

**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN
POLİPİROL VE FARKLI YAPILARDAKİ
KARBON TABANLI NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Heydar DEHGHANPOUR

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı
Nano Malzeme Bilim Dalı
Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2015
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN POLİPİROL VE FARKLI
YAPILARDAKİ KARBON TABANLI NANOKOMPOZİTLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Heydar DEHGHANPOUR

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nano Malzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2015**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN POLİPİROL VE FARKLI YAPILARDAKİ
KARBON TABANLI NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Heydar DEHGHANPOUR tarafından hazırlanan bu çalışma .30.../01.../2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı – Nano Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (3./3.) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. A. Kadir ÖZER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu .05.../02/2015 tarih ve .05.../155... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN POLİPİROL VE FARKLI YAPILARDAKİ KARBON TABANLI NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Heydar DEGHANPOUR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nano Mühendislik Anabilim Dalı
Nano Malzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerin yüzlerce katına kadar elektriksel yük kapasitansına sahip kapasitörlerdir. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak karbon, iletken polimer veya bunların kompozitleri kullanılabilir. Bu çalışmada yüksek seviyelerde enerji depolayan süperkapasitörler için malzeme olarak iletken polimer/karbon nanokompozitler karbon üzerinde pirolün kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Üç farklı yapıya sahip karbon (BP2000, Vulcan ve Regal) ile farklı miktarlarda polipirol kullanılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray kırınımı (XRD) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çevrimsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak da nanokompozitlerin spesifik kapasitansları hem taze elektrot için hem de 1000 çevrim ile yaşlandırılmış elektrot için belirlenmiştir. Nanokompozitlerdeki karbon ve polipirol miktarına bağlı olarak spesifik kapasitans değerlerinin oldukça değiştiği gözlenmiştir.

2015, 69 sayfa

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, Nanokompozit, Karbon, İletken polimer, Polipirol

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE AND DIFFERENT CARBON STRUCTURES BASED NANOCOMPOSITES FOR SUPERCAPACITORS

Heydar DEGHANPOUR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nano Engineering
Nano-Materials Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Supercapacitors have the electrical charge capacitance up to hundreds of times the conventional capacitors. Carbon, conducting polymers and their composites can be used as the supercapacitor electrode material. In this study, conducting polymer/carbon nanocomposites were synthesized via oxidative chemical polymerization of pyrrole on carbon for supercapacitors that store energy at high levels. Nanocomposites were prepared by using three different carbon structures (BP2000, Vulcan and Regal) with different polypyrrole amounts. The nanocomposites obtained were characterized by using nitrogen adsorption/desorption isotherms, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermal gravimetric analysis (TGA) methods. Specific capacitances of the nanocomposites were determined by using cyclic voltammetry (CV) method for both fresh electrode and the aged electrode after 1000 cycles. It was observed that the specific capacitances of the nanocomposites were significantly changed depending on the carbon and polypyrrole amount in the nanocomposites.

2015, 69 pages

Keywords: Supercapacitor, Nanocomposite, Carbon, Conducting Polymer, Polypyrrole

TEŞEKKÜR

Öncelikle kendi çalışma gruplarına katılmama izin veren ve tezimin hazırlanmasında bütün süre boyunca benim için en zor zamanlarda her türlü yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a ki tezimi onunla çalışmak benim için bir onur oldu, en içten teşekkürlerimi ifade ederim. Ayrıca onun sürekli desteği, bilgileri ve rehberliği olmadan bu proje mümkün olmazdı.

Aynı zamanda Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Jale NAKTİYOK'tan cömert teşvikleri ve benim için ilham kaynakları oldukları için teşekkür eder ve saygılarımı sunarım. Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN'e ayrıca TGA analizleri için de teşekkür ederim.

İki yıl yüksek lisans boyunca her türlü zahmetlerimizi çeken, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı başkanımız Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a teşekkür ederim.

En son da tezimin süresi boyunca bana her zaman destek olan ve sabır gösteren ailem ve özellikle anneme ve sevgili arkadaşlarıma derinden sevgi ve saygılar sunarım.

Heydar DEHGHANPOUR

Ocak, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri	4
2.2. Kapasitörler	6
2.2.1. Elektrostatik kapasitörler.....	8
2.2.2. Elektrolitik kapasitörler	8
2.2.3. Süperkapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler).....	9
2.3. Yük Depolama Mekanizmaları	12
2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri	16
2.4.1. Karbon ve türevi malzemeler	16
2.4.2. İletken polimerler	19
2.4.3. Kompozit malzemeler	22
2.4.4. İletken polimer/karbon nanokompozitler	24
2.4.5. Polipirol/karbon nanokompozitler.....	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1. Deneysel Yöntem	28
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	28
3.1.2. Farklı yapılarıdaki PPy/C nanokompozitlerinin sentez yöntemi.....	28
3.2. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri	30
3.2.1. BET analizi.....	30
3.2.2. SEM çalışmaları	30
3.2.3. XRD analizi	31
3.2.4. TGA çalışmaları	31

3.2.5. Elektrokimyasal karakterizasyon	31
3.2.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopi analizleri	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	34
4.1. Nanokompozitlerin BET sonuçları.....	34
4.2. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri	35
4.3. Nanokompozitlerin XRD sonuçları.....	39
4.4. Nanokompozitlerin TGA sonuçları	42
4.5. Nanokompozitlerin CV sonuçları.....	45
4.5.1. Karbon siyahlarının yaşlandırma testi öncesi ve sonrası CV sonuçları	45
4.5.2. Farklı potansiyel aralığında CV sonuçları.....	47
4.5.3. Farklı tarama hızları	51
4.5.4. Sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları	56
4.6. Nanokompozitlerin Empedans Sonuçları.....	59
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	70

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

A	Amper
Å	Angstrom
C	karbon
F	Yük Birimi
g	Gram
Hz	Frekans Birimi
m	Metre
ml	Mili Litre
mV	Mili Volt
N ₂	Azot
°C	Santigrad Derece
Q	Elektriksel Yük
s	Saniye
V	Volt
Z _{Im}	Empedans (İmajiner kısım)
Z _{Re}	Empedans (Reel kısım)
θ	Düzlem İle X-ışınları Arasındaki Aç
λ	Dalga Boyu

Kısaltmalar

AC	Alternatif Akım
APS	Amonyum Persülfat
C	Kapasitans
CB	Karbon Siyahı
CE	karşı elektrodu

CNT	Karbon Nanotüp
CV	Çevrimsel Voltametri
EDLC	Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler
EIS	Elektrokimyasal spektroskopi
MB	Metilen Mavisi
MWCNT	Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
PPy	Polipirol
Pt	Platin
pTS	p-toluensülfonat
p-TSA	Paratoluen Sülfonik Asit
PVA	Polivinil Alkol
PVP	Polivinil Prolidon
Py	Pirol
RE	Referans Elektrodu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	Tek Katmanlı Karbon Nanotüp
TGA	Termogravimetrik Analiz
VGCF	Buharla Büyütülmüş Carbon Fiberler
WE	Çalışma Elektrodu
XRD	X-ray Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği.....	5
Şekil 2.2. Kapasitörün enerji depolarken şematik görüntüsü	7
Şekil 2.3. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 2.4. Elektrolitik kapasitör	9
Şekil 2.5. Süperkapasitör şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6. EDLC kapasitör	13
Şekil 2.7. Helmholtz modeli	14
Şekil 2.8. Gouy-Chapman modeli.....	15
Şekil 2.9. Stern modeli.....	15
Şekil 2.10. Karbon siyahı yapısı	16
Şekil 2.11. Karbon allotropları.....	17
Şekil 2.12. Grafenin küresel amorf (sol), karbon nanotüp (orta) ve grafit (sağ) içerisinde sarılmışı.....	18
Şekil 2.13. Konjüge yapıya sahip iletken polimerler	21
Şekil 2.14. İletken, yarı-iletken ve Yalıtkan malzemelerde band aralığı.....	22
Şekil 3.1. Sentezlenmiş PPy/C kompozitlerin kuruma sonrası (a) ve toz hali (b).....	29
Şekil 3.2. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi	32
Şekil 4.1. Farklı karbon yapıları ile hazırlanmış nanokompozitlerin yüzey alanlarının eklenen pirol (Py) miktarı (ml) ile değişimi	35
Şekil 4.2. SEM görüntüleri	37
Şekil 4.3. SEM görüntüleri	38
Şekil 4.4. SEM görüntüleri	39
Şekil 4.5. BP2000 ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları	40
Şekil 4.6. Vulcan ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları.....	41
Şekil 4.7. Regal ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları	42
Şekil 4.8. BP2000 ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları.....	43
Şekil 4.9. Vulcan ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları	44
Şekil 4.10. Regal ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları	44
Şekil 4.11. a) Saf BP2000 b) Saf Vulcan c) Saf Regal'a ait CV sonuçları.....	46

Şekil 4.12. BP2000/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları	48
Şekil 4.13. Vulcan/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları.....	50
Şekil 4.14. Regal/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları	51
Şekil 4.15. BP2000/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları.....	53
Şekil 4.16. Vulcan/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları.....	55
Şekil 4.17. Regal/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları.....	56
Şekil 4.18. Nanokompozitlerin spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması 0-1.2V aralığında 50 mV/s tarama hızında alınan CV sonuçları.....	58
Şekil 4.19. BP2000 ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları	61
Şekil 4.20. Vulcan ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları	62
Şekil 4.21. Regal ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. PPy/C nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	29
Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin yapısal özellikleri.....	34
Çizelge 4.2. Yaşlandırma öncesi sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları	58
Çizelge 4.3. Yaşlandırma sonrası sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları	59

1. GİRİŞ

Değişen dünya karşısında, enerji dünya güçlerinin ve bilimsel topluluğun bir odak noktası haline gelmiştir. Daha verimli enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesi ve hassaslaştırılması büyük bir ilgi görmüştür. Yeni enerji depolama sistemleri ve daha verimli enerji sistemlerine ulaşmak için farklı yöntemlerin ve malzemelerin elektriksel özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. İdeal enerji depolama aygıtları arasında farklı metotlar, teknikler ve ekonomik gereklilikleri karşılamak üzere birçok enerji sistemi mevcuttur. Elektrokimyasal piller, manyetik enerji depolama, süperiletkenler, hidro pompalar, volanlar, sıkıştırılmış hava enerji depolama ve hidrojen depolama gibi genellikle enerji depolamak için önerilen alternatif ve rekabetçi aygıtlardır. Ayrıca ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler diye adlandırılan süperkapasitörler yüksek enerji ve kapasitansa sahip ve uzun ömürlü cihazlardır. İlk olarak küçük uygulamalar için önerilmişlerdir, örneğin hafıza yedekleme ve mikro güneş pilleri gibi. Şimdi yüksek enerji uygulamalarında, örneğin hibrit ve elektrikli araçlar, güç kalite sistemleri ve akıllı bariyerler gibi geniş bir alanda uygulanmaktadırlar (Conte 2010).

Elektrikli araçların ve taşınabilir elektronik cihaz pazarının gelişmesi yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip hafif ve modüler olmayan elektrik güç kaynaklarına giderek artan bir talep oluşturmuştur. Bunlar arasında, şarj edilebilir piller enerjiyi büyük miktarlarda depolayabilirler fakat spesifik güçleri düşüktür. Buna karşın, elektrokimyasal kapasitörler pillerden daha fazla güç sağlayabilirler fakat enerji yoğunlukları nispeten düşüktür. Bu yüzden, yüksek spesifik güce sahip kapasitörlerin enerji yoğunluklarını optimize etmek için bir çok strateji geliştirilmektedir (Raymundo-Piñero *et al.* 2006).

Taşınabilir ve hareketli uygulamalar için enerjinin depolanması için yaygın olarak piller ve kapasitörler kullanılmaktadır. Pillerde kimyasal enerji depolanır, anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu da kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümü sağlanır. Birincil pillerde kimyasal enerji bittikten sonra pil atılırken, ikincil

pillerde ise pil yeniden şarj edilerek defalarca kullanılabilir. Klasik kapasitörlerde ise elektriğin statik olarak depolanması söz konusudur ve pillerdeki gibi redoks reaksiyonları meydana gelmemektedir.

Ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler ise kapasitörler ve piller arasında enerji ve güç yoğunluğuna sahip kapasitör çeşididir. Klasik kapasitörlerle kıyaslandıklarında süperkapasitörler çok daha yüksek kapasitanslara ve dolayısıyla yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahiptirler. Süperkapasitörler uzun ömürleri (>100 000 çevrim), basit çalışmaları, kısa şarj zamanları, güvenli olmaları ve yaklaşık on kat daha iyi yüksek güç yoğunluklarından dolayı ikincil pillerden daha avantajlıdır (An *et al.* 2001).

Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Kapasitörlerin sınıflandırılması kullanılan elektrot malzemesine ve enerji depolama şekline (Faradaic veya Faradaic olmayan) göre yapılabilir. Süperkapasitörler yüksek yüzey alanına sahip elektrot malzemeleri ve ince elektrolitik dielektrik malzemelerine göre karakterize edilebilirler.

EDLC kapasitörlerde karbon veya karbon bazlı elektrotlar kullanılarak statik elektrik enerji depolaması yapılmaktadır. Günümüzde karbon malzemeler elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde temel bir rol oynamaktadır. Lityum-iyon pilleri için de aktif madde olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar; yeryüzünde bol miktarda bulunur ve çevreye uyumludur. Karbon aynı zamanda süperkapasitörlerde kompozit elektrotlar boyunca etkin bir elektrik yük dağıtıcı olarak kullanılır. Ancak enerji depolama uygulamalarında karbonun rolü, kararlılığı ve verimliliği ile ilgili hala birçok sorunlar vardır (Barsukov 2006).

Pseudokapasitörlerde ise metal oksitler veya iletken polimerler kullanılarak Faradaic yani elektrot ve elektrolit arasında elektron transferi yardımıyla elektrik enerjisi depolanabilmektedir. Pseudokapasitörlerde redoks reaksiyonu olduğu için statik olarak

elektrik enerjisinin depolandığı kapasitörlere göre daha yüksek kapasitans değerleri elde edilmektedir. Bu kapasitörlerdeki sorun ise uzun dönem çalışma koşullarında yeterli kararlılığa sahip olmamalarıdır.

Hibrit kapasitörlerde ise karbon ile ya metal oksitler ya da iletken polimerler kompozit haline getirilerek enerji depolaması yapılabilmektedir. Günümüzde kompozit malzemeler zorlu uygulamalar için yüksek performanslı mühendislik malzemeleri olarak geliştirilmektedir. Her bir kompozit malzeme temel olarak bir matris ve takviye elemanından oluşur ve böylece iki veya daha fazla malzeme birbiri içinde çözünmeden ve her malzeme kendi özelliğini kaybetmeden farklı metotlarla bir araya gelir. Yeni kompozit sistemlerin gelişimi ve onların fonksiyonelleştirilmesini anlamak için yoğun teknolojik alanlarda çalışan kişilerin katılımı gerekmektedir (Pilato and Michno 1994). Kompozit malzemeler sadece ağırlık azaltma ve mukavemet artırma amacıyla elde edilmez, son yıllarda elektrik alanlarında ve enerji depolama gibi birçok disiplinli amaçlarla da farklı kompozitler üretilmektedir. Kompozit malzemelerde kullanılacak olan fazlardan biri (genellikle takviye veya dolgu maddesi) nano boyutta olursa bu kompozitler nanokompozit olarak adlandırılırlar. Süperkapasitörlerde hibrit kapasitörlerin kullanılmasının amacı yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak istenmesinin yanısıra kapasitörün kararlılığının artırılmasıdır.

Bu çalışmanın amacı, süperkapasitörler için farklı yapılara sahip karbon ile pirolün kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak karbon/polipirol nanokompozitlerinin hazırlanması ve elde edilen kompozitlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonunun yapılmasıdır. Hazırlanan nanokompozitlerle oldukça yüksek kapasitanslara sahip süperkasitör malzemelerinin hazırlanması hedeflenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri

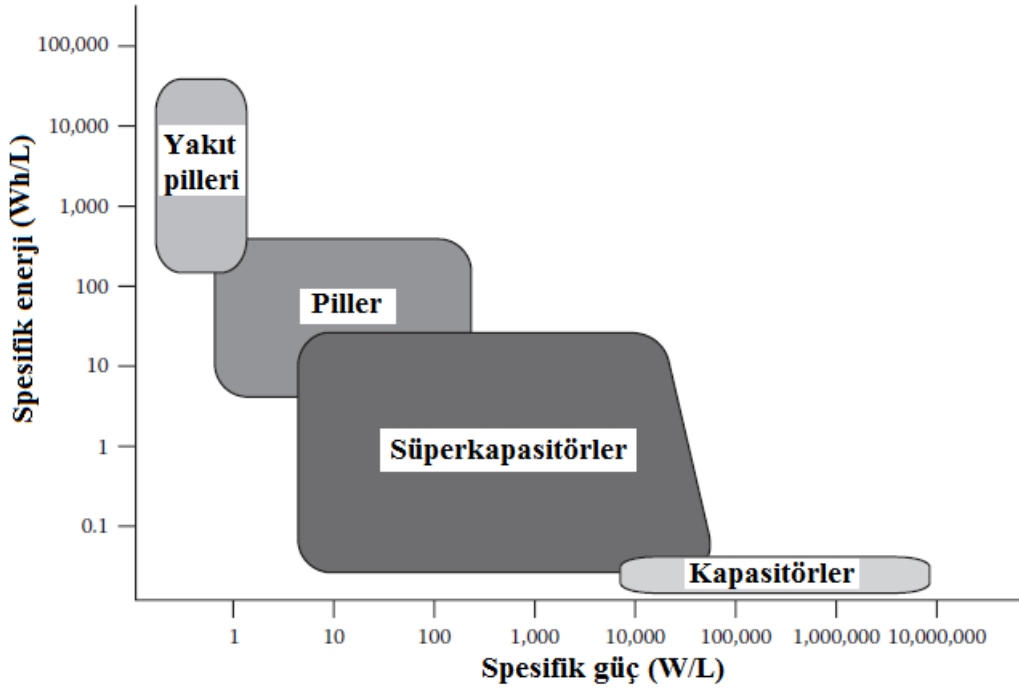
Alternatif akım (AC) sistemindeki elektrik enerjisi elektriksel olarak depolanamaz. Buna karşın, enerji AC elektriğinin dönüştürülmesi ve elektromanyetik, elektrokimyasal, kinetik veya potansiyel enerji olarak depolanabilir. Her bir enerji depolama teknolojisi genellikle enerjiyi bir formdan diğerine dönüştürmek için güç dönüşüm birimi içerir. Enerji depolama sisteminin uygulamasını etkileyen iki faktörden biri cihaz içine ne kadar enerji depolanabileceğidir ki bu durum cihazın karakteristiğidir. Diğer faktör ise depolama cihazına veya cihazından enerjinin transfer hızıdır. Transfer hızı güç dönüşüm ünitesinin maksimum gücüne bağlıdır ve ayrıca depolama cihazının yanıt hızından etkilenir (Ribeiro *et al.* 2001).

Elektriksel enerji depolama sistemleri elektrik enerjisinin bir güç ağından başka bir forma dönüştürülerek gerektiğinde kullanılmak üzere depolanmasını içerir. Böyle bir işlem elektriğin ya düşük ihtiyaç, düşük üretim maliyetli veya kesintili enerji kaynaklarından üretimine ve yüksek ihtiyaç, yüksek üretim maliyeti ve başka hiçbir üretim aracının olmadığı durumlarda elektriğin kullanımına olanak sağlar. Bu enerji depolama sistemleri taşınabilir cihazlar, ulaşım araçları ve sabit enerji kaynakları gibi bir çok uygulamaya sahiptir (Chen *et al.* 2009).

Modern teknoloji kullanıma göre büyük ve küçük sistemler için enerjinin depolanmasını gerektirmektedir. Elektrik enerjisi farklı iki şekilde depolanabilmektedir.

- 1) Dolaylı olarak kimyasal enerjinin pillerde depolanması ile, farklı potansiyele sahip elektrotlar arasında Faradaic yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu sahip olunan kimyasal enerji salınan yükler ile elektrik işine dönüşebilir
- 2) Doğrudan elektrostatik olarak, kapasitörün plakaları yüzeyinde negatif ve pozitif elektrik yükü olarak Faradaic olmayan elektrik enerji depolanması ile (Conway).

Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği, Ragone grafiği (Şekil 2.1) ile verilir ve bu grafikte en fazla alanı süperkapasitörler kapsar (Conway). Yakıt pillerinde elektrik enerjisi depolaması yapılmaz sadece elektrik enerjisi üretimi yapılır. Yakıt pillerinin pillerle olan benzerliği kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirmeleridir, temel farkı ise pillerdeki gibi kimyasal enerji yakıt pilinde depolanmaz fakat yakıt pili sistemine sürekli bir yakıt ve oksitleyici beslemesi yapılır ve besleme devam ettiği sürece de elektrik enerjisi elde edilir. Kapasitörlerde ise elektrostatik olarak elektrik enerjisi depolaması yapılır. Süperkapasitörler ise kapasitörlerin çok gelişmiş halleridir



Şekil 2.1. Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği

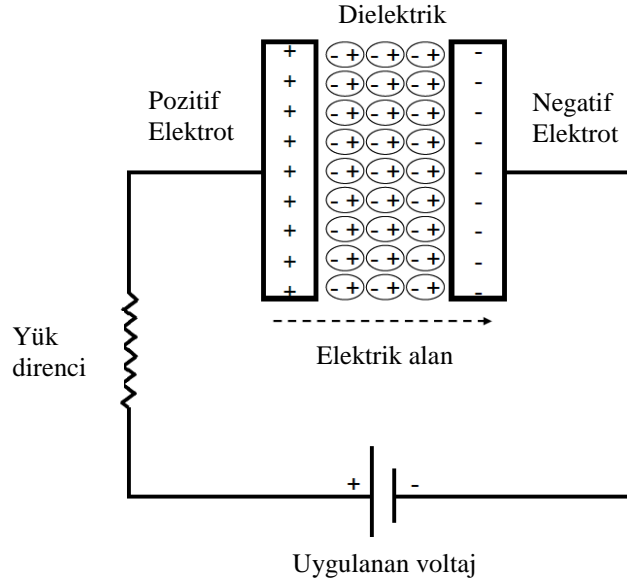
Süperkapasitörleri pillerin yerini alacak enerji depolama sistemleri olarak değil de spesifik enerji ve güç bakımından pilleri tamamlayacak sistemler olarak görmemiz gerekir (Beguin and Frackowiak 2013).

