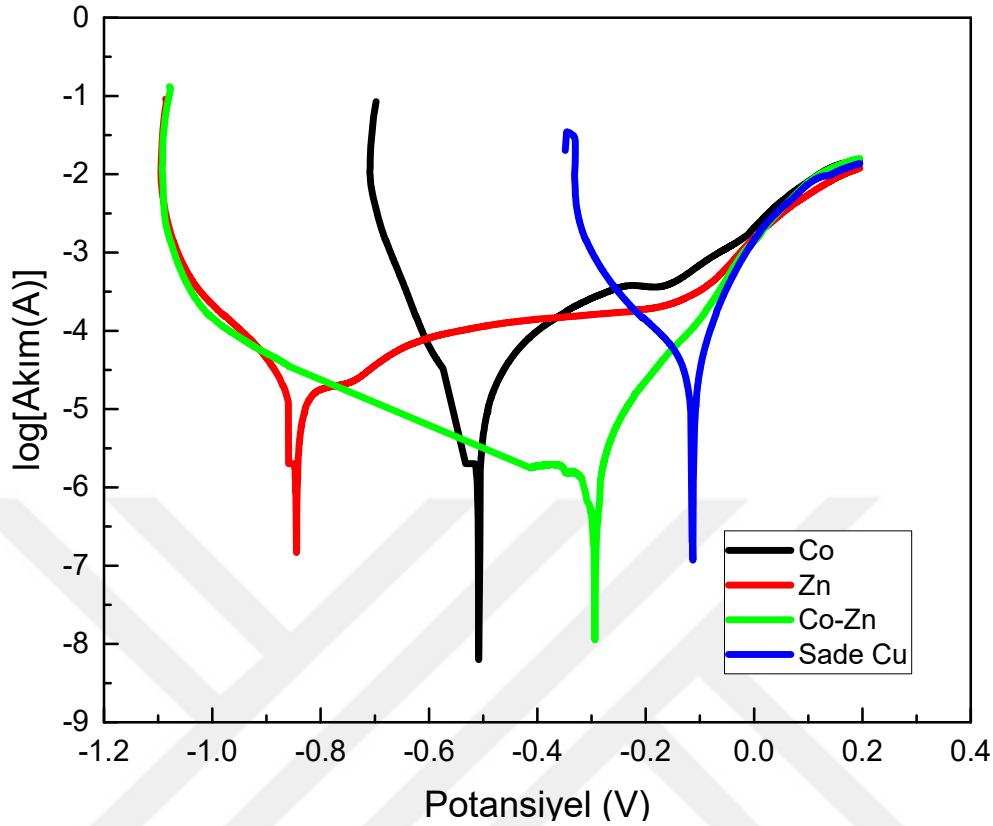
Sentezlenen numunelerin bileşim analizi için daha fazla kanıt sağlamak amacıyla XPS ölçümleri yapıldı. Şekil 4.34, Co, Zn, Co-Zn kaplı ve çıplak bakır substratların XPS spektrumlarını göstermektedir. Çıplak bakır elektrotun tipik XPS spektrumu, Şekil 4.34'un mavi grafiği olarak sunulan 932 ve 952 eV [225], [226] civarında iki baskın karakteristik tepe noktası sergiler. Bakır substratla ilgili pik yoğunluğu azalmıştır ve Şekil 4.34'da siyah grafik olarak gösterilen kaplamanın XPS spektrumu Co bazlı pikleri göstermektedir (297 eV'de Co 2p_{1/2} ve 778 eV'de Co 2p_{3/2}) [227], [228]. Şekil 4.34'ın kırmızı grafiği, bakır substrat üzerinde biriken Zn filminin XPS spektrumunu sunar. Zn filmin XPS spektrumu, Zn 2p_{3/2}'ye ait 1022 eV civarında ve Zn 2p_{1/2}'ye ait 1045 eV'de pik gösterir [229], [230]. Bakır yüzey üzerine elektro-çökeltilmiş Zn-Co alaşımının spektrumu, Şekil 4.34'un yeşil grafiğinde gösterilmektedir. Hem Zn hem de Co kaplamaya ait tepe noktalarının varlığı, dökme bakır substrat üzerinde alaşım kaplamanın başarılı olduğunu kanıtladı.



Şekil 4.34 a) Co'nun; b) Zn; c) Zn-Co alaşımı; ve d) çıplak Cu elektrodun XPS spektrumları

Korozyonu önleme tekniklerinden biri, aktif bir metali (alaşımı) aktif olmayan (veya pasifleştirilebilir) bir malzeme ile kaplamaktır. Kaplama yüzeylerine spreycaplama, daldırma kaplama ve buharla kaplama dâhil olmak üzere farklı kaplama teknikleri uygulanabilir. Elektrodepozisyon ile elde edilen Co, Zn ve Co-Zn kaplı bakır elektrotların korozyon davranışı, aşındırıcı bir ortamda dökme bakır yerine kaplanmış bakırın kullanılabilirliğini test etmek için kaplanmamış bakır ile karşılaştırılmıştır. Modifiye elektrotlar (Co metal, Zn metal ve Co-Zn alaşım bazlı elektrotlar), için Tafel

grafikleri elde etmek için sulu NaCl (ağırlıkça %3.5'lik) ortamına aktarıldı. Korozyon testleri yapılırken metal/alaşım kaplı bakır, çalışma elektrodu görevi görür. Korozyon akımı ve potansiyel değerleri, lineer süpürme voltammetresinin logaritması (Tafel grafiği) kullanılarak polarizasyon ölçümlerinden alınabilir, çünkü korozyon akımı yoğunlukları ve korozyon potansiyelleri, Tafel ekstrapolasyonlarındaki oksidasyon ve indirgeme çizgilerinin kesişiminden hesaplanabilir. Şekil 4.35, oda sıcaklığında %3,5 NaCl çözeltisi içinde bakır substrat üzerine elektrokimyasal olarak bırakılan çıplak bakır elektrot (mavi çizgi), kobalt (siyah çizgi), çinko (kırmızı çizgi) ve çinko-kobalt (yeşil çizgi) alaşım elektrotlarının Tafel çizimlerini göstermektedir (25 ± 2 °C). Veriler, çıplak bakırın (mavi çizgi) katodik ve anodik hatlarının korozyon akımlarının, bakır elektrot ayrı ayrı Zn (kırmızı çizgi), Co (siyah çizgi) veya Co-Zn alaşımı (Şekilde yeşil çizgi) ile kaplandığında daha küçük olduğunu göstermektedir. Bu, bakır altlık üzerinde sentezlenen Zn-Co alaşımının (yeşil çizgi) bakırın korozyon hızını en aza indirebileceğini göstermektedir. Şekil 4.35'den alınan kesin E_{corr} ve I_{corr} sonuçları Tablo 4.4'te tablo halinde verilmiştir.



Şekil 4.35 Sade bakır (mavi çizgi), Co (siyah çizgi), Zn (kırmızı çizgi) ve Zn-Co (yeşil çizgi) kaplamaların 25 ± 2 °de %3,5 NaCl solüsyonu içerisindeki Tafel eğrileri (tarama hızı 2 mV s^{-1} idi)

Tablo 4.4, %3,5 NaCl çözeltisi içinde polarize edildiğinde Cu substratlar (modifiye edilmiş çalışma elektrotu) üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen Zn, Co ve Zn-Co alaışımının elektrokimyasal parametrelerini göstermektedir. Co ve Zn metallerinin korozyon potansiyeli (E_{corr}) sırasıyla -501 mV ve -831 mV idi ve bu değerler kaplanmamış bakır elektrottan (-105 mV) daha düşüktü. Bununla birlikte, alaışımın E_{corr} ve I_{corr} 'u (bakır üzerinde Co-Zn), bileşenlerin her birinden (bakır üzerinde Co ve Zn) daha büyük ve çıplak bakırdan daha düşüktü. Daha düşük korozyon akımı (I_{corr}), belirli bir zamanda oksidasyon yükü daha düşük olduğu için daha yüksek korozyon direncini gösterir. Yükün bir malzemenin redoksuyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Faraday Yasası). Bu nedenle, genellikle daha düşük I_{corr} 'a sahip bir kaplamanın bulunması amaçlanır. Ethaline'den elektro-çökeltilmiş bakır substrat üzerindeki Co ve Zn kaplamanın I_{corr} 'u sırasıyla $3.89 \mu\text{A cm}^{-2}$ ve $8.91 \mu\text{A cm}^{-2}$ idi. Bu değerler (bakır üzerinde I_{corr} Co ve Zn kaplama), bakırın I_{corr} 'u $40.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ olduğu

için kaplanmamış bakırın I_{corr} 'undan on ve dört kat daha düşüktü (Tablo 4.4). İyonik sıvı çözeltiden ($1.26 \mu\text{A cm}^{-2}$) bakır üzerinde büyütülen alaşımın (Co-Zn) Ikoru, bakır yüzeyindeki ayrı Co ve Zn bileşenlerinin her birinden çok daha düşüktü. Bu nedenle bakırın korozyon direnci, bakır Co-Zn alaşımı ile kaplandığında yaklaşık 32 kat arttırılabilir.

Tablo 4.4 Cu substratlar üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen ve %3,5 NaCl çözeltisine aktarılan Zn metali, Co metali ve Zn-Co alaşımının elektrokimyasal parametreleri.

Elektrot	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
Çıplak bakır	40.7	-105
Co	3.89	-501
Zn	8.91	-831
Zn-Co alaşımı	1.26	-284

Elektrotların I_{corr} ve E_{corr} için Şekil 4.35'de verilen veriler kullanılmıştır. E_{corr} değerleri Ag-AgCl (doymuş KCl) referans elektroduna karşındır

4.5.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, ekonomik ve basit bir yöntem olan elektrokimyasal sentez kullanılarak bakır elektrotlar üzerinde Co metal, Zn metal ve Co-Zn alaşımları esaslı kaplamalar sentezlenmiştir. Metaller (Co ve Zn) ve alaşım (Co-Zn), iyonik sıvı ortamdan bakır yüzeylere -1.4 V'tan daha düşük bir potansiyel uygulanarak elektro-çökeltilebilir. Modifiye elektrotlar, bakır elektrot üzerinde -1.5 V 300 saniye uygulanarak hazırlanmıştır. Bu araştırmada hazırlanan metal modifiye elektrotlar, nano boyutlu yapıları taşıyan yüzeylere sahipti. Bununla birlikte, alaşım aglomere edilmiş nano ve mikro boyutlu parçacıklardan oluşuyordu. Tüm kaplamalar (Co, Zn ve Co-Zn) kristal yapılara sahipti. Ayrıca, film kaplamalarla bakırın kristallliği azalmıştır. Bakır yüzeyinde biriken Co, Zn ve Co-Zn'nin korozyon ölçümleri ağırlıkça %3,5 NaCl'de yapılmıştır. Çıplak bakırın I_{corr} değeri $40.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ olup Co metal ($3.89 \mu\text{A cm}^{-2}$), Zn metal ($8.91 \mu\text{A cm}^{-2}$) ve Co-Zn alaşımının I_{corr} değerinden ($1.26 \mu\text{A cm}^{-2}$) daha büyüktür. Bu sonuçlar, kaplamalardan sonra bakırın korozyon dirençlerinin

artırılabilirliğini göstermiştir. Co-Zn alaşımının elektrokimyasal korozyon direnci, kaplanmamış bakırdan 30 kat daha fazlaydı. İyonik sıvı ortamdan elektro-çökelti miş Co-Zn alaşımı daha düşük bir korozyon oranına sahip olduğundan, bu kaplama dökme bakırın korozyon dirençlerini geliştirmek için uygun olabilir.



POLİMER (POLİANİLİN) TEMELLİ ELEKTROTLARIN SENTEZLENMESİ VE ANALİZ EDİLMESİ

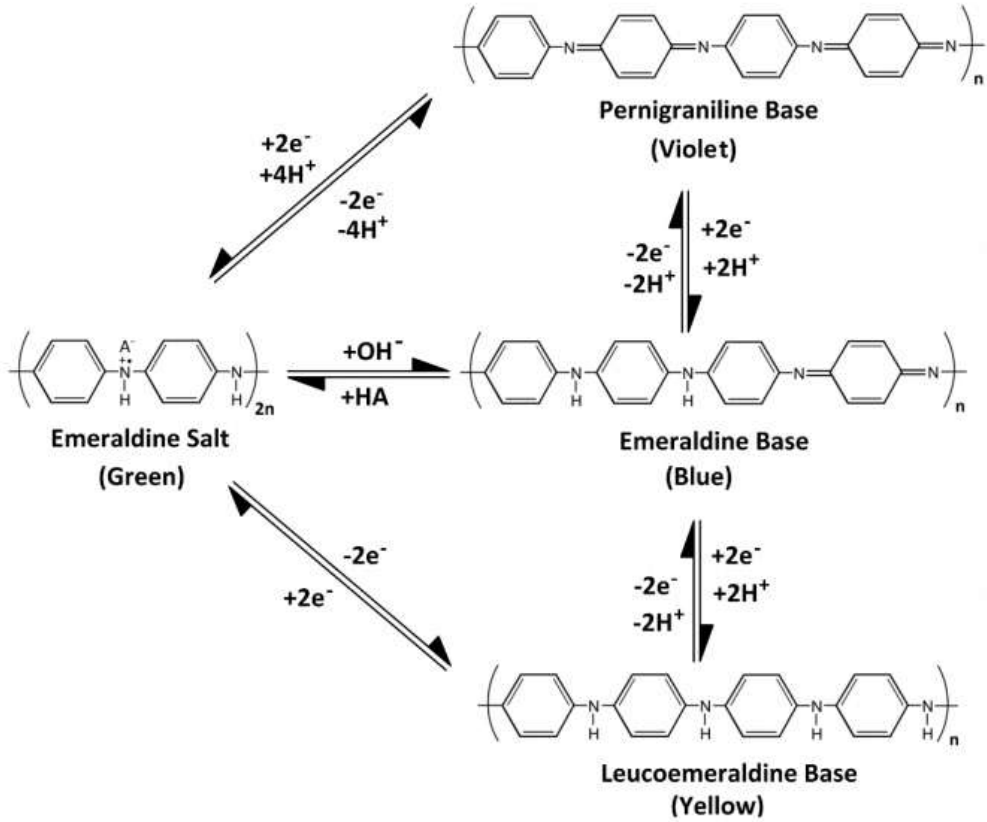
4.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin kullanımı

4.6.1 Çalışmaya Genel Bakış

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere göre çok daha yüksek şarj depolama kapasitansına sahip cihazlardır [231] ve pillere göre uzun döngüsel kararlılığa ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler [232]. Süperkapasitörlerin daha yüksek güç yoğunluğu, elektriksel çift katmanlı kapasitörde elektrolit ve elektrot ara yüzeyindeki yükün depolanması nedeniyle oluşur [233]. Süperkapasitörlerde enerji depolama performansı elektrolitlere, elektrotlara ve akım toplayıcılara bağlıdır. Bunlar arasında elektrotun yüzey özellikleri geniş çapta incelenmiştir [234]. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrotun yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı (3D yapısı), iyonların kısa sürede daha fazla yüzey kaplamasına izin vererek yüksek elektrokimyasal performans (yüksek kapasitans, enerji ve güç) elde etmek için gereklidir [235]. Süperkapasitörlerin performansı, uygun elektrot malzemelerinin uyarlanmasıyla geliştirilebilir [236]. Elektrot malzemeleri olarak iletken polimerler [237], geçiş metal oksitleri [238] ve bunların kompozitleri [239] faradaik süperkapasitör uygulamaları için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. İletken polimerler, doğal olarak oluşan gözenekli yapıya sahip olduklarından iyonlarla hızla reaksiyona girebildikleri için yüksek kapasitif malzeme özellikleri sergilerler [240], [241]. Elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen iletken polimerler, ince film kaplama gibi gerekli özellikleri elde etmek için elektrodepozisyon parametreleri kolayca değiştirilebildiğinden büyük önem taşımaktadır [242]. Elektrotların ve elektrolitin büyüme parametreleri, iletken polimerlerin özelliklerini ve performansını etkileyebilir. Elektrot preparasyonlarında kullanılan elektrolitler sulu, organik ve iyonik sıvı olabilir. Biriktirme elektroliti, seçilen biriktirme potansiyellerinde bozunmamalı ve elektriksel iletkenlik göstermelidir [243]. PANI yaygın olarak asidik sulu ortamdan sentezlenmiş ve burada döngüye alınmıştır [244]. Anilini polimerize etmek için sulu olmayan ortamlar (iyonik sıvı [245] ve organik elektrolitler [246]) kullanılmıştır, çünkü organik ve iyonik sıvı elektrolitler, kullanılan döngü elektrolitleri ile geniş potansiyel pencereler (3,5 V'a kadar) sunabilir [103]. Bu çalışmada, PANI, esnek substratlar üzerinde asidik olmayan ve susuz derin ötektik çözücülerden (Ethaline derin ötektik çözücü) elektrodepolandı

ve mevcut herhangi bir elektrokimyasal performansı araştırmak için asidik olmayan sulu elektrolit (Na_2SO_4) içinde döngüye alındı.

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinde önemli bir husus, monomer seçimi, destekleyici elektrolit ve monomerin oksidasyon/redüksiyon potansiyelleri ve çözücü ile reaksiyona girmemesi gereken substrat elektrotlarıdır [247]. Olası iletken polimerler arasında polianilin (PANI) [248], poli-(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) [249] ve polipirol (PPy) [239] bulunur, bunlar süperkapasitör kullanımı için elektrot malzemeleri olarak geniş çapta araştırılmıştır, çünkü bunlar kolayca hazırlanır. Özellikle PANI, yüksek teorik kapasitansı ve kimyasal, dolayısıyla elektrokimyasal stabiliteleri nedeniyle dikkat çekmiştir [250]. PANI, yalnızca gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı nedeniyle değil, aynı zamanda değişken oksidasyon durumları nedeniyle de öne çıkmaktadır. Uygulanan potansiyel ve pH'daki değişiklikler, PANI elektrotlarına farklı oksidasyon durumları ve dolayısıyla optik ve elektriksel özellikler gibi ayarlanabilir özellikler verir. Şekil 4.36, asidik ortamdaki oksidasyon durumuna bağlı olarak PANI'nin iyon değişimini göstermektedir [251].



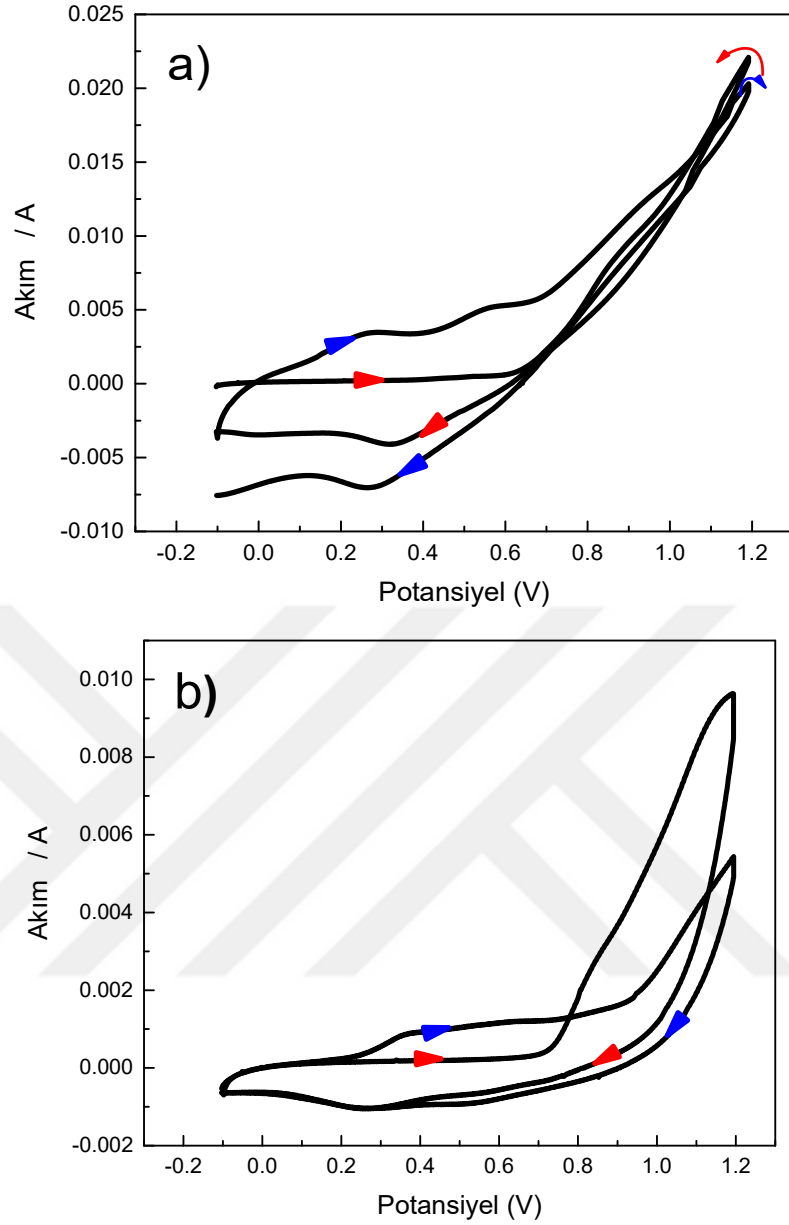
Şekil 4.36 HA asidindeki oksidasyon durumlarına bağlı olarak PANI mekanizmasının şematik gösterimi

Şekil 4.36’te sonuçta ortaya çıkan oksidasyon durumuna göre değişen PANI’nın imin ve amin yapılarının bileşimindeki farklılıkları göstermektedir. Tamamen indirgenmiş ve tamamen oksitlenmiş PANI formlarına sırasıyla lökoemeraldin bazı ve pernigranilin formları denir. Bu iki form, katkılı olmadıkları için iletken değildir. Bununla birlikte, PANI’nın zümrüt tuzu formu, PANI’nın iletken olmasına neden olan bir anyon ile katkılanabilir. Polianilinin farklı yapıları, dolayısıyla özellikleri oksidasyon ve indirgeme işlemleriyle basitçe birbirine dönüştürülebilir. Esneklik, gerilebilirlik ve elektrokromik davranış gibi ek özellikler, çok işlevli malzeme kullanımı için incelenebilir. Giyilebilir ürünler, taşınabilir ve enerji depolama cihazlarında esnek malzemelere olan ihtiyaç önemli ölçüde artmıştır [252]. Bu nedenle, süperkapasitör kullanımı için esnek elektrotlar olarak esnek karbon bazlı kumaş, plastik, kağıt ve metal levhalar kullanılmıştır [253]. Bu çalışmada bant, hafifliği ve düşük maliyeti nedeniyle esnek elektrotların hazırlanması için bir substrat olarak kullanılmak üzere düşünülmüştür. İletken ve yüksek yüzey alanına sahip

elektrotlar elde etmek için esnek bir bant basit ve ucuz bir yöntemle ince grafit ile kaplandı. Susuz (iyonik sıvı) ve sulu (asidik ortam) anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu daha sonra hazırlanan grafit üzerinde bant üzerinde gerçekleştirildi. Grafit kaplı bant üzerinde farklı biriktirme elektrolitlerinden elde edilen PANI filmi, PANI'nın grafit bazlı esnek bant elektrotları üzerindeki elektrokimyasal performanslarını değerlendirmek için Na₂SO₄ elektrolitinde karakterize edildi. Esnek PANI bazlı elektrot malzemesinin özellikleri araştırıldı. Bu çalışmanın temel amacı, süperkapasitör uygulamaları için ekonomik esnek elektrotların kullanılabilirliğini test

4.6.2 Asidik ve Derin Ötektik Çözücü Ortamlarında PANI'nin Sentezlenmesi

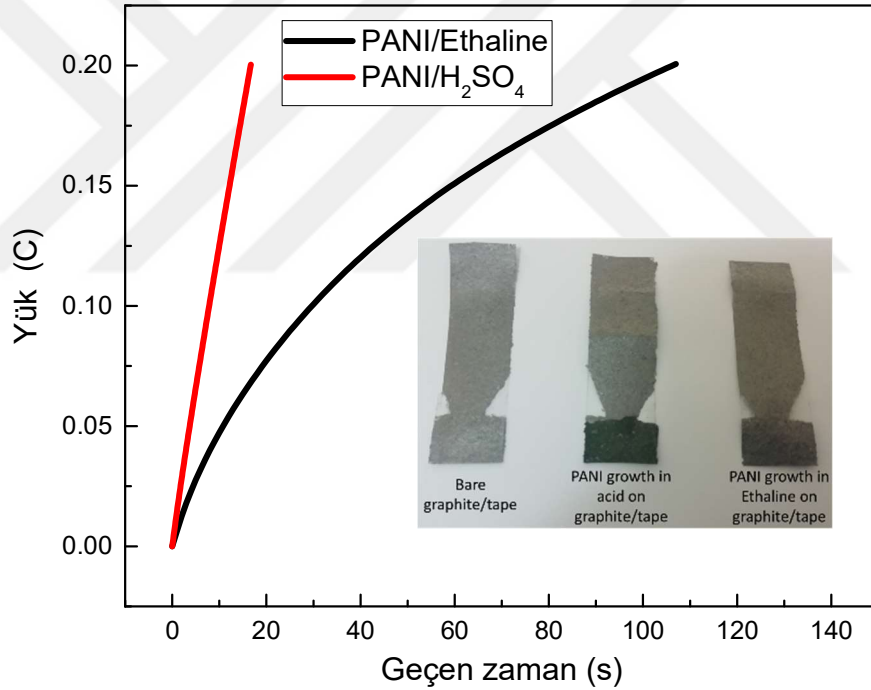
Anilinin asidik ortamda elektropolimerizasyonu yaygın olarak incelenmiştir [252]. Anilin çözeltisi, polianilinin daha yüksek pH'da (pH<4) elektrokimyasal olarak aktif olmadığı bilindiğinden, literatürde elektropolimerizasyon için genellikle asidik sulu ortamda hazırlanmıştır [254]. Bununla birlikte, bu çalışmada polianilin, sulu olmayan nötr elektrolit içinde elektro-çökeltildi. Anilin hem asidik hem de Ethaline banyosunda hazırlandı ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle esnek grafit bazlı bir bant yüzeyi üzerinde elektrodepolandı. Daha sonra her iki ortamda elde edilen PANI filmlerinin elektrokimyasal aktiviteleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.37 Esnek grafit elektrotun döngüsel voltametri eğrileri a) 0.1 M anilin içeren asit ortamında (22 ± 2 °C'de) ve b) 0.1 M anilin içeren Ethaline derin ötektik çözücü içinde (65 ± 2 °C'de).

Şekil 4.37a, -0.1 V ile 1.2 V potansiyel aralığında 0.1 M anilin içeren sulu asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) döngülü grafit çalışma elektrotunun döngüsel voltametri eğrilerini gösterir. Kolin klorür ve etilen glikol iyonik sıvı (Ethaline olarak adlandırılır). Kırmızı oklu eğriler ilk taramaları ve mavi oklar ikinci taramaları gösterir (Şekil 4.37a ve Şekil 4.37b). Anilinin asidik ve Ethalin ortamında elektropolimerizasyonu benzer potansiyellerde başladı. Şekil 4.37a ve Şekil 4.37b'deki

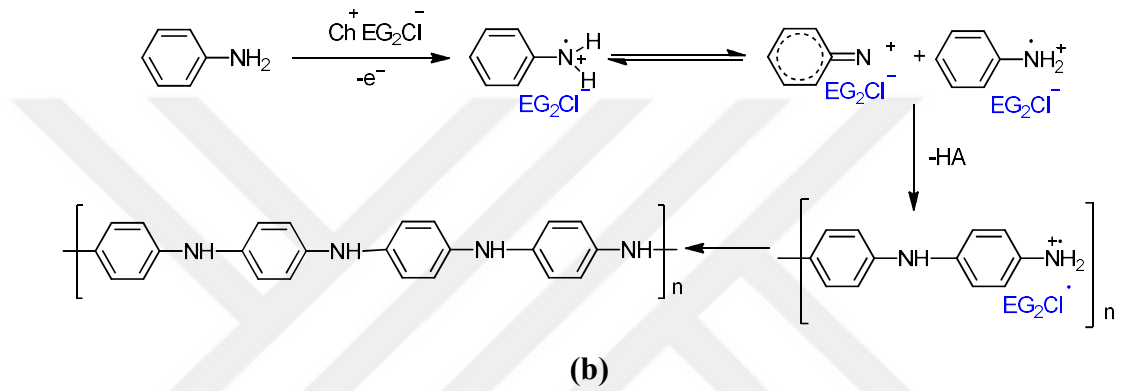
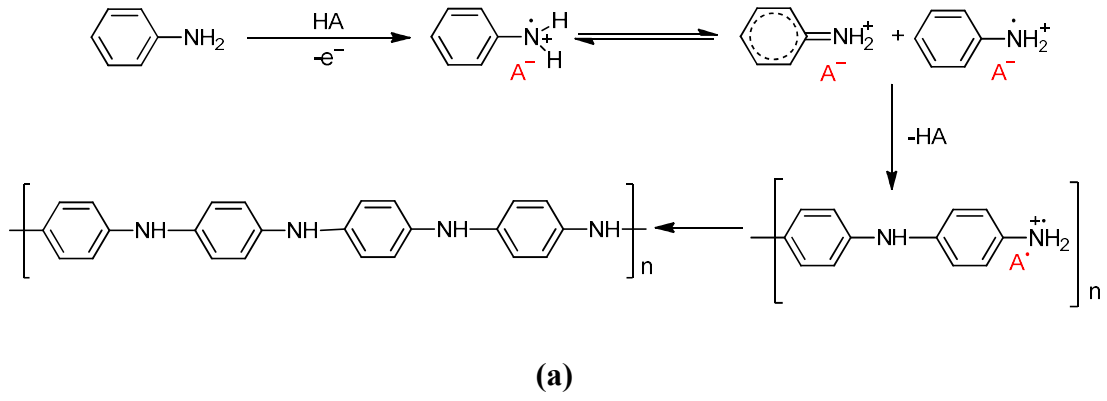
kırmızı oklar (ilk döngüler) 0,7 V'a kadar oksidasyon zirvesi olmadığını ve anilin 0,7 V'den sonra elektropolimerize edildiğinden ters yönde yaklaşık 0,6 V'ta bir indirgeme tepe noktasının gözlemlendiğini ortaya koydu. İlk döngülerden sonra Tamamlandığında, PANI filmlerinin sulu ve iyonik sıvı içindeki oksidasyon zirveleri, ilk taramadan sonra grafit yüzeyinde PANI filmleri büyütüldüğü için yaklaşık 0,4 V'ta ortaya çıktı. İyonik sıvılar, biriktirme elektrolitleri olarak incelenmiştir [255], ancak pahalı oldukları bilinmektedir [256]. İyonik sıvılardan çok daha ucuz olması ve genellikle daha çevre dostu elektrolit olması nedeniyle bu çalışmada bir iyonik sıvı türü olan derin ötektik çözücü bir çökeltme banyosu olarak kullanılmıştır [257]. Şekil 4.37a ve Şekil 4.37b, 0,8 V'tan daha büyük voltaj uygulamasının, hem asidik hem de Ethalin elektrolitlerinde grafit kaplı bant elektrot yüzeyinde polianilin filmin elektrodpozisyonuna neden olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.38 Asit (kırmızı çizgi) ve Ethaline (siyah çizgi) ortamından elektro-çökeltilmiş PANI filminin kronoamperometrik verileri. Fotoğraf: grafitli çıplak bandın, grafit/bant üzerinde asidik elektrolitte PANI büyümesinin ve grafit/bant üzerinde Ethalin'de PANI büyümesinin fotoğrafları.