2.2. Kapasitörler

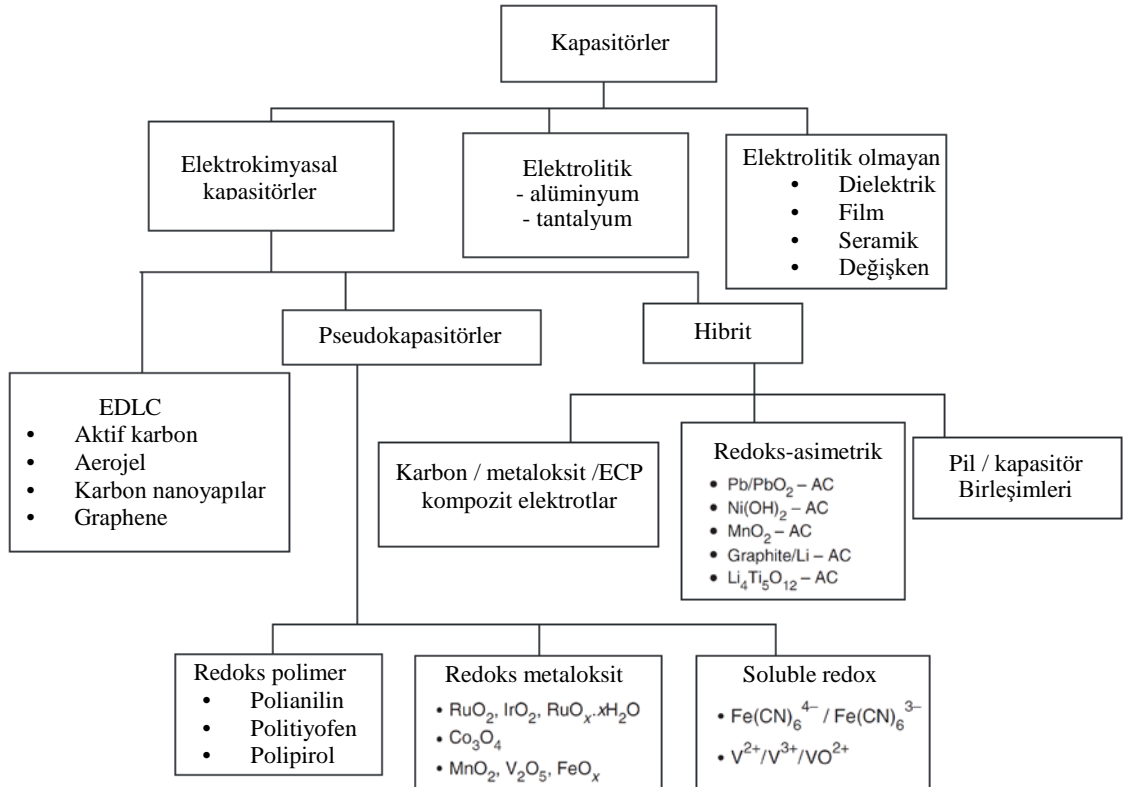
Kapasitörler elektrik enerjisini Farad'ın kesirleri veya katları mertebesinde depolayan temel elektriksel devre elemanlarıdır (bir Farad kapasitörde bir Volt (V) değişim olduğunda kapasitörün Coulomb cinsinden kazanacağı yükür). Kapasitörlerin temel olarak iki uygulaması vardır. Birinci uygulaması malzeme elektrik enerjisi ile şarj edilebilir ve gerektiğinde deşarj edilebilir. Bu fonksiyon güç kaynaklarının dalgalanmayı önleyici devrelerinde, mikrobilgisayarların yedekleme devrelerinde ve şarj-deşarj zamanlayıcı devrelerde uygulanır. Başka bir uygulaması da doğru akım akışının bloke edilmesidir. Bu fonksiyon belirli frekansları ayırmak veya ortadan kaldırmak için filtrelerde kullanılır (Balakrishnan and Subramanian 2014).

Çift katmanlı bir aygıtla elektrik yükü depolamak için ilk elektriksel cihaz 1957 yılında Becker tarafından rapor edilmiştir. Kapasite enerji tutma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Yüksek kapasiteli olmak kapasitörün daha fazla enerji tutması anlamına gelmektedir. Kapasitenin ölçüm birimi Farad'dır. Kapasitörler aslında pillerin bulunmasından önce elektrik enerjisini depolamak için üretilmiş aygıtlardır. Bu aygıtlar ilk kez yaklaşık 1700 yıllarında üretilmişlerdir. Kapasitörler farklı şekillerde yapılırlar ve en yaygın olanları düzlemsel kapasitörlerdir, bu kapasitörlerin ana yapısı iki iletken tabaka ve aralarındaki yalıtkan dielektrik malzemedendir oluşur. İletken tabakalar nispeten büyük ve birbirine yakın tutulur. Kapasitöre bir voltaj uygulandığında, karşıt elektrik yükler her elektrotun yüzeyleri üzerinde toplanır. Yükler yalıtkan ile ayrı tutulduğunda bir elektrik alanı oluşur ve bu şekilde kapasitörün enerji depolaması sağlanır. Bu durum Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Halper and Ellenbogen 2006).

Günümüzde şekil, boyut, yalıtkan malzemesi ve kapasitans değerine göre sınıflandırılmış çeşitli kapasitörler üretilmektedir. Şekil 2.3'de kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması verilmiştir (Beguin and Frackowiak 2013).



Şekil 2.2. Kapasitörün enerji depolarken şematik görüntüsü



Şekil 2.3. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması

2.2.1. Elektrostatik kapasitörler

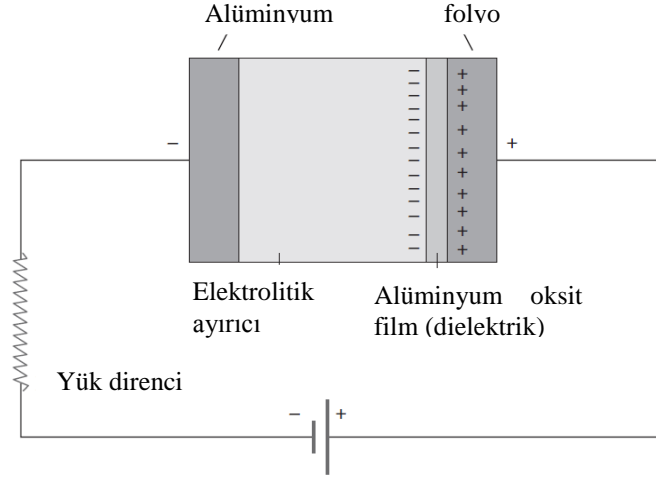
Elektrostatik kapasitörler Şekil 2.2’de verildiği gibi iki iletken elektrotun yükleri ayrı tutan yalıtkan bir dielektrikle ayrılması sonucu oluşmuştur. İki elektrot arasına voltaj uygulandığında her bir elektrot yüzeyinde zıt yükler oluşur. Zıt yüklerin ayrılması kapasitörün elektrik enerjisi depolamasına sebep olan elektrik alanına yol açar. Kapasitörün elektrik enerjisi depolama yeteneği kapasitansı, C ile verilir ve depolanan pozitif yükün Q, uygulanan voltaja oranına eşittir (Balakrishnan and Subramanian 2014).

$$C = \frac{Q}{V}$$

Kapasitörler, birim kütle veya birim hacim başına hesaplanabilen enerji ve güç yoğunlukları ile karakterize edilirler.

2.2.2. Elektrolitik kapasitörler

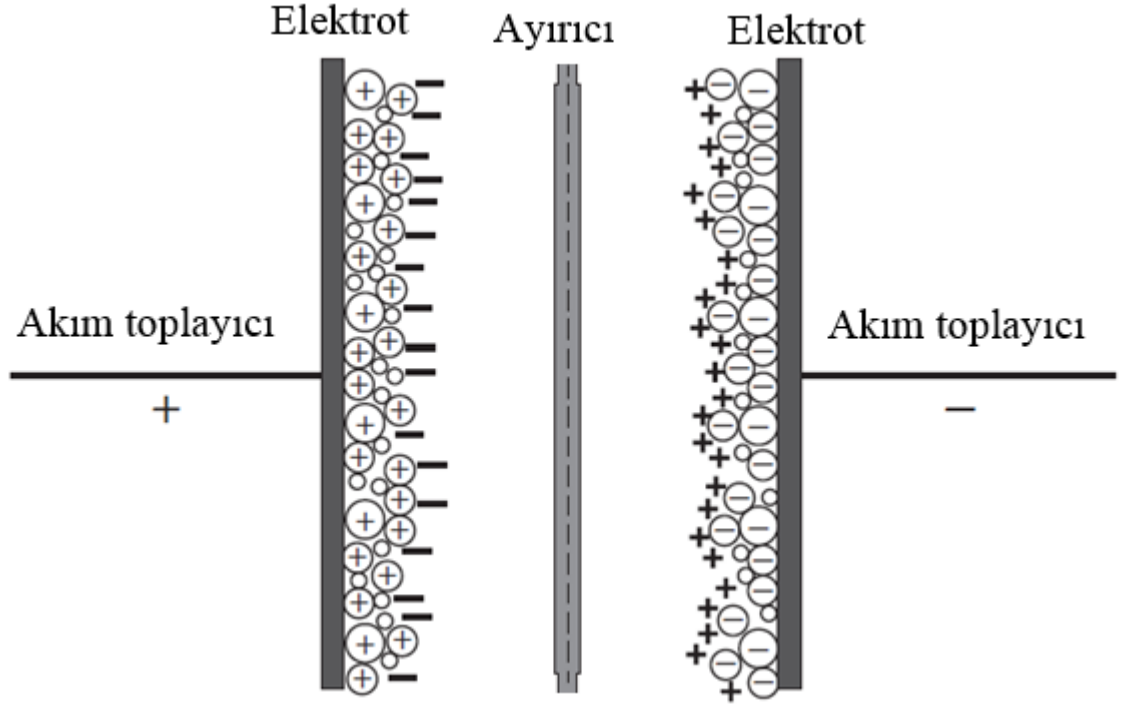
Yeni nesil kapasitörler sözde elektrolitik kapasitörlerdir. Bu kapasitörlerde alüminyum ve tantal elektrotlar ile seramik dielektrik malzeme kullanılır (Şekil 2.3) (Balakrishnan and Subramanian 2014). Elektrolitik kapasitörlerde dielektrik ve elektrot arasında iletken olarak elektrolit kullanılır.



Şekil 2.4. Elektrolitik kapasitör

2.2.3. Süperkapasitörler (elektrokimyasal kapasitörler)

Klasik kapasitörlerin çok gelişmiş hali olan süperkapasitörler (Şekil 2.5), son on yılda önemli ölçüde olgunlaşmış ve enerji depolamanın önemli derecede kolaylaştırılması için ortaya çıkmıştır. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabakanın elektrik alanı içerisinde enerji depolama özelliğine sahiptirler. Ayrıca ultrakapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak bilinen süperkapasitörlerin kapasitanslarının geleneksel kapasitörlerin kapasitanslarından birkaç kat fazla olması için bu kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesinin yüzey alanının yüksek ve elektrolitik dielektriklerinin ince olması gerekmektedir (Balakrishnan and Subramanian 2014).



Şekil 2.5. Süperkapasitör şematik gösterimi

Süperkapasitörlerin yüksek iyonik elektrolit iletkenliğine, yüksek iyonik ayırıcı iletkenliğine, yüksek elektronik ayırıcı direncine, yüksek elektrot elektronik iletkenliğine, yüksek elektrot yüzey alanına, düşük ayırıcı ve elektrot kalınlığına sahip olmaları gerekmektedir.

Süperkapasitörler aşağıdaki elemanlardan oluşmaktadır (Balakrishnan and Subramanian 2014):

Elektrotlar: Süperkapasitörlerde elde edilen yüksek kapasitansların sebebi elektrot ve elektrolit arasında iyi temas sağlayan yüksek yüzey alanına sahip elektrotlardır. Elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olması ve elektrokimyasal olarak inert olması gerekmektedir. Bu amaçla, yüksek reaktiviteye sahip metal oksitler, karbon, grafit, iletken polimerler ve bunların kompozitleri kullanılabilir. Karbonun kullanıldığı süperkapasitörlerde kapasitans 250 F/g'a ulaşabilir.

Elektrolit: Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler katı, organik veya sulu formda olabilir. Kullanılan elektrolitin yüksek iletkenliğe ve kapasitörün mümkün olan en yüksek voltajda çalışmasına olanak sağlayan elektrokimyasal kararlılığa sahip olması gerekmektedir.

Ayırıcı: Kullanılan elektrolit türüne göre farklı ayırıcılar kullanılabilir. Organik elektrolitler için polimer veya kağıt ayırıcılar daha uygun iken sulu elektrolitler için cam fiber veya seramik ayırıcılar daha uygundur.

Süperkapasitörler net olarak üç grupta sınıflandırılmışlardır, bunlar elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir. Mevcut yaklaşımlara göre bu üç sınıflandırma hücre tasarımı, elektrot malzemeleri ve temel çalışma prensipleri (fiziksel ya da kimyasal, ya da bu ikisinin kombinasyonu) ile ilgilidir (Conte *et al.* 2010). Süperkapasitörler elektrik enerjisini katı/elektrolit arayüzeyinde oluşan çift tabakada (Helmholtz tabaka) depolarlar (Kötz and Carlen 2000).

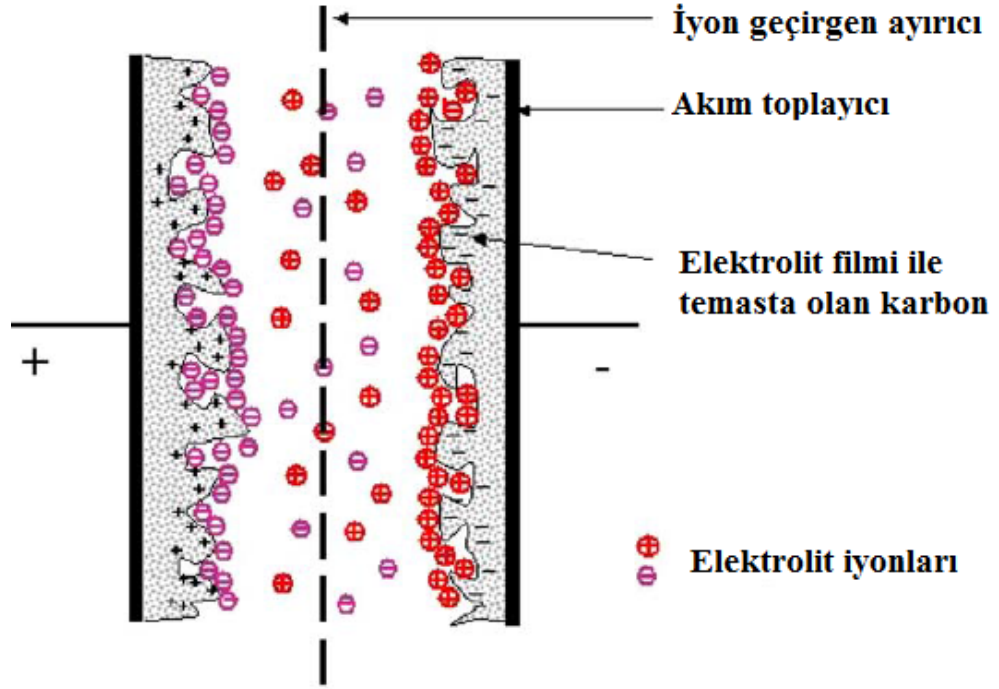
- Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC); elektrot olarak karbon ve türevlerinin kullanıldığı bu kapasitörlerde elektrik enerjisi iletken elektrot ile elektrolitin arayüzeyindeki Helmholtz çift tabakada ayrılan yükün elektrostatik olarak depolanması sonucu elde edilir (Shi 1996).
- Pseudokapasitörler; elektrot olarak metal oksitler ve iletken polimerler kullanılır. Elektrik enerjisi, elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonların tersinir Faradaic yük transferi ile oluşan redoks reaksiyonları ve elektrosorpsiyon sonucu elektrokimyasal olarak depolanır. Pseudokapasitans Faradaic'tir (yani elektrot-elektrolit arayüzeyinde elektron transferini içerir) ve elektrolit ile elektrot yüzeyindeki elektroaktif tür ile tersinir ve hızlı redoks reaksiyonunu içerir. Pseudokapasitans çift tabaka kapasitansından fazla olabilir ama düşük güç yoğunluğu (zayıf elektriksel iletkenlikten dolayı) ve uzun dönem çevrimlerde düşük kararlılık gibi sorunları mevcuttur (Snook *et al.* 2011).
- Hibrit kapasitörler; bu kapasitörlerde elektrotlar hem çift tabaka kapasitans hem de pseudokapasitans özelliği gösterirler. Faradaic ve Faradaic olmayan işlemlerle enerjinin

depolandığı hibrit kapasitörlerde EDLC'lerde daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşılabilir. Kompozit, asimetrik ve pil tipi olmak üzere üç tür hibrit kapasitör mevcuttur. Kompozit kapasitörlerde, karbon bazlı malzemeler iletken polimerler veya metal oksitlerle birlikte kullanılırlar. Kullanılan karbon malzemeler kapasitif çift tabaka yükü ve yüksek yüzey alanı sağlarken pseudokasitif malzeme ise Faradaic reaksiyonlardan dolayı kapasitansın artmasını sağlar. Asimetrik hibrit kapasitörler Faradaic olmayan EDLC elektrot ile Faradaic pseudokapasitörlerin birleştirilmesi sonucu oluşturulur. Pil tipi hibrit kapasitörlerde ise süperkapasitör elektrotu ile pil elektrotu birleştirilir. Bu konfigürasyon ile yüksek enerjili süperkapasitörler ve yüksek güçlü piller elde edilebilir (Peng *et al.* 2008; Balakrishnan and Subramanian 2014).

2.3. Yük Depolama Mekanizmaları

Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmaları tam olarak anlaşılamamakla birlikte önerilmiş bazı mekanizmalar elektrokimyasal çift tabakada yük depolanmasını açıklayabilecek yorumlar getirmektedirler.

EDLC kapasitörler (Şekil 2.6) iki karbon elektrot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşmaktadırlar. Birbirine benzemeyen fazlar veya malzemeler arasında arayüzey in olduğu bilinmektedir ve bu arayüzeyde yüklü parçacıkların ve düzenlenmiş dipollerin mevcut olduğu bilinmektedir ve bu arayüzey EDLC kapasitörlerde elektrik çift tabaka olarak adlandırılmaktadır. Kapasitöre potansiyel uygulandığında, elektrotlarda yük birikir. Elektrottaki yükün zıt yüküne sahip elektrolitteki iyonlar ayırıcıdan difüze olarak elektrotun porlarına geçerler. Zıt yüklü bu iyonların elektrot yüzeylerinde birikmesi her bir elektrotta çift tabaka yükünün oluşmasına sebep olur. Bu tip kapasitörlerde kimyasal bir olay olmadığından dolayı sistem tersinirdir ve oldukça yüksek çevrim kararlılığına sahiptirler (Pandolfo and Hollenkamp 2006).

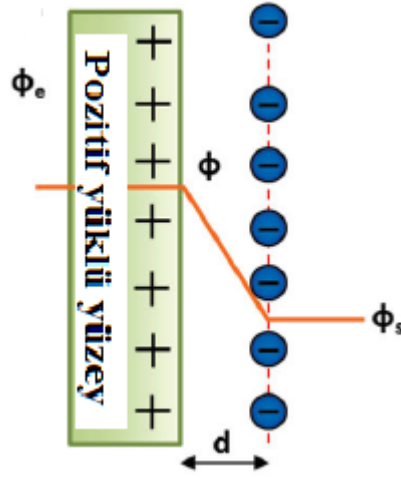


Şekil 2.6. EDLC kapasitör

EDLC kapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları için önerilmiş üç model mevcuttur.

- Helmholtz Modeli:

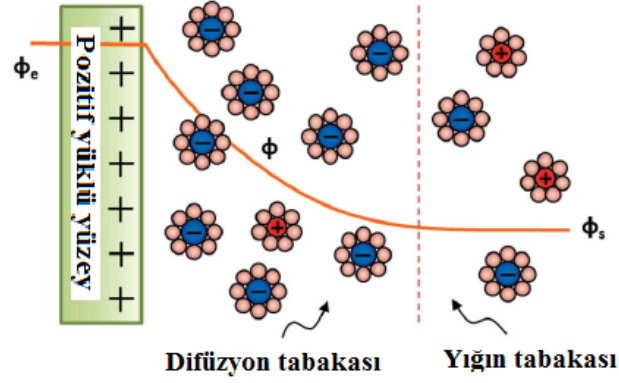
Bu modele göre basit paralel plaka kapasitörlerine benzer olarak pozitif ve negatif yükler arayüzeylerde depolanır. Helmholtz modeline göre enerji depolanması Şekil 2.7 da verilmektedir. Potansiyel gradyanı elektrik çift tabaka alanında oluşmaktadır (Balakrishnan and Subramanian 2014). Helmholtz modeli temelde elektrot yüzeyi polarize olduğunda elektrot/elektrolit arayüzeyindeki yük ayrımını tanımlar. Bu durumda zıt işaretli yükler elektrolitten elektrot yüzeyine doğru hareket ederek yük nötralizasyonunu sağlamak için birkaç nanometre kalınlığında yoğunlaşmış tabaka oluştururlar ve çift tabaka diye adlandırılır. İyonlar ve elektrot arasındaki d mesafesi arttıkça elektrot çevresindeki potansiyel azalır (Beguin and Frackowiak 2013).



Şekil 2.7. Helmholtz modeli

- Gouy-Chapman Modeli:

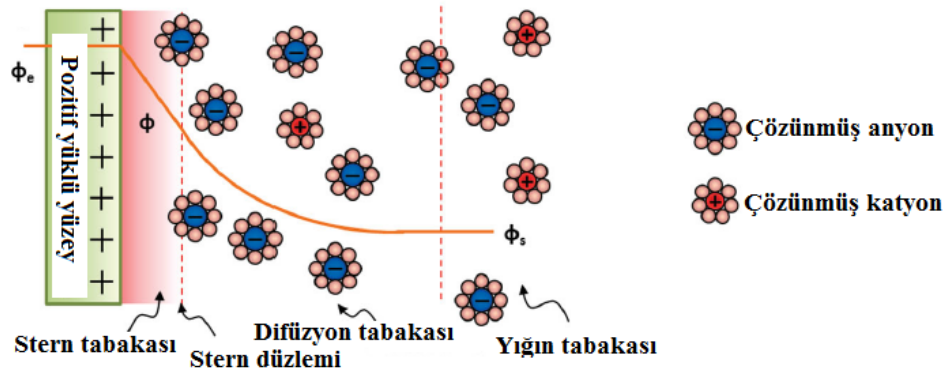
Gouy-Chapman modeli potansiyel üzerine statik yüzey yükünün etkisini tanımlamaktadır. Negatif yüzey yükü çift tabakanın oluşmasına sebep olurken çözeltideki pozitif iyonlar yüzeydeki negatif yükleri dengelemeye çalışır. Böylece bu model yardımı ile Helmholtz modelinde dikkate alınmayan elektrolit konsantrasyonu da hesaba katılmış olur. Gouy-Chapman modeli Helmholtz modeline göre daha iyi bir yaklaşımdır (Balakrishnan and Subramanian 2014). Bu modelde Helmholtz modelinde dikkate alınmayan iyonların çözeltiden difüzyonu, elektrot ve çözücünün dipol momenti arasındaki etkileşim de dikkate alınır. Gouy-Chapman elektrokimyasal çift tabaka için elektrot yüzeyinden yığın akışkana üssel olarak değişen bir potansiyel düşüşünü modelinde önermiştir (Beguin and Frackowiak 2013).



Şekil 2.8. Gouy-Chapman modeli

- Stern Modeli:

Gouy-Chapman modeline göre iyonlar nokta yükler gibi davranırlar ve iyonların yüzeye ulaşması için herhangi bir fiziksel limit yoktur (Şekil 2.8). Bu yaklaşım doğru değildir ve Stern tarafından Gouy-Chapman çift tabaka teorisi modifiye edilmiştir. Bu teoriye göre iyonlar sonlu bir boyuta sahiptir ve yüzeye birkaç nanometreden fazla yaklaşamazlar (Balakrishnan and Subramanian 2014). Gouy-Chapman modeli çok yüklü çift tabakalar için yeterli olmadığından Stern, Helmholtz ve Gouy Chapman modellerini birleştiren iyonik türlerin difüzyon tabakasından hidrodinamik hareketini ve elektrot yüzeyine yakın yerde iyonların birikmesini açıklayan bir model önermiştir. Bu iki tabakanın eşdeğer iki seri kapasitöre eşit olduğunu önermiştir (Beguin and Frackowiak 2013).