Yüzeyinde ince grafit bulunan esnek bant, oda sıcaklığında, yük 200 mC'ye ulaşınca kadar, anilin monomerlerine sahip asidik ortamda 1 V potansiyel ile uygulanmıştır. Şekil 4.38, asidik ortamdan (kırmızı çizgi) elektro-birikimli PANI filminin kronoamperometrik verilerini göstermektedir. Çıplak bant/grafit elektrotun ve iki farklı ortamda PANI kaplı elektrotların fotoğrafları, Şekil 4.38'in ekinde sunulmaktadır.

Elektropolimerizasyon yöntemiyle esnek grafit bant üzerine asidik ortamda koyu yeşil bir PANI filmi sentezlenmiştir (Şekil 4.38'in iç kısmındaki esnek elektrot fotoğrafının ortası). Film, grafit kaplı bandın yalnızca alt kısmında biriktirildi. Aynı yöntem, iyonik sıvı ortamda grafit bant üzerinde elektropolimerize PANI elde etmek için de uygulandı. Anilinin Ethalin içindeki polimerizasyonu, 200 mC'lik bir şarja ulaşılan kadar 65 °C sıcaklıkta 1 V'luk bir potansiyelin uygulanmasıyla sağlandı. Asitten elektro-çökeltile PANI'nın rengi, Şekil 4.38'ün iç kısmındaki üçüncü elektrotta görülebileceği gibi, Ethalinden büyütülen PANI'nın renginden daha koyuydu. Oda sıcaklığında Ethalin'de anilinin elektropolimerizasyonu gerçekleşmedi. Asidik ortamdaki anilinin polimerizasyonu, Ethalin ortamındakinden çok daha kısaydı (Şekil 4.38). PANI'nın polimerizasyonu asidik ve Ethalin elektrolitte sırasıyla 20 saniyede ve 110 saniyede tamamlandı. Asidik ve iyonik sıvı elektrolitlerden büyütülen PANI filmleri, elektrokimyasal performansları araştırmak için 0,5 M Na₂SO₄ sulu elektrolitlere aktarıldı.

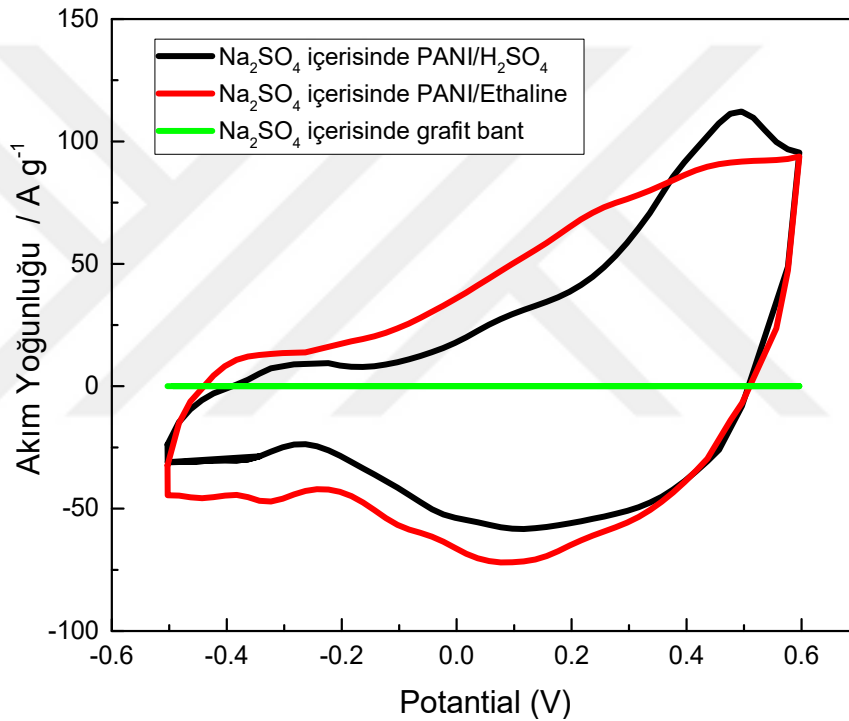


Şekil 4.39 PANI büyüme mekanizmasının şematik gösterimi a) H_2SO_4 ortamından, b) kolin klorür (ChCl) ve Etilen glikol (EG) bazlı iyonik sıvı ortamdan.

Şekil 4.39a ve Şekil 4.39b, sırasıyla asidik ve Ethalin ortamında büyütülen PANI filmlerinin sentez mekanizmasını göstermektedir. Anilinin ilk oksidasyon adımında, anilinin nitrojen atomunun 2s enerji seviyesinden bir elektron ayrıldığında bir radikal katyon oluşur. Anilinin radikal katyonunun üç rezonans formuna sahip olduğu bilinmektedir [29]. Daha sonra radikal katyon ile radikal katyon rezonans formu arasında anilin dimerizasyonu ile sonuçlanan bir reaksiyon meydana gelir. Daha sonra oksidasyon yeni radikal katyonlar oluşturmaya devam eder. Elde edilen radikal katyonlar, sırasıyla bir trimer veya tetramer oluşturmak için radikal katyon monomer veya radikal katyon dimer ile reaksiyona girebilir. Bu reaksiyonlar, oligomerleri oluşturmak için tekrarlanır ve PANI oluşturmaya devam eder.

4.6.3 PANI Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

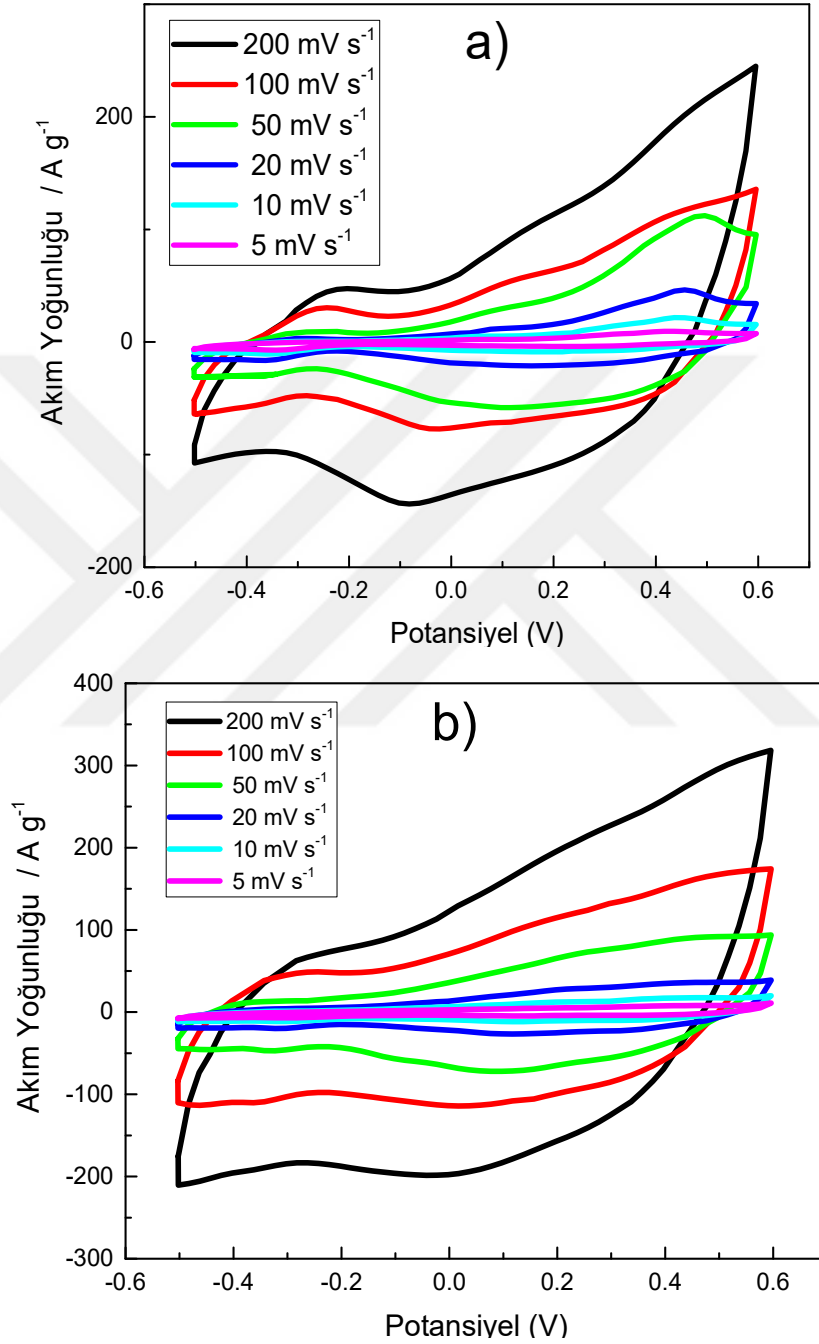
Sulu ve organik elektrolitler, hazırlama kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle süpekapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Şekil 4.40, Na_2SO_4 elektrolitindeki grafit bant/PANI elektrotunun ve çıplak grafit bant elektrotunun döngüsel voltamogramlarını sunar. Şekil 4.40, çıplak grafit elektrotun Na_2SO_4 elektrolitinde elektrokimyasal aktiviteye sahip olmadığını göstermektedir (yeşil çizgi, Şekil 4.40). Şekil 4.40'daki kırmızı ve siyah çizgi, sırasıyla Ethalin ve asidik ortamda elde edilen PANI/grafit/bant kompozit elektrotun redoks eğrisini sunar.



Şekil 4.40 Çıplak grafit bant elektrot (yeşil çizgi), Ethalin ortamında elde edilen grafit bant / PANI elektrotu (kırmızı çizgi) ve asit ortamda elde edilen grafit bant / PANI elektrotunun (siyah çizgi) Na_2SO_4 elektrolitinde döngüsel voltametri eğrileri. Tarama hızı 50 mV s^{-1} idi.

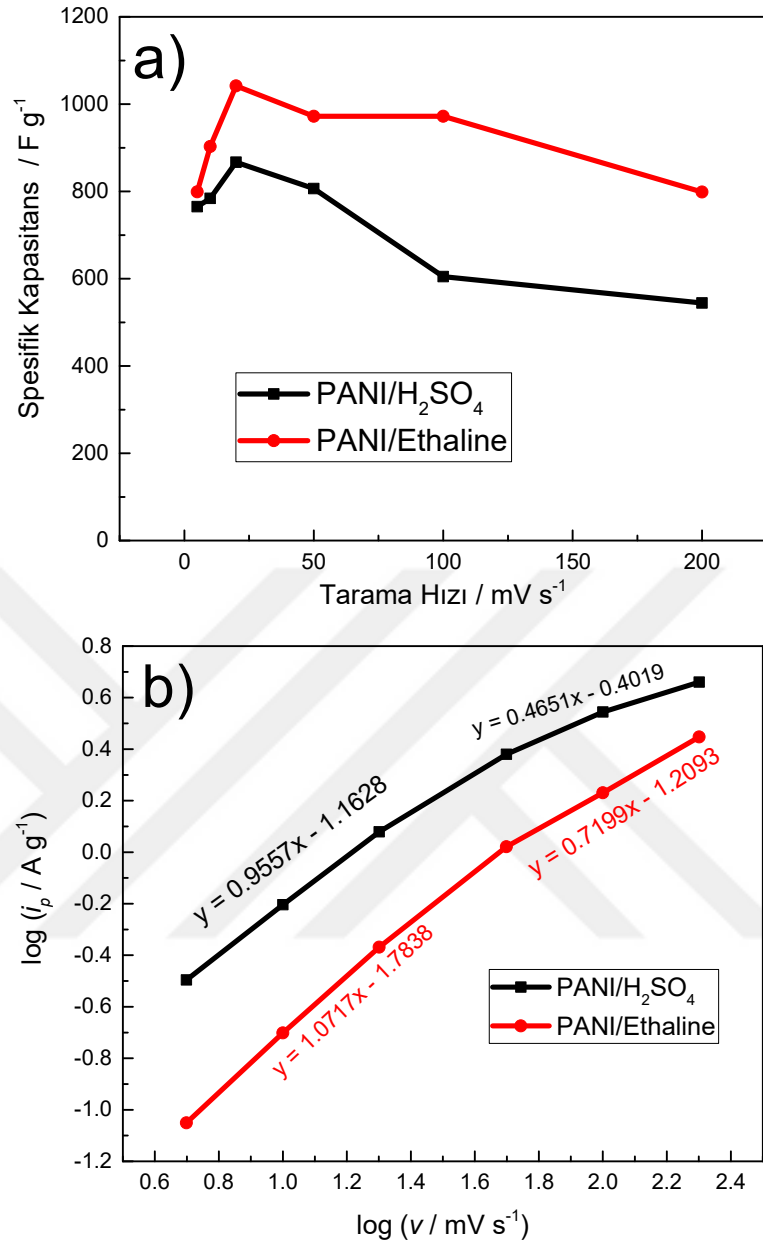
5 mVs^{-1} ile 200 mVs^{-1} tarama hızında Na_2SO_4 'te döngülü asit ve Ethalin ortamında elde edilen PANI filmlerinin döngüsel voltamogram eğrileri sırasıyla Şekil 4.41a ve Şekil 4.41b'de verilmiştir. Seçilen potansiyel pencere $-0,5 \text{ V}$ ile $0,6 \text{ V}$ idi. Eğrilerdeki oksidasyon ve indirgeme tepe noktaları, elektrotun elektroaktif bölgeleri nedeniyle meydana geldi. Döngüsel voltametri eğrileri analiz edildiğinde, asidik ve Ethalin

ortam kullanılarak biriktirilen PANI filmlerinin, tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu, elektrolit-elektrot arayüzünde yüksek verimli kapasitif özelliklerin göstergesidir [31]. Filmlerin spesifik kapasitansları, Şekil 4.41'deki verilerden hesaplanmıştır.



Şekil 4.41 Farklı tarama hızlarında a) asidik ortamda b) Etaline derin ötektik ortam içinde biriktirilen PANI filmlerinin Na₂SO₄ elektrolit içinde döngüsel voltamogram eğrileri.

Şekil 4.42a, asidik ve asidik olmayan (iyonik sıvı) ortamdan elde edilen, farklı tarama hızlarında Na_2SO_4 içinde döngülenen PANI filmlerinin spesifik kapasitanslarını gösterir. Ethaline ortamında elde edilen PANI'nin spesifik kapasitansının, 5 mV s^{-1} tarama hızında asidik ortamda elde edilen PANI ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülebilir. Ethaline ortamında elde edilen PANI için spesifik kapasitans, 5 mV s^{-1} ve 200 mV s^{-1} tarama hızında sırasıyla 763 ve 798 F g^{-1} olarak belirlendi (kırmızı çizgi, Şekil 4.42a). Asidik ortamda elektro-çökeltile PANI için spesifik kapasitans, sırasıyla 5 mV s^{-1} ve 200 mV s^{-1} tarama hızında 766 ve 544 F g^{-1} idi (siyah çizgi, Şekil 4.42a). Asidik ortamdan büyütülen PANI'nin spesifik kapasitansı, zaman ölçeği 40 kat azaltıldığında (5 mV s^{-1} 'den 200 mV s^{-1} 'e) %29 azaldı. Tarama hızı arttıkça, spesifik kapasitans değeri, elektrot-elektrolit arayüzünde elektron transferi ile ilgili olduğu bilinen spesifik kapasitans ile azalmıştır [258]. Tarama hızı azaldıkça (daha büyük zaman ölçekleri), elektrot yüzeylerine daha fazla elektron ve iyon sağlanabilir [259]. Bununla birlikte, iyonik sıvıdan elde edilen PANI'nin spesifik kapasitansı zamanla önemli ölçüde değişmedi çünkü sadece iyonlardan oluşan iyonik sıvı, redoks reaksiyonları sırasında taşınmaya izin vermek için polimerlerin boşluklarına bitişik iyonlar ve çözücüye sahip değildi. Bu, Ethaline'den elektropolimerize edilen PANI filminin daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir.



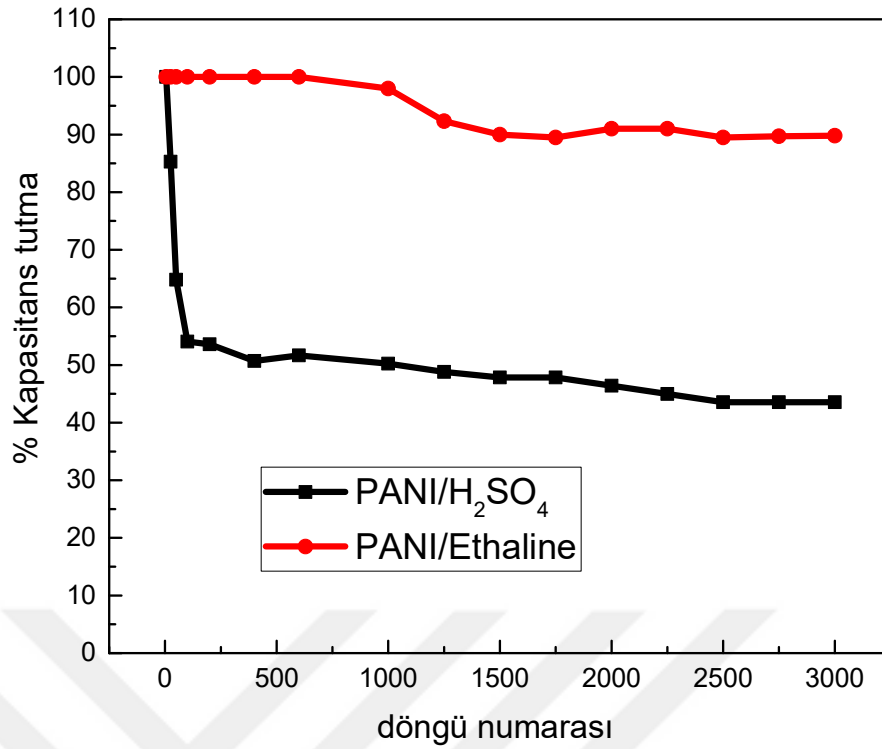
Şekil 4.42 a) Asidik (siyah çizgi) ve Ethalin (kırmızı çizgi) ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen PANI filmlerinin spesifik kapasitansı. b) Asidik (siyah çizgi) ve Ethalin ortamında (kırmızı çizgi) elde edilen PANI filmlerinin oksidasyonu için $\log i_p$ 'e karşı $\log v$ grafiği.

Redoks reaksiyonu sırasında elektrotların reaksiyon mekanizmasını ortaya çıkarmak için Cottrell Denklemi (4.11) kullanılabilir.

$$i_p = n F A c_j^0 \sqrt{\frac{Dj}{\pi v}} \quad (4.11)$$

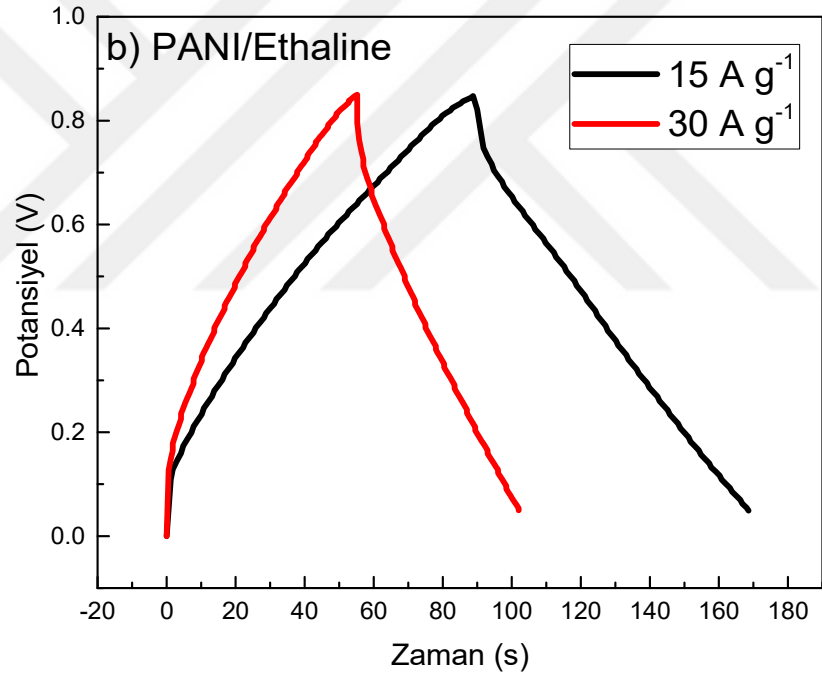
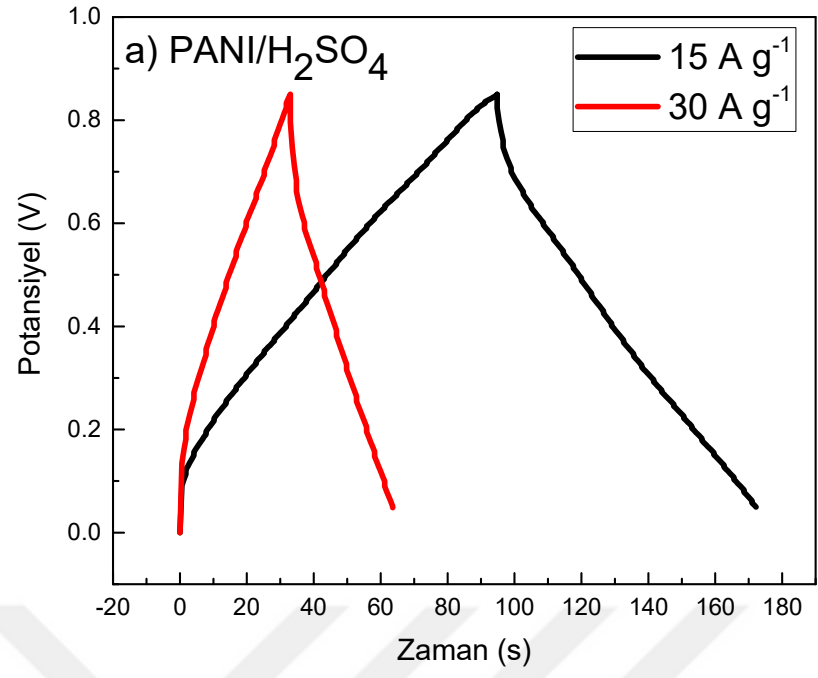
burada c_j^0 analit konsantrasyonu (mol / cm³ olarak), n reaksiyonda transfer edilen elektron mol sayısıdır, A elektrotun alanıdır, Dj difüzyon katsayısıdır ve v uygulanan potansiyelin tarama hızıdır. Cottrell denklemi, zamana göre elektrik akımı değişikliklerini tanımlar. Farklı zaman çizelgeleri için difüzyon katsayısı aynı ise, elektrot ve elektrolit arasında geçen akımın difüzyon kontrollü olduğu söylenir; burada tepe akımı (i_p) tarama hızının ($v^{-1/2}$ veya $t^{1/2}$) karekökü ile doğrusal orantılı olduğunda difüzyon kontrollü olduğu söylenir. i_p ve tarama hızı (v) arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için $\log i_p$ - $\log v$ grafiği çizilebilir. $\log i_p / \log v$ eğimi 0,5 olduğunda, reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu söylenir (bkz. Cottrell denklemi). Şekil 4.42b, asidik ve iyonik sıvı ortamda elde edilen PANI filmlerinin oksidasyonu için $\log i_p$ 'e karşı $\log v$ grafiğini gösterir. Asit ve Ethalin ortamlarında biriktirilen PANI için $\log i_p$ 'e karşı $\log v$ 'nin 5 ile 20 mVs⁻¹ aralığında lineer olarak ilişkili olduğu bulundu ($\log v$, Şekil 4.42b'de 0.7-1.3 arasında olduğunda).

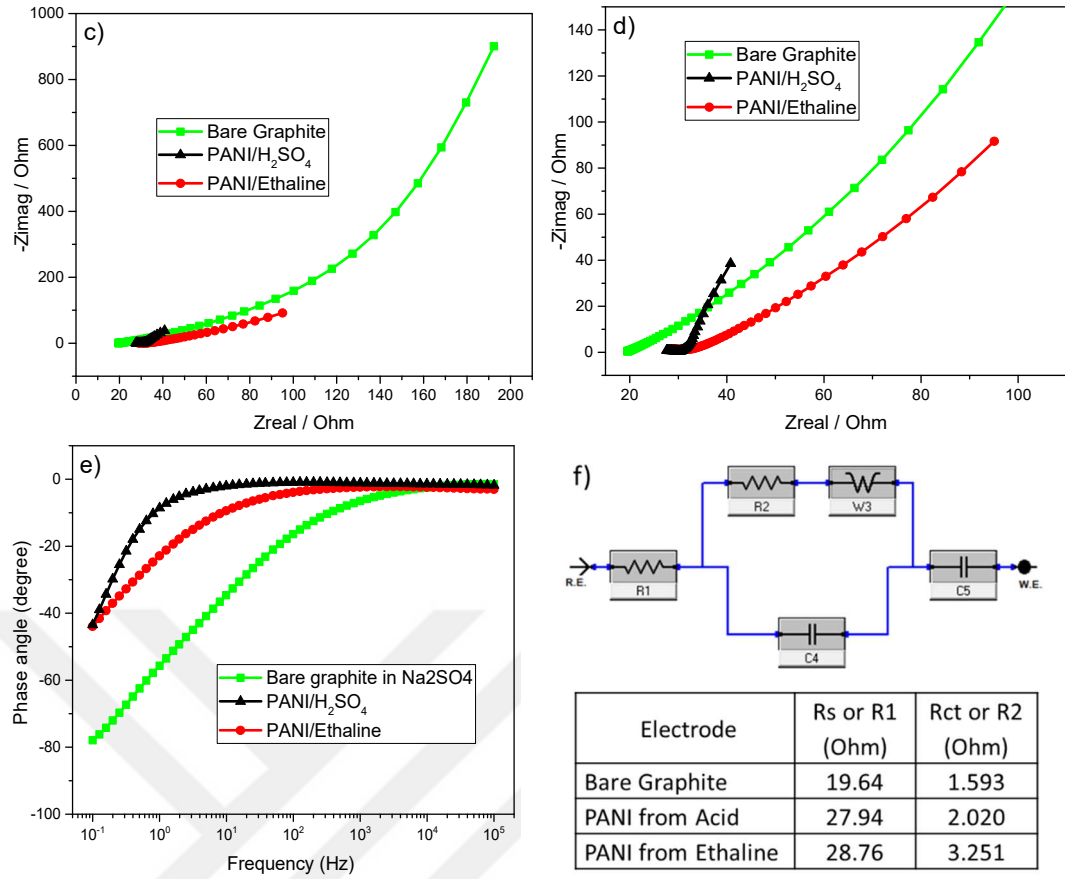
Hem ortamdan (asidik ve Ethalin) hem de Na₂SO₄ elektrolitinde döngüden elde edilen PANI için $\log i_p$ 'e karşı $\log v$ eğimi yaklaşık 1 olduğundan, reaksiyon düşük tarama hızlarında (5 ile 20 mV s⁻¹ arasında) yüzey kontrollüydü. Daha yüksek tarama hızlarında (50 ile 200 mV s⁻¹ arasında, $\log v$ 1.7-2.3 arasında iken (Şekil 4.42b), eğim yaklaşık 0.5 olduğu için asitten büyütülen PANI'nin reaksiyon mekanizması difüzyon kontrollüydü. Ethaline'den elektro-çökeltildi, difüzyon ve yüzey kontrollü mekanizmaların bir karışımı daha yüksek tarama hızlarında gözlemlendi. $\log i_p$ ve $\log v$ arasındaki ilişki, PANI'nin elektrokimyasal oksidasyon sürecinin, esnek grafit bandın yüzeyinde asidik olarak (siyah çizgi, Şekil 4.42b) biriktiğini gösterdi.) ve Ethaline (kırmızı çizgi, Şekil 4.42b) ortamı, zaman ölçeklerine (tarama hızı) bağlı olarak difüzyon ve yüzey kontrollü mekanizmaları [260], [261].



Şekil 4.43 Asidik ve Ethaline ortamlarında biriktirilen esnek grafit bant / PANI elektrotunun döngü performansı.

Kararlı ve uzun süreli döngüsel performanslar sağlayan elektrotların üretilmesi önemlidir çünkü bunlar süperkapasitörlerin uygulamasını belirleyen önemli faktörlerdir. Şekil 4.43, 3000 tarama için asidik sulu ve Ethaline iyonik sıvı ortamda biriktirilen esnek bant/grafit/PANI elektrotunun döngü performansını gösterir. Şekil 4.43'daki siyah çizgi, asidik ortamda elektro-çökeltile PANI filminin spesifik kapasitesinin 3000 döngüden sonra başlangıç değerinin sadece %44'ünü koruduğunu göstermektedir. Ethaline'de biriktirilen ve Na₂SO₄'te çevrilen PANI filminin spesifik kapasitesi, 3000 döngüden sonra başlangıç değerinin %90'ını korudu ve Ethaline'de büyütülen PANI modifiye esnek bant elektrotunun daha uzun bir süre boyunca stabil olabileceğini doğruladı [262].





Şekil 4.44 Na₂SO₄ elektrolitinde grafit bant/PANI kompozitinin galvanostatik yük/deşarj eğrileri a) Asidik ortamda elde edilen PANI, b) Etilene ortamında elde edilen PANI, c) bant alt tabakası (yeşil çizgi) üzerinde esnek kaplanmamış grafitin Nyquist çizimleri; grafit kaplı bant (siyah çizgi) üzerinde asidik ortamdan elektro-çökeltilmiş polianilin ve grafit kaplı bant (siyah çizgi) üzerinde Ethalin banyosundan elde edilen polianilin. Tüm elektrotlar 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisi içindedir. Frekans aralığı 100 kHz ila 0.1 Hz idi. d) Panel a'da verilen Nyquist grafiğinin büyütülmüş versiyonu. e) c ve d'de sunulan elektrotların Bode çizimleri. f) kaplanmış elektrotun standart eşdeğer devresi.

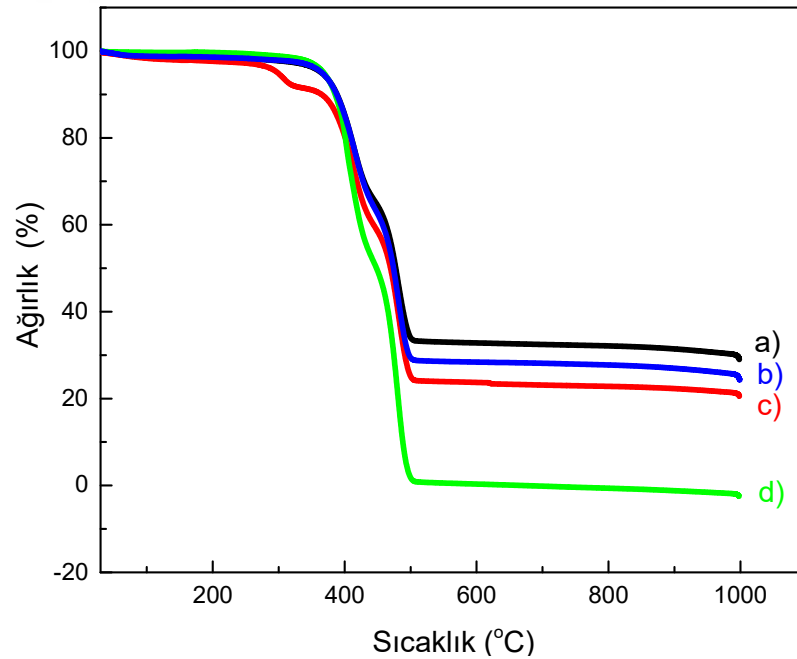
Şekil 4.44, 0,5 M Na₂SO₄ elektrolitte 0,85 V'a kadar PANI filminin galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini gösterir. Şekil 4.44a ve Şekil 4.44b, asidik ortamdan ve Ethaline derin ötektik çözücüden farklı akım yoğunluklarında (15 ve 30 A g⁻¹) elde edilen PANI filminin şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Grafit bazlı esnek bant üzerinde asit ve

Ethalin ortamında elektropolimerize edilmiş PANI'nın şarj/deşarj eğrisi, PANI davranışının özelliği olan üçgen şekline sahiptir [263]. Grafit bazlı bant esnek elektrot üzerinde sentezlenen PANI'nın üçgen şekli, şarj/deşarj sırasında kapasitif bir performans ve tersinirlik gösterir [264].

4.6.4 PANI Filmlerinin Elektrokimyasal Olmayan Karakterizasyonu

Şekil 4.45, çıplak bant (Şekil 4.45d), grafit kaplı bant (Şekil 4.45b), grafit bazlı esnek bant üzerinde asidik ortamda büyütülen PANI filmi (Şekil 4.45a) ve Ethaline ortamında grafit bant üzerinde büyütülen PANI filminin (Şekil 4.45c) termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarını göstermektedir.

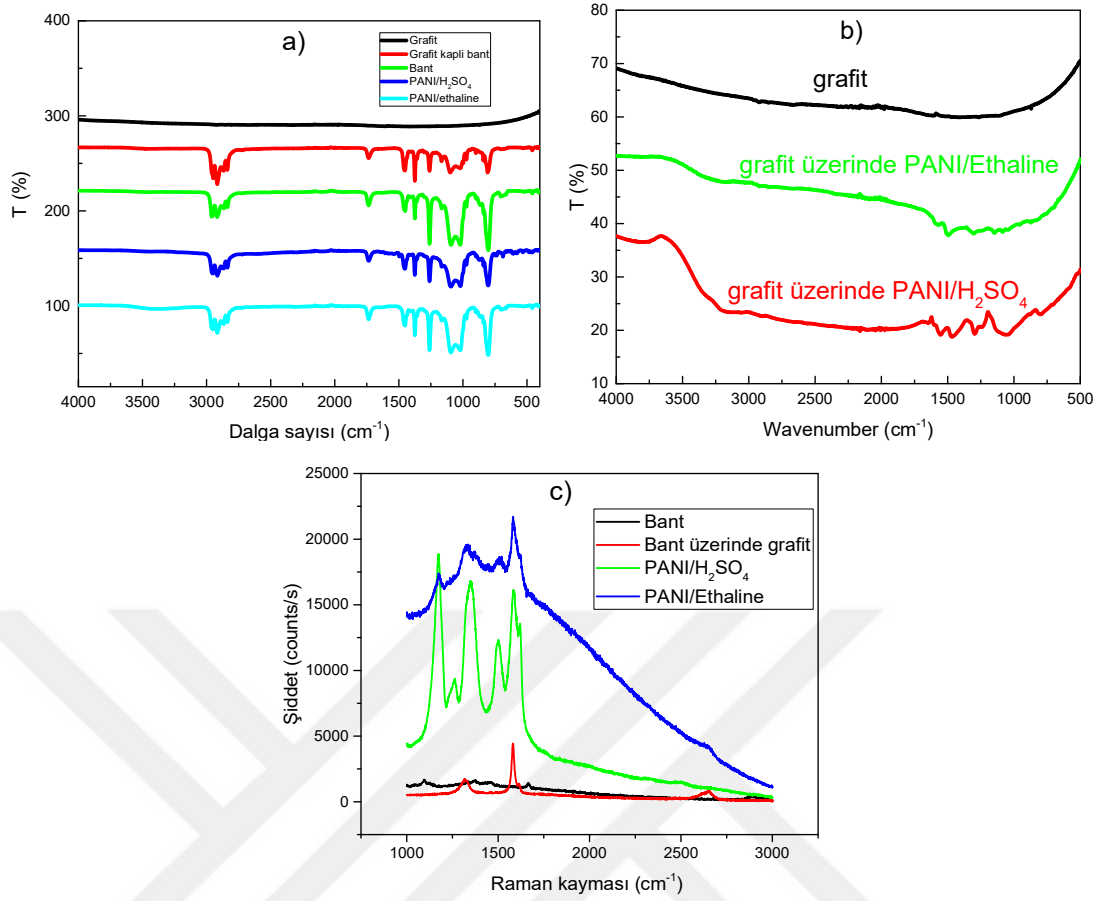
TGA analizinde ağırlık kayıpları 30°C ile 1000°C sıcaklık aralığında ölçülmüştür. Şekil 4.45d'de gösterildiği gibi, çıplak bant 500 °C'de neredeyse %100'lük bir kütle kaybına sahipti. Grafit kaplı şerit elektrotun TGA eğrisinin değerlendirilmesi, kalan %30'luk bir kütle gösterir ve grafit yüksek sıcaklıklarda bozulmadığından bu grafitin kendisidir (Şekil 4.45b) [265]. Esnek bant üzerinde asidik ve Ethalin ortamından elde edilen PANI filmleri (Şekil 4.45a ve c) yaklaşık 400 °C'de [266] bir ağırlık kaybı gösterdi ve bu bant ve PANI'nin yanmasından kaynaklandı.



Şekil 4.45 a) Grafit bant üzerinde asidik ortamda biriken PANI'nin; b) çıplak grafit kaplı bant ve; c) Ethaline ortamında depolanan PANI'nin; d) çıplak bant'nın termogravimetrik verileri.

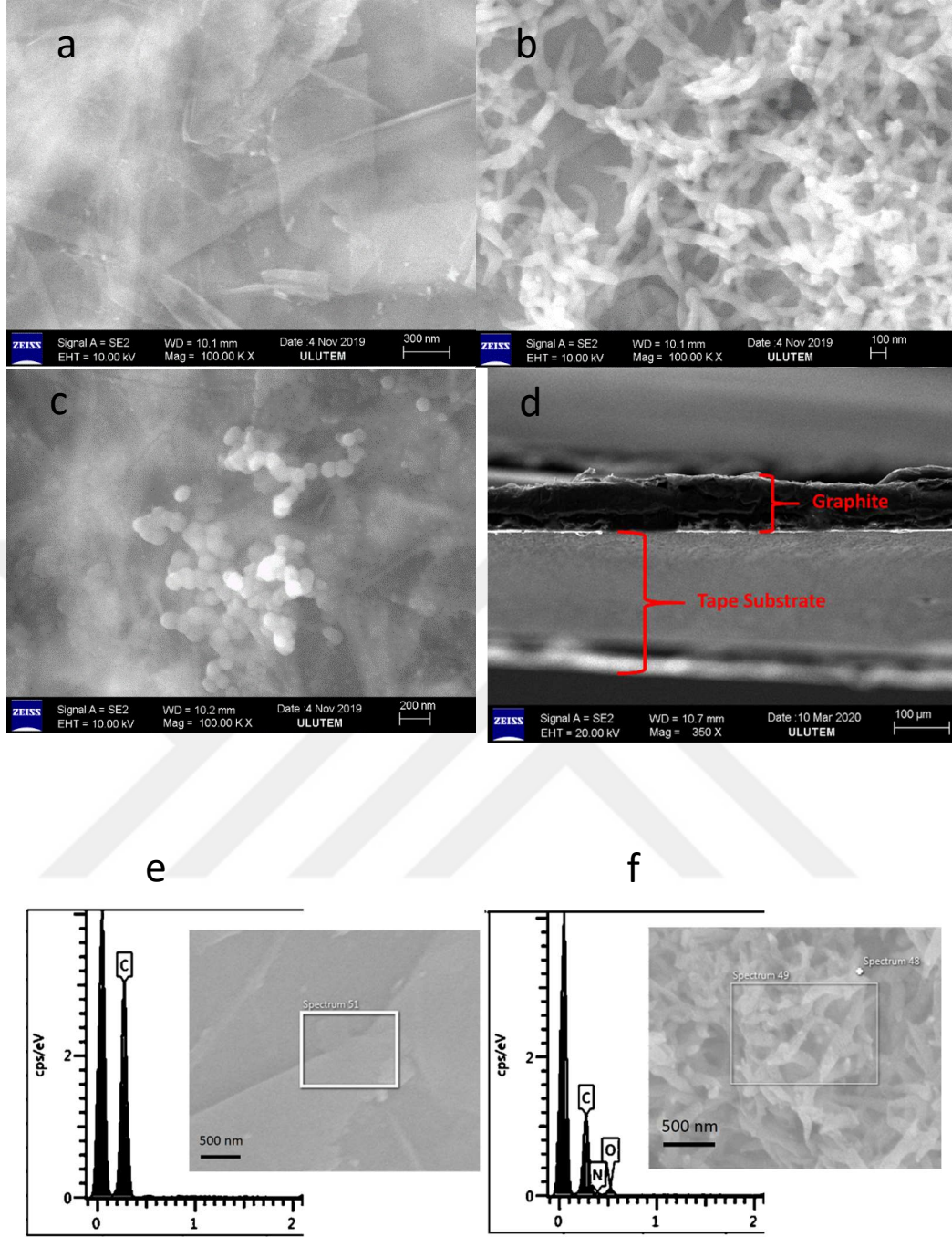
PANI kaplı grafit elektrotların FTIR spektrumları Şekil 4.46'de gösterilmiş ve çıplak grafit elektrot ile karşılaştırılmıştır. Görülebileceği gibi, çıplak grafit elektrot, kimyasal eylemsizliğinden dolayı önemli piklere sahip değildi [267]. Ethaline ve asidik ortamda grafit yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen polianilin filmlerin FTIR spektrumları, Şekil 4.46'de sırasıyla yeşil ve kırmızı çizgiler olarak sunulmaktadır. 500-1600 cm^{-1} dalga boyları arasındaki parmak izi bölgesinin FTIR analizi, C-H ve C-N düzlemleri dışındaki bağların incelenmesi için önemlidir. Polianilinin oksidasyon durumunun değerlendirilmesi, 1554 cm^{-1} dalga boyunda görünen benzoil fenil halkası ile ilişkili karakteristik bantlar gösterdi. Kinoid fenil halkası 1644 cm^{-1} 'deydi [268]. Aromatik amine bağlı N-H bağı, 3795 cm^{-1} 'de gözlenen bir germe bandı ve 3060 cm^{-1} 'de aromatik C-H germe bandı verdi [269]. Ethaline iyonik sıvı ve H_2SO_4 sulu ortamından elde edilen PANI filmlerinin FTIR spektrumlarındaki tepe noktaları yaklaşık olarak aynıydı (bkz. Şekil 4.46'deki yeşil ve kırmızı çizgi). Ethaline ortamından elde edilen PANI filminin pik yoğunluklarında azalma. Bunun nedeni, PANI elektrolizle kaplanmış Ethaline formunun yapısının daha kompakt olması ve yüzeyi daha az boşlukla kaplaması olabilir (bkz. SEM sonuçları). Çıplak bant, grafit kaplı bant, grafit kaplı bant üzerinde Ethaline iyonik sıvı ortamdan elektrolizle kaplanmış PANI ve grafit kaplı bant üzerinde sulu sülfürik asit elektrolitten elektrolizle kaplanmış PANI'nin Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektrumu elde edildi ve Şekil 4.46a'da sunuldu. Tüm bu spektrumlar, toplu grafit ile karşılaştırıldı. Kaplanmamış bandın tepe yoğunlukları, çıplak dökme grafitten çok daha fazladır. Bant grafit ile kaplandığında çıplak bandın tepe yoğunlukları azaldı. Ancak teybe ait pikler baskındı. PANI, grafit kaplı bant üzerine elektro-çökeltildikten sonra bile bant tepe noktalarının hakimiyeti gözlemlendi. Bant tepe noktaları çok baskın olduğundan, PANI ile modifiye edilmiş elektrotlarda PANI'ya ait hiçbir tepe gözlemlenmedi. Bu nedenle, her iki elektrolitten elde edilen PANI kaplı toplu grafit elektrot, PANI'nin varlığını göstermiştir. PANI kaplı toplu grafit elektrotların FTIR spektrumları Şekil 4.46b'de gösterilmektedir ve çıplak grafit elektrot ile karşılaştırılır. Görülebileceği gibi, çıplak grafit elektrot, kimyasal eylemsizliği nedeniyle önemli tepe noktalarına sahip değildi.66 Ethalin ve asidik ortamda grafit yüzeyinde (bantsız) elektrokimyasal olarak biriktirilen polianilin filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.46'de sunulmuştur. Asidik ve Ethalin ortamlardan elde edilen PANI kaplı grafit şerit elektrotlar, FTIR analizi yapılmadan önce sıcak hava ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu nedenle, FTIR sonuçlarında PANI ile H_2SO_4 ve Ethalinin karşı iyonunun

etkileşimi, dorukların katkısız PANI'ye (lökoemeraldin baz formu) ait olması gerektiğinden net bir şekilde gözlenmedi. 500 ila 1600 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki parmak izi bölgesinin FTIR analizi, C-H ve C-N düzlemleri dışındaki bağları incelemek için önemlidir (şekil 4.46b). Benzoil fenil halkasıyla ilişkili karakteristik bantlar, 1554 cm⁻¹ dalga boyunda ortaya  ıktı. Kinoid fenil halkası 1644 cm⁻¹, 67'deydi Aromatik C-H germe bandı 3060 cm⁻¹, 68'de gözlendi Ethaline iyonik sıvı ve H₂SO₄ sulu ortamından elde edilen PANI filmlerinin FTIR spektrumlarındaki tepe noktaları yaklaşık olarak aynıydı (bkz. şekil 4.46b). Ethaline ortamından elde edilen PANI filminin pik yoğunluklarında bir azalma gözlendi. Bunun nedeni, PANI elektrolizle kaplanmış Ethaline formunun yapısının daha kompakt olması ve yüzeyi daha az boşlukla kaplaması olabilir (bkz. SEM sonuçları). Çıplak bandın Raman spektrumları, sadece grafit kaplı bant, asidik ve Ethalin ortamından grafit kaplı bant üzerine elektro-  kelti miş PANI filmi elde edildi ve şekil 4.46c olarak sunuldu. Bandın karışmasını önlemek ve grafit ile polianilin arasındaki etkileşimi incelemek için Raman spektrumu sağlandı. Çıplak bandın Raman yoğunlukları, diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydeydi. Esnek bant üzerindeki çıplak grafitin Raman spektrumu, literatürde bildirildiği üzere dökme grafitin Raman spektrumu ile aynıydı. Bant  zerindeki PANI kaplı grafitin tepe yoğunlukları, bant kaplı grafitten farklı (kaydırılmış ve değiştirilmış) olduğundan, grafit arasındaki etkileşim ve polianilin Raman spektroskopisi ile kanıtlanmıştır.



Şekil 4.46 a) Çıplak toplu grafit elektrotun FTIR spektrumları (siyah çizgi); çıplak bant substratı (yeşil çizgi), grafit kaplı bant (kırmızı çizgi), grafit kaplı bant (mavi çizgi) üzerine elektro-çökeltilmiş PANI filmi asidik ortam ve Ethaline banyosu ontografit kaplı banttan (turkuaz çizgi) elde edilen PANI filmi. b), çıplak dökme grafit elektrotun FTIR spektrumları (siyah çizgi); PANI filmi, Ethalinemedium (yeşil çizgi) ve asidik ortamdan (kırmızı çizgi) toplu grafit (bantsız) üzerinde elde edilen PANI filmini oluşturur. c), çıplak bandın Raman spektrumları (siyah çizgi); sadece grafit kaplı bant (kırmızı çizgi), elektro-çökeltilmiş PANI filmi grafit kaplı bant (yeşil çizgi) üzerinde asidik ortam oluşturur ve Ethalin banyosundan elde edilen PANI filmi grafit kaplı bant (mavi çizgi) üzerindedir.

Grafit üzerinde sentezlenen PANI filminin morfolojisini değerlendirmek için SEM görüntüleri kullanıldı. Grafit PANI kompozitlerinin büyütmesi 100 kX idi. Şekil 4.47, çıplak grafit elektrotun, asidik ortamdan büyütülen PANI filminin ve grafit üzerinde Ethalin ortamının SEM görüntülerini sunar. Katmanlı çıplak grafit elektrotun yüzeyinde temizleme işlemi kullanılsa bile çizik yoktu (Şekil 4.47a). H₂SO₄ ortamında elde edilen PANI filmlerinin yapıları, literatürde [270] gösterildiği gibi nanofiber yapılardır (Şekil 4.47b). PANI nanoliflerinin homojen olarak dağılmadığı görülmektedir. Bu, çıplak grafitin yüzeyi ile ilgili olabilir. İyonik sıvı ortamından grafit yüzey üzerine elektrolizle kaplanmış polianilin film, boyutları genellikle yaklaşık 110 ± 20 nm olan küresel aglomere parçacıklara sahipti (Şekil 4.47c). Ethaline'den elde edilen PANI partiküllerinin boyutu önemli ölçüde farklı olmadığından, PANI partiküllerinin boyutunu kontrol etmek için elektrodpozisyon elektroliti olarak derin ötektik çözücü kullanılabilir. Çıplak grafit kaplı bant ve grafit kaplı bant üzerinde elektro-çökeltmiş PANI'nin elementel analizi, Energy Dispersive X-Ray (EDX) analizi ile elde edildi ve Şekil 4.47e,f'de sunuldu. Çıplak grafit sadece karbon atomlarından oluşurken, PANI kaplı grafit, anilin merlerinde bulunan azotlu karbonu gösterir. Polianilin kaplı bantların (Ethalin ve asidik ortamdan) gözeneklilik değerleri, nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile elde edildi. Asidik ve Ethalin banyosundan elde edilen polianilinin toplam yüzey alanı 40.8 ve 4.44 m²/g idi. Bu değerler, grafit ve bant kütlesini de içeriyordu ve ayrıca gözenekli polianilin filmlerin asidik ve Ethalin ortamından başarılı bir şekilde elektro-çökeltildiğini kanıtladı. Asidik ortamdan elektro-çökeltile polianilinin yüzey kaplaması, Ethaline ortamından gelen polianilin partiküllerinin aglomere olması (SEM analizinde gözlemlendiği gibi) ve yüzey alanı azalması nedeniyle Ethaline'den daha yüksekti. PANI/H₂SO₄ ve PANI/Ethaline için BJH desorpsiyon ortalama gözenek genişliği sırasıyla 5.4 ve 16 nm idi.



Şekil 4.47 a) Çıplak grafitin, b) grafit üzerinde asidik ortamdan elektro-çökeltilen PANI ve c) grafit üzerinde Ethaline'den elektro-çökeltilen PANI'nın SEM görüntüleri, d) Grafitin bant alt tabakası üzerindeki kesit görüntüsü. Bant üzerinde e) çıplak grafit ve f) grafit kaplı bant üzerinde elektrokimyasal olarak kaplanmış polianilin tabakasının EDX spektrumu.

4.6.5 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

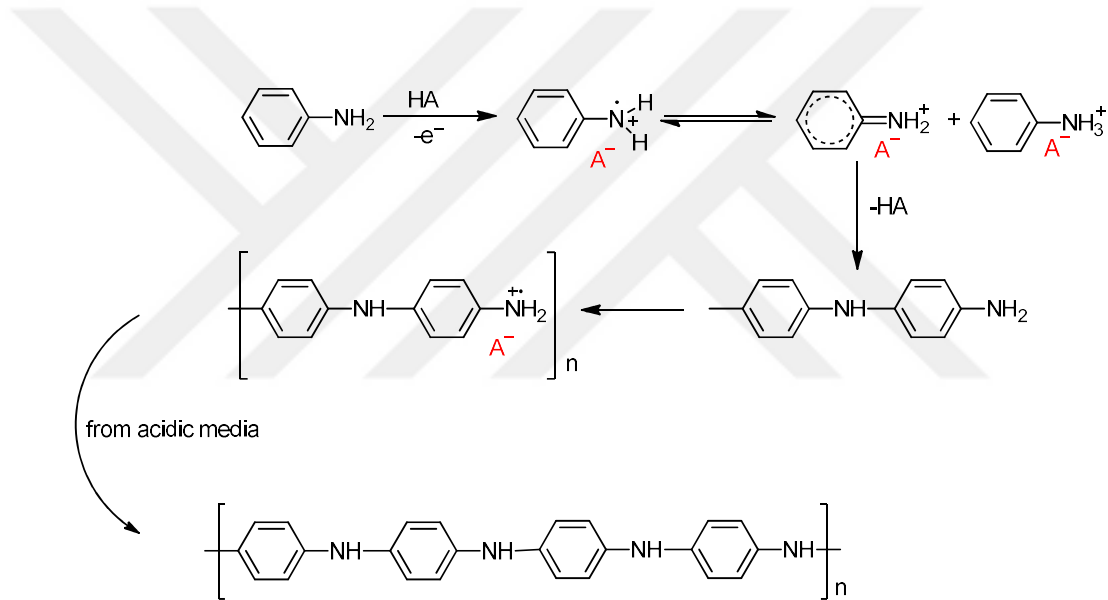
Bu çalışmada esnek bir elektrot tasarlanmış ve farklı çözelti ortamlarında sentezlenen elektrotun elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Esnek bir bandın yapışkan yüzeyi, bant üzerinde ince bir grafit tabakası oluşturmak için toplu grafit üzerine bastırıldı. Bu kolay yöntemle iletken olmayan bir bant üzerinde grafit kaplamanın oluşması, bandın elektriksel iletkenliklerinde ve yüzey alanlarında artış sağlamıştır. Böylece esnek grafit bant elde edilmiş ve çalışma elektrodu olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Asidik (sulu) ve Ethalin (sulu olmayan) ortam içindeki anilin çözeltisi daha sonra hazırlandı ve PANI, esnek grafit bant üzerinde potansiyostatik olarak elektro-çökeltildi. Asidik ve iyonik sıvı ortamdan büyütülen PANI filmlerinin maksimum spesifik kapasitansları, farklı tarama hızlarında elde edildi ve sırasıyla 766 ve 798 F g⁻¹ olduğu kaydedildi. Asidik ve Ethalin ortamından elektropolimerize edilmiş PANI'nin spesifik kapasitansı benzer olmasına rağmen, sulu olmayan Ethalin ortamından elde edilen PANI filminin kapasitans tutması 3000 döngüden sonra Na₂SO₄ döngü elektrolitinde %90 olmuştur. Ancak aynı döngü elektrolitindeki sulu asidik ortamdan elde edilen PANI filmi 3000 döngüden sonra %44 olmuştur. Susuz ortamda elde edilen PANI filminin kapasitansı, daha yüksek döngüsel stabiliteye sahipti. Kolay ve ucuz bir yöntemle hazırlanan PANI kaplı grafit bazlı esnek şerit elektrot, onu yüksek performanslı süperkapasitör uygulamaları için umut verici bir malzeme haline getiriyor. Sentezlenen PANI kaplı esnek bant filmler, gelecekteki gelişmeler için enerji depolama cihazlarında kullanılabilecek elektrot malzemelerinin yapısal tasarımına katkıda bulunabilir. Özetle, süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilecek esnek bant yüzeylerinde PANI filmlerinin birikmesine yönelik kolay, ucuz ve tekrarlanabilir bir yaklaşım.

4.7 Derin Ötektik Çözücüde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: Süperkapasitör Uygulamaları İçin Yeni Bir Elektrolit

4.7.1 Çalışmaya Genel Bakış

Fosil yakıtların tükenmesi, enerji kaynaklarının azalmasına neden olabilir. Küresel ısınma ve artan çevre kirliliği fosil yakıtların kullanımının bir sonucudur. Bu nedenle fosil yakıtların tüketimi insanları ve dünyayı tehdit etmektedir [271]. Güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının araştırılması için büyük çaba sarf edilmiştir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin talep halinde kullanılmak üzere depolanması gerekmektedir. Yüksek yüzey kaplaması (porozite) [272], yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü kararlılığı ve hızlı doldur-boşalt süreleri olan ucuz enerji depolama cihazları yaygın olarak incelenir [273]. Süper kapasitörler, bu gereksinimlerin karşılandığı enerji depolama cihazlarıdır [274]. Süper kapasitörler, tıbbi cihazlar, elektrikli araçlar, giyilebilir elektronikler ve katlanabilir elektronikler için umut verici enerji depolama sistemleridir [275]. İki temel süper kapasitör türü, sözde kapasitörler ve elektrikli çift katmanlı kapasitörlerdir (EDLC) [29]. EDLC'de iyonlar, karbon bazlı elektrotların arayüzünde depolanır. Sahte kapasitörlerde metal oksitler/hidroksitler ve iletken polimerler, Faradaik reaksiyon [144] ile elektrolitlerle reaksiyona girebilir. EDLC'de elektrot malzemeleri kullanımı için yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemeler, yüksek kapasitans ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle popülerdir. Metal oksitler/hidroksit (Co [276], Ru [109], Mn [277], Cu [110] ve Ni [278]'nin oksit ve hidroksit formları gibi) ve iletken polimerler (polipirrol [279], polianilin [[280] içeren]] ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) [157]) psödokapasitörlerde elektrot malzemeleri olarak kullanılır [281]. İletken polimerler, uzun döngü stabiliteleri ve yüksek teorik spesifik kapasiteleri nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için farklı redoks durumları için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [282]. İletken polimerler, hızlı bir şekilde indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarına sahip olabildikleri için süper kapasitif bir tepki gösterebilirler [283]. Bu, süper kapasitör elektrotlarının daha yüksek özgül enerji ve güç değerlerine sahip olmasına izin verebilir [284]. Elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen iletken polimerler, kalınlık ve yüzey kaplaması gibi bir yüzeyin uyarlanması için gerekli olduğu durumlarda büyük önem taşır [285]. Süper kapasitörler için uygun elektrot malzemesi olma avantajlarına sahip olan iletken polimerler ucuzdur ve çevre dostudur. Polianilin, yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek

kapasitansı, sentez kolaylığı ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle süper kapasitörlerin elektrot malzemeleri için en umut verici polimerlerden biridir [286]. Polianilin'in elektrokimyasal kararlılığı, kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır [287]. Şekil 4.48, asit ortamında anilin'in polimerizasyon sürecini gösterir. Polimerizasyon işleminin ilk adımında asidik çözeltideki anilin monomerleri katyon radikalleri oluşturur. Bu katyon radikalleri daha sonra anilin dimerleri oluşturmak üzere bağlanır. Bu dimerler, anilin oligomerlerini oluşturabilir. Polimer zincirinin çekirdeklenmesi ve büyümesi daha sonra polianilin'i çökeltmeye devam eder [288]. Bu çalışmada, anilin'in polimerizasyonu susuz ve asidik olmayan ortamlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.48 Asit ortamında PANI sentez işleminin şematik gösterimi.