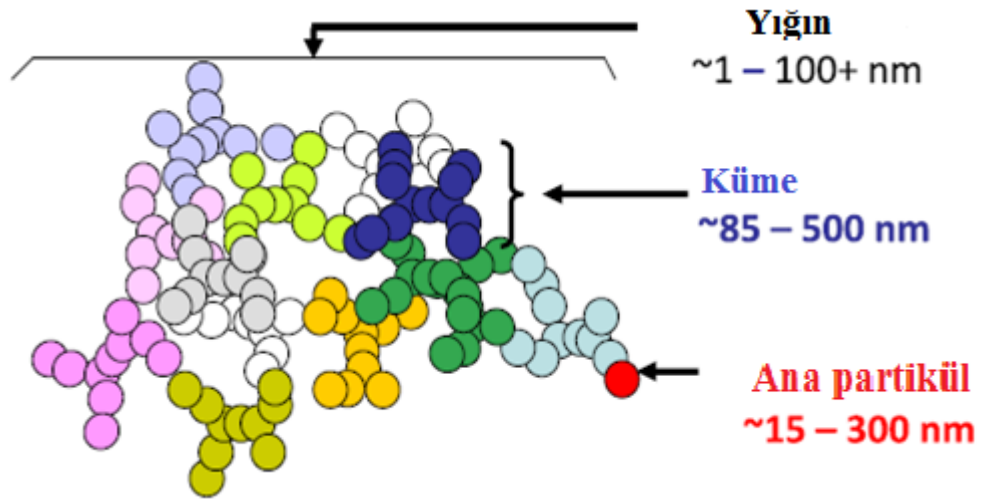


Şekil 2.9. Stern modeli

2.4. Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

2.4.1. Karbon ve türevi malzemeler

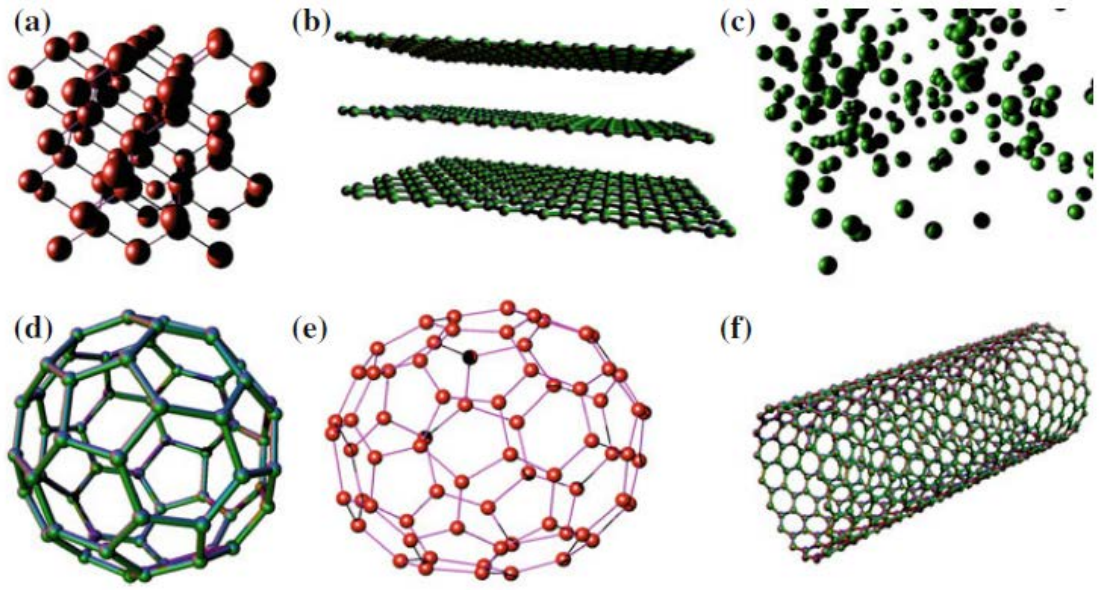
C sembolü ile gösterilen karbon (latince: karbo "kömür"), atom numarası 6 ve periyodik tablonun 14. Grubunda yer alan ametal bir maddedir ve dört elektron vermesi ile kovalent bağlar oluşturur. Bu ametalin sabit üç doğal izotropu vardır (^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C). Karbon eski çağlardan beri bilinen birçok unsurlardan biridir ve kütle olarak evrende en bol bulunan dördüncü kimyasal elementtir. Aynı zamanda insan vücudunda kütle olarak bulunan ikinci elementtir (Ren *et al.* 2012). Karbon siyahının (carbon black) ticari olarak üretilmesi yaklaşık yüz yıl olmuştur. Toz halinde olan ince siyah saf karbon elementinin birçok kullanım alanı vardır. Genellikle karbon siyahı mürekkepler, boyalar, plastik, araç lastikleri, kauçuk, kaplamalar ve otomotiv ürünlerinde katkı veya takviye maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu elementin özgül yüzey alanı, parçacık boyutu ve yapısı, iletkenlik ve renk gibi özelliklerini kontrollü koşullar altında etkileyen bir maddedir. Karbon siyahı yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir (Long *et al.* 2013).



Şekil 2.10. Karbon siyahı yapısı

Karbonun iyi bilinen allotropları elmas, grafit, amorf karbon ve fullerenlerdir. Şekil 2.11'de bu allotropların kristalografik yapıları gösterilmiştir. Elmas (Şekil 2.11a)

yüksek optik dağılma ve sertliği ile ünlüdür ve yüksek sertliğinden dolayı endüstriyel kesme ve parlatma araçlarında uygulanabilir. Grafit tabakalı ve düzlemsel bir yapıya sahiptir (Şekil 2.11b). Her tabakada karbon atomları altıgen bir kafes şeklinde düzenlenmiştir, kafes parametresi 0.142 nm iken düzlemler arası mesafe 0.333 nm'dir. Karbon atomları ve Van der Waals çekme kuvveti bu tabakaları birlikte tutar (Ren *et al.* 2012).

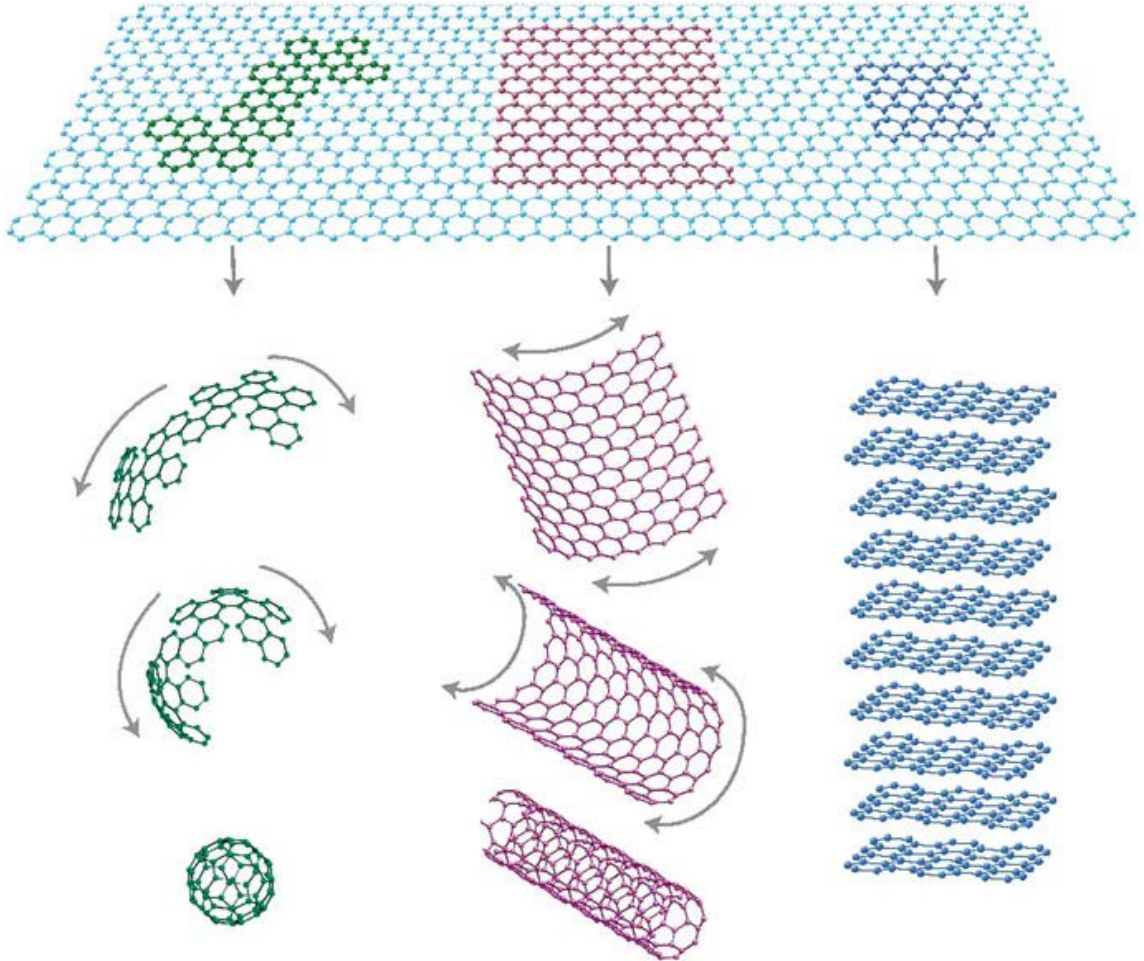


Şekil 2.11. Karbon allotropları

a Elmas. Karbon atomları bir dörtgen kafes-düzenine içinde birbirine bağlanır. b Grafit. Karbon atomları, bir altıgen kafes tabakaları halinde bir araya birleştirilir. c Amorf karbon. Karbon atomları rastgele düzenlenmektedirler. d Küresel fullerene, C60. Karbon atomları fullerene beşgen ve altıgen biçiminde bir arada bağlanırlar. e Elipsoidal fullerene, C70. Karbon atomları bir elipsoidal formu içinde bir araya gelirler. f Tüp fulleren, SWCNT. Karbon atomları, bir boru şeklindeki biçimi içindedir.

Grafiti oluşturan her bir tabaka grafen (ilk iki boyutlu kristal atom) olarak adlandırılmıştır. Son yıllarda grafen üzerinde yapılan araştırmalarda çok önemli gelişmeler olmuştur. Bu kumaşa benzer bir karbon atom kalınlığında olan malzeme, yüksek mekanik gücü, oldukça yüksek elektrik ve termal iletkenlik ve gazlara karşı sızdırmazlık ve çok çeşitli uygulamalar için birçok üst özellikleri bir araya getirir (Novoselov *et al.* 2012). Amorf karbon is ve siyah karbon gibi herhangi bir kristal yapıya sahip değildir (Şekil 2.11 d). Amorf karbon mürekkep, boya ve endüstriyel kauçuk için dolgu maddeleri olarak kullanılabilir. Karbonun dördüncü allotropu

nanoölçüde olan fullerendir. Şekil 2.11 d-f fulleren üyelerinin yapılarını gösterir. Fulleren ailesi küresel fullerenler, ellipsoidal fullerenler, uzun silindirik CNT (karbon nanotüpler) ve düzlemsel grafeni içermektedir. Nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte fullerenler nano uygulamalarında önemli bir rol oynar. Grafen karbonun küresel, grafit ve nanotüp allotroplarının temel yapı elemanıdır (Şekil 2.12). Örneğin kristal yapı grafit birlikte istiflenmiş birçok grafen levhalardan oluşmaktadır. Grafen süper fiziksel özellik ve yüksek iletkenliğe sahip olduğundan dolayı güneş pilleri, süperkapasitörler, elektronik aygıtlarda ve optik özelliği gerektiren alanlarda uygulanmaktadır (Ren *et al.* 2012).



Şekil 2.12. Grafenin küresel amorf (sol), karbon nanotüp (orta) ve grafit (sağ) içerisinde sarılmışı

Yukarıda verilen bilgilere göre, karbon çeşitli şekillerde (karbon siyahı, karbon nanotüp, vb) süperkapasitörler için en uygun olarak kullanılan ticari malzemelerdir. İlk süperkapasitör karbon-karbon şeklinde üretilmiştir, daha sonra çeşitli polimerler ile de birleştirilerek yüksek kapasitanslı süperkapasitörler ortaya çıkmıştır. Karbon malzemesi, düşük maliyet, yüksek iletkenlik, yüksek kapasite ve yüksek termal kararlılığı gibi birçok avantaja sahip olduğundan, süperkapasitörler için popüler bir malzemedir (Liew 2012).

Farklı karbon yapıları süperkapasitörlerde kullanılmaktadırlar. Bu karbon yapıları, karbon siyahı, karbon aerogel, karbon fiber, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerden oluşmaktadır. Li *et al.* (2010) yeni bir doplanmış aktif karbonu oksipolimerizasyon yöntemi ile H₂SO₄-doplanmış polianilinden sentezlemişlerdir. Doplanmış karbondan 235 Fg⁻¹ gibi yüksek spesifik kapasitans elde edilmiştir ve spesifik kapasitans 10.000 çevrimden sonra 11 Ag⁻¹ yüksek akım yoğunluğunda azalmıştır ve bu da karbonun mükemmel bir döngü dayanaklılığına sahip olduğunu ve süper kapasitörler için umut verici bir destek malzemesi olduğunu göstermiştir.