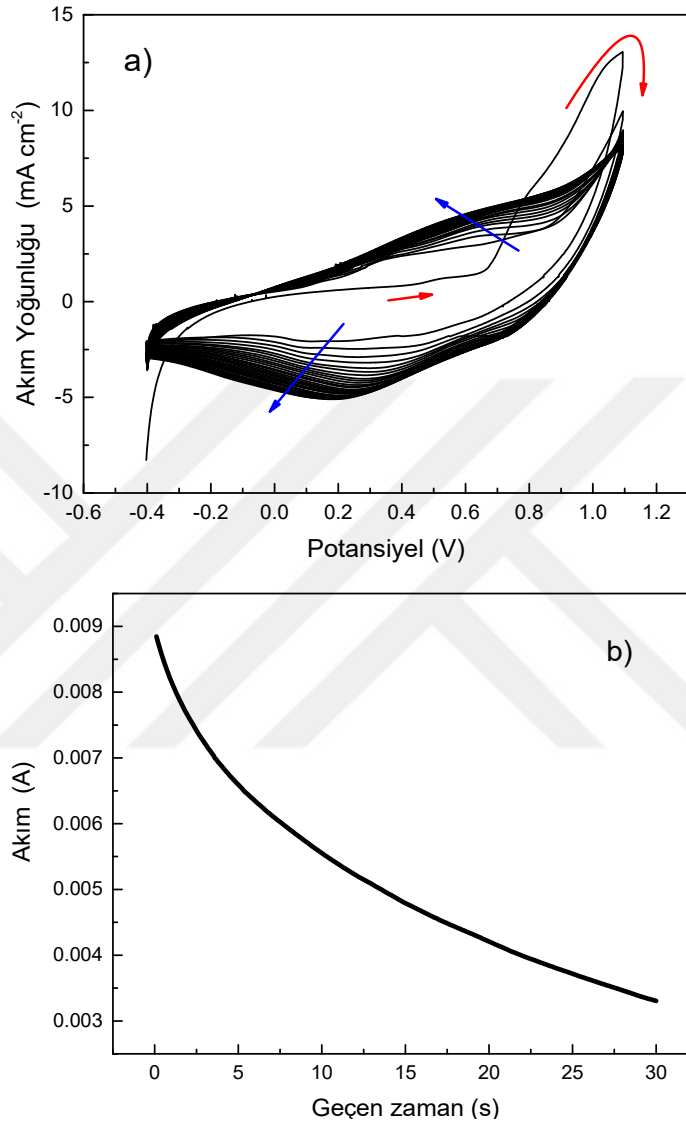
Elektrotlar ve elektrolitler, elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının en önemli bileşenleridir [289]. Süperkapasitörlerin performansı, güç yoğunluğu ve kararlılığı elektrot ve elektrolit seçimi ile doğrudan ilişkilidir. Süper kapasitörlerdeki kapasitans, elektrot ve elektrolit malzemelerinin yüzey alanına bağlıdır. Daha fazla yük depolamak için yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar geliştirmek [290] önemli olduğundan, enerji depolama malzemesinin imalatındaki gelişmeler esastır. Burada, elektrodpozit polianilin elektrotu için yeni bir elektrolit ortamı incelenmiştir. Sıcaklık katsayısı ve iletkenlik, döngü elektroliti seçiminde dikkate alınması gereken önemli

faktörlerdir [291]. Elektrolitler ekonomik olmalı, geniş bir potansiyel penceresi sağlamalı ve yüksek elektrokimyasal stabiliteye, düşük uçuculuğa ve düşük toksisiteye sahip olmalıdır. Seçilen elektrolitin enerji depolama cihazlarında elektrot ve akım kollektörlerinde korozyona neden olmaması da önemlidir. Süperkapasitörlerde sulu ve organik elektrolitler yaygın olarak kullanılmaktadır [292]. Sulu elektrolitlere yüksek potansiyeller uygulandığında, suyun ayrışması nedeniyle hücre voltajını sınırlar ve daha dar bir potansiyel aralığı sunar. Organik ve susuz elektrolitlerde potansiyel pencere daha yüksek voltajlara ulaşabileceğinden [293], bu çalışmada polianilin, iyonik bir sıvı ve susuz organik elektrolit içinde döngüye alındı. İyonik sıvılar, erime noktası 100 °C'nin altında olan anyon ve katyonlardan oluşan saf tuzlardır. Oda sıcaklığında iyonik sıvılar, oda sıcaklığında sıvıdır ve herhangi bir çözücü içermez [294]. Süperkapasitörler [295] için iyonik sıvılar üzerinde çalışılmıştır çünkü bu elektrolitler düşük uçuculuğa ve yüksek potansiyel penceresine sahiptir. Bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak grafit elektrot kullanılmış ve Ethaline iyonik sıvı ortamda hazırlanan anilin çözeltisinden polianilin elektro-çökeltmiştir. Ethaline ortamından biriken polianilin filmi, modifiye elektrotların sulu ve asidik olmayan ortamlarda elektrokimyasal performansını incelemek için LiClO₄ elektrolitleri içeren Ethaline ve asetonitril'e aktarıldı.

4.7.2 Derin Ötektik Çözücüden Polianilin Elektrotunun Büyümesi

Ethaline'in grafit yüzey üzerinde polianilin biriktirme için bir büyüme ortamı olarak kullanılması amaçlandığından, anilinin saf Ethalin (susuz ve asitsiz) içindeki döngüsel voltamogramı çalışılmıştır. Şekil 4.49a, 0.1 M anilin içeren Ethalin içindeki grafitin döngüsel voltametri tepkilerini gösterir. Anilinin elektropolimerizasyonunun otokatalitik bir reaksiyon olduğu, yani polianilinin büyümesiyle katalize edildiği ve reaksiyonun (döngü) artmasıyla reaksiyonun kendiliğinden hızlandığı bilinmektedir [296]. Bununla birlikte, Şekil 4.49a, Ethalin'deki polianilin büyümesinin oto-katalitik bir reaksiyon olmadığını kanıtlamaktadır, çünkü büyümesi bazı döngülerden sonra durdurulmuştur. 29. ve 30. döngüler birbirinin tıpatıp aynısıydı. Polianilin film, 30 saniye boyunca anilin monomerleri içeren Ethalin ortamında (1:2 mol etilen glikol ve kolin klorür oranı) 1 V uygulanarak bir grafit elektrot üzerinde potansiyostatik olarak elektro-çökeltildi. Şekil 4.49b, polianilin filmin büyümesi için kronoamperometrik verileri gösterir (226 mg grafit üzerinde 14.4 mikrogram PANI). Zamanla grafit elektrot yüzeyinde biriken polianilin film miktarındaki artış nedeniyle akım zamanla

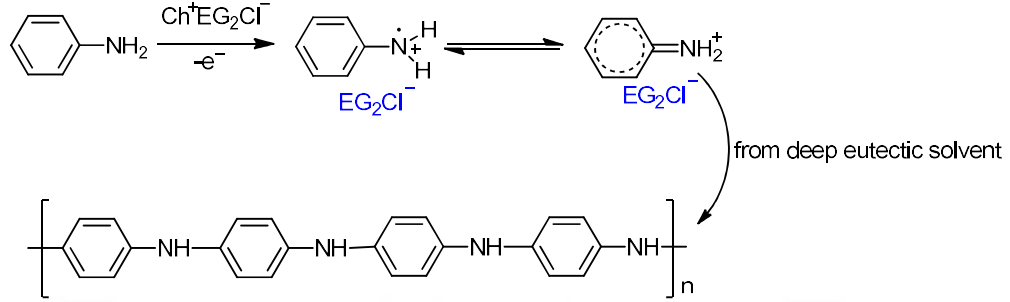
azalır. Polianilin büyüme akımı azaldıkça, polianilin büyüme hızı kendi kendine yavaşladı.



Şekil 4.49 a) Sadece 0.1 M anilin içeren Ethalin içindeki çıplak grafitin döngüsel voltamogramı. Akım değişikliğinin yönü kırmızı ve mavi oklarla gösterilir. b) Ethalin elektrolitinde elde edilen polianilin filmin elektrodepozisyonunun kronoamperometrik verileri.

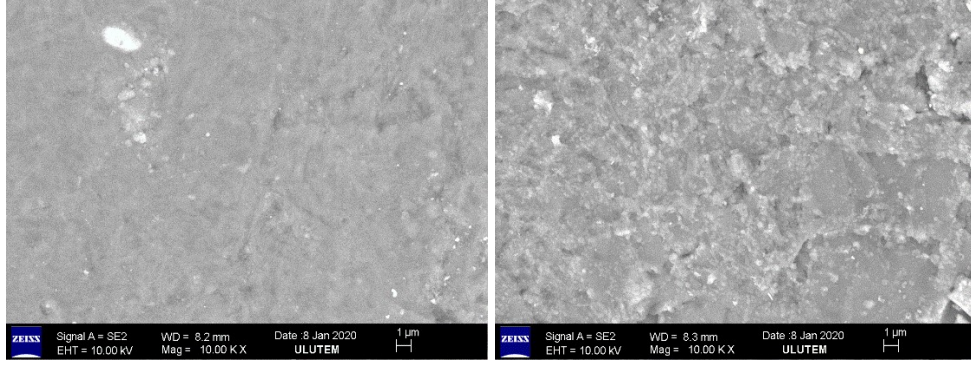
Anilinin asidik ortamda polimerizasyonu iyi bilinmektedir. Ancak bu çalışmada anilin, sulu ve asidik olmayan ortamlarda elektropolimerize edilmiştir. Anilinin Ethalin ortamında olası elektropolimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.50'te sunulmuştur. Anilin monomerleri oksitlenerek katyon radikalleri haline gelmiştir ve bu radikaller negatif

iyonlar alabilmektedir. Etalinde, kolin klorür (ChCl) ve etilen glikol (EG) bulunur ve bu moleküller arasında hidrojen bağları oluşur [297]. Ethaline'deki iyonların Ch^+ ve EG_2Cl^- olduğu kabul edilir [298]. Bu nedenle, EG_2Cl^- iyonları katyon radikalleriyle birleşir. Radikaller daha sonra polianilinin dimerlerini, oligomerlerini ve polimer formunu oluşturabilir.



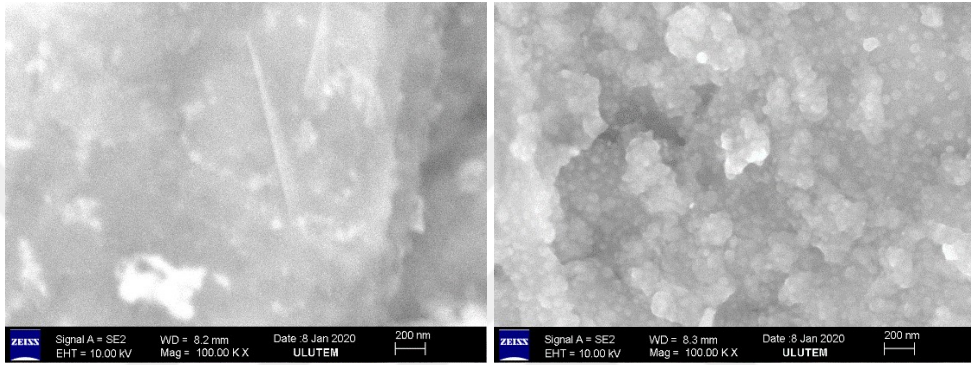
Şekil 4.50 Ethaline ortamında PANI sentez sürecinin şematik gösterimi.

Polianilin, yukarıda açıklanan bir elektrodpozisyon işlemi ile grafit elektrot yüzeyi üzerinde biriktirildi. Kaplamasız ve polianilin kaplı SEM görüntüleri Şekil 4.51'de sunulmaktadır. Çıplak grafitin morfolojisi (Şekil 4.51a ve Şekil 4.51c), grafitin yüzey taşlaması nedeniyle pürüzsüz değildi. Polianilin, grafit elektrot yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde biriktirildi (Şekil 4.51b ve Şekil 4.51d). Asidik sulu ortamdan elde edilen polianilinin SEM görüntülerinde normalde bazı birbirine bağlı zincirler vardı [299], [300]. Bununla birlikte, Ethaline'den elektro-çökeltlen polianilin film, Şekil 4.51d'de verildiği gibi, esas olarak 65 ± 5 nm arasında oldukça homojen aglomere nanopartiküllere sahipti. Ethaline ortamından elektro-çökeltlen PANI filminin gözenekliliği, nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile karakterize edildi. Bant üzerinde grafit akım toplayıcı ile Ethaline'den elektro-çökeltlen PANI'nin toplam yüzey alanı $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulundu. Bu nedenle, gözenekli PANI filmi Ethaline ortamından başarıyla hazırlanmıştır. BJH Desorpsiyon ortalama gözenek genişliği 16 nm idi.



(a)

(b)



(c)

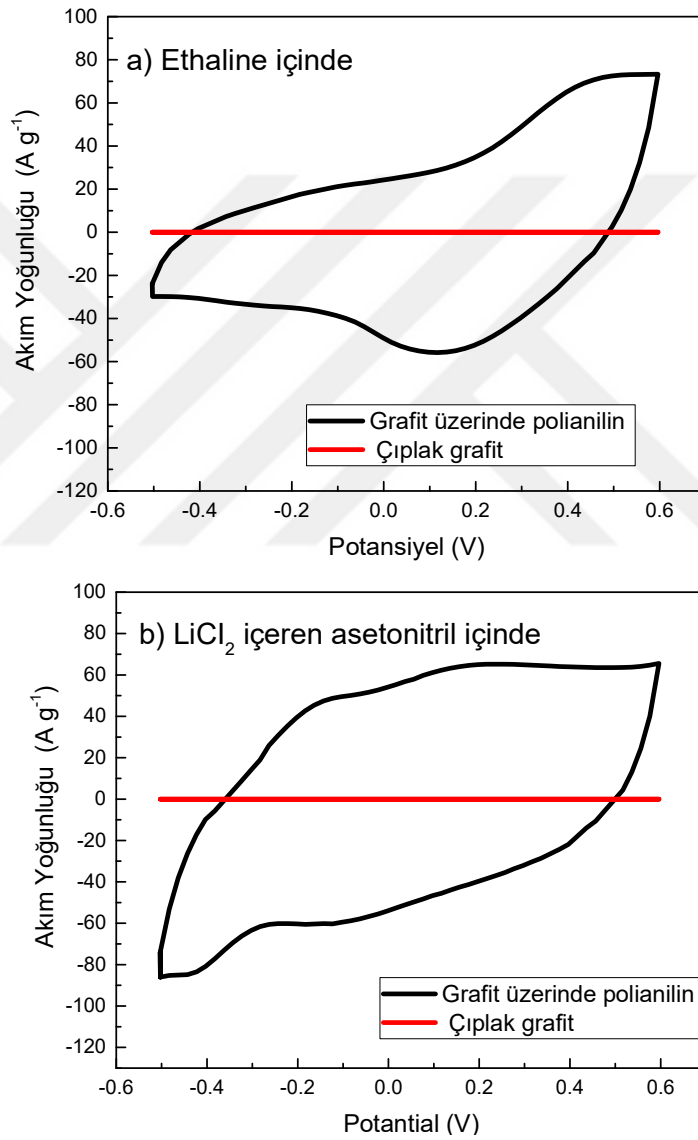
(d)

Şekil 4.51 a) çıplak grafit ve; b) 10 000X büyütmede polianilin kaplı grafit. c) çıplak grafit ve; d) polianilin kaplı grafit.

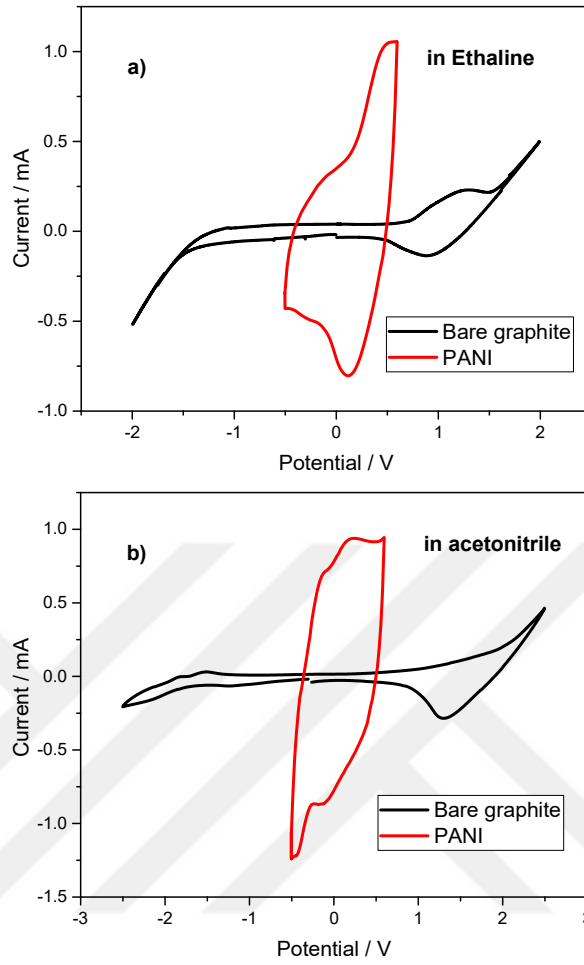
4.7.3 DES'ten Elde Edilen Polianilin'in Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Ethaline ortamından elektropolimerizasyon yöntemiyle çöktürülen polianilin film, döngü için Ethaline ve LiClO_4 elektrolitleri içeren asetonitril'e aktarıldı. Şekil 4.52a ve Şekil 4.52b, sırasıyla Ethaline ve 1 M LiClO_4 elektrolitlerine sahip asetonitrilde 50 mV s^{-1} tarama hızında -0,5 V ile 0,6 V arasındaki polianilin filmin döngüsel voltametrik tepkilerini gösterir. Kaplanmamış grafitin döngüsel voltametrik verileri elektrolitlerdeki Ethalin ve asetonitrilde (LiClO_4 ile) oksidasyon ve indirgeme tepe noktalarına sahip değildi (Şekil 4.52a ve b'nin kırmızı çizgisi). Ethaline ortamında polianilin film büyümesinin oksidasyonu, saf Ethaline döngü elektrolitinde yaklaşık 0,2 V'de başladı ve indirgeme zirvesi 0,1 V'ta (Şekil 4.52a). Polianilin filmin oksidasyonu ve indirgenmesi saf Ethalin'de (Şekil 4.52a'nın siyah çizgisi) ve LiClO_4 elektrolit içeren asetonitrilde (Şekil 4.52b'nin siyah çizgisi) meydana geldi. Bu

nedenle, PANI bu elektrolitlerde elektroaktifti. LiClO_4 elektrolit içeren asetonitril içindeki polianilin filmin oksidasyon ve indirgeme eğrileri, Şekil 4.52b'de sunulan dikdörtgen bir şekle sahip olduğu için kapasitans benzeri davranışı göstermektedir. Elektrolitlerin potansiyel penceresi, döngüsel voltamogram ile incelenmiştir (Şekil 4.53'e bakınız) ve her iki elektrolit de, PANI'nin -0,5 V ile 0,6 V arasında elektroaktif olduğu potansiyel aralığında bozulmamıştır.



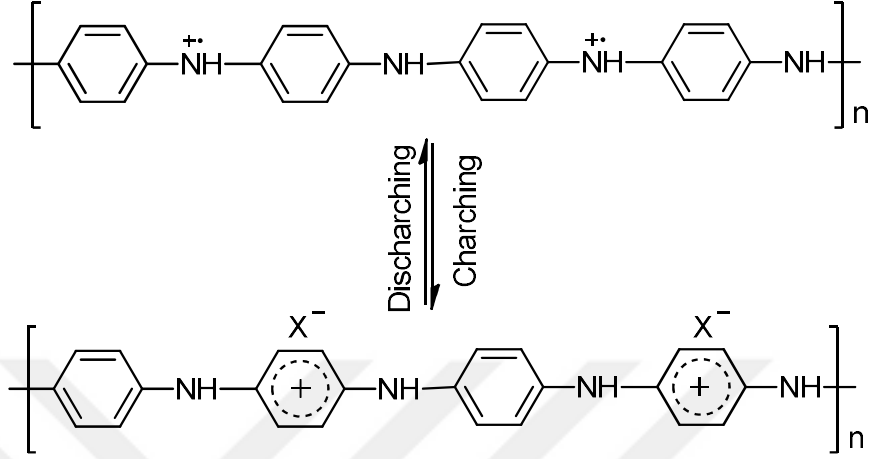
Şekil 4.52 Bir çıplak grafit elektrotun (kırmızı çizgi) ve polianilin filmlerin (siyah çizgi) döngüsel voltametri eğrileri a) Etalin; b) LiClO_4 içeren asetonitril. Tarama hızları 50 mV s^{-1} idi.



Şekil 4.53 Bir çıplak grafit elektrotun (siyah çizgi) ve polianilin filmlerinin (kırmızı çizgi) döngüsel voltametri eğrileri a) Ethalin; b) LiClO₄ içeren asetonitril.

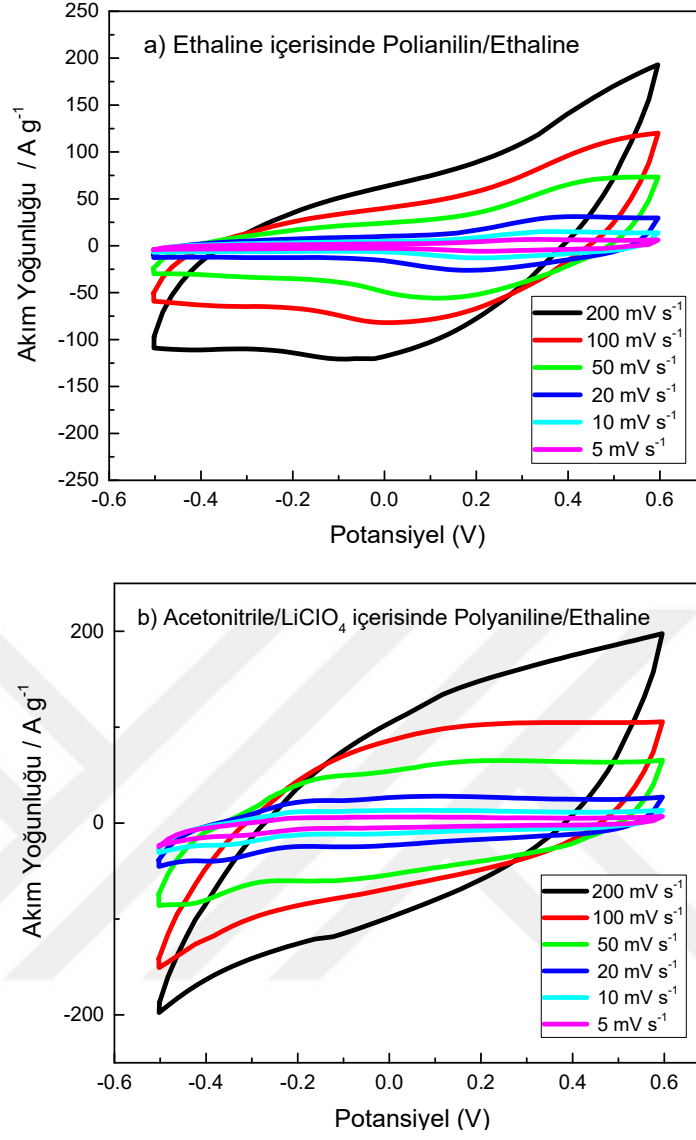
Polianilin, p-katkılı iletken bir polimerdir ve açık devre potansiyelinde (-0,4 V) polianilinin (katkısız) löko-emeraldin formu, pozitif potansiyelde [301] örneğin Şekil 4.52'de zümrüt tuzu polianilinin yarı oksitlenmiş bir formudur ve Şekil 4.54'da gösterildiği gibi anilin birimi başına 0,5 elektron kaybedilir [302]. LiClO₄ içeren, Şekil 4.54'da gösterilmiştir. Polianilin film oksitlendiğinde, polimerik zincirdeki bir dimer anilin halkası başına bir elektron kaybolur ve polianilin pozitif olarak yüklenir. Bu pozitif yüklü polimer birimleri, elektronötralliyeti korumak için anyonlar alabilir. Eğer polimer zincirlerinin boşluklarında anyonlar ve katyonlar varsa, iletken polimerden katyonlar çıkabilir ve anyonlar filme yerleşebilir [303]. Her iki durumda da (katyon çıkışı veya anyon girişi), anyonlar oksitlenmiş potansiyelde pozitif yüklü film

tarafından emilir. Ethaline'deki iyonlar Ch^+ ve EG_2Cl^- olarak kabul edildiğinden, PANI'nin oksidasyon aşamaları sadece EG_2Cl^- girişi ve Ch^+ çıkışından oluşur. Şekil 4.54'da, X, sırasıyla LiClO_4 veya Ethaline elektrolitleri için ClO_4^- veya EG_2Cl^- olabilen anyon için kullanılır.



Şekil 4.54 Saf Ethalin ($\text{ChCl}^+ 2\text{EG}$) ve LiClO_4 ortamında polianilinin lökomerale din bazı (üst) ve zümrüt tuzu (alt) formu arasındaki iyon değişiminin şematik gösterimi. Şekildeki X, ClO_4^- veya EG_2Cl^- olabilir.

Şekil 4.55a ve Şekil 4.55b, sırasıyla 5 ila 200 mV s^{-1} 'lik farklı bir tarama hızında, potansiyel penceresinde -0,5 ve 0,6 V arasında LiClO_4 elektrolitleri içeren Ethaline ve asetonitril içindeki polianilin kaplı grafitin döngüsel voltametri eğrilerini gösterir. Ethalin ve asetonitril içindeki polianilin filmlerin oksidasyon piklerinin pozitif yöne kaydığı ve redüksiyon piklerinin 5'ten 200 mV s^{-1} 'e artan tarama hızlarında daha negatif yöne kaydığı söylenebilir (bkz. Şekil 4.55). İyonlar daha düşük zaman ölçeğinde (yüksek tarama hızı) yeterince dağılamadığı için, yüksek tarama hızındaki oksidasyon ve indirgeme zirveleri histerezise sahip olabilir. İyon difüzyonu daha yüksek zaman ölçeğinde tamamlanabilir (düşük tarama hızı). Ethaline ortamındaki polianilin filmin döngüsel voltamogramı, tüm tarama hızlarında benzer şekillere sahipti ve bu, EDLC'nin kapasitans davranışı ile aynıdır (Şekil 4.55b) ve uygun tersinirliğe sahiptir.

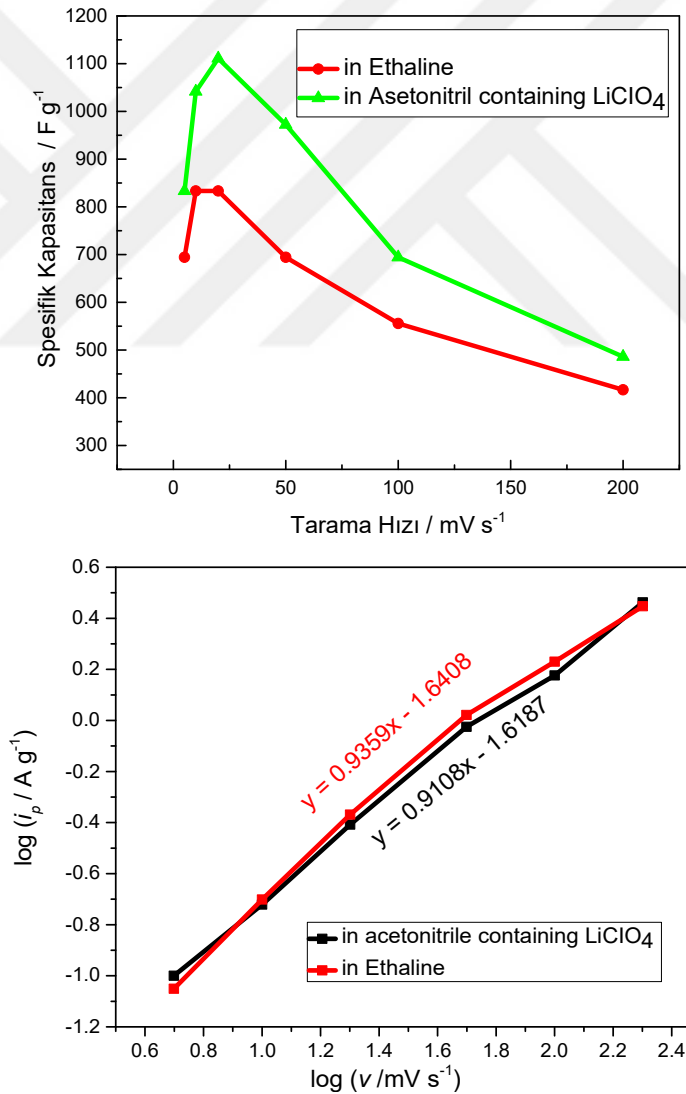


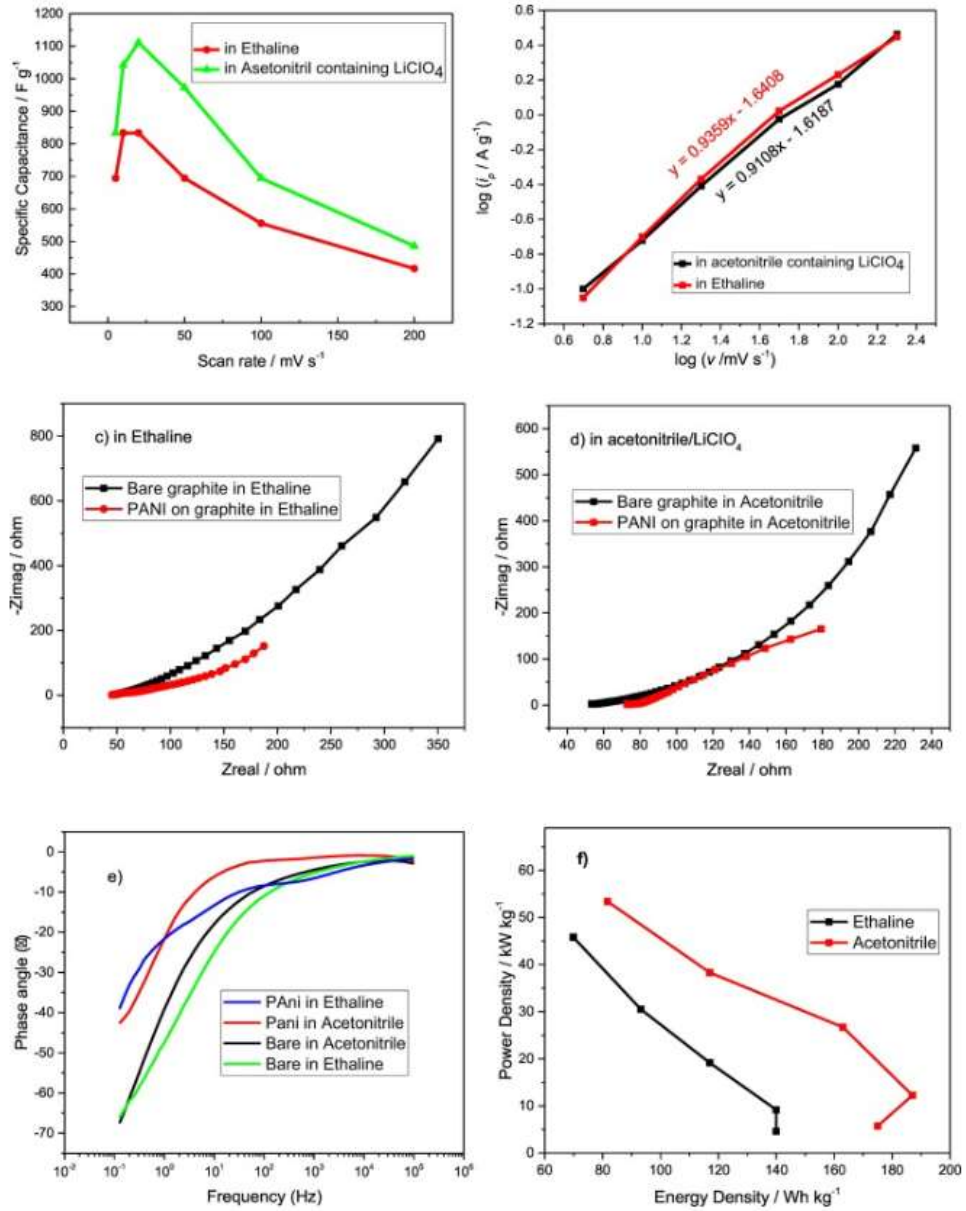
Şekil 4.55 Polianilin filmlerin döngüsel voltamogram eğrileri a) Ethalin elektrolit ve; b) farklı tarama hızlarında asetonitril + LiClO₄ elektrolitleri.