Zapata-Benabithé *et al.* (2012) formaldehit, resorsinol veya pirokatekol polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanan organik aerogellerin karbonizasyonu ile karbon aerogeller elde etmişlerdir. Bu çalışmada karbon gözenek hacminin ve yüzey alanının artırılması için KOH ile aktifleştirilmiştir. KOH aktivasyonu sonrası 1935 m²g⁻¹ gibi çok yüksek yüzey alanına sahip aktifleştirilmiş karbon aerogelin spesifik kapasitansı 220 Fg⁻¹ olarak elde edilmiştir.

2.4.2. İletken polimerler

1970'lerin ortalarında iletken polimerlerin keşfinden beri birçok akademik kurumlar için bu iletken yeni malzemeler önemli bir araştırma alanı olmuştur. Bu araştırmalar iletken polimer ürünlerinin endüstriyel gelişmesini desteklemiştir (Wallace *et al.* 2008). Polimerlerin termal ve elektrik izolasyonu görevine sahip olmaları gibi aynı zamanda modern yaşamda özel polimerler elektrik iletimi görevi de yapabilirler. Çeşitli iletken

polimerlerin kullanımı, diğer iletken malzemelerin kullanımının uygun olmadığı alanlarda, büyük gelişmelere yol açmaktadır. Bu konuda yoğun araştırmaların yapılması ve birçok farklı endüstriyel, devlet ve üniversite araştırmacılarının çalışmaları nedeniyle, hızla büyüyen yeni bir kavram meydana gelmiştir (Seymour and Chemistry 1981). 2000 yılında iletken polimerleri keşfeden üç kişiye Alan MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa Nobel ödülü verildi (Wallace *et al.* 2008).

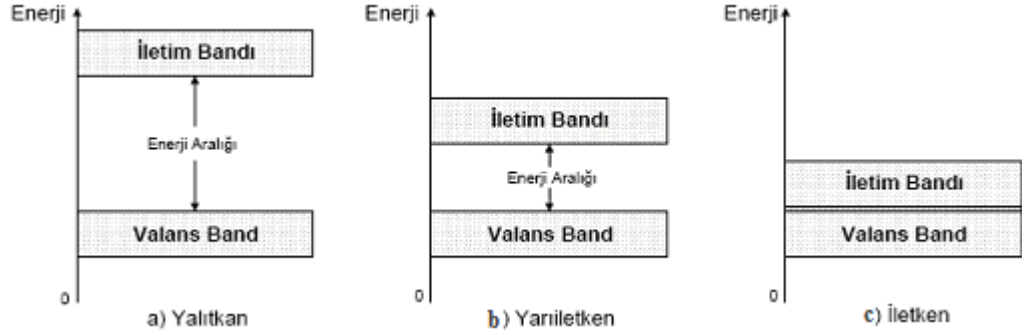
Polipirol, politiyofen, polianilin ve sülfonlu polianilin gibi iletken elektroaktif polimerler kompleks ve dinamik yapıya sahip oldukları için elektrik enerji depolamaya uygun malzemelerdir ve çeşitli özelliklere sahip iletken polimerlerin oluşturulması mümkündür. Örneğin, kimyasal özelliklerin manipüle edilmesiyle kolaylıkla anyonlar tutabilecek malzemelerin üretimi veya onların biyoaktif hale getirilmesi mümkündür. Elektriksel özelliklerin manipüle edilmesi ile de farklı iletkenlik, kapasitans veya redoks özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir. Sentez sonrası da, etkileyici yapıların elektrokimyasal özelliklerinin değişimi ile daha da fazla manipüle edilebilmek mümkündür. Elektrik uyarısı uygulaması İEP'lerin kimyasal, elektriksel ve mekaniksel özelliklerini şiddetli şekilde değiştirir. Eğer iletken polimerlerin sentezi sırasında proses doğası ve ne ölçüde bu özelliklerin uyarıcısının uygulanmasında değiştirildiğini anlayabilirsek karmaşık özellikleri kontrol edebiliriz. Moleküler organizasyon ile arzu edilen kimyasal özelliklere sahip yapıya ulaşılması aynı zamanda elektriksel ve mekaniksel özellikleri de tayin edecektir (Wallace *et al.* 2008).

İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran faktör, onların konjüge yapıya sahip olduklarıdır ki bu da iletken polimerlerin farklı özelliğe sahip olmalarına neden olur. Bilinen en iletken malzemeler metaller grubundadır ama metallerin yüksek ağırlıkta olması ve kolaylıkla şekil verilememeleri gibi birçok dezavantajlarına göre iletken polimerlerin kullanılması daha uygun görünmektedir. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler kimyasal formülleriyle birlikte Şekil 2.13'de gösterilmektedir. Aslında genel polimerler elektrik akımının korunması ve izolasyonu için kullanılır. Bir malzemenin iletken olması için elektronlarının serbest olması gerekmektedir. İletken malzemelerde enerji değerlik bandı ne boş ne de çok doludur, yalıtkanlarda değerlik bandı ile

iletkenlik bandı arasındaki bir boşluk vardır eğer bu boşluk bandı küçükse elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilirler ki bu olay yarı iletkenlerde oluşur. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken enerji bandı şematik olarak Şekil 2.14’de verilmiştir. Polimerlerin iletkenliğini artırmak için doping işleminin yapılması gerekir. Bu işlem iki durumda yapılabilir, ya değerlik bandındaki elektronları azaltmak ile ki pozitif doping diye adlandırılır, ya da iletkenlik bandındaki elektronları artırarak ile ki negatif doping diye adlandırılır (Aydın 2007).

Polimer	Yapısı
Poliasetilen	
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Polianilin	$\left[\left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right]_y \left[\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=C}_6\text{H}_4\text{=N} \right]_{1-y} \right]_n$

Şekil 2.13. Konjüge yapıya sahip iletken polimerler



Şekil 2.14. İletken, yarı-iletken ve Yalıtkan malzemelerde band aralığı

Yu *et al.* (2014) yarı-katı-hal bir süperkapasitör için jel polimer elektrolitin hazırlanmasında, metilen mavisi (MB), polivinil alkol/polivinil pirolidon (PVA/PVP) içine eklenmiştir. PVA-PVP-H₂SO₄-MB ile yapılan süperkapasitör elektrotun spesifik kapasitansı 328 Fg⁻¹ olarak ölçülmüştür, aynı akım yoğunluğunda MB-katksız sistem ile karşılaştırıldığında %164 artmıştır. Bu arada süperkapasitörün enerji yoğunluğu 3.2 den 10.3 Wh.kg⁻¹ a kadar artmıştır. Yarı-katı-hal süperkapasitör 2000 şarj/deşarj çevriminin üzerinde mükemmel çevrimsel kabiliyet göstermiştir.

2.4.3. Kompozit malzemeler

Kompozit malzeme, tek başına kullanıldığında tek tek bileşenlerin, daha iyi özelliklerle sonuçlanan iki ya da daha fazla malzemenin bir birleşimi olarak tanımlanabilir. Metal alaşımlarının tersine, her bir malzeme, kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini muhafaza eder. Her kompozit malzeme, bir takviye bir de matristen oluşur. Kompozit malzemelerin ana avantajları özellikle son derecede düşük ağırlıkları ve yoğunlukları, spesifik mukavemet ve yüksek sertlikleridir. Takviye edici faz mukavemet ve sağlamlık sağlar. Çoğu durumda, takviye malzemesi matrisinden daha sert, güçlü ve daha dayanıklıdır. Takviye, genellikle, bir fiber ya da bir partikül halinde olur. Partikül takviyeli kompozitlerde, partikül tüm yönlerde yaklaşık olarak eşit boyutlara sahip bulunmaktadır. Partiküller küresel, düzenli veya düzensiz geometriye sahip olarak kullanılabilirler. Partikül takviyeli kompozitler sürekli fiber takviyeli kompozitlerden daha zayıf ve kırılğandır, ama sürekli fiber takviyeli kompozitlerden daha ucuzdurlar

(Campbell 2010). Kompozit malzemeler matris malzemesine göre bir sınıflandırmada üç gruba ayrılır; bunlar metal matrisli, polimer matrisli ve seramik matrisli kompozitlerdir. Özellikle yüksek mukavemet gerektiren alanlarda, metallerin elastisite modülü yüksek olduğu için, metal matrisli kompozitler kullanılır. Seramik matrisli kompozitler ise sertlik, aşınma ve korozyona dayanıklı malzemeler gerektiren yerlerde kullanılmaktadır. Polimerler havacılık, sporculuk ve havacılık araçları gibi düşük ağırlık ve hafif malzemelere ihtiyaç duyulan alanlarda kullanılır. Karbon genellikle metal, seramik ve polimer matrisli kompozitlerde takviye edici (sertleştirici) malzemesi olarak kullanılır ama elektriksel iletkenliği yüksek olduğu için elektriksel alanlarda (yakıt pilleri, kapasitörler, vb) gelişmiş nano kompozitlerde polimerlerde iletkenliği artırma amacıyla da kullanılabilir.

Metaller bilinen en iletken malzemelerdir, ama bu malzemelerin de yüksek ağırlık ve şekil verilememe gibi çok dezavantajları vardır, dolayısıyla uygulamalarda birçok sorunlar ortaya çıkar. Bu sorunların çözülebilmesi için bileşim vasıtasıyla iletkenliği iyi olan polimerler ile karbon gibi iletkenliği yüksek olan ametallik malzemelerin kompozitlerinin üretilmesi göz önüne alınmıştır. Bu şekilde polimerin orjinal işleme özelliği aynı kalacaktır ve diğer taraftan iletken ve yeterli mekanik dayanıklılığa sahip malzeme ortaya çıkacaktır. Bir kompozit içerisinde elektriksel olarak iletken parçacıkların konsantrasyonu belli bir seviyeyi aştığı zaman, parçacıkların birbiriyle temas etmesi nedeniyle malzeme içerisindeki elektronların hareketine bir yol oluşur. Bu şekilde, kompozit malzeme elektriksel olarak iletken hale gelir. Kompozitlerde iletkenliğin artma sınırı iletken dolgu maddesinin şekline bağlıdır. Yüksek en boy oranına sahip parçacıklar kullanılırsa, karbon fiber ve karbon siyahı gibi geleneksel dolgu maddelerinden daha az hacimde kullanılır ve daha iletken bir kompozit elde edilir. İletken polimer/karbon kompozitlerde politiyofen, polianilin ve polipirol gibi konjüge yapıya sahip iletken polimerler kullanılır. Bu polimerler zincirlerinde tek ve çift karbon-karbon bağları ile alternatif polimerlerdir (Rapra 2011).

Polimer matrisli kompozitler, korozyona karşı direnç, hafiflik, rahat şekil verilmeleri dolayısıyla farklı geometrilerde elde edilmeleri, uzun ömür ve esneklik gibi birçok

avantajlarına göre, daha eski iletken malzemelere (metallere) göre tercih edilirler. Polimerler kompozit içerisinde istenilen özelliğe göre partikül, fiber, levha veya hatta sıvı halinde kullanılabilirler. Polimerler yapılarına göre iki gruba ayrılır:

Termoplastikler: bu polimerlere sıcaklık uygulandığı zaman yumuşarlar ve istenilen geometride şekillendirilirler. Bu tür polimerler soğutulup bir daha ısıtılırsa tekrar şekil değiştirebilirler. Naylon, polistiren, polietilen bu tür polimerlerdendir.

Termoset plastikler: Bu tür polimerler ısıtıldığı zaman aynı termoplastikler gibi arzu edilen şekilde oluşurlar fakat soğutulup bir daha ısıtıldığı zaman termo plastikler gibi şekil vermek mümkün değildir. Epoksiler, poliesterler, aminler ve alkitler bu gruptadırlar (Aydın 2007).