Şekil 4.56a, farklı tarama hızları için hesaplanan LiClO₄ elektrolitleri içeren iyonik sıvı ve asetonitril içindeki polianilin filmlerinin spesifik kapasitansını gösterir. Filmlerin spesifik kapasitansı aşağıdaki (4.12) kullanılarak hesaplandı:

$$C = \frac{\int i \, dV}{\frac{dV}{dt}} \quad C_s = \frac{C}{m} \quad (4.12)$$

burada C diferansiyel kapasitans, idV polianilinin Ethalin ve asetonitril içindeki döngüsel voltamogram grafiğinin yarım alanıdır, tarama hızıdır, m elektrotun ağırlığıdır, C_s spesifik kapasitansdır. Polianilin filmlerin 20 mV s^{-1} tarama hızında LiClO_4 elektrolitleri içeren Ethaline iyonik sıvı ve asetonitril içindeki maksimum spesifik kapasitansları sırasıyla 833 F g^{-1} ve 1110 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.56a). Polianilin filmler, 200 mV s^{-1} tarama hızında bile nispeten büyük bir spesifik kapasitansa sahiptir. Tarama hızı arttıkça, elektrot ve elektrolit arayüzündeki elektron transferinin hız sınırlayıcı reaksiyonu ile ilgili olduğu için spesifik kapasitans azalır.





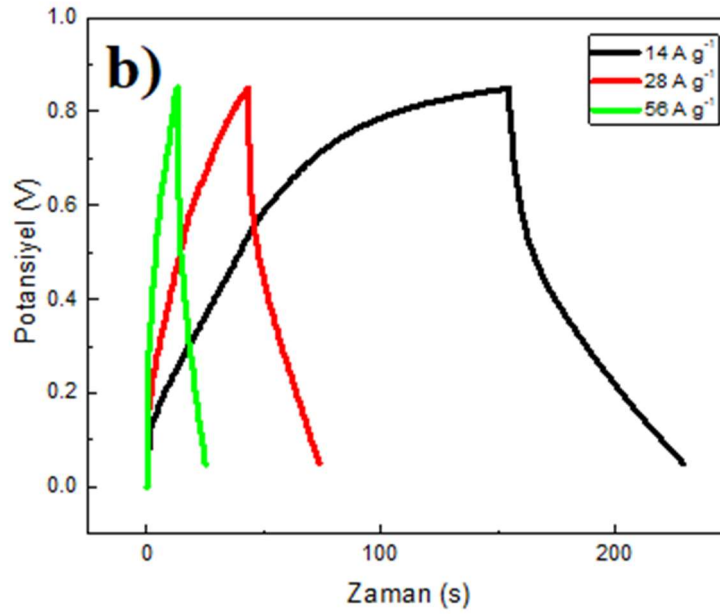
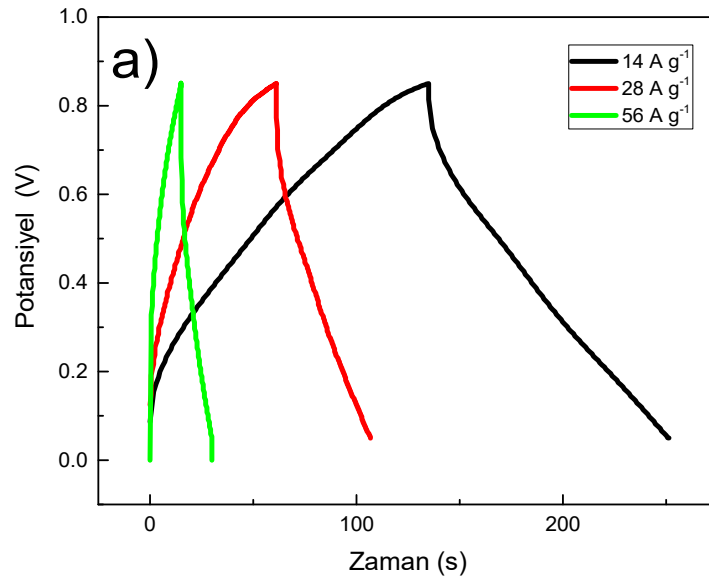
Şekil 4.56 a) Ethaline (yeşil çizgi) ve asetonitril + $LiClO_4$ (kırmızı çizgi) elektrolitlerinde farklı tarama hızlarında polianilin filmin spesifik kapasitansları. b) Ethaline (kırmızı çizgi) ve asetonitril (siyah çizgi) içinde polianilin film için $\log i_p$ vs. $\log v$. Veriler Şekil 7'den alınmıştır. Bant üzerinde çıplak grafit ve bant üzerinde PANI kaplı grafitin Nyquist grafikleri c) Ethalin ve d) 100 kHz ila 0.1 mHz frekans aralığında $LiClO_4$ 'e sahip asetonitril. e) c ve d panellerinde verilen elektrotlar için Bode çizimleri. f) PANI filmlerinin Ethalin ve asetonitril elektrolit içindeki Ragone grafiği.

Şekil 4.56b, tepe akımının logaritmasını ($\log i_p$) ve tarama hızının logaritmasını ($\log v$) gösterir) Ethalin ve asetonitril içinde polianilin döngüsü için. $\log i_p$ - $\log v$ eğrisi lineer ve eğim 0,5 ise, başka bir yerde ayrıntılı olarak açıklandığı gibi difüzyon kontrollü olarak kabul edilir [304]. Elektrot ve elektrolit arasındaki reaksiyon yüzey kontrollüdür, yani adsorpsiyon mekanizması eğim 1 olduğunda gerçekleşir. $\log i_p/\log v$ eğimi 0,5 ile 1 arasındaysa, elektrot yüzey reaksiyonu hem difüzyon hem de yüzey kontrollü tarafından kontrol edilir. mekanizma [305]. 5 ila 200 mV s^{-1} aralığında Ethaline ve asetonitril elektrolitlerinde döngü yapan bir Ethaline ortamında grafit elektrot üzerinde elde edilen polianilin film, sırasıyla 0.94 ve 0.91'lik bir eğime sahipti. Eğim 1'e yakın olduğundan, polianilin ile bu elektrolitler arasındaki reaksiyonun esas olarak adsorpsiyon benzeri işlem tarafından kontrol edildiğini gösterir. Bu davranış, bu elektrolitlerdeki polianilin film yükünün, şarj/deşarj oranı (tarama oranı) değiştirilerek önemli ölçüde değiştirilemeyeceğini gösterir. Şekil 4.56a, tarama hızı 40 kat arttığında (5 mV s^{-1} 'den 200 mV s^{-1} 'e) kapasitansın (şarjla ilgili) önemli ölçüde değişmediğini kanıtlamaktadır. Enerji depolama cihazlarının yüksek güç yoğunluğuna sahip olması için kısa sürede şarj edilmesi gerektiğinden, bu tür malzemelerin enerji depolama cihazlarında kullanılması tercih edilmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrotların ve elektrolitlerin arayüzündeki elektrotların iç direncini, yük transfer davranışını ve redoks işlemlerini incelemek için yaygın olarak kullanılır. Şekil 4.56c ve d, 10 mV genlik pertürbasyonu kullanılarak 100 KHz ila 0.1 mHz frekans arasında susuz çözeltilerde (Ethalin ve asetonitril) test edilmiş, kaplanmamış ve polianilin (PANI) kaplı elektrotların Nyquist grafikleridir. Yüksek frekansta, gerçek eksen üzerindeki ilk sıfır olmayan kesişme, elektrolit, elektrot ve arayüz direncinin (R_s) bir dizi kombinasyonunu ortaya çıkardı. Yüksek R_s değeri, elektrokimyasal sistemdeki elektrotun daha düşük iletken doğasının bir göstergesidir [306], [307]. Şekil 4.56c, Ethaline elektrolitindeki çıplak ve PANI kaplı grafitin R_s değerlerinin sırasıyla 45.58 ve 45.56 Ohm olduğunu gösterir, bu da Ethaline'in polimer yapısı ile doğrudan temas halinde olduğunu gösterir. Bununla birlikte, LiClO_4 tuzuna sahip asetonitril elektrolitteki PANI kaplı grafitin R_s değeri, PANI'nin Ethaline iyonları ile doğrudan temas halinde olması nedeniyle Ethaline'dekinden 72.9 Ohm'du, ancak PANI, LiClO_4 içeren asetonitril elektrolit içindeki solvent tarafından adsorbe edildi. Nyquist grafikleri genellikle yüksek frekanslı koşullarda neredeyse yarım daire yanıtlarına sahiptir ve ardından düşük frekanslı bölgelerde lineer kesitler bulunur [308]. Bununla birlikte, elektrot ve elektrolit ara yüzeyindeki küçük yük transfer

direnci nedeniyle yüksek frekans bölgesinde EIS'nin yarım daire yanıtı net değildi [309], [310]. Faz kayması 45° olduğunda, özellikle düşük frekanslı bölgelerde, yüzeye doğru veya yüzeyden uzağa, tepkenlerin difüzyonuna bağlı bir süreç Warburg davranışı olarak kabul edilir. Her iki elektrolitte de (Ethalin iyonik sıvı ve asetonitril çözeltisi) çıplak grafit için Warburg difüzyonu (45° faz kayması) ortaya çıktı. Bu nedenle, orta frekanslarda (Şekil 4.56d'de gösterildiği gibi) iyonların çıplak grafitte difüzyon davranışı meydana geldi ve elektrotun yüksek faz kayması ($>45^\circ$), elektrotun kapasitif davranışı ile tutarlıydı. Her iki elektrolitte de PANI kaplı grafit, faz kayması 45° 'ye ulaştığında düşük frekanslarda difüzyon kontrol reaksiyonuna sahip olabilir. Yüksek frekanslarda bir yarım dairenin olmaması, elektrot işleminin yük transfer kinetiği ile sınırlı olmadığını gösterir [311]. PANI'nın Ethalin ve asetonitril (Ragone Grafiği) içindeki enerji ve güç yoğunluğu Şekil 4.56f'de verilmiştir. İyonik sıvı ve asetonitril ortamında döngülenen filmin elektrokimyasal performansı, literatürde bildirilen PANI bazlı elektrotlarla karşılaştırıldı ve Tablo 4.5'de tablolandırıldı.

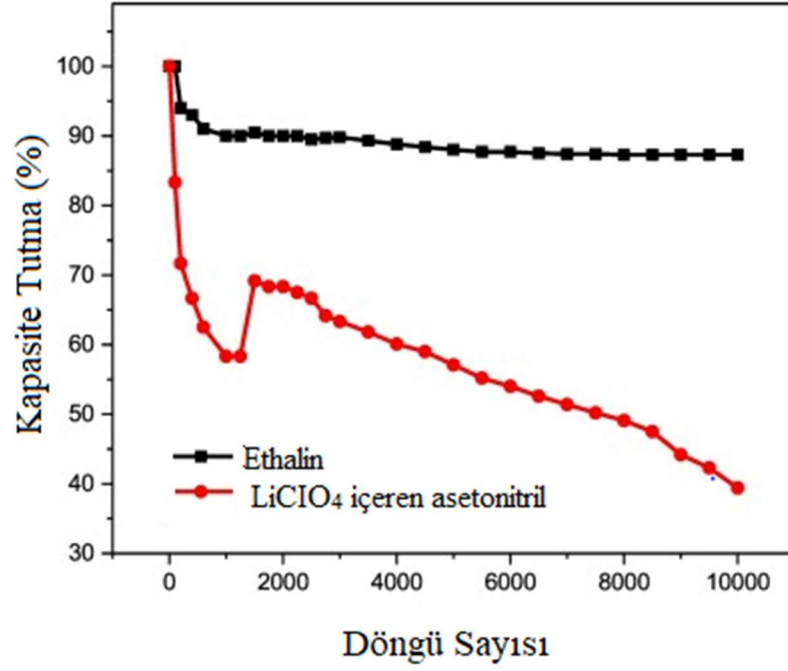
Tablo 4.5 Literatürde sağlanan polianilin bazlı elektrotların kullanıldığı süper kapasitansın özeti.

Elektrot	Elektrolit	kapasitans	Döngü kararlılığı	Enerji ve güç yoğunluğu	Potansiyel	Referans
Paslanmaz çelik	1 M H ₂ SO ₄	742 F g ⁻¹	1500 döngüden sonra %92	-	0 ile 0.75 V	[233]
Karbon kumaş/ PANI	0.5 M Na ₂ SO ₄	408 F g ⁻¹	1000 döngüden sonra %52	9.3 Wh kg ⁻¹ 1 kW kg ⁻¹	-0.6 ile 0.7 V	[312]
Polianilin-karbon nanofiber	1 M H ₂ SO ₄	234 F g ⁻¹	1000 döngüden sonra %90	32 Wh kg ⁻¹ 500 W kg ⁻¹	-0.5 ile 1.2 V	[308]
PANI/C	6 M KOH	380 F g ⁻¹	4000 döngü	18 Wh kg ⁻¹ 1.25 kW kg ⁻¹	0.8 ile 1.6 V	[313]
Polianilin/gümüş selüloz nanofibriller	PVA/H ₃ P ₄	176 mF	-	10.6 Wh kg ⁻¹ 225 kW kg ⁻¹	-0.6 ile 0.6 V	[314]
Grafen/polianilin nanofiber	1 M H ₂ SO ₄	210 F g ⁻¹	1000 döngüden sonra %57	15.5 Wh kg ⁻¹ 5 kW kg ⁻¹	-0.2 ile 0.8 V	[315]
polianilin süslemeli karbon fiber	1 M H ₂ SO ₄	113 F g ⁻¹	1000 döngüden sonra %40	-	-0.2 ile 0.8 V	[316]
Grafen@polianilin ile Nano SnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	1291 F g ⁻¹	1500 döngüden sonra %91	-	0 ile 0.6 V	[309]
Grafit kaplı şerit elektrot üzerinde PANI	Ethaline	833 F g ⁻¹	10.000 döngüden sonra %87	4.58 kW kg ⁻¹ 140 Wh kg ⁻¹	-0.5 ile 0.6 V	Bizim çalışmamız
Grafit kaplı şerit elektrot üzerinde PANI	1 M LiClO ₄ asetonitril	1041 F g ⁻¹	10.000 döngüden sonra %39	175 Wh kg ⁻¹ 5.72 kW kg ⁻¹	-0.5 ile 0.6 V	Bizim çalışmamız



Şekil 4.57 Polianilin filmin galvanostatik yük/deşarj eğrileri a) Ethalin elektrolit ve; b) LiClO₄ elektrolit içeren asetonitril.

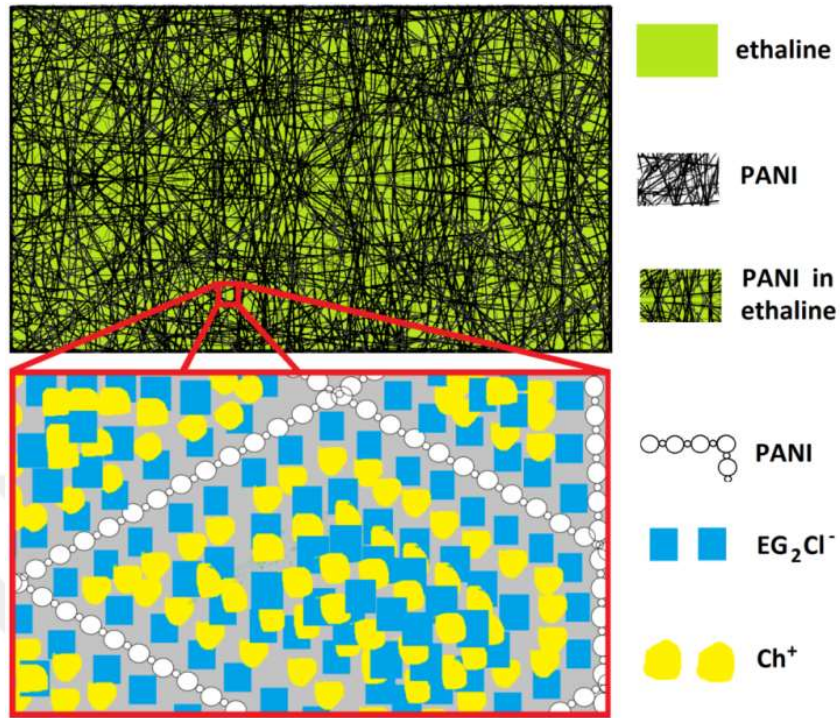
Şekil 4.57a ve b, sırasıyla LiClO₄ elektrolitleri içeren iyonik sıvı ve asetonitril içinde 14, 28 ve 56 A g⁻¹'de polianilin filmin galvanostatik yük-deşarj eğrilerini gösterir. Ethalin ve asetonitril içindeki polianilin filmin şarj/deşarj süresi, sabit akım beklendiği gibi daha düşük olduğunda daha uzundur. Yük-deşarj galvanostatin şekli bir üçgendir ve polianilin elektrotlarının her iki elektrolitteki kapasitans davranışını gösterir. Ethaline iyonik sıvı ve asetonitril elektrolitlere uygulanan 56 A g⁻¹ sabit akımla GCD testi ile PANI'nin spesifik kapasitansı 923 F g⁻¹ ve 982 F g⁻¹ bulundu.



Şekil 4.58 Ethaline ortamında farklı elektrolitlerde biriktirilen polianilin filmin çevrim performansı (Ethalin ve LiClO₄ içeren asetonitril).

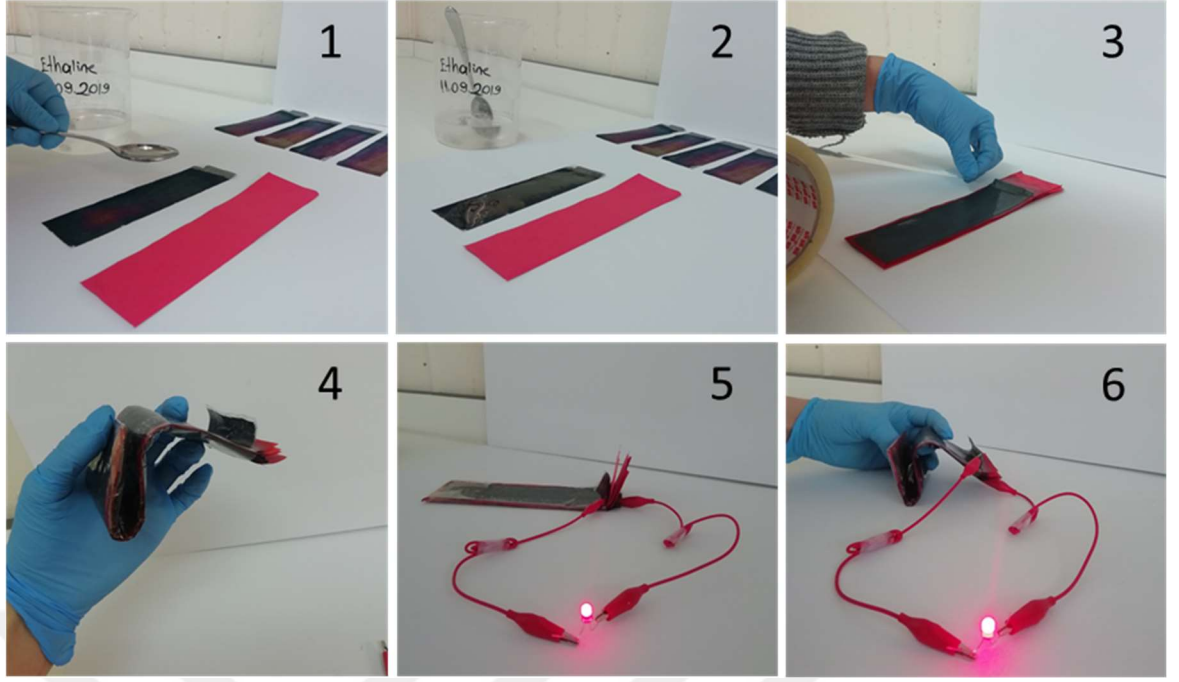
Şekil 4.58, 10.000 tarama için Ethaline iyonik sıvı (siyah çizgi) ve LiClO₄ ortamı (kırmızı çizgi) içeren asetonitril içindeki polianilin filmin döngü stabilitesini gösterir. Şekil 10'daki siyah çizgide gösterildiği gibi, Ethaline ortamında elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polianilin filmin spesifik kapasitansı, monomer içermeyen Ethaline elektrolitinde 10.000 döngüden sonra başlangıç değerinin yaklaşık %87'sini tutar. Bu, Ethaline ortamındaki ve Ethaline elektrolitinde döngülenen polianilin film büyümesinin, döngü sırasında elektrolit değişiminin etkili olmadığı için uzun süre stabil olabileceğini doğrular. Polianilin filmin Ethaline içindeki stabilitesi, ilk 500 tarama için başlangıç değerinin %92'sine düşer. Bununla birlikte, filmin kapasitansı, film kararlı hale geldiğinden, 500 taramadan sonra 10.000 taramaya kadar önemli ölçüde değişmedi. Ethaline içinde biriktirilen ve asetonitril ortamında döngüye alınan polianilin filminin spesifik kapasitansı, 10.000 döngüden sonra ilk değer %39'uydu (Şekil 4.58, kırmızı çizgi), çünkü döngü elektroliti çökeltme elektrolitinden farklıydı ve film döngü elektroliti ile gelişebilir. Ethalin elektrolitinde taranan polianilin filmin döngülü stabilitesi, LiClO₄ elektrolit içeren asetonitrildekinden daha fazladır çünkü

polianilin elektrotu muhtemelen susuz iyonik sıvı elektrolitte şişme ve büzülmeden etkilenmemiştir.



Şekil 4.59 Filmin oksidasyonundan sonra PANI zincirleri etrafındaki Ch^+ ve EG_2Cl^- iyonlarının şematik gösterimi. a) Ethaline'deki PANI zincirleri; b) EG_2Cl^- ve Ch^+ iyonları ile PANI'nin atomik seviyesi.

Şekil 4.59, PANI filmlerinden Ch^+ iyonunun difüzyonunun olası şematik temsilini göstermektedir. Şekil 4.59'in alt görüntüsünde, EG_2Cl^- iyonlarının (mavi kare) PANI zincirlerine (beyaz bağlantılı daireler) bitişik olduğunu ve PANI'nin oksidasyonu ile zümrüt tuzu oluşturduğunu göstermektedir. Ancak Ch^+ iyonları (sarı daireler) hala filmin içindeydi. PANI'yi 0,6 V'ta değiştirdikten sonra, muhtemelen EG_2Cl^- , PANI zincirinin yüzeyinden yeniden yönlendirildi ve iyonik sıvıda çözücü olmadığı ve sürekli olarak polianilin gözenekleri ile temas halinde olan iyonik sıvı olmadığı için iyonik sıvı tuz ile karıştırıldı. Bu nedenle, muhtemelen Ch^+ , EG_2Cl^- 'ye geçici olarak bitişikti, ancak Şekil 4.59'in alt görüntüsünde gösterildiği gibi filmde yavaşça dışarı çıkabiliyordu, sarı daireler (Ch^+) EG_2Cl^- iyonlarına bitişikti. Bu nedenle, PANI'daki Ethaline, Şekil 4.59'in üst görüntüsünde yeşil (sarı ve mavi renk karışımı) olarak boyanmıştır. Özetle, Ethaline iyonları muhtemelen polianilin filmin gözeneklerinde taraf değiştirdi, ancak iyonlar hala oradaydı.



Şekil 4.60 Kırmızı bir LED'i yakmak için esnek bir süper kapasitör yapımı.

Şekil 4.60, kırmızı bir LED lambayı aydınlatmak için esnek bant üzerinde PANI kaplı grafit ile esnek bir süper kapasitör hazırlanmasını göstermektedir. Grafit, yapışkan bir banda yapıştırıldı ve polianilin, bir grafit yüzey üzerinde potansiyostatik olarak elektro-çökeltildi. Ethalin iyonik sıvı elektrolit olarak polianilin kaplı grafit bazlı bant üzerine döküldü (Şekil 4.60'deki 1. fotoğraf). Ethalin iyonik sıvı da bir kağıt ayırıcıya döküldü. İki polianilin kaplı grafit elektrot arasına bir kağıt ayırıcı yerleştirildi. Elektrotlar daha sonra sıvının dağılmasını önlemek için bantlandı (Şekil 4.60'deki 3. fotoğraf). Polianilin filme sahip esnek bant/grafit elde edildi (Şekil 4.60'deki 4. fotoğraf). 1,5 V kırmızı LED lamba, hazırlanan esnek elektrot ile başarılı bir şekilde aydınlatılmıştır (Şekil 4.60'deki 5. ve 6. fotoğraflar).

4.7.4 Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Anilin, iyonik sıvı bir ortamda elektrokimyasal yöntemle polimerize edildi ve iki farklı elektrolitte süper kapasitörler için elektroaktif malzeme olarak kullanıldı. Polianilinin elektrolitte süper kapasitörler için elektroaktif malzeme olarak kullanıldı. Polianilinin büyümesi otokatalitik bir reaksiyon değildi ve büyüme hızı zamanla yavaşladı. Polianilin kaplama birbirine bağlı nanoparçacıklardan oluşmakta ve grafit yüzeyini homojen bir şekilde kaplamaktadır. Polianilin modifiye elektrotların susuz ve asidik olmayan ortamlardaki elektrokimyasal performansını karşılaştırmak için döngü elektrolitleri olarak monomer içermeyen saf Ethalin ve LiClO₄ içeren asetonitril

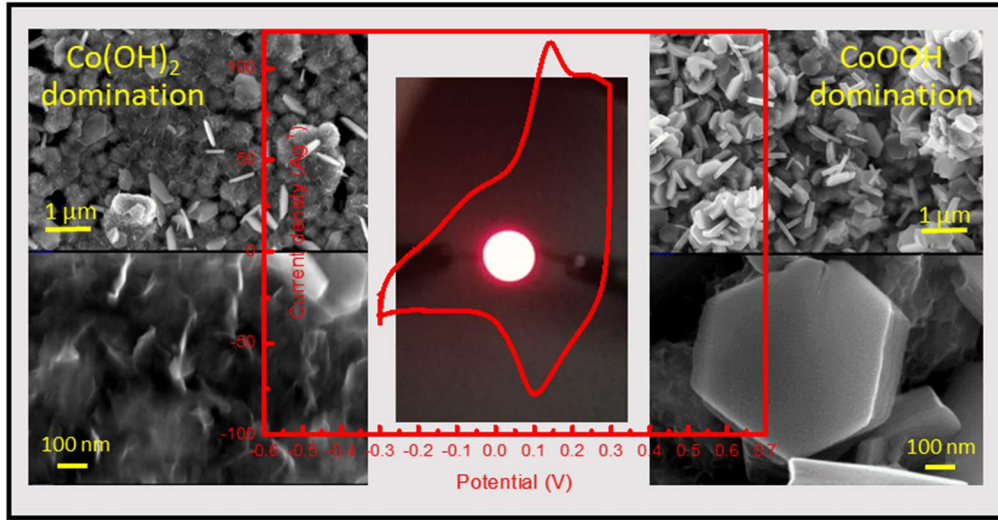
kullanıldı. Ethalin ve asetonitril ortamında döngülenen polianilin, 20 mV s^{-1} tarama hızında sırasıyla 833 F g^{-1} ve 1111 F g^{-1} spesifik kapasiteye ulaştı. Filmlerin kapasitansı, polianilin filmlerin yüksek güç yoğunluğuna sahip olabileceğini gösteren yüksek tarama hızlarında bile yüksek değerlere ulaşabilir. Ethaline ortamında taranan polianilin, 10.000 döngüden sonra bile ilk kapasitansının %87'sini korur. Ethaline'den elektro-çökeltile polianilin, yüksek stabilitesi, yüksek kapasitansı, düşük maliyeti ve oda sıcaklığında kullanılabilirliği nedeniyle süper kapasitör uygulamaları için saf bir Ethaline elektrolitinde kullanılabilir.



BÖLÜM 5

SONUÇLAR

5.1 CoOOH-Co(OH)₂ Kompozitin'in Grafit Elektrodu Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Filmin Süperkapasitör Uygulamaları için Kullanımı Çalışmasıyla elde edilen sonuçlar:

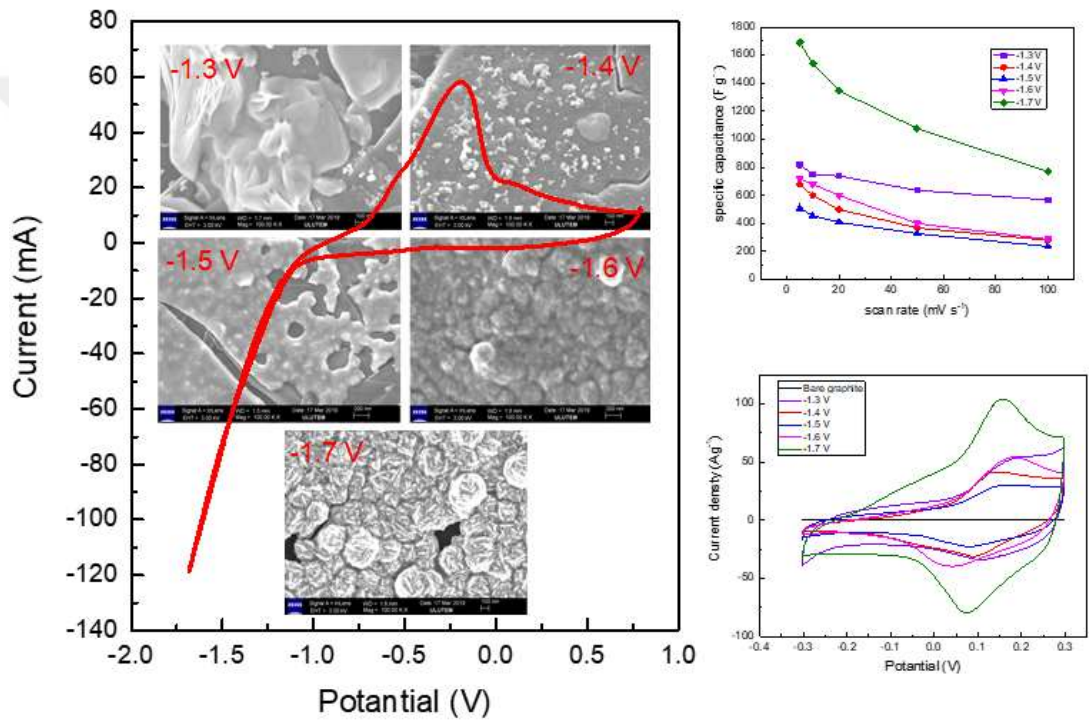


Şekil 5.1 Cobalt temelli filmlerin SEM görüntüleri.