2.4.4. İletken polimer/karbon nanokompozitler

Konjüge yapılı iletken polimerler, olağandışı iletken mekanizması ve geri dönüşümlü redoks doping işlemi sayesinde benzersiz fotonik ve elektronik fonksiyonel malzemelere dönüşürler. Son on yılda iletken polimer nanoyapılar hızla büyüyen bir araştırma alanı haline gelmiştir. Çünkü büyük ölçüde gelişmiş performanslı cihazlar yardımıyla, nanoölçüdeki parçacıkların yeni özellikleri görüntülenebilir. Son yıllarda iklim değişikliği ve fosil yakıtlarının azalması büyük bir sorun haline gelmiştir. Bu yüzden yeni düşük maliyetli ve çevreye uyumlu enerji dönüşümü ve depolama sistemlerinin geliştirilmesi önemlidir. Bu sistemler şarj edilebilir lityum pilleri ve kapasitörlerdir. Söz konusu olan sistemlerin üretilmesi için, eşsiz özellikteki nanokompozitlerin sentezi göz önüne alınır. Bu nanokompozitlerin sentezi için uygun olan malzemeler, polianilin, politiyofen ve polipirol gibi iyi iletkenliğe sahip polimerler ve nano yapıda olan karbon partikülleridir. Bu teknolojik nanokompozitlerden yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanı gibi gelişmiş performans beklenmektedir (Pan *et al.* 2010).

Geliştirilen iletken polimerlerle kompozit malzemeler elde edebilmek için birçok uygulamanın yapılması gerekmektedir. Yüksek iletkenliğe sahip nanoparçacıkların iletken polimer matris içersine ilave edilmesi ile geniş bir araştırma alanı oluşmuştur. Bu nanokompozitlerin üstün özelliklere sahip oldukları tesbit edilmiştir. Bunun nedeni nanopartikül ve onu çevreleyen polimer matris arasında geniş bir ara yüzey alanının olmasıdır (Clancy *et al.* 2010). Karbon benzersiz mekaniksel, elektriksel ve termal özelliklere sahip olduğundan dolayı ve imalat ve karakterizasyonu uygun görüldüğü için diğer nanopartiküller ile kıyaslandığında karbon-polimer nanokompozit uygulamaları için uygun görülmektedir (Paiva *et al.* 2004). İletken polimer matris içersinde genellikle dolgu maddesi olarak karbon siyahı veya karbon nanotüp kullanılır. Bu malzemeler matrise ilave edildiğinde matrisin en azından iki fiziksel özelliğini değiştirir. Akademik ve endüstriyel araştırmacılar bu dolgu maddeleri sayesinde polimer matrisin özelliklerini geliştirmek için büyük bir araştırma alanının oluşturulmasını düşünmektedirler. Nanopartiküllerin matris içersinde kullanıldığı zaman önümüze çıkan önemli sorunlardan biri dispersiyon ve dolgu ile matris arasının iyi yapışmamasıdır (Fragneaud 2007). En iyi performans ve yüksek kaliteli polimer-karbon nanokompozitlerin elde edilmesi için, polimer matrisi içinde, karbonun homojen dağılması gerekmektedir (Paiva *et al.* 2004).

2.4.5. Polipirol/karbon nanokompozitler

Son yıllarda iletken polimer matrisli nanokompozitler kimyager ve fizikçiler için büyük ilgi konusu olmuştur. Bu nanokompozitler için, polipirol iyi fiziksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı farklı uygulamalarda en tartışılacak iletken polimer olarak seçilmiştir. Ancak bu polimerin kırılma ve düşük ara yüzey alanı gibi zayıflıkları onun geniş seviyelerde uygulanmasına engel olmuştur. Bu yüzden yapısal ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için PPy içeren farklı kompozit malzemeler üretilmektedir. Bu kompozitler üretildiğinde bir iletken polimer ile bir dolgu maddesi birleşerek benzersiz elektriksel özelliklere sahip bir malzemenin elde edilmesine neden olur (Migahed *et al.* 2004).

PPy/C nanokompozitlerin sentezi için, elektrokimyasal polimerizasyon, mikro emülsiyon polimerizasyon ve buhar fazı polimerizasyonu gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Polimerizasyon sırasında, karbon polimer zincirleri tarafından yakalanır ve birbiri içerisinde çözünmeyen bu iki malzeme ile arzu edilen nanokompozit elde edilir. Geliştirilmiş elektriksel özellikleri sunan yöntem, polipirol içinde karbonun iyi dağılması ile sonuçlanır (Georgakilas *et al.* 2009).

PPy/C nanokompozitlerin sentezi ve uygulamaları nedeniyle yüksek spesifik kapasitans ve yüksek dayanıklılığa sahip süper kapasitörler üretilmektedir. Son zamanlarda elde edilen raporlara göre PPy ile karbon bir araya geldiğinde elde edilen nanokompozit malzeme ana malzemedenden daha iyi iletkenlik ve belirli bir kapasitans değeri göstermiştir (Basnayaka *et al.* 2013).

Elektrokimyasal kapasitörlerin elektrolit malzemesi olarak, PPy/CNF kompozitlerin sentezi için Kim *et al.* (2006) nano kalınlıkta ince PPy filmleri buharla büyütülmüş karbon fiberlerin (VGCF) üzerinde FeCl₃ oksidantının varlığında biriktirmişlerdir. Kompozitlerin kapasitansları çevrimsel voltametri ile incelenmiştir ve 30 mVs⁻¹ hızında 588 Fg⁻¹ ve 200 mVs⁻¹ hızında ise 545 Fg⁻¹ gibi yüksek spesifik kapasitansları göstermişlerdir.

Paul *et al.* (2010) kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polipirol ve çok duvarlı nanotüp (MWCNT) nanokompozitleri farklı bileşimlerde sentezlemişlerdir. Bu kompozitlerde MWCNT'ler PPy ile farklı kalınlıklarda homojen olarak kaplanmıştır. Kompozit içinde MWCNT içeriğinin etkisi de araştırılmıştır. PPy/MWCNT kompozit elektrotları 0.5 mA/cm² akım yoğunluğunda 146.3 ile 167.2 Fg⁻¹ arasında spesifik kapasitans göstermişlerdir.

Yang *et al.* (2011) iyi tanımlanmış çekirdek-karbon (core-shell) CB/PPy nanokompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Çekirdek-kabuk CB/PPy nanokompozitler süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanıldığı zaman maksimum 366 Fg⁻¹ deşarj kapasitansı elde edilmiştir.

Kumar vd (2014) süperkapasitörler için elektolit malzemesini geliştirmek amacıyla kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemine dayanarak dopant olarak farklı miktarlarda p-toluensülfonat (pTS) içeren PPy/C kompozitler sentezlemişlerdir. Sentezlenen malzeme için maksimum spesifik kapasitans 500 çevrimde 395 Fg^{-1} olarak elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada amacımız süperkapasitörler için uzun süre elektrik enerjisi depolayan, düşük ağırlıklı, elektriği iyi ileten ve oksidasyona karşı dirençli nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonudur. Bu yüzden öncelikle kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemine dayanarak karbon siyahı ile pirol kullanılarak polipirol/karbon (PPy/C) nanokompozitleri oluşturulmuş ve elektriksel iletkenliğin artması amacıyla dopant malzemesi olarak p-toluensülfonik asit kullanılmıştır. Deneylede polimerizasyon süresini kısaltmak amacıyla oksidant olarak APS kullanılmıştır. Deneylede farklı yüzey alanları, por hacimleri ve por çaplarına sahip karbon siyahları kullanılmıştır. Bu karbon siyahlarına farklı miktarlarda PPy eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin spesifik kapasitansları artırılmaya çalışılmıştır.

3.1. Deneysel Yöntem

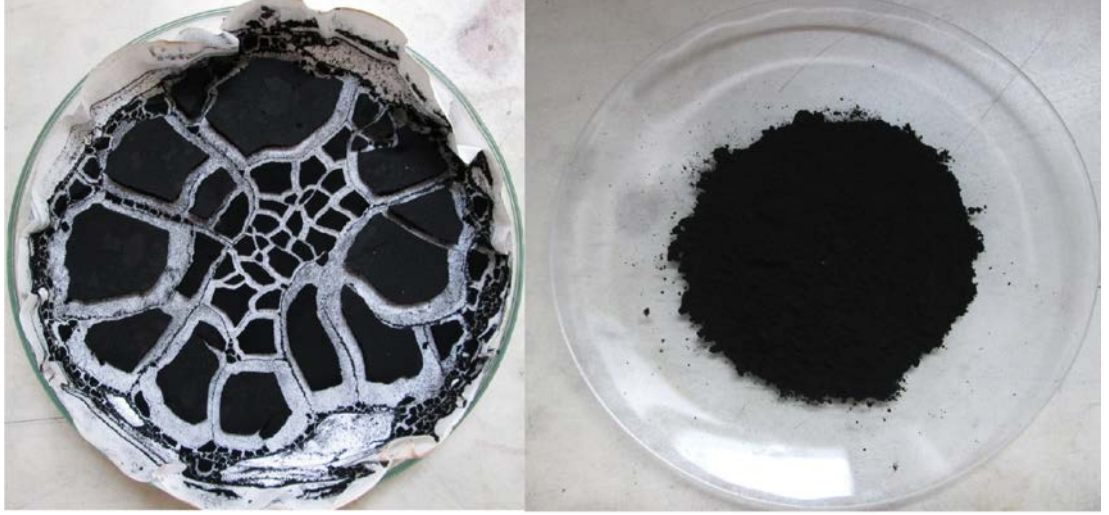
3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada, üç farklı yapıya sahip ve ticari isimleri BP2000 (Yüzey alanı=1579 m^2/g), Vulcan XC72 (Yüzey alanı=250 m^2/g) ve Regal (Yüzey alanı=80 m^2/g) olarak adlandırılan karbon siyahları kullanılmıştır. İletken polimer monomeri olarak pirol, oksidant olarak amonyum persülfat (APS), dopant olarak paratoluensülfonik asit (p-TSA) ve malzemelerin yıkanması için de etanol kullanılmıştır.

3.1.2. Farklı yapılardaki PPy/C nanokompozitlerinin sentez yöntemi

İletken polimer/karbon nanokompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Öncelikle karbon siyahı etanol 30 dk boyunca karıştırıldı. Sonra, bu çözeltinin üzerine pirol eklendi ve yine 30 dk boyunca karıştırıldı. Bir sonraki aşamada, p-TSA dopant olarak ilave edildi. Daha sonra, oksidant olarak APS çözeltiliye ilave edildi. Elde edilen karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu çözelti süzülerek, etanol ve

saf su ile yıkandı, elde edilen katı malzeme 24 saat boyunca 100°C sıcaklık altında fırında kurutuldu. Sentezlenen PPy/C kompozitlerinin görüntüsü Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1. Sentezlenmiş PPy/C kompozitlerin kuruma sonrası (a) ve toz hali (b)

PPy/C nanokompozitlerin hepsi laboratuvar sıcaklığında sentezlenmiştir. Sentezlerde kullanılan karbon siyahlarının türü ve eklenen pirol miktarı değiştirilerek farklı özelliklere sahip PPy/C nanokompozitleri hazırlanmıştır. Çizelge 3.1’de hazırlanan nanokompozitler için deneylerde kullanılan reaktanlar ve miktarları özetlenmiştir. Deneylerde APS oksidant olarak, p-TSA da dopant olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. PPy/C nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

DENEY NO	Karbon türü	Karbon miktarı (gr)	Pirol (Py) miktarı (ml)
1	BP2000	1.8	0.9
2	BP2000	1.8	1.8
3	BP2000	1.8	3.6
4	BP2000	1.8	7.2
5	Vulcan XC72	1.8	0.9

Çizelge 3.1. (devam)

6	Vulcan XC72	1.8	1.8
7	Vulcan XC72	1.8	3.6
8	Vulcan XC72	1.8	7.2
9	Regal	1.8	0.9
10	Regal	1.8	1.8
11	Regal	1.8	3.6
12	Regal	1.8	7.2

3.2. Nanokompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. BET analizi

Gözenek (por) ve yüzey alanının hassas ölçülmesi katalizörler ve nanoyapılarda örneğin nanopartiküllerde, nanotüplerde, nanofiberlerde ve bunlar gibi birçok alanda oldukça önemlidir. Bu parametrelerin ölçülmesi için birçok yöntem içinde BET (Brunauer–Emmett–Teller theory) yöntemi ki adsorbsiyona dayalıdır, göz önüne alınır. Bu yöntemde adsorblanacak maddeden (genellikle N_2) bir molekül tabakası mevcut numune yüzeyine adsorbe olur, bir molekülün çapı belirlenirse, adsorbe olan madde miktarına dayanarak numunenin tüm yüzey alanı belirlenebilir. Bu çalışmada nanokompozitlerin yüzey alanlarının hesaplanması için Quantochrome, Autosorb-6B BET cihazı kullanılmıştır.