Şekil 5.1’de CoOOH ve Co(OH)₂ filmlerin farklı çözünürlükteki SEM görüntüleri verilmiştir. Yük depolama elektrotları için grafit akım toplayıcılar üzerinde altıgen nano pullardan ve pul pul nano tabakalardan oluşan CoOOH-Co(OH)₂ filmi elde edildi. Kobalt film ilk olarak pirofosfat ortamında grafit elektrot üzerine katodik olarak elektrodepolama işlemine tabi tutulmuştur. Film daha sonra KOH'a aktarıldı ve bir katodik potansiyel uygulanarak CoOOH-Co(OH)₂ kompozit elektrot üretildi. KOH içinde çevrime tabi tutulan kompozit elektrot, oksitlenmiş formda CoOOH hakimiyetine sahipti ve indirgenmiş potansiyelde kompozite Co(OH)₂ hakimdi. Elektrotların FTIR, XRD ve SEM karakterizasyonları, elektrotların sırasıyla oksidasyon durumlarına bağlı olarak bileşimsel, yapısal ve morfolojik davranışlarını

kanıtlar. Bağlayıcı içermeyen kobalt bazlı kompozit elektrot, 5 mV s^{-1} 'de 886 F g^{-1} 'lik bir spesifik kapasiteyi gösterir. Sentezlenmiş nano-kompozit elektrotun elektrokimyasal performansı, 1000 döngüden sonra %90,1'lik tutma döngü kararlılığını gösterir. Hız sınırlayıcı adım, elde edilenelektrot ile difüzyon ve yüzey kontrollü mekanizmaların bir karışımı olan KOH elektroliti arasındaki kütle transferiydi.

5.2 Farklı Voltajlarda Elde Edilen Nano Yapılı Kobalt Bazlı filmin Enerji Depolama Uygulamalarında Kullanımı ile ilgili Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar:

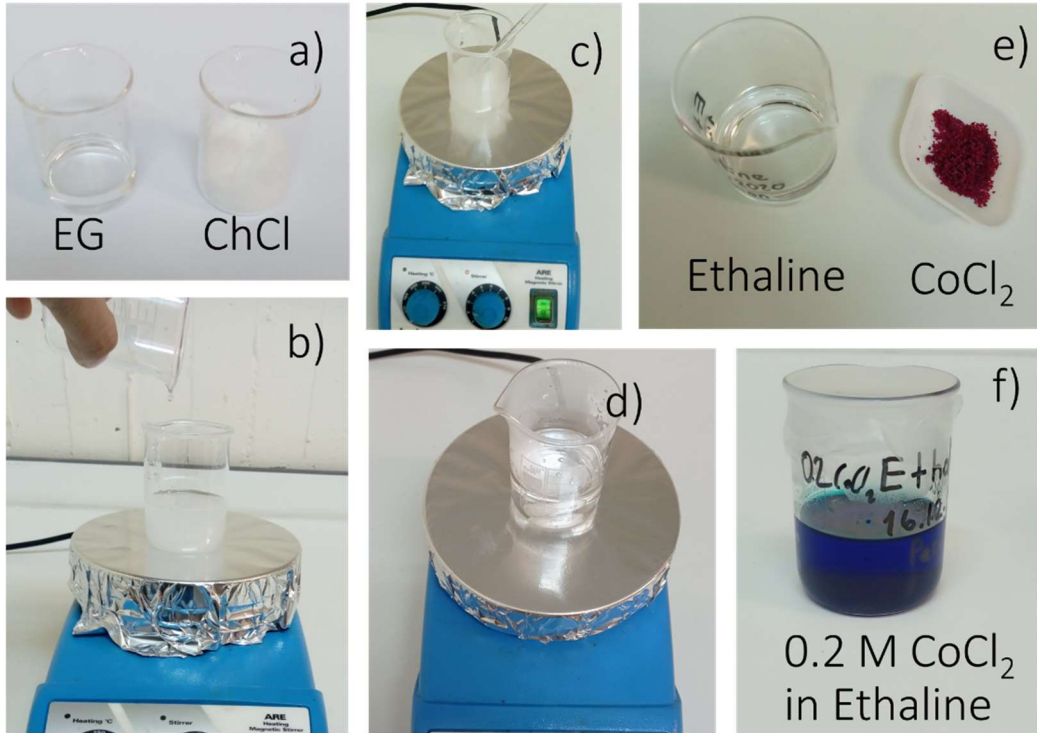


Şekil 5. 2 Farklı voltajlarda elde edilen kobalt bazlı filmlerin SEM görüntüleri.

Şekil 5. 2’de Farklı voltajlarda elde edilen kobalt bazlı filmlerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Yeniden şarj edilebilir bir cihazın enerji yoğunluğu, elektrotların spesifik kapasitesi ve anot ile katot arasındaki potansiyel fark ile belirlenebilir. Bu nedenle, yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama cihazları için yüksek özgül kapasitanslar gereklidir. Yüzey alanı yüksek elektrotlar genellikle elektrot ve elektrolit arasında iyi bir temas sağlar, bu nedenle elektrot malzemesi süper kapasitör uygulamaları için önemlidir. Elektrotların yapısı ve yüzey alanı, kullanılan imalat parametreleri ve proseslerden etkilenebilir. Elektrodun yapısı, enerji depolama cihazlarının performansı ile ilgili olduğundan, elektrotların elektrodpozisyon

parametreleri incelenmiştir. Bu araştırmada, elektrodpozisyon potansiyelinin kobalt yapısı ve elde edilen elektrotların kapasitif performansı üzerindeki etkisi rapor edilmiştir. Eş-bazlı film, grafit elektrot üzerine farklı potansiyeller (-1,3 V ila -1,7 V) uygulanarak katodik olarak elektro-çökeltildi. Kaplamaların morfolojik ve yapısal özellikleri SEM ve FTIR ile incelenmiştir. Elektrotlar daha sonra kapasitans ölçümleri için bir alkalın (KOH) banyosuna daldırıldı. Biriktirme potansiyeline bağlı olarak elektrotların KOH içindeki hız sınırlayıcı reaksiyonları incelenmiştir. Negatif grafit elektrot ve pozitif kobalt bazlı elektrot için galvanostatik yük-deşarj eğrileri elde edildi. Nano kompozit elektrotların elektrokimyasal performansları uygulanan voltajlara göre değişiklik göstermiştir. Elektrot, 5 mV s^{-1} 'de maksimum 1692 F g^{-1} spesifik kapasite gösterdi. Ko-bazlı filmlerin KOH içinde 1000 döngüden sonra kapasitans tutma, biriktirme potansiyellerine bağlı olarak %26 ila %108 arasında değişmiştir.

5.3 Süperkapasitör Uygulamaları için Paslanmaz Çelik Hasır Üzerine Ethalinden içerisinde CoOx Sentezlenmesi deneyinde elde edilen sonuçlar



Şekil 5. 3 Kobalt içeren iyonik sıvı elektrolitin hazırlanması.

Etilen glikol ve kolin klorür 1:2 oranında hazırlanır (Şekil 5. 3 a, b, c). Şeffaf bir görüntü elde edilene kadar karıştırılır (Şekil 5. 3 d). Daha sonra ethaline ortamında kobalt çözeltisi hazırlanır (Şekil 5. 3 e, f). Oda Sıcaklığı İyonik sıvılar (RTIL), oda

sıcaklığında sıvı olan ve asimetrik anyon ve katyonlardan oluşan erimiş tuzlardır. RTIL'in düşük uçuculuğu ve geniş elektrokimyasal potansiyel davranışı, onları reaksiyon sentezi ve elektrokimyasal uygulamalarda tercih edilir kılmaktadır. Bu çalışmada, kobalt, pahalı olmayan bir paslanmaz çelik hasır altlık üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirildi. Elde edilen modifiye elektrot, kapasitans performansı ölçülerek süper kapasitör uygulamaları için incelenmiştir. Biriktirme elektroliti olarak kolin klorür ve etilen glikol bazlı iyonik sıvı olan Ethaline kullanılmış ve iyonik sıvıya kobalt büyümesi için bir kobalt tuzu (CoCl_2) eklenmiştir. Kobaltın Ethaline iyonik sıvı içinde çökeltme koşulları, döngüsel voltamogram çalışması ile bulunmuştur. İyonik bir sıvı içindeki kobalt, potansiyostatik yöntemle paslanmaz çelik ağ üzerine -1.50 V potansiyel uygulanarak elde edildi. Kaplamasız ve kobalt kaplı çelik ağ elektrotlar daha sonra modifiye elektrotun uygun potansiyel penceresini bulmak için KOH elektrolitinde test edildi. Kobalt bazlı malzeme kaplı ağ elektrotu, -0.20 V ile 0.60 V arasında 1 M KOH elektrolitte tarandı ve kaplanmamış ağdan daha yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu bildirildi. Kaplanmış ve kaplanmamış örgü elektrotun yüzey morfolojisi incelendi. Modifiye edilmiş ağ elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyonları, döngüsel voltametri kullanılarak araştırıldı. Sonuç olarak, elde edilen kobalt kaplı ağ elektrotu, 5 mV s^{-1} tarama hızında 650 mF cm^{-2} alan kapasitansına sahipti. Kobalt kaplı çelik hasır elektrot, enerji depolama cihazları için OH bazlı elektrolitte potansiyel uygulamaya sahip olabilir.

5.4 Nikel Köpük Elektrot Üzerine Elektrodepolanmış Kobalt Temelli Filmin Sentezi deneyinde elde edilen veriler:

Bu çalışmada pirofosfat ortamında hazırlanan kobalt çözeltisine -1.5 V uygulanarak nikel köpük elektrot yüzeyine depolandı. Sentezlenen kobalt elektrotlar KOH elektrolitine aktarıldı ve KOH' da yüksek çevrim kararlılığına sahip olduğu belirlendi. Kobalt depolanmış elektrotların döngüsel voltamogram ve kronoamperometrik eğrileri incelenmiştir. Kobalt kaplanmış nikel elektrodun elektroaktivitesi, kaplamasız nikel elektrodun aktivitesiyle kıyaslandığında önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Sentezlenen filmlerin morfolojisi SEM ile karakterize edildi. Filmin 5 mV s^{-1} tarama hızlarındaki spesifik kapasitansı 538 F g^{-1} olarak ölçüldü.

5.5 İyonik Sıvı Ortamında Bakır Üzerine Zn-Co Alaşımlarının Elektrodepozisyonu ve Karakterizasyonu deneyinde elde edilen veriler:

Sulu çözeltilerden metallerin ve alaşımların elektrodepozisyonu literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Son zamanlarda, metallerin ve alaşımların elektrodepozisyon banyoları olarak sadece anyon ve katyonlara (çözücü içermeyen) sahip iyonik sıvılar kullanılmıştır. Büyüme koşulları, kaplamaların yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu çalışmada, kolin klorür ve etilen glikolün (Ethaline) stokiometrik 1:2 karışımlarından oluşan iyonik sıvı çözeltiden bakır yüzeyler üzerinde Zn metali, Co metali ve Zn-Co alaşımı esaslı elektrotlar hazırlanmıştır. Zn (çinko), Co (kobalt) ve Zn-Co (çinko-kobalt alaşımı) elektrotlarının büyüme potansiyelleri döngüsel voltamogramlarla analiz edildi. Zn, Co ve Zn-Co, sabit voltajlar ve bu metallerin tuz formlarını içeren iyonik sıvı elektrolitler kullanılarak bakır substratlar üzerinde bağımsız olarak elektro-çökeltildi. Sentezlenen kaplamaların yüzey morfolojileri, bileşimleri ve yapıları taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını difraktometresi ile araştırıldı. Kobalt ve çinkodan yapılan kaplamalar sırasıyla nano pullar ve altıgen nano katmanlar içeriyordu. Pürüzsüz bakır yüzeyler, bu nanoyapılı ince film kaplamalarla eşit şekilde kaplandı. İyonik sıvıdan elektro-çökeltilen nano ve mikro boyutlu Co-Zn alaşım parçacıklarının aglomere olduğu gözlemlendi. Zn, Co ve Zn-Co alaşımlarının korozyon davranışı Tafel yöntemi kullanılarak %3,5 NaCl ortamında ölçülmüştür. Zn-Co alaşımının elektrodepozisyonu, daha yüksek korozyon dirençleri ile sonuçlanmıştır. Çıplak bakır elektrotun I_{corr} (korozyon akımı) değeri 40,7 $\mu\text{A cm}^{-2}$ iken, bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış Zn-Co'nun I_{corr} değeri 1,26 $\mu\text{A cm}^{-2}$ olarak belirlendi. Bu bulgular, Co-Zn alaşımlı kaplamanın korozyon direncinin kaplanmamış bakırdan 30 kat daha fazla olduğunu gösterdi.

5.6 Süperkapasitör uygulamaları için esnek bant üzerinde sulu ve susuz ortamdan elektrodepozite edilen PANI filmlerinin sentezlenmesi deneyinde elde edilen sonuçlar:

Bantın yapışkan bir yüzeyi bir grafit yüzeye yapıştırıldı ve ardından bant soyuldu. Yalıtkan bant ince grafit ile kaplanmış ve esnek bantın akım toplayıcı olarak kullanılabilmesi için iletken hale getirilmiştir. Anilin, bir sulu (anilin monomerleri içeren H₂SO₄ çözeltisi) ve susuz bir ortamdan (anilin içeren derin bir ötektik çözücü) elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle grafit tabakasına sahip esnek bir bant substratı üzerine elektro-çökeltildi. Hazırlanan polimerik elektrotlar

Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri ile karakterize edildi. Kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların elektrokimyasal özellikleri de döngüsel voltametri ve galvanostatik yük boşaltma teknikleri ile incelenmiştir. Polianilin (PANI) kaplı bant, süperkapasitör uygulamalarında esnek olmayan elektrot olarak kullanılabilir, çünkü PANI kaplı elektrotlar Na_2SO_4 elektrolitinde oldukça elektroaktiftir. Asidik ve Ethalin ortamından büyüyen PANI filmlerinin spesifik kapasitansları sırasıyla 766 F g^{-1} ve 798 F g^{-1} olarak bulundu. 3000 döngüden sonra, Ethalin banyosundan elde edilen PANI filminin kapasitansı %90 iken, asidik ortamdan elde edilen PANI filminin spesifik kapasitansı 500 döngüden sonra %50'ye ulaşır. PANI elektrotu iyonik bir sıvı içinde uzun döngü için stabil olduğundan, PANI bazlı süper kapasitör elektrot için elektrolit olarak Ethalin iyonik sıvı kullanılabilir. Kolay ve ucuz bir şekilde hazırlanan bant üzerinde PANI kaplı grafit, aynı zamanda yüksek performanslı süper kapasitörler için umut verici bir esnek malzemedir.

5.7 Derin Ötektik Çözücüde Polianilin Elektrotunun Büyümesi ve Döngülenmesi: süperkapasitör uygulamaları için yeni bir elektrolit çalışmasında elde edilen sonuçlar:

Bir grafit substrat üzerinde polianilin elektrot üretildi ve süper kapasitör uygulamaları için bir iyonik sıvı elektrolitte kullanım için değerlendirildi. Anilin monomerleri, Ethaline derin ötektik solvent elektrolitine ilave edildi. Derin ötektik çözücü, sadece su içermeyen iyonlardan oluşan bir tür iyonik sıvıdır. Anilin, sulu olmayan ve asidik olmayan bir Ethalin elektrolitinden grafit akım toplayıcı üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirildi. Ethaline'de elde edilen polianilin film, homojen aglomere nanopartiküllere sahipti. Polianilin'in büyümesi, iyonik sıvı ortamda otokatalitik bir reaksiyon değildi ve büyüme hızı, zamanın artmasıyla yavaşladı. Elektropolimerize polianilin, polianilin kaplı grafit elektrotların elektrokimyasal özelliklerini döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj teknikleri ile belirlemek için iki farklı elektrolite (LiClO_4 çözeltisi içeren asetonitril ve monomer içermeyen Ethalin) aktarıldı. Modifiye edilmiş elektrotun kapasitansı, Ethalin elektrolitte 3000 döngüden sonra ilk değerinin %90'ını korur çünkü polianilin elektrot muhtemelen uzun döngüler için susuz bir iyonik sıvı içinde şişme ve büzülmeden etkilenmemiştir. Ethaline iyonik sıvı ortamdan biriktirilen ve saf Ethaline elektrolit içinde döngüye alınan elektrot, 20 mV s^{-1} tarama hızında 833 F g^{-1} lik bir spesifik kapasitansa sahipti. Ethaline ortamında

tek adımlı polimerizasyonda elektrodepolanan polianilin kaplı grafit, sulu olmayan elektrolitlerde kullanılabilen yüksek performanslı süper kapasitörler için umut verici bir elektrottur.



KAYNAKLAR

- [1] Destek, M. A., & Sarkodie, S. A. (2019). Investigation of environmental Kuznets curve for ecological footprint: the role of energy and financial development. *Science of the Total Environment*, **650**, 2483–2489.
- [2] Cherusseri, J., Choudhary, N., Kumar, K. S., Jung, Y., & Thomas, J. (2019). Recent trends in transition metal dichalcogenide based supercapacitor electrodes. *Nanoscale Horizons*, **4**(4), 840–858.
- [3] Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., Luski, S., Brousse, T., & Aurbach, D. (2017). Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(25), 12653–12672.
- [4] Ahuja, P., & Ujjain, S. K. (2020). Graphene-Based Materials for Flexible Supercapacitors. In *Self-standing Substrates* (pp. 297–326). Springer.
- [5] Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Li, H., Huang, Y., & Zhi, C. (2020). Polymers for supercapacitors: Boosting the development of the flexible and wearable energy storage. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **139**, 100520.
- [6] Zhang, G., Xiao, X., Li, B., Gu, P., Xue, H., & Pang, H. (2017). Transition metal oxides with one-dimensional/one-dimensional-analogue nanostructures for advanced supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**(18), 8155–8186.
- [7] Pandit, B., Goda, E. S., Elella, M. H. A., ur Rehman, A., Hong, S. E., Rondiya, S. R., Barkataki, P., Shaikh, S. F., Al-Enizi, A. M., & El-Bahy, S. M. (2022). One-pot hydrothermal preparation of hierarchical manganese oxide nanorods for high-performance symmetric supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, **65**, 116–126.
- [8] Wang, X., Sumboja, A., Lin, M., Yan, J., & Lee, P. S. (2012). Enhancing electrochemical reaction sites in nickel–cobalt layered double hydroxides on zinc tin oxide nanowires: a hybrid material for an asymmetric supercapacitor device. *Nanoscale*, **4**(22), 7266–7272.

- [9] Wei, T., Zhang, N., Ji, Y., Zhang, J., Zhu, Y., & Yi, T. (2022). Nanosized zinc oxides-based materials for electrochemical energy storage and conversion: Batteries and supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, **33**(2), 714–729.
- [10] Petitto, S. C., Marsh, E. M., Carson, G. A., & Langell, M. A. (2008). Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co₃O₄(1 1 0) and Co₃O₄(1 1 1) with oxygen and water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *281*(1–2), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.08.023>
- [11] Sharma, R. K., Rastogi, A. C., & Desu, S. B. (2008). Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **53**(26), 7690–7695.
- [12] Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J. (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1–25.
- [13] Patel, R., Ashish, A., Tomar, S. S., Karandikar, P. B., & Rain, R. (2018). Effect of ball milling parameter variation on performance of supercapacitor. *2018 2nd International Conference on Inventive Systems and Control (ICISC)*, 944–949.
- [14] Choi, H., & Yoon, H. (2015). Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials*, **5**(2), 906–936.
- [15] Lei, C., Markoulidis, F., Ashitaka, Z., & Lekakou, C. (2013). Reduction of porous carbon/Al contact resistance for an electric double-layer capacitor (EDLC). *Electrochimica Acta*, **92**, 183–187.
- [16] Qu, D., & Shi, H. (1998). Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, **74**(1), 99–107.
- [17] Karthikeyan, S., Narenthiran, B., Sivanantham, A., Bhatlu, L. D., & Maridurai, T. (2021). Supercapacitor: Evolution and review. *Materials Today: Proceedings*, **46**, 3984–3988.
- [18] Lee, J.-S. M., Briggs, M. E., Hu, C.-C., & Cooper, A. I. (2018). Controlling electric double-layer capacitance and pseudocapacitance in heteroatom-doped carbons derived from hypercrosslinked microporous polymers. *Nano Energy*, **46**, 277–289.

- [19] Chen, K., Yang, Y., Li, K., Ma, Z., Zhou, Y., & Xue, D. (2014). CoCl₂ designed as excellent pseudocapacitor electrode materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(3), 440–444.
- [20] Behera, A. (2021). *Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science*. Springer Nature.
- [21] Abruna, H. D., Kiya, Y., & Henderson, J. C. (2008). Batteries and electrochemical capacitors. *Phys. Today*, **61**(12), 43–47.
- [22] Ehsani, A., Heidari, A. A., & Shiri, H. M. (2019). Electrochemical pseudocapacitors based on ternary nanocomposite of conductive polymer/graphene/metal oxide: an introduction and review to it in recent studies. *The Chemical Record*, **19**(5), 908–926.
- [23] Gogotsi, Y., & Penner, R. M. (2018). Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? In *ACS nano* (Vol. 12, Issue 3, pp. 2081–2083). ACS Publications.
- [24] Zhang, L., Dong, L., Li, M., Wang, P., Zhang, J., & Lu, H. (2018). Ultra-high-rate, ultra-long-life asymmetric supercapacitors based on few-crystalline, porous NiCo₂O₄ nanosheet composites. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**(4), 1412–1422.
- [25] Kou, L., Huang, T., Zheng, B., Han, Y., Zhao, X., Gopalsamy, K., Sun, H., & Gao, C. (2014). Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics. *Nature Communications*, **5**(1), 1–10.
- [26] Yao, K., Chen, S., Rahimabady, M., Mirshekarloo, M. S., Yu, S., Tay, F. E. H., Sritharan, T., & Lu, L. (2011). Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **58**(9), 1968–1974.
- [27] Arbizzani, C., Yu, Y., Li, J., Xiao, J., Xia, Y., Yang, Y., Santato, C., Raccichini, R., & Passerini, S. (2020). Good practice guide for papers on supercapacitors and related hybrid capacitors for the Journal of Power Sources. *J. Power Sources*, **450**, 227636.

- [28] Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, **11**(12), 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>
- [29] Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, **5**(6), 1401401.
- [30] Heimböckel, R., Hoffmann, F., & Fröba, M. (2019). Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**(6), 3122–3133.
- [31] Wu, Y., & Cao, C. (2018). The way to improve the energy density of supercapacitors: Progress and perspective. *Science China Materials*, **61**(12), 1517–1526.
- [32] An, H., Wang, Y., Wang, X., Zheng, L., Wang, X., Yi, L., Bai, L., & Zhang, X. (2010). Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **195**(19), 6964–6969.
- [33] Sun, J., Huang, Y., Fu, C., Wang, Z., Huang, Y., Zhu, M., Zhi, C., & Hu, H. (2016). High-performance stretchable yarn supercapacitor based on PPy@ CNTs@ urethane elastic fiber core spun yarn. *Nano Energy*, **27**, 230–237.
- [34] Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., & Chesneau, M. (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **101**(1), 109–116.
- [35] McDonough, J. R., Choi, J. W., Yang, Y., La Mantia, F., Zhang, Y., & Cui, Y. (2009). Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances. *Applied Physics Letters*, **95**(24), 243109.
- [36] Li, S., Yang, C., Sarwar, S., Nautiyal, A., Zhang, P., Du, H., Liu, N., Yin, J., Deng, K., & Zhang, X. (2019). Facile synthesis of nanostructured polyaniline in ionic liquids for high solubility and enhanced electrochemical properties. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **2**(2), 279–288.

- [37] Iessa, K. H. S., Zhang, Y., Zhang, G., Xiao, F., & Wang, S. (2016). Conductive porous sponge-like ionic liquid-graphene assembly decorated with nanosized polyaniline as active electrode material for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **302**, 92–97.
- [38] Kandalkar, S. G., Gunjekar, J. L., & Lokhande, C. D. (2008). Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application. *Applied Surface Science*, **254**(17), 5540–5544.
- [39] Wang, X., Yan, C., Sumboja, A., & Lee, P. S. (2014). High performance porous nickel cobalt oxide nanowires for asymmetric supercapacitor. *Nano Energy*, **3**, 119–126.
- [40] Kandalkar, S. G., Dhawale, D. S., Kim, C.-K., & Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, **160**(11–12), 1299–1302.
- [41] Zhou, W.-J., Xu, M.-W., Zhao, D.-D., Xu, C.-L., & Li, H.-L. (2009). Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**(1–2), 55–60.
- [42] Kale, S. B., Lokhande, A. C., Pujari, R. B., & Lokhande, C. D. (2018). Cobalt sulfide thin films for electrocatalytic oxygen evolution reaction and supercapacitor applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**, 491–499.
- [43] Ma, L., Li, Y., Yu, X., Yang, Q., & Noh, C.-H. (2009). Fabricating red–blue-switching dual polymer electrochromic devices using room temperature ionic liquid. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**(5), 564–570.
- [44] Sun, M., Liu, H., Liu, Y., Qu, J., & Li, J. (2015). *Nanocomposites for the oxygen reduction reaction. I*, 1250–1269. <https://doi.org/10.1039/c4nr05838k>
- [45] Chen, G., Li, X., Zhang, L., Li, N., Ma, T. Y., & Liu, Z. (2016). A Porous Perchlorate-Doped Polypyrrole Nanocoating on Nickel Nanotube Arrays for Stable Wide-Potential-Window Supercapacitors. *Advanced Materials*, **28**(35), 7680–7687.
- [46] Li, L., Chen, C., Li, J., Zhang, A., Liu, X., Xu, B., Gao, S., Jin, G., & Ma, Z. (2009). Robust and hydrophilic polymeric films with honeycomb pattern and their cell scaffold applications. *Journal of Materials Chemistry*, **19**(18), 2789–2796.

- [47] Liu, Z.-Q., Chen, G.-F., Zhou, P.-L., Li, N., & Su, Y.-Z. (2016). Building layered $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_2$ nanosheets decorated three-dimensional Ni frameworks for electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, **317**, 1–9.
- [48] Li, X.-X., Deng, X.-H., Li, Q.-J., Huang, S., Xiao, K., Liu, Z.-Q., & Tong, Y. (2018). Hierarchical double-shelled poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and MnO_2 decorated Ni nanotube arrays for durable and enhanced energy storage in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **264**, 46–52.
- [49] Shen, L., Du, L., Tan, S., Zang, Z., Zhao, C., & Mai, W. (2016). Flexible electrochromic supercapacitor hybrid electrodes based on tungsten oxide films and silver nanowires. *Chemical Communications*, **52(37)**, 6296–6299.
- [50] Gao, N., Cao, J., Wang, C., Gao, Z., Li, R., Ding, G., Ma, H., Wang, Y., & Zhang, L. (2021). Study on the Crystallinity and Oxidation States of Nanoporous Anodized Tin Oxide Films Regulated by Annealing Treatment for Supercapacitor Application. *Langmuir*.
- [51] Kuo, S., & Wu, N. (2003). *Composite Supercapacitor Containing Tin Oxide and Electroplated Ruthenium Oxide*. 85–87. <https://doi.org/10.1149/1.1563872>
- [52] Endut, Z., Hamdi, M., & Basirun, W. J. (2013). Pseudocapacitive performance of vertical copper oxide nanoflakes. *Thin Solid Films*, **528**, 213–216.
- [53] Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., & Lima, E. C. (2016). Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, **221**, 954–962.
- [54] Li, X.-X., Wang, X.-T., Xiao, K., Ouyang, T., Li, N., & Liu, Z.-Q. (2018). In situ formation of substantial NiCo_2S_4 nanorod arrays toward self-standing electrode for high activity supercapacitors and overall water splitting. *Journal of Power Sources*, **402**, 116–123.
- [55] Aboelazm, E. A. A., Ali, G. A. M., Algarni, H., Yin, H., Zhong, Y. L., & Chong, K. F. (2018). Magnetic electrodeposition of the hierarchical cobalt oxide nanostructure from spent lithium-ion batteries: Its application as a supercapacitor electrode. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122(23)**, 12200–12206.

- [56] Aghazadeh, M., Karimzadeh, I., Ahmadi, A., & Reza, M. (2018). Electrochemical grown cobalt hydroxide three-dimensional nanostructures on Ni foam as high performance supercapacitor electrode material. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**(17), 14567–14573.
- [57] Chernysheva, D., Vlaic, C., Leontyev, I., Pudova, L., Ivanov, S., Avramenko, M., Allix, M., Rakhmatullin, A., Maslova, O., & Bund, A. (2018). Synthesis of Co₃O₄/CoOOH via electrochemical dispersion using a pulse alternating current method for lithium-ion batteries and supercapacitors. *Solid State Sciences*, **86**, 53–59.
- [58] Sivakumar, P., Jana, M., Kota, M., Gyu, M., Gedanken, A., & Seok, H. (2018). *Controllable synthesis of nanohorn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application*. **402**(June), 147–156.
- [59] Wang, S., & Dryfe, R. A. W. (2013). Graphene oxide-assisted deposition of carbon nanotubes on carbon cloth as advanced binder-free electrodes for flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(17), 5279–5283.
- [60] Wang, Q., Wang, X., Liu, B., Yu, G., Hou, X., Chen, D., & Shen, G. (2013). NiCo₂O₄ nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(7), 2468–2473.
- [61] Yazici, M. S., Krassowski, D., & Prakash, J. (2005). Flexible graphite as battery anode and current collector. *Journal of Power Sources*, **141**(1), 171–176.
- [62] Zhang, Z., Meng, H., Wang, Y., Shi, L., Wang, X., & Chai, S. (2018). Electrochimica Acta Fabrication of graphene @ graphite-based gas diffusion electrode for improving H₂O₂ generation in Electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, **260**, 112–120.
- [63] Zou, Z., Xi, W., Hu, Y., Nie, C., & Zhou, Z. (2016). Antioxidant activity of Citrus fruits. *Food Chemistry*, **196**, 885–896.
- [64] Aruna, G., & Baskaran, V. (2010). Comparative study on the levels of carotenoids lutein, zeaxanthin and β -carotene in Indian spices of nutritional and medicinal importance. *Food Chemistry*, **123**(2), 404–409.
- [65] Baccarin, M., Cervini, P., & Cavaleiro, E. T. G. (2018). Comparative performances of a bare graphite-polyurethane composite electrode unmodified and modified with

- graphene and carbon nanotubes in the electrochemical determination of escitalopram. *Talanta*, **178**, 1024–1032.
- [66] Ghezali, K., Mentar, L., Boudine, B., & Azizi, A. (2018). Electrodeposition and characterization of ZnS nanostructures for solar cells application. *Journal of new technology and materials*, **8**(2), 33–37.
- [67] Nineva, S., Dobrovolska, T., & Krastev, I. (2011). Electrodeposition of silver-cobalt coatings. The cyanide-pyrophosphate electrolyte. *Bulg Chem Commun*, **43**, 96–104.
- [68] Santos, J. S., Matos, R., Trivinho-Strixino, F., & Pereira, E. C. (2007). Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. *Electrochimica Acta*, **53**(2), 644–649.
- [69] Krasikov, A. V., & Krasikov, V. L. (2012). Mechanism of cathodic reduction of cobalt pyrophosphate complex. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **85**(5), 736–741.
- [70] Liu, Y.-C., Koza, J. A., & Switzer, J. A. (2014). Conversion of electrodeposited Co (OH) 2 to CoOOH and Co3O4, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, **140**, 359–365.
- [71] Ismail, K. M., & Badawy, W. A. (2000). Electrochemical and XPS investigations of cobalt in KOH solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**(11), 1303–1311.
- [72] Wang, Y., Zhang, D., & Liu, H. (2010). A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, **195**(10), 3135–3139.
- [73] Randriamahazaka, H. (2011). Master curve for analyzing the electrochemical ageing and memory effects of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Smart Materials and Structures*, **20**(12), 124010.
- [74] Vishnu, N., Gandhi, M., Badhulika, S., & Kumar, A. S. (2018). Tea quality testing using 6B pencil lead as an electrochemical sensor. *Analytical Methods*, **10**(20), 2327–2336.
- [75] Belskaya, O. B., Danilova, I. G., Kazakov, M. O., Mironenko, R. M., Lavrenov, A. V, & Likholobov, V. A. (2012). FTIR Spectroscopy of adsorbed probe molecules for

- analyzing the surface properties of supported Pt (Pd) catalysts. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. InTech.
- [76] Liu, S., Zhou, L., Yao, L., Chai, L., Li, L., Zhang, G., & Shi, K. (2014). One-pot reflux method synthesis of cobalt hydroxide nanoflake-reduced graphene oxide hybrid and their NO_x gas sensors at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, **612**, 126–133.
- [77] Jagadale, A. D., Dubal, D. P., & Lokhande, C. D. (2012). Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application. *Materials Research Bulletin*, **47(3)**, 672–676. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.12.029>
- [78] Sun, F., Li, C., Li, B., & Lin, Y. (2017). Amorphous MoS₂ developed on Co (OH)₂ nanosheets generating efficient oxygen evolution catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **5(44)**, 23103–23114.
- [79] Du, Y., He, Y., Zheng, Z., Shen, X., Zhou, Y., Wang, T., Zhu, Z., & Wang, C. (2019). A Renewable Platform for High-Performance Glucose Sensor Based on Co (OH)₂ Nanoparticles/Three-Dimensional Graphene Frameworks. *Journal of The Electrochemical Society*, **166(2)**, B42–B48.
- [80] Liang, Y.-Y., Bao, S.-J., & Li, H.-L. (2007). Nanocrystalline nickel cobalt hydroxides/ultrastable Y zeolite composite for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11(5)**, 571–576.
- [81] Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., & Müllen, K. (2014). Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, **136(16)**, 6083–6091.
- [82] Premlatha, S., Sivasakthi, P., & Ramesh Babu, G. N. K. (2015). Electrodeposition of a 3D hierarchical porous flower-like cobalt-MWCNT nanocomposite electrode for non-enzymatic glucose sensing. *RSC Advances*, **5(91)**, 74374–74380.
- [83] Mao, Z. Y., Zhu, L. N., Gao, J., Liu, J. J., Wei, Y. H., Li, X. Y., Yin, B. C., & Wang, J. (2018). A CoOOH nanoflake-based light scattering probe for the simple and selective detection of uric acid in human serum. *Analytical Methods*, **10(40)**, 4951–4957.

- [84] Chang, J.-K., Wu, C.-M., & Sun, I.-W. (2010). Nano-architected Co (OH) 2 electrodes constructed using an easily-manipulated electrochemical protocol for high-performance energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry*, **20(18)**, 3729–3735.
- [85] Nguyen, T., Boudard, M., Carmezim, M. J., & Montemor, M. F. (2017). Layered Ni(OH)₂-Co(OH)₂ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific Reports*, **7**, 39980.
- [86] Park, M.-S., Kim, J.-H., Jo, Y.-N., Oh, S.-H., Kim, H., & Kim, Y.-J. (2011). Incorporation of phosphorus into the surface of natural graphite anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **21(44)**, 17960–17966.
- [87] Masikhwa, T. M., Madito, M. J., Momodu, D., Bello, A., Dangbegnon, J. K., & Manyala, N. (2016). High electrochemical performance of hybrid cobalt oxyhydroxide/nickel foam graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, **484**, 77–85.
- [88] Hosono, E., Fujihara, S., Honma, I., Ichihara, M., & Zhou, H. (2006). Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high rate capacitance property. *Journal of Power Sources*, **158(1)**, 779–783.
- [89] Sayeed, M. A., Herd, T., & O'Mullane, A. P. (2016). Direct electrochemical formation of nanostructured amorphous Co (OH) 2 on gold electrodes with enhanced activity for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **4(3)**, 991–999.
- [90] Risch, M., Ringleb, F., Kohlhoff, M., Bogdanoff, P., Chernev, P., Zaharieva, I., & Dau, H. (2015). Water oxidation by amorphous cobalt-based oxides: in situ tracking of redox transitions and mode of catalysis. *Energy & Environmental Science*, **8(2)**, 661–674.
- [91] Xiao, K., Xiao, T.-Q., Zhang, Y., Xie, J., Cao, M., Li, N., Ouyang, T., & Liu, Z.-Q. (2019). In situ evolution of the active phase on stainless steel mesh toward a cost-effective bifunctional electrode for energy storage and conversion. *Chemical Communications*, **55(17)**, 2513–2516.
- [92] Plith, W. (2008). *Electrochemistry for materials science*. Elsevier.

- [93] Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Dhawale, D. S., & Lokhande, C. D. (2013). Performance evaluation of symmetric supercapacitor based on cobalt hydroxide [Co (OH) ₂] thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, **98**, 32–38.
- [94] Raj, C. J., Kim, B. C., Cho, W.-J., Park, S., Jeong, H. T., Yoo, K., & Yu, K. H. (2015). Rapid hydrothermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanorods for supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **747**, 130–135.
- [95] Kumar, R., Singh, R. K., Dubey, P. K., Singh, D. P., & Yadav, R. M. (2015). Self-assembled hierarchical formation of conjugated 3D cobalt oxide nanobead–CNT–graphene nanostructure using microwaves for high-performance supercapacitor electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7(27)**, 15042–15051.
- [96] Sarma, B., Ray, R. S., Mohanty, S. K., & Misra, M. (2014). Synergistic enhancement in the capacitance of nickel and cobalt based mixed oxide supercapacitor prepared by electrodeposition. *Applied Surface Science*, **300**, 29–36.
- [97] Pang, M., Long, G., Jiang, S., Ji, Y., Han, W., Wang, B., Liu, X., Xi, Y., Wang, D., & Xu, F. (2015). Ethanol-assisted solvothermal synthesis of porous nanostructured cobalt oxides (CoO/Co₃O₄) for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **280**, 377–384.
- [98] Du, W., Liu, R., Jiang, Y., Lu, Q., Fan, Y., & Gao, F. (2013). Facile synthesis of hollow Co₃O₄ boxes for high capacity supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **227**, 101–105.
- [99] Hensley, R., Newman, J., Rogers, M., & Shahinian, M. (2012). Battery technology charges ahead. *McKinsey Quarterly*, **3**, 5–50.
- [100] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15(3)**, 1513–1524.
- [101] Jiya, I. N., Gurusinghe, N., & Gouws, R. (2018). *Electrical Circuit Modelling of Double Layer Capacitors for Power Electronics and Energy Storage Applications : A Review*.

- [102] Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). *Carbon-based materials as supercapacitor electrodes*. 2520–2531.
- [103] Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, **11**(12), 10628–10643.
- [104] Jiang, H., Ma, J., & Li, C. (2012). Mesoporous carbon incorporated metal oxide nanomaterials as supercapacitor electrodes. *Advanced Materials*, **24**(30), 4197–4202.
- [105] 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.
- [106] Ahmed, S., Ahmed, A., & Rafat, M. (2018). Supercapacitor performance of activated carbon derived from rotten carrot in aqueous, organic and ionic liquid based electrolytes. *Journal of Saudi Chemical Society*, **22**(8), 993–1002.
- [107] Vijayakumar, S., Nagamuthu, S., & Muralidharan, G. (2013). Supercapacitor studies on NiO nanoflakes synthesized through a microwave route. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5**(6), 2188–2196.
- [108] Patake, V. D., Lokhande, C. D., & Joo, O. S. (2009). Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments. *Applied Surface Science*, **255**(7), 4192–4196.
- [109] Wang, G., Huang, J., Chen, S., Gao, Y., & Cao, D. (2011). Preparation and supercapacitance of CuO nanosheet arrays grown on nickel foam. *Journal of Power Sources*, **196**(13), 5756–5760.
- [110] Kim, C. H., & Kim, B. H. (2015). Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, **274**, 512–520.
- [111] Yuksel, R., Coskun, S., & Unalan, H. E. (2016). Coaxial silver nanowire network core molybdenum oxide shell supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, **193**, 39–44.

- [112] Reddy, B. J., Vickraman, P., & Justin, A. S. (2018). Investigation of novel zinc molybdate–graphene nanocomposite for supercapacitor applications. *Applied Physics A*, **124**(6), 409.
- [113] Nayak, S., Soam, A., Nanda, J., Mahender, C., Singh, M., Mohapatra, D., & Kumar, R. (2018). Sol–gel synthesized BiFeO₃–Graphene nanocomposite as efficient electrode for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**(11), 9361–9368.
- [114] Li, Y., Cao, L., Qiao, L., Zhou, M., Yang, Y., Xiao, P., & Zhang, Y. (2014). Ni-Co sulfide nanowires on nickel foam with ultrahigh capacitance for asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**(18), 6540–6548.
- [115] Balela, M. D. L., Angostura, T. J. E., Domingo, A. M. F., & Facal, C. G. P. (2018). Two-Step Synthesis of Cobalt Oxide Nanowires via Electroless Deposition and Thermal Oxidation for Supercapacitor Applications. *Key Engineering Materials*, **775**, 336–341.
- [116] Liu, S., Yin, Y., San Hui, K., Hui, K. N., Lee, S. C., & Jun, S. C. (2019). Nickel hydroxide/chemical vapor deposition-grown graphene/nickel hydroxide/nickel foam hybrid electrode for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **297**, 479–487.
- [117] Lee, C., Chang, H., & Jang, H. D. (2019). Preparation of CoFe₂O₄-Graphene Composites Using Aerosol Spray Pyrolysis for Supercapacitors Application. *Aerosol and Air Quality Research*, **19**(3), 443–448.
- [118] Portet, C., Taberna, P. L., Simon, P., & Laberty-Robert, C. (2004). Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, **49**(6), 905–912.
- [119] Nakanishi, H., & Grzybowski, B. A. (2010). Supercapacitors based on metal electrodes prepared from nanoparticle mixtures at room temperature. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**(9), 1428–1431.
- [120] Wang, H., Casalongue, H. S., Liang, Y., & Dai, H. (2010). Ja102267J.Pdf. *Journal Of The American Chemical Society*, **132**(25), 7472–7477.

- [121] Bicelli, L. P., Bozzini, B., Mele, C., & D'Urzo, L. (2008). A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science*, **3(4)**, 356–408.
- [122] Lee, H. Y., & Goodenough, J. B. (1999). Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, **144(1)**, 220–223.
- [123] Jang, Y.-I., Dudney, N. J., Tiegs, T. N., & Klett, J. W. (2006). Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries. *Journal of Power Sources*, **161(2)**, 1392–1399.
- [124] Lin, H. K., Wang, C. Bin, Chiu, H. C., & Chien, S. H. (2003). In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Letters*, **86(1–3)**, 63–68.
- [125] Manoratne, C. H., Rosa, S. R. D., & Kottegoda, I. R. M. (2017). XRD-HTA, UV Visible, FTIR and SEM Interpretation of Reduced Graphene Oxide Synthesized from High Purity Vein Graphite. *Material Science Research India*, **14(1)**, 19–30.
- [126] Sharifi, S. L., Shakur, H. R., Mirzaei, A., Salmani, A., & Hosseini, M. H. (2013). Characterization of Cobalt Oxide Co_3O_4 Nanoparticles Prepared by Various Methods: Effect of Calcination Temperatures on Size, Dimension and Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol*, **9(1)**, 51–58.
- [127] Stadnik, A., Mariani, F. Q., & Anaissi, F. J. (2017). Effects of precursor salt on colloidal cobalt oxyhydroxides composition and its application in non-enzymatic glucose. *South African Journal of Chemistry*, **70**, 137–144.
- [128] Rani, N., Rani, G., & Kumar, M. (2018). Green synthesis, characterization and optical properties of cobalt oxide nanoparticles by co-precipitation method. *International Journal of Advanced Research and Development*, **3(2)**, 1195–1198.
- [129] Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., & Lokhande, C. D. (2006). Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, **252(20)**, 7487–7492.
- [130] Song, Y., Cai, X., Xu, X., & Liu, X.-X. (2015). Integration of nickel–cobalt double hydroxide nanosheets and polypyrrole films with functionalized partially exfoliated

- graphite for asymmetric supercapacitors with improved rate capability. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(28), 14712–14720.
- [131] Supercapacitors, H. (2017). *Facile Synthesis of Polyaniline-Prussian Blue Composite for*.
- [132] Lee, D. Y., Yoon, S. J., Shrestha, N. K., Lee, S. H., Ahn, H., & Han, S. H. (2012). Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic-frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, **153**, 163–165.
- [133] Liu, W. W., Feng, Y. Q., Yan, X. Bin, Chen, J. T., & Xue, Q. J. (2013). Superior micro-supercapacitors based on graphene quantum dots. *Advanced Functional Materials*, **23**(33), 4111–4122.
- [134] Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2016). Electrochemical nucleation and three-dimensional growth of metal nanoparticles under mixed kinetic-diffusion control: model development and validation. *Electrochimica Acta*, **206**, 116–126.
- [135] Mahmood, Q., Park, S. K., Kwon, K. D., Chang, S., Hong, J., Shen, G., Jung, Y. M., Park, T. J., Khang, S. W., & Kim, W. S. (2016). Transition from Diffusion-Controlled Intercalation into Extrinsicly Pseudocapacitive Charge Storage of MoS₂ by Nanoscale Heterostructuring. *Advanced Energy Materials*, **6**(1), 1501115.
- [136] Xie, Y., Huang, C., Zhou, L., Liu, Y., & Huang, H. (2009). Supercapacitor application of nickel oxide-titania nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **69**(13), 2108–2114.
- [137] Links, D. A. (2012). *Nanoscale Enhancing electrochemical reaction sites in nickel – cobalt layered double hydroxides on zinc tin oxide nanowires : a hybrid material for an asymmetric supercapacitor device †*. 7266–7272.
- [138] Haerifar, M., & Azizian, S. (2013). Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**(16), 8310–8317.
- [139] Lee, J., Srimuk, P., Fleischmann, S., Su, X., Hatton, T. A., & Presser, V. (2019). Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice. *Progress in Materials Science*, **101**, 46–89.

- [140] Zhu, L., Wu, W., Zhu, Y., Tang, W., & Wu, Y. (2015). Composite of CoOOH nanoplates with multiwalled carbon nanotubes as superior cathode material for supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**(13), 7069–7075.
- [141] Han, X., Tao, K., Wang, D., & Han, L. (2018). Design of a porous cobalt sulfide nanosheet array on Ni foam from zeolitic imidazolate frameworks as an advanced electrode for supercapacitors. *Nanoscale*, **10**(6), 2735–2741.
- [142] You, B., Jiang, N., Sheng, M., & Sun, Y. (2015). Microwave vs. solvothermal synthesis of hollow cobalt sulfide nanoprisms for electrocatalytic hydrogen evolution and supercapacitors. *Chemical Communications*, **51**(20), 4252–4255.
- [143] Shinde, V. R., Mahadik, S. B., Gujar, T. P., & Lokhande, C. D. (2006). Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, **252**(20), 7487–7492.
- [144] Yan, J., Wei, T., Qiao, W., Shao, B., Zhao, Q., Zhang, L., & Fan, Z. (2010). Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co₃O₄ composite for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **55**(23), 6973–6978.
- [145] Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Bulakhe, R. N., & Lokhande, C. D. (2014). Influence of electrodeposition modes on the supercapacitive performance of Co₃O₄ electrodes. *Energy*, **64**, 234–241.
- [146] Liu, S., & Jun, S. C. (2017). Hierarchical manganese cobalt sulfide core-shell nanostructures for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **342**, 629–637.
- [147] Guerrero, M. A., Romero, E., Barrero, F., Milanes, M. I., & Gonzalez, E. (2009). Supercapacitors: Alternative energy storage systems. *Przegląd Elektrotechniczny*, **85**(10), 188–195.
- [148] Hiralal, P., Wang, H., Unalan, H. E., Liu, Y., Rouvala, M., Wei, D., Andrew, P., & Amaratunga, G. A. J. (2011). Enhanced supercapacitors from hierarchical carbon nanotube and nanohorn architectures. *Journal of Materials Chemistry*, **21**(44), 17810–17815.

- [149] Shukla, A. K., Sampath, S., & Vijayamohanan, K. (2000). Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. *Current Science*, **79**(12), 1656–1661.
- [150] Yavuz, A., Kaplan, K., & Bedir, M. (2019). ANNEALING OF ELECTRODEPOSITED NICKEL ON LOW CARBON STEEL FOR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS. *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES*, **14**(4), 1061–1068.
- [151] Godillot, G., Guerlou-Demourgues, L., Taberna, P.-L., Simon, P., & Delmas, C. (2011). Original Conductive Nano-Co₃O₄ Investigated as Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **14**(10), A139.
- [152] Boukhalfa, S., Evanoff, K., & Yushin, G. (2012). Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes. *Energy & Environmental Science*, **5**(5), 6872–6879.
- [153] Wei, W., Cui, X., Chen, W., & Ivey, D. G. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, **40**(3), 1697–1721.
- [154] Zhang, X., Gao, M., Tong, L., & Cai, K. (2019). Polypyrrole/nylon membrane composite film for ultra-flexible all-solid supercapacitor. *Journal of Materiomics*.
- [155] Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., & Wu, J. (2010). Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chemistry of Materials*, **22**(4), 1392–1401.
- [156] Abas, A., Sheng, H., Ma, Y., Zhang, X., Wei, Y., Su, Q., Lan, W., & Xie, E. (2019). PEDOT: PSS coated CuO nanowire arrays grown on Cu foam for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1–8.
- [157] Boota, M., Paranthaman, M. P., Naskar, A. K., Li, Y., Akato, K., & Gogotsi, Y. (2015). Waste tire derived carbon-polymer composite paper as pseudocapacitive electrode with long cycle life. *ChemSusChem*, **8**(21), 3576–3581.

- [158] Simon, P., & Gogotsi, Y. (2010). Materials for electrochemical capacitors. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 320–329). World Scientific.
- [159] Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Wang, G., Jiang, Z., & Zhao, D. (2007). Nitrogen-containing carbon spheres with very large uniform mesopores: the superior electrode materials for EDLC in organic electrolyte. *Carbon*, **45**(9), 1757–1763.
- [160] Zein El Abedin, S., & Endres, F. (2007). Ionic liquids: the link to high-temperature molten salts? *Accounts of Chemical Research*, **40**(11), 1106–1113.
- [161] Dharaskar Swapni A. (2012). Ionic Liquids (A Review): The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries. *Res. J. Chem.Sci*, **2**(8), 80–85.
- [162] Vastag, G., Shaban, A., Vraneš, M., Tot, A., Belić, S., & Gadžurić, S. (2018). Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion. *Journal of Molecular Liquids*, **264**, 526–533.
- [163] Liu, L., Wang, X., Zhang, X., Zhang, X., & Chen, S. (2019). Ionic liquid electrodeposition of Ge nano-film on Cu wire mesh as stable anodes for lithium-ion batteries. *Ionics*, 1–7.
- [164] Wang, Y., Guo, J., Wang, T., Shao, J., Wang, D., & Yang, Y.-W. (2015). Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors. *Nanomaterials*, **5**(4), 1667–1689.
- [165] Smolin, Y. Y., Van Aken, K. L., Boota, M., Soroush, M., Gogotsi, Y., & Lau, K. K. S. (2017). Engineering ultrathin polyaniline in micro/mesoporous carbon supercapacitor electrodes using oxidative chemical vapor deposition. *Advanced Materials Interfaces*, **4**(8), 1601201.
- [166] Lobiak, E. V, Bulusheva, L. G., Fedorovskaya, E. O., Shubin, Y. V, Plyusnin, P. E., Lonchambon, P., Senkovskiy, B. V, Ismagilov, Z. R., Flahaut, E., & Okotrub, A. V. (2017). One-step chemical vapor deposition synthesis and supercapacitor performance of nitrogen-doped porous carbon–carbon nanotube hybrids. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **8**(1), 2669–2679.

- [167] Chen, K., & Xue, D. (2016). Colloidal supercapacitor electrode materials. *Materials Research Bulletin*, **83**, 201–206.
- [168] Vattikuti, S. V. P., Nagajyothi, P. C., Anil Kumar Reddy, P., Kotes Kumar, M., Shim, J., & Byon, C. (2018). Tiny MoO₃ nanocrystals self-assembled on folded molybdenum disulfide nanosheets via a hydrothermal method for supercapacitor. *Materials Research Letters*, **6(8)**, 432–441.
- [169] Chen, H., Wei, Z., Zheng, X., & Yang, S. (2015). A scalable electrodeposition route to the low-cost, versatile and controllable fabrication of perovskite solar cells. *Nano Energy*, **15**, 216–226.
- [170] Safavi, A., Kazemi, S. H., & Kazemi, H. (2011). Electrochemically deposited hybrid nickel-cobalt hexacyanoferrate nanostructures for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **56(25)**, 9191–9196.
- [171] Zhao, T., Jiang, H., & Ma, J. (2011). Surfactant-assisted electrochemical deposition of α -cobalt hydroxide for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **196(2)**, 860–864.
- [172] Alesary, H. F., Cihangir, S., Ballantyne, A. D., Harris, R. C., Weston, D. P., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2019). Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, **304**, 118–130.
- [173] Abbott, A. P., Alhaji, A. I., Ryder, K. S., Horne, M., & Rodopoulos, T. (2016). Electrodeposition of copper–tin alloys using deep eutectic solvents. *Transactions of the IMF*, **94(2)**, 104–113.
- [174] Mele, A., Tran, C. D., & De Paoli Lacerda, S. H. (2003). The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C $\cdots$ H $\cdots$ O and C $\cdots$ H $\cdots$ F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Angewandte Chemie*, **115(36)**, 4500–4502.
- [175] Abbott, A. P., Capper, G., McKenzie, K. J., & Ryder, K. S. (2006). Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. *Electrochimica Acta*, **51(21)**, 4420–4425.

- [176] Zhou, W. J., Xu, M. W., Zhao, D. D., Xu, C. L., & Li, H. L. (2009). Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**(1–2), 55–60.
- [177] Cai, Y. M., Qin, Z. Y., & Chen, L. (2011). Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer. *Progress in Natural Science: Materials International*, **21**(6), 460–466.
- [178] Chodankar, N. R., Dubal, D. P., Kwon, Y., & Kim, D.-H. (2017). Direct growth of FeCo₂O₄ nanowire arrays on flexible stainless steel mesh for high-performance asymmetric supercapacitor. *NPG Asia Materials*, **9**(8), e419.
- [179] Ai, Y., Ma, J., & Wang, Z. M. (2018). A high performance symmetrical supercapacitor based on NiCo₂O₄ nanowires on thin film carbon layer. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*.
- [180] Liu, X., Wang, J., & Yang, G. (2018). In situ growth of the Ni₃V₂O₈@ PANI composite electrode for flexible and transparent symmetric supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**(24), 20688–20695.
- [181] Chen, L., Zeng, J., Guo, M., Xue, R., Deng, R., & Zhang, Q. (2020). Deep eutectic solvent-assisted in-situ synthesis of nanosheet-packed Ni₃S₂ porous spheres on Ni foam for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **583**, 594–604.
- [182] Xu, K., Ma, S., Shen, Y., Ren, Q., Yang, J., Chen, X., & Hu, J. (2019). CuCo₂O₄ nanowire arrays wrapped in metal oxide nanosheets as hierarchical multicomponent electrodes for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **369**, 363–369.
- [183] Zang, X., Li, P., Chen, Q., Wang, K., Wei, J., Wu, D., & Zhu, H. (2014). Evaluation of layer-by-layer graphene structures as supercapacitor electrode materials. *Journal of Applied Physics*, **115**(2), 24305.
- [184] Liu, Y., Wang, Y., Nie, Y., Wang, C., Ji, X., Zhou, L., Pan, F., & Zhang, S. (2019). Preparation of MWCNTs-graphene-cellulose fiber with ionic liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**(24), 20013–20021.

- [185] Yu, J., Wu, J., Wang, H., Zhou, A., Huang, C., Bai, H., & Li, L. (2016). Metallic fabrics as the current collector for high-performance graphene-based flexible solid-state supercapacitor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8(7)**, 4724–4729.
- [186] Lupi, C., Dell’Era, A., & Pasquali, M. (2009). Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34(5)**, 2101–2106.
- [187] Lei, Y., Xiao, W., Peng, H., Yu, P., Cai, X., Luan, Z., Deng, S., & Wang, S. (2021). An integrated epoxy rust conversion coating: Its anticorrosion properties and rust conversion mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, **853**, 157005.
- [188] Ikechukwu, E. E., & Pauline, E. O. (2015). Environmental impacts of corrosion on the physical properties of copper and aluminium: a case study of the surrounding water bodies in Port Harcourt. *Open Journal of Social Sciences*, **3(02)**, 143.
- [189] Tolentino, D., & Carrillo-Bueno, C. A. (2018). Evaluation of structural reliability for reinforced concrete buildings considering the effect of corrosion. *KSCE Journal of Civil Engineering*, **22(4)**, 1344–1353.
- [190] Li, X., Zhang, D., Liu, Z., Li, Z., Du, C., & Dong, C. (2015). Materials science: Share corrosion data. *Nature News*, **527(7579)**, 441.
- [191] Zeng, Y., Qin, Z., Hua, Q., Min, Y., & Xu, Q. (2019). Sheet-like superhydrophobic surfaces fabricated on copper as a barrier to corrosion in a simulated marine system. *Surface and Coatings Technology*, **362**, 62–71.
- [192] Othman, N. H., Ismail, M. C., Mustapha, M., Sallih, N., Kee, K. E., & Jaal, R. A. (2019). Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, **135**, 82–99.
- [193] Taghavikish, M., Dutta, N. K., & Roy Choudhury, N. (2017). Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating. *Coatings*, **7(12)**, 217.
- [194] Zhan, W., He, Q., Liu, X., Guo, Y., Wang, Y., Wang, L., Guo, Y., Borisevich, A. Y., Zhang, J., & Lu, G. (2016). A sacrificial coating strategy toward enhancement of metal–support interaction for ultrastable Au nanocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **138(49)**, 16130–16139.

- [195] Cho, Y. J., Jang, H., Lee, K.-S., & Kim, D. R. (2015). Direct growth of cerium oxide nanorods on diverse substrates for superhydrophobicity and corrosion resistance. *Applied Surface Science*, **340**, 96–101.
- [196] Li, J., Zhang, P., He, H., & Shi, B. (2020). Enhanced the thermal conductivity of flexible copper foil by introducing graphene. *Materials & Design*, **187**, 108373.
- [197] Tian, H., Guo, Z., Pan, J., Zhu, D., Yang, C., Xue, Y., Li, S., & Wang, D. (2021). Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. *Resources, Conservation and Recycling*, **168**, 105366.
- [198] Aslan, N., Ceylan, B., Koç, M. M., & Findik, F. (2020). Metallic nanoparticles as X-Ray computed tomography (CT) contrast agents: A review. *Journal of Molecular Structure*, *1219*, 128599.
- [199] Zhang, J., & Li, H. (2020). Inhibition Effect and Mechanism of 2-(3-bromophenyl)-1-phenyl-1H-Benzimidazole on Copper Corrosion in Acidic Solution. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, **15(4)**, 4368–4378.
- [200] Ji, D., Wen, X., Foller, T., You, Y., Wang, F., & Joshi, R. (2020). Chemical vapour deposition of graphene for durable anticorrosive coating on copper. *Nanomaterials*, **10(12)**, 2511.
- [201] Singh, S., Singh, P., Singh, H., & Buddu, R. K. (2019). Characterization and comparison of copper coatings developed by low pressure cold spraying and laser cladding techniques. *Materials Today: Proceedings*, **18**, 830–840.
- [202] Balaji, J., Oh, T. H., & Sethuraman, M. G. (2021). Effects of pH on inhibitor-doped hybrid protective sol–gel coatings on the copper electrode surface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **119**, 259–268.
- [203] Ge, T., Zhao, W., Wu, X., Wu, Y., Shen, L., Ci, X., & He, Y. (2020). Design alternate epoxy-reduced graphene oxide/epoxy-zinc multilayer coatings for achieving long-term corrosion resistance for Cu. *Materials & Design*, **186**, 108299.
- [204] Guo, X., Huang, H., & Liu, D. (2021). The inhibition mechanism and adsorption behavior of three purine derivatives on the corrosion of copper in alkaline artificial

seawater: Structure and performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **622**, 126644.

- [205] He, G., Lu, S., Xu, W., Szunerits, S., Boukherroub, R., & Zhang, H. (2015). Controllable growth of durable superhydrophobic coatings on a copper substrate via electrodeposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(16), 10871–10880.
- [206] Liu, Z., El Abedin, S. Z., & Endres, F. (2013). Electrodeposition of zinc films from ionic liquids and ionic liquid/water mixtures. *Electrochimica Acta*, **89**, 635–643.
- [207] Krishnan, R. M., Natarajan, S. R., Muralidharan, V. S., & Singh, G. (1992). Characteristics of a non-cyanide alkaline zinc plating bath. *Plating and Surface Finishing*, **79**, 67.
- [208] Chung, P. P., Cantwell, P. A., Wilcox, G. D., & Critchlow, G. W. (2008). Electrodeposition of zinc–manganese alloy coatings from ionic liquid electrolytes. *Transactions of the IMF*, **86**(4), 211–219.
- [209] Al-Murshedi, A. Y. M., Al-Yasari, A., Alesary, H. F., & Ismail, H. K. (2020). Electrochemical fabrication of cobalt films in a choline chloride–ethylene glycol deep eutectic solvent containing water. *Chemical Papers*, **74**(2), 699–709.
- [210] Zaitsau, D. H., Kabo, G. J., Strechan, A. A., Paulechka, Y. U., Tschersich, A., Verevkin, S. P., & Heintz, A. (2006). Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(22), 7303–7306.
- [211] Wu, F., Zhu, N., Bai, Y., Liu, L., Zhou, H., & Wu, C. (2016). Highly safe ionic liquid electrolytes for sodium-ion battery: wide electrochemical window and good thermal stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(33), 21381–21386.
- [212] Boiadjieva, T., Monev, M., Tomandl, A., Kronberger, H., & Faflek, G. (2009). Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**(5), 671–677.
- [213] Yavuz, A., Ozdemir, N., Erdogan, P. Y., Zengin, H., Zengin, G., & Bedir, M. (2020). Effect of electrodeposition potential and time for nickel film generation from ionic

- liquid electrolytes for asymmetric supercapacitor production. *Thin Solid Films*, **711**, 138309.
- [214] Abu-Eishah, S. I. (2011). Ionic liquids recycling for reuse. *Ionic Liquids-Classes and Properties*, 239–272.
- [215] Maniam, K. K., & Paul, S. (2020). Progress in Electrodeposition of Zinc and Zinc Nickel Alloys Using Ionic Liquids. *Applied Sciences*, **10**(15), 5321.
- [216] Tahraoui, L., Diafi, M., & Fadel, A. (2021). The influence of Chromium concentration on the corrosion resistance of the electrodeposited Zn–Co–Cr alloys. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, **16**(2).
- [217] Arora, S., & Srivastava, C. (2020). Evolution of Phase Constitution, Morphology and Corrosion Behavior of ZnCo Coating Containing Graphene Oxide. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **51**, 4274–4287.
- [218] Basavanna, S., & Naik, Y. A. (2012). *Electrochemical and reflectance studies of bright Zn-Co alloy coatings*.
- [219] Qin, X., Shi, D., Guo, B., Fu, C., Zhang, J., Xie, Q., Shi, X., Chen, F., Qin, X., & Yu, W. (2020). Anion-Regulated Synthesis of ZnO 1D Necklace-Like Nanostructures with High Photocatalytic Activity. *Nanoscale Research Letters*, **15**(1), 1–12.
- [220] Diafi, M., Louiza, T., & Digheche, K. (2018). The influence of Co^{2+} concentration on some the properties of the electrodeposited zinc–cobalt alloy coatings. *Acta Metallurgica Slovaca*, **24**(3), 241–250.
- [221] Zhang, F., Yuan, C., Lu, X., Zhang, L., Che, Q., & Zhang, X. (2012). Facile growth of mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, **203**, 250–256.
- [222] Rao, B. V. A., & Reddy, M. N. (2017). Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, S3270–S3283.
- [223] Pondman, K. M., Maijenburg, A. W., Celikkol, F. B., Pathan, A. A., Kishore, U., Ten Haken, B., & Johan, E. ten. (2013). Au coated Ni nanowires with tuneable dimensions for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, **1**(44), 6129–6136.

- [224] Vinothkumar, K., & Sethuraman, M. G. (2021). Protection of copper from corrosion through electrodeposited poly-2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole–TiO₂ composite film. *Polymer Bulletin*, **78**(1), 15–34.
- [225] Han, B., Yan, Q., Xin, Z., Liu, Q., Li, D., Wang, J., & He, G. (2021). Engineering amino-mediated copper nanoclusters with dual emission and assembly-to-monodispersion switching by pH-triggered surface modulation. *New Journal of Chemistry*, **45**(30), 13262–13265.
- [226] Verma, M., Sinha, L., & Shirage, P. M. (2021). Electrodeposited nanostructured flakes of cobalt, manganese and nickel-based sulfide (CoMnNiS) for electrocatalytic alkaline oxygen evolution reaction (OER). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**(9), 12292–12307.
- [227] Qian, Q., Wang, F., Zhang, X., & Zhao, Q. (2021). Direct electro-phosphorization of nickel and cobalt films in hypophosphite solution for efficient hydrogen evolution. *Inorganic Chemistry Communications*, **127**, 108555.
- [228] Xu, D., Fan, D., & Shen, W. (2013). Catalyst-free direct vapor-phase growth of Zn_{1-x}Cu_xO micro-cross structures and their optical properties. *Nanoscale Research Letters*, **8**(1), 1–9.
- [229] Ponnuvelu, D. V., Abdulla, S., & Pullithadathil, B. (2018). Novel Electro-Spun Nanograined ZnO/Au Heterojunction Nanofibers and Their Ultrasensitive NO₂ Gas Sensing Properties. *ChemistrySelect*, **3**(25), 7156–7163.
- [230] Ghosh, A., & Lee, Y. H. (2012). Carbon-based electrochemical capacitors. *ChemSusChem*, **5**(3), 480–499.
- [231] Sui, Y., Zhang, Y., Hu, H., Xu, Q., Yang, F., & Li, Z. (2018). High Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based ZnS/NiCo₂S₄/Co₉S₈ Nanotube Composites Materials. *Advanced Materials Interfaces*, **5**(12), 1–11.
- [232] Gupta, V., & Miura, N. (2005). Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network a high-performance electrode material for redox supercapacitor. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**(12), 630–632.

- [233] Wu, Z., Li, L., Yan, J. M., & Zhang, X. B. (2017). Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors. *Advanced Science*, **4(6)**.
- [234] Zhang, L., Zhang, F., Yang, X., Long, G., Wu, Y., Zhang, T., Leng, K., Huang, Y., Ma, Y., & Yu, A. (2013). Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Scientific Reports*, **3**, 1408.
- [235] Xiong, P., Huang, H., & Wang, X. (2014). Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *245*, 937–946.
- [236] Wang, K., Wu, H., Meng, Y., & Wei, Z. (2014). Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors. *Small*, **10(1)**, 14–31.
- [237] Zeng, Z., Xiao, B., Zhu, X., Zhu, J., Xiao, D., & Zhu, J. (2017). Flower-like binary cobalt-nickel oxide with high performance for supercapacitor electrode via cathodic electrodeposition. *Ceramics International*, **43(May)**, S633–S638.
- [238] Jafri, R. I., Mishra, A. K., & Ramaprabhu, S. (2011). Polyaniline–MnO₂ nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte. *Journal of Materials Chemistry*, **21(44)**, 17601–17605.
- [239] Cui, Z., Guo, C. X., Yuan, W., & Li, C. M. (2012). In situ synthesized heteropoly acid/polyaniline/graphene nanocomposites to simultaneously boost both double layer- and pseudo-capacitance for supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14(37)**, 12823–12828.
- [240] Hu, Q., Zhou, N., Gong, K., Liu, H., Liu, Q., Sun, D., Wang, Q., Shao, Q., Liu, H., & Qiu, B. (2019). Intracellular polymer substances induced conductive polyaniline for improved methane production from anaerobic wastewater treatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7(6)**, 5912–5920.
- [241] Green, R. A., Lovell, N. H., Wallace, G. G., & Poole-Warren, L. A. (2008). Conducting polymers for neural interfaces: challenges in developing an effective long-term implant. *Biomaterials*, **29(24–25)**, 3393–3399.

- [242] Tomiyasu, H., Shikata, H., Takao, K., Asanuma, N., Taruta, S., & Park, Y. Y. (2017). An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors. *Scientific Reports*, **7**(March), 1–12.
- [243] Perera, G., de Costa, M. D. P., & Mahanama, K. R. R. (2019). Development of a fluorimetric method for assessing paracetamol in pharmaceuticals tablets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **368**, 248–253.
- [244] Bıçak, N., Şenkal, B. F., & Sezer, E. (2005). Preparation of organo-soluble polyanilines in ionic liquid. *Synthetic Metals*, **155**(1), 105–109.
- [245] Xiong, S., Wang, Y., Lu, Y., Li, H., Liu, J., Li, S., Qiu, Z., Gong, M., Wu, B., & Chu, J. (2018). Enhancing the electrochromic performances of polyaniline film through incorporating polyaniline nanofibers synthesized by interfacial polymerization approach. *Polymer Bulletin*, **75**(8), 3427–3443.
- [246] Sheberla, D., Patra, S., Wijsboom, Y. H., Sharma, S., Sheynin, Y., Haj-Yahia, A. E., Barak, A. H., Gidron, O., & Bendikov, M. (2015). Conducting polyfurans by electropolymerization of oligofurans. *Chemical Science*, **6**(1), 360–371. <https://doi.org/10.1039/c4sc02664k>
- [247] Wang, L., Feng, X., Ren, L., Piao, Q., Zhong, J., Wang, Y., Li, H., Chen, Y., & Wang, B. (2015). Flexible solid-state supercapacitor based on a metal–organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI. *Journal of the American Chemical Society*, **137**(15), 4920–4923.
- [248] Zeng, Y., Han, Y., Zhao, Y., Zeng, Y., Yu, M., Liu, Y., Tang, H., Tong, Y., & Lu, X. (2015). Advanced Ti-Doped Fe₂O₃@ PEDOT Core/Shell Anode for High-Energy Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, **5**(12), 1402176.
- [249] Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K., & Béguin, F. (2006). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*, **153**(2), 413–418.
- [250] Baker, C. O., Huang, X., Nelson, W., & Kaner, R. B. (2017). Polyaniline nanofibers: Broadening applications for conducting polymers. *Chemical Society Reviews*, **46**(5), 1510–1525.

- [251] Belarbi, E., Blas-Ferrando, V. M., Haro, M., Maghraoui-Meherzi, H., & Gimenez, S. (2016). Electropolymerized polyaniline: A promising hole selective contact in organic photoelectrochemical cells. *Chemical Engineering Science*, **154**, 143–149.
- [252] Palchoudhury, S., Ramasamy, K., Gupta, R. K., & Gupta, A. (2019). Flexible Supercapacitors: A Materials Perspective. *Frontiers in Materials*, **5**, 83.
- [253] Ferreira, V., Cascalheira, A. C., & Abrantes, L. M. (2008). Electrochemical copolymerisation of luminol with aniline: A new route for the preparation of self-doped polyanilines. *Electrochimica Acta*, **53(11)**, 3803–3811.
- [254] Jayawickramage, R. A. L. P., & Ferraris, J. P. (2019). High performance supercapacitors using lignin based electrospun carbon nanofiber electrodes in ionic liquid electrolytes. *Nanotechnology*, **30(15)**, 155402.
- [255] Zacchello, B., Oko, E., Wang, M., & Aloui, F. (2018). Technical and Economic Analysis of Ionic Liquid-Based Post-combustion CO₂ Capture Process. In *Exergy for A Better Environment and Improved Sustainability I* (pp. 1393–1411). Springer.
- [256] Jiang, P., Chen, L., Shao, H., Huang, S., Wang, Q., Su, Y., Yan, X., Liang, X., Zhang, J., & Feng, J. (2019). Methylsulfonylmethane-based Deep Eutectic Solvent as a New Type Green Electrolyte for High-Energy-Density Aqueous Lithium-Ion Battery. *ACS Energy Letters*.
- [257] Wan, C., Yuan, L., & Shen, H. (2014). Effects of electrode mass-loading on the electrochemical properties of porous MnO₂ for electrochemical supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, **9(7)**, 4024–4038.
- [258] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **95(2)**, 197–206.
- [259] Bijad, M., Karimi-Maleh, H., Farsi, M., & Shahidi, S. A. (2018). An electrochemical-amplified-platform based on the nanostructure voltammetric sensor for the determination of carmoisine in the presence of tartrazine in dried fruit and soft drink samples. *Journal of Food Measurement and Characterization*, **12(1)**, 634–640.

- [260] Pourrahi, S., Rezaei, M., & Tabaian, S. H. (2019). Electrochemical investigation of Pt–Pd nanoparticles formation–reduction kinetics and nucleation mechanisms. *Journal of Applied Electrochemistry*, **49(11)**, 1143–1155.
- [261] Chen, G. Z. (2017). Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *International Materials Reviews*, **62(4)**, 173–202.
- [262] Tai, Z., Yan, X., & Xue, Q. (2012). Three-dimensional graphene/polyaniline composite hydrogel as supercapacitor electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, **159(10)**.
- [263] Pan, C., Gu, H., & Dong, L. (2016). Synthesis and electrochemical performance of polyaniline@ MnO₂/graphene ternary composites for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **303**, 175–181.
- [264] Kuila, T., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2013). Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, **5(1)**, 52–71.
- [265] Saadattalab, V., Shakeri, A., & Gholami, H. (2016). Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices. *Progress in Natural Science: Materials International*, **26(6)**, 517–522.
- [266] Bera, M., Gupta, P., & Maji, P. K. (2018). Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18(2)**, 902–912.
- [267] Kinyanjui, J. M., Hanks, J., Hatchett, D. W., Smith, A., & Josowicz, M. (2004). Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline/gold composites. *Journal of the Electrochemical Society*, **151(12)**.
- [268] Ahmad, R., & Mondal, P. K. (2012). Adsorption and Photodegradation of Methylene Blue by Using PANi/TiO₂ Nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **33(3)**, 380–386.
- [269] Tian, Z., Yu, H., Wang, L., Saleem, M., Ren, F., Ren, P., Chen, Y., Sun, R., Sun, Y., & Huang, L. (2014). Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings. *RSC Advances*, **4(54)**, 28195–28208.

- [270] Nicholas, P., Pittson, R., & Hart, J. P. (2018). Development of a simple, low cost chronoamperometric assay for fructose based on a commercial graphite-nanoparticle modified screen-printed carbon electrode. *Food Chemistry*, **241**, 122–126.
- [271] Liu, H., Luo, S., Zhang, D., Hu, D., Yi, T., Wang, Z., Zhang, Y., Liu, Y., Wang, Q., & Hao, A. (2019). A simple and low-cost method to synthesize Cr-doped α -Fe₂O₃ electrode materials for lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, **6**(3), 856–864.
- [272] Liu, H., Luo, S., Hu, D., Liu, X., Wang, Q., Wang, Z., Wang, Y., Chang, L., Liu, Y., & Yi, T.-F. (2019). Design and synthesis of carbon-coated α -Fe₂O₃@ Fe₃O₄ heterostructured as anode materials for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, **495**, 143590.
- [273] Li, K., Shao, Y., Liu, S., Zhang, Q., Wang, H., Li, Y., & Kaner, R. B. (2017). Aluminum-Ion-Intercalation Supercapacitors with Ultrahigh Areal Capacitance and Highly Enhanced Cycling Stability: Power Supply for Flexible Electrochromic Devices. *Small*, **13**(19), 1700380.
- [274] El-Kady, M. F., Shao, Y., & Kaner, R. B. (2016). Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. *Nature Reviews Materials*, **1**(7), 16033.
- [275] Yavuz, A., Erdogan, P. Y., Ozdemir, N., Zengin, H., Zengin, G., & Bedir, M. (2020). Effect of cathodic deposition potential on the performance of nanostructured cobalt-based film for asymmetric supercapacitor fabrication. *Solid State Sciences*, **99**, 106074.
- [276] Chen, H. C., Qin, Y., Cao, H., Song, X., Huang, C., Feng, H., & Zhao, X. S. (2019). Synthesis of amorphous nickel–cobalt–manganese hydroxides for supercapacitor-battery hybrid energy storage system. *Energy Storage Materials*, **17**, 194–203.
- [277] Yavuz, A., Ozdemir, N., Erdogan, P. Y., Zengin, H., Zengin, G., & Bedir, M. (2019). Nickel-based materials electrodeposited from a deep eutectic solvent on steel for energy storage devices. *Applied Physics A*, **125**(8), 494.
- [278] Zhou, H., Zhang, W., Chang, Y., & Fu, D. (2019). Graphene oxide incorporated polypyrrole composite materials: optimizing the electropolymerization conditions for improved supercapacitive properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**(2), 1109–1116.

- [279] Shanmugavalli, V., Saravanan, O. V, Vishista, K., & Saravanan, R. (2019). A study of charge density distribution and enhanced electrochemical properties of zinc cobaltite/polyaniline nanocomposite for supercapacitor application. *Ionics*, 1–16.
- [280] Chen, K., Yin, S., & Xue, D. (2015). A binary A_xB_{1-x} ionic alkaline pseudocapacitor system involving manganese, iron, cobalt, and nickel: formation of electroactive colloids via in situ electric field assisted coprecipitation. *Nanoscale*, **7**(3), 1161–1166.
- [281] Xie, J., Gu, P., & Zhang, Q. (2017). Nanostructured conjugated polymers: toward high-performance organic electrodes for rechargeable batteries. *ACS Energy Letters*, **2**(9), 1985–1996.
- [282] Magu, T. O., Agobi, A. U., HITLER, L., & Dass, P. M. (2019). A Review on Conducting Polymers-Based Composites for Energy Storage Application. *Journal of Chemical Reviews*, *1*(1, pp. 1-77.), 19–34.
- [283] Khalid, M., Hassan, A., Honorato, A. M. B., Crespilho, F. N., & Varela, H. (2019). 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic acid on reduced graphene oxide layers as a metal-free electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 113193.
- [284] Texidó, R., Anguera, G., Colominas, S., Borrós, S., & Sánchez-García, D. (2019). Extended 2, 2'-Bipyrrroles: New Monomers for Conjugated Polymers with Tailored Processability. *Polymers*, **11**(6), 1068.
- [285] Wang, K., Xu, L., Li, K., Liu, L., Zhang, Y., & Wang, J. (2019). Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. *Journal of Membrane Science*, **570**, 371–379.
- [286] Yuan, C., Su, L., Gao, B., & Zhang, X. (2008). Enhanced electrochemical stability and charge storage of MnO₂/carbon nanotubes composite modified by polyaniline coating layer in acidic electrolytes. *Electrochimica Acta*, **53**(24), 7039–7047.
- [287] Sapurina, I., & Stejskal, J. (2008). The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*, **57**(12), 1295–1325.

- [288] Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2019). Energy storage data reporting in perspective—guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems. *Advanced Energy Materials*.
- [289] Liu, H., Luo, S., Yan, S., Wang, Q., Hu, D., Wang, Y., Feng, J., & Yi, T.-F. (2019). High-performance α -Fe₂O₃/C composite anodes for lithium-ion batteries synthesized by hydrothermal carbonization glucose method used pickled iron oxide red as raw material. *Composites Part B: Engineering*, **164**, 576–582.
- [290] Chen, R., Qu, W., Guo, X., Li, L., & Wu, F. (2016). The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Materials Horizons*, **3**(6), 487–516.
- [291] Karnan, M., Subramani, K., Srividhya, P. K., & Sathish, M. (2017). Electrochemical studies on corncob derived activated porous carbon for supercapacitors application in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*, **228**, 586–596.
- [292] Kühnel, R.-S., Reber, D., Remhof, A., Figi, R., Bleiner, D., & Battaglia, C. (2016). “Water-in-salt” electrolytes enable the use of cost-effective aluminum current collectors for aqueous high-voltage batteries. *Chemical Communications*, **52**(68), 10435–10438.
- [293] Vekariya, R. L. (2017). A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, **227**, 44–60.
- [294] Deka, B. K., Hazarika, A., Kim, J., Kim, N., Jeong, H. E., Park, Y.-B., & Park, H. W. (2019). Bimetallic copper cobalt selenide nanowire-anchored woven carbon fiber-based structural supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **355**, 551–559.
- [295] Abd El-Rahman, H. A. (1997). Preparation and characterization of conducting copolymer films from 5-aminoquinoline and aniline. *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**(9), 1061–1068.
- [296] Maugeri, Z., & de María, P. D. (2012). Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols. *Rsc Advances*, **2**(2), 421–425.

- [297] Hillman, A. R., Ryder, K. S., Zaleski, C. J., Ferreira, V., Beasley, C. A., & Vieil, E. (2014). Application of the combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection technique in deep eutectic solvents. *Electrochimica Acta*, **135**, 42–51.
- [298] Sanches, E. A., Soares, J. C., Iost, R. M., Marangoni, V. S., Trovati, G., Batista, T., Mafud, A. C., Zucolotto, V., & Mascarenhas, Y. P. (2011). Structural characterization of emeraldine-salt polyaniline/gold nanoparticles complexes. *Journal of Nanomaterials*, **2011**, 73.
- [299] Hajibadali, A., Nejhad, M. B., Farzi, G., & Rad, H. H. (2013). Fabrication and characterization of polyaniline based Schottky diode. *2013 21st Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, 1–5.
- [300] Macdiarmid, A. G., Chiang, J.-C., Halpern, M., Huang, W.-S., Mu, S.-L., Nanaxakkara, L. D., Wu, S. W., & Yaniger, S. I. (1985). “Polyaniline”: interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **121(1–4)**, 173–180.
- [301] Sazou, D., & Kosseoglou, D. (2006). Corrosion inhibition by Nafion®-polyaniline composite films deposited on stainless steel in a two-step process. *Electrochimica Acta*, **51(12)**, 2503–2511.
- [302] Hillman, A. R., & Mohamoud, M. A. (2006). Ion, solvent and polymer dynamics in polyaniline conducting polymer films. *Electrochimica Acta*, **51(27)**, 6018–6024.
- [303] Yavuz, A., Erdogan, P. Y., Ozdemir, N., Zengin, H., Zengin, G., & Bedir, M. (2019). Electrochemical synthesis of CoOOH–Co (OH) 2 composite electrode on graphite current collector for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30(20)**, 18413–18423.
- [304] Wyantuti, S., Hartati, Y. W., Panatarani, C., & Tjokronegoro, R. (2015). Cyclic Voltammetric Study of Chromium (VI) and Chromium (III) on The Gold Nanoparticles-Modified Glassy Carbon Electrode. *Procedia Chemistry*, **17**, 170–176.
- [305] Xu, H., Wu, J., Li, C., Zhang, J., & Wang, X. (2015). Investigation of polyaniline films doped with Co²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Ionics*, **21(4)**, 1163–1170.

- [306] Thakur, A. K., Deshmukh, A. B., Choudhary, R. B., Karbhal, I., Majumder, M., & Shelke, M. V. (2017). Facile synthesis and electrochemical evaluation of PANI/CNT/MoS₂ ternary composite as an electrode material for high performance supercapacitor. *Materials Science and Engineering: B*, **223**, 24–34.
- [307] Yanilmaz, M., Dirican, M., Asiri, A. M., & Zhang, X. (2019). Flexible polyaniline-carbon nanofiber supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, **24**, 100766.
- [308] Shim, J.-J. (2015). Ultrasmall SnO₂ nanoparticle-intercalated graphene@ polyaniline composites as an active electrode material for supercapacitors in different electrolytes. *Synthetic Metals*, **207**, 110–115.
- [309] Fan, Y., Liu, J.-H., Yang, C.-P., Yu, M., & Liu, P. (2011). Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**(2), 669–674.
- [310] Zhang, H., Hu, L., Tu, J., & Jiao, S. (2014). Electrochemically assembling of polythiophene film in ionic liquids (ILs) microemulsions and its application in an electrochemical capacitor. *Electrochimica Acta*, **120**, 122–127.
- [311] Bian, L.-J., Luan, F., Liu, S.-S., & Liu, X.-X. (2012). Self-doped polyaniline on functionalized carbon cloth as electroactive materials for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **64**, 17–22.
- [312] Park, J. H., & Park, O. O. (2002). Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes. *Journal of Power Sources*, **111**(1), 185–190.
- [313] Zhang, X., Lin, Z., Chen, B., Zhang, W., Sharma, S., Gu, W., & Deng, Y. (2014). Solid-state flexible polyaniline/silver cellulose nanofibrils aerogel supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **246**, 283–289.
- [314] Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A., & Shi, G. (2010). Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, **4**(4), 1963–1970.
- [315] Lei, D., Devarayan, K., Seo, M.-K., Kim, Y. G., & Kim, B.-S. (2015). Flexible polyaniline-decorated carbon fiber nanocomposite mats as supercapacitors. *Materials Letters*, **154**, 173–176.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Perihan YILMAZ ERDOĞAN

Öğrenim Bilgileri

Doktora:

Gaziantep Üniversitesi, Türkiye Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya (dr), 01 Eylül 2017-

Yüksek Lisans:

Tezli Program, İnönü Üniversitesi, Türkiye Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya (yl) (tezli), 01 Eylül 2015 - 01 Ağustos 2017 (2 yıl)

Lisans:

Anadal/Normal Öğretim, İnönü Üniversitesi, Türkiye Fen-edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01 Eylül 2011- 01 Haziran 2015 (3 yıl 10 ay)

Ar-Ge Yetkinlik

Makaleler

Tez kapsamında yapılan makaleler

1. A. Yavuz, P. Y. Erdogan, H. Zengin, G. Zengin, Electrodeposition and Characterisation of Zn-Co Alloys from Ionic Liquids on Copper, Journal of Electronic Materials, Received: 4 October 2021/Accepted: 7 June 2022
2. P. Y. Erdogan, A. Yavuz, N. Ozdemir & H. Zengin, Synthesis of CoOx from ethaline on a stainless steel mesh for supercapacitor applications, Chemical Papers, 2021, 2585-7290.
3. A. Yavuz, P. Y. Erdogan, N. Ozdemir, H. Zengin, G. Zengin & M. BEDİR, Effect of cathodic deposition potential on the performance of nanostructured cobaltbased film for asymmetric supercapacitor fabrication, Solid State Sciences, 2020, 1293-2558, 99

4. P. Y. Erdogan, H. Zengin & A. Yavuz, Growth and cycling of polyaniline electrode in a deep eutectic solvent: A new electrolyte for supercapacitor applications, Solid State Ionics, 2020, 0167-2738, 352.
5. P. Yılmaz Erdogan, N. Özdemir, H. Zengin & A. Yavuz, Süperkapasitör Uygulamaları için Elektrodolanmış Kobalt Temelli Filmin Nikel Köpük Elektrot Üzerine Sentezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2020, 2458-7575, 7, 2, 638- 648.
6. A. Yavuz, P. Yılmaz Erdogan & H. Zengin, The use of polyaniline films on flexible tape for supercapacitor applications, International Journal Of Energy Research, 2020, 0363-907X, 44, 14, 11941-11955.
7. A. Yavuz, P. Yılmaz Erdogan, N. Ertekin, H. Zengin, G. Zengin & M. Bedir, Electrochemical synthesis of CoOOH-Co(OH)₂ composite electrode on graphite current collector for supercapacitor applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 0957-4522, 30, 20, 18413-18423.

Diğer Makaleler

1. C. Akdoğan, Ö. F. Bakkaloğlu, M. Bedir, P. Yılmaz Erdogan & A. Yavuz, Electrodeposition of Fe-Zn, Fe-Mn and Fe-Zn-Mn alloys on steel from ionic liquids, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2022, 1842-3582, 17, 2, 589-586.
2. A.Yavuz, N. Ozdemir, P. Yılmaz Erdogan, H. Zengin, G. Zengin & M. BEDİR, Effect of electrodeposition potential and time for nickel film generation from ionic liquid electrolytes for asymmetric supercapacitor production, Thin Solid Films, 2020, 0040-6090, 711.
3. N. Ertekin, A. Yavuz, P. Yılmaz Erdogan & H. Zengin, Fabrication of Nickel Coating on a Stainless Steel Mesh for Supercapacitor Applications, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2019, 2459-580, 5, 2, 201-213.
4. A.Yavuz, N. Ozdemir, P. Yılmaz Erdogan, H. Zengin, G. Zengin & M. BEDİR, Nickelbased materials electrodeposited from a deep eutectic solvent on steel for energy storage devices, Applied Physics A-materials Science & Processing, 2019, 0947-8396, 125, 8.
5. N. Ertekin, P. Yılmaz Erdogan, H. Zengin & A. Yavuz, Süperkapasitör Uygulamaları için Nikel/Nikel Köpük Elektrodun İyonik Sıvı İçerisinden Elektrokimyasal Olarak Sentezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2019, 1302-1265, 19, 3, 586-594.

Bildiriler

1. P. Yılmaz Erdogan, A. Yavuz, N. Ertekin & H. Zengin, Electropolymerized Polyaniline Films For Electrochromic and Supercapacitor applications, Tam Metin Bildiri, The International Conference of Materials and Engineering Technology (TICMET'19), 10 Ekim 2019, 12 Ekim 2019.
2. N. ertekin, A. Yavuz, P. Yılmaz Erdogan & H. Zengin, Faradaic Properties Of Nickel Electrode In Aqueous and Non Aqueous Electrolyte, Tam Metin Bildiri, The International Conference of Materials and Engineering Technology (TICMET'19), 10 Ekim 2019, 12 Ekim 2019.
3. A. Yavuz, N. Ertekin & P. Yılmaz Erdogan, Electrochemical Behaviour of Nickel Films in Different Electrolyte Environments, Tam Metin Bildiri, ICAT'19 8TH International Conference on Advanced Technologies, 26 Ağustos 2019, 30 Ağustos 2019.
4. F. B. Emre, P. Yılmaz Erdogan & T. Seçkin, Dicarboxylic Acid Interaction With P(Nipam)-peoxcopolymers, Özet Bildiri, The International ISCMP, Ohrid, Makedonya, 25 Ağustos 2017, 28 Ağustos 2017.
5. F. B. Emre, P. Yılmaz Erdogan & T. Seçkin, ATRP Yöntemiyle Polilimonen Sentezi, Poster Sunumu, VI. Ulusal Polimer TBilim ve Teknolojisi Kongresi, Ankara, 04 Eylül 2016, 07 Eylül 2016.
6. P. Yılmaz Erdogan, T. Seçkin & S. Köytepe, Vanilin Kullanılarak Akıllı Doğal Polimer Elde Edilmesi, Poster Sunumu, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 01 Eylül 2014, 04 Eylül 2014

Patentler

1. Abdulcabbar Yavuz, Naime Ertekin, Perihan Yılmaz Erdoğan, Metin Bedir, Hüseyin Zengin, Gülay Zengin, A Flexible Electrode and Production Method Thereof, Patent Başvurusu, Uluslararası(PCT), Başvuru No: PCT/TR2021/050253, 22 Mart 2021
2. Abdulcabbar Yavuz, Naime Ertekin, Perihan Yılmaz Erdoğan, Metin Bedir, Hüseyin Zengin, Gülay Zengin, Bir Esnek Elektrot ve Üretim Yöntemi, Patent Başvurusu, Ulusal, Başvuru No: TR202004367, 20 Mart 2020

Burs ve Destekleri

Proje Bilgileri

TÜBİTAK: 115R023, Fotolüminesans Özelliklere Sahip Termal Kararlı MetalloSupramoleküler Jellerin Sentezi ve Uyarı Cevap Özelliklerinin İncelenmesi, 1001 - Araştırma, Burslu, Sonuçlandı, ARDEB, KBAG - Kimya Biyoloji Araştırma Destek Grubu, Projeye Katılma/Ayrılma Tarihleri: 01.10.2015 - 01.10.2017, Proje Başlangıç/Bitiş Tarihleri: 01.10.2015 - 01.10.2017.

BAP: MF.DT.19.40, Gaziantep Üniversitesi BAP, Araştırmacı, Polianilin Elektrodun Derin Ötektik Çözücü Ortamında Süperkapasitör Uygulamaları için Elde Edilmesi ve Kullanılması, 03.12.2019 – 03.02.2021, 14 999 TL

TÜBİTAK BİDEB Destekleri

Perihan Yılmaz Erdogan, Araştırma Burs ve Destekleri Müdürlüğü, 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı, Destekleniyor, 2014 – 1.

Perihan Yılmaz Erdogan, Etkinlik Destekleri ve Eğitim Bursları Müdürlüğü, 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı, Destekleniyor, 2021 - 1, 01.03.2021 - 30.09.2023.