3.2.2. SEM çalışmaları

Numunelerin morfolojik, topografik ve kristalografik bilgilerini elde etmek için SEM (scanning electron microscopy) mikroskobu kullanılmıştır. Yanı sıra tane sınırları, kompozitlerin homojen karışım karışılmadığı ve porların dolup dolmadığı hakkında bilgi elde etme amacıyla bu mikroskoptan yararlanılmıştır. Numunelerin SEM görüntüleri Quanta FEI 200 instrument cihazı ile alınmıştır.

3.2.3. XRD analizi

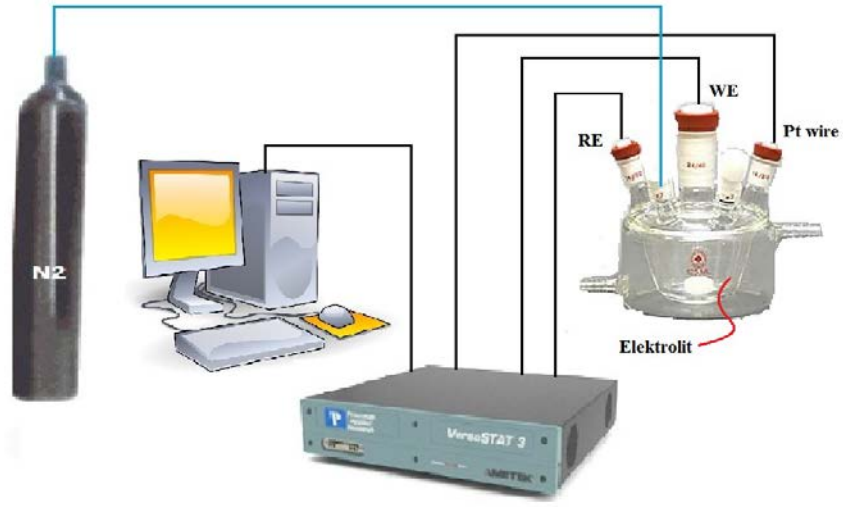
Nanokompozitlerin düzlemler arası uzaklığın ölçülmesi, fazların tipi ve miktarının belirlenmesi amacıyla X-ray diffractometresi (Rigaku Miniflex X-Ray Diffractometer $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) kullanılarak $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında yapılmıştır.

3.2.4. TGA çalışmaları

Numunelerin erime noktası, bozunma sıcaklığı ve bozunma oranı gibi birçok termal davranışlarının belirlenmesi amacıyla Termogravimetric analiz cihazı (TGA, Netzsch STA 409 PC Luxx Thermal analyzer) kullanılmıştır. Analizler, $20^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $60 \text{ ml}/\text{dak}$ akış hızıyla beslenen azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Elektrokimyasal karakterizasyon

Çevrimsel voltametri bir elektrot malzemesinin kapasitif olup olmadığının araştırılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Numunelerin çevrimsel voltametri (CV) analizleri standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemine (Pine Instrument) bağlı potentiostat (Versastat 3) ile yapılmıştır. CV sistemi, çalışma elektrodu (WE), referans elektrot (RE) ve karşı elektrottan (Pt tel) oluşmuştur. Bu sistem şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi

Çalışma Elektrotu (WE): Arzu edilen reaksiyon WE’de gerçekleşir. Deneylerde camsı karbon cinsine sahip bir disk elektrot kullanılmıştır.

Referans Elektrot (RE): Referans elektrodun işlevi çalışma elektrodunun ve numunenin arayüzeyindeki potansiyeli oldukça doğru şekilde ölçmektir.

Karşı Elektrot (CE): CE’nin fonksiyonu RE ve WE arasında düzgün potansiyel farkı uygulanmasını sağlamaktır. Bu çalışmada CE olarak platin tel kullanılmıştır.

Deneylerde elektrolit olarak 1 M sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Çalışma elektrodunda test edilmek için her deneye ait bir çözelti hazırlanmıştır. Çözeltinin hazırlanmasında 0.00595 g sentezlenen kompozit, 1 ml saf su, 1 ml 1.2-propanediol ve 1.65 ml Nafion çözeltisi (20%, İon Power) kullanılmıştır. Elde edilen çözelti daha sonra ultra homojenleştirici ile homojen hale getirilip ve her elektrot için kullanılmadan önce manyetik karıştırıcı ile ilave karıştırılmıştır. Hazırlanan çözülden WE nin camsı elektrot kısmına mikropipetle çözelti damlatılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Elektrot yüzeyindeki kompozit malzeme miktarı her elektrot için $28 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de tutulmuştur.

CV analizlerine başlamadan önce elektrolit çözelti içerisindeki çözülmüş oksijeni ortamdan uzaklaştırmak amacıyla, elektrolit 30 dakika azot gazına maruz bırakılmıştır.

Öncelikle -0.28–1 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında, 50 çevrimde CV alınarak yaşlandırılmadan önceki CV elde edilmiştir. Daha sonra 1000 CV çevrimi yapılarak yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneylerde aşağıda verilen farklı parametrelerin etkileri yaşlandırmadan öncesi ve sonrası için incelenmiştir.

- 1) Potansiyel aralığı değiştirilmiştir. -0.28–0.3, -0.28–0.5, -0.28–0.7 ve -0.28–0.9 V potansiyel aralıklarında 50 mV/s sabit tarama hızında, çevrimsel voltametri analizleri yapılmıştır.
- 2) Tarama hızı değiştirilmiştir. Daha sonra -0.28–1 V sabit potansiyel aralığında 5, 20, 50, 100 ve 500 mV/s tarama hızlarında CV analizleri yapılmıştır.
- 3) CV analizlerinden elde edilen grafiklerin altında kalan alanın kullanılmasıyla numunelerin spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

3.2.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri

Elektrokimyasal spektroskopisi (EIS) frekansa bağlı olarak malzemelerin kapasitif ve dirençsel davranışlarını inceler yani prosesin hızı hakkında bilgi verir. Süperkapasitör malzemesi olarak hazırlanan karbon/PPy kompozitlerinin dirençsel davranışları EIS ile tayin edilmiştir. Bu analizler Pine Instrument (versastat 3) potansiyostat ile 0,001-100 kHz frekansları arasında 1 M H₂SO₄ ortamında 0.4, 0.65 ve 0.9 V potansiyelleri uygulanarak yapılmıştır. Malzemelerin direnç davranışları yaşlandırma öncesi ve sonrasında elde edilen Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması sonucu elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

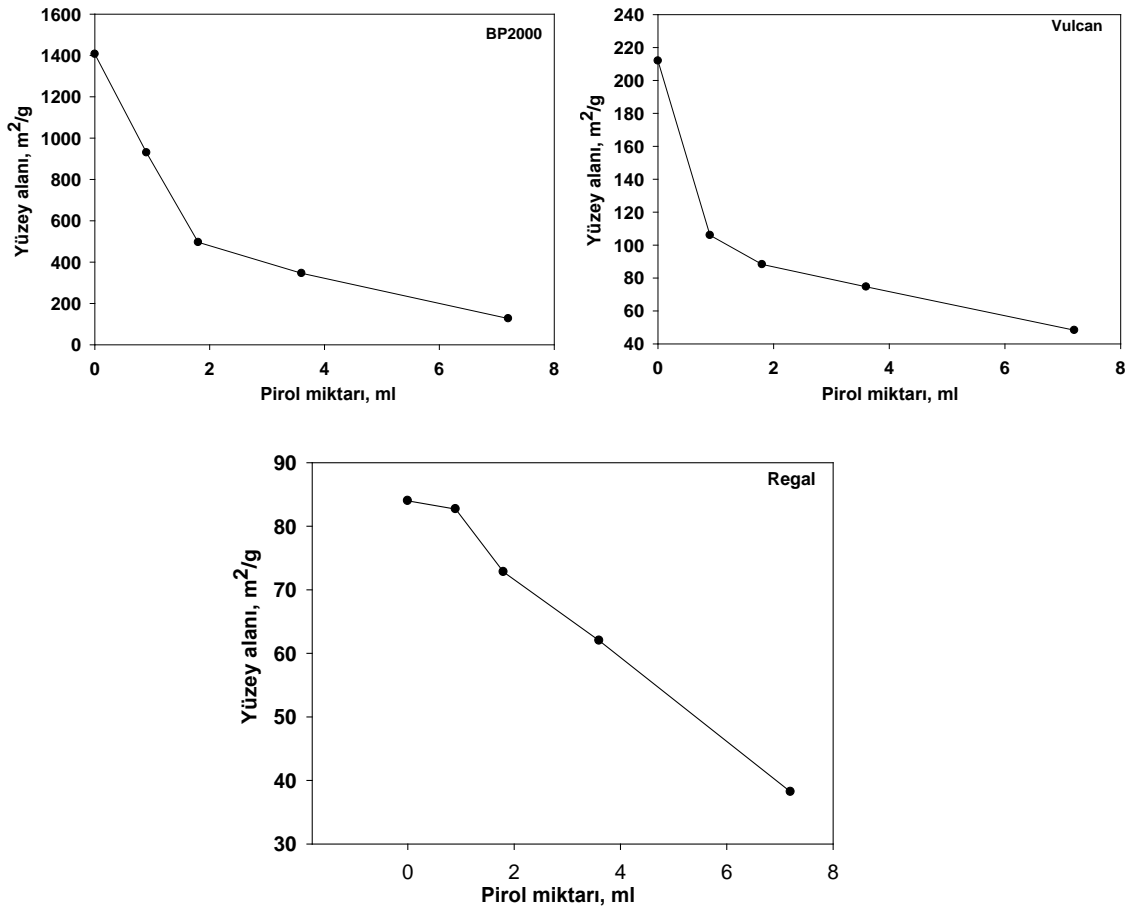
4.1. Nanokompozitlerin BET sonuçları

Sentezlenen ve polipirol eklenmemiş sade karbonların yüzey alanları, por hacimleri ve mikropor hacimleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile analiz edilmiştir. Hazırlanan tüm nanokompozitlere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmektedir. Tablodan da görülebileceği gibi kompozit malzemede pirol miktarının artması ile sade karbona göre yüzey alanları, por hacimleri ve mikropor hacimleri azalmaktadır. Sentez aşamasında eklenen pirol miktarının artması ile kompozit malzemede polimerleşen polipirol miktarı artmakta ve monomerin karbon yüzeyinde polimerleşmesi sonucu mikro ve mezoporlar kapanmakta ve böylece toplamdaki yüzey alanları ve por hacimleri azalmaktadır. Por çapları da artan pirol miktarı ile değişmiştir. En fazla azalma Regal de gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. Nanokompozitlerin yapısal özellikleri

Karbon türü	Pirol miktarı (ml)	Çok noktalı Yüzey alanı, m ² /g	BJH Por hacmi, cm ³ /g	DR mikropor hacmi, cm ³ /g	BJH Por çapı, Angstrom
BP2000	—	1407	0.86	0.5682	10.50
BP2000	0.9	930	0.75	0.3764	9.92
BP2000	1.8	496	0.71	0.1935	9.93
BP2000	3.6	346	0.52	0.1401	10.05
BP2000	7.2	126.9	0.29	0.0488	9.76
Vulcan XC72	—	212	0.19	0.0890	10.35
Vulcan XC72	0.9	106	0.21	0.0416	10.29
Vulcan XC72	1.8	88.3	0.13	0.0353	10.05
Vulcan XC72	3.6	74.7	0.15	0.0294	10.90
Vulcan XC72	7.2	48.3	0.068	0.0192	9.82
Regal	—	84	0.11	0.0324	17.52
Regal	0.9	82.7	0.15	0.0332	10.03
Regal	1.8	72.8	0.13	0.0294	10.46
Regal	3.6	62	0.14	0.0232	9.65
Regal	7.2	38.2	0.07	0.0143	9.89

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden elde edilen yüzey alanlarının farklı karbon malzemeler için farklı pirol eklenme miktarlarındaki değişimi Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi farklı yapılardaki karbonlarda benzer eğilim gözlenmiş ve pirol miktarı arttıkça yüzey alanları azalmıştır. En önemli değişim yüzey alanının en yüksek olduğu BP2000 karbon siyahında gözlenmiştir.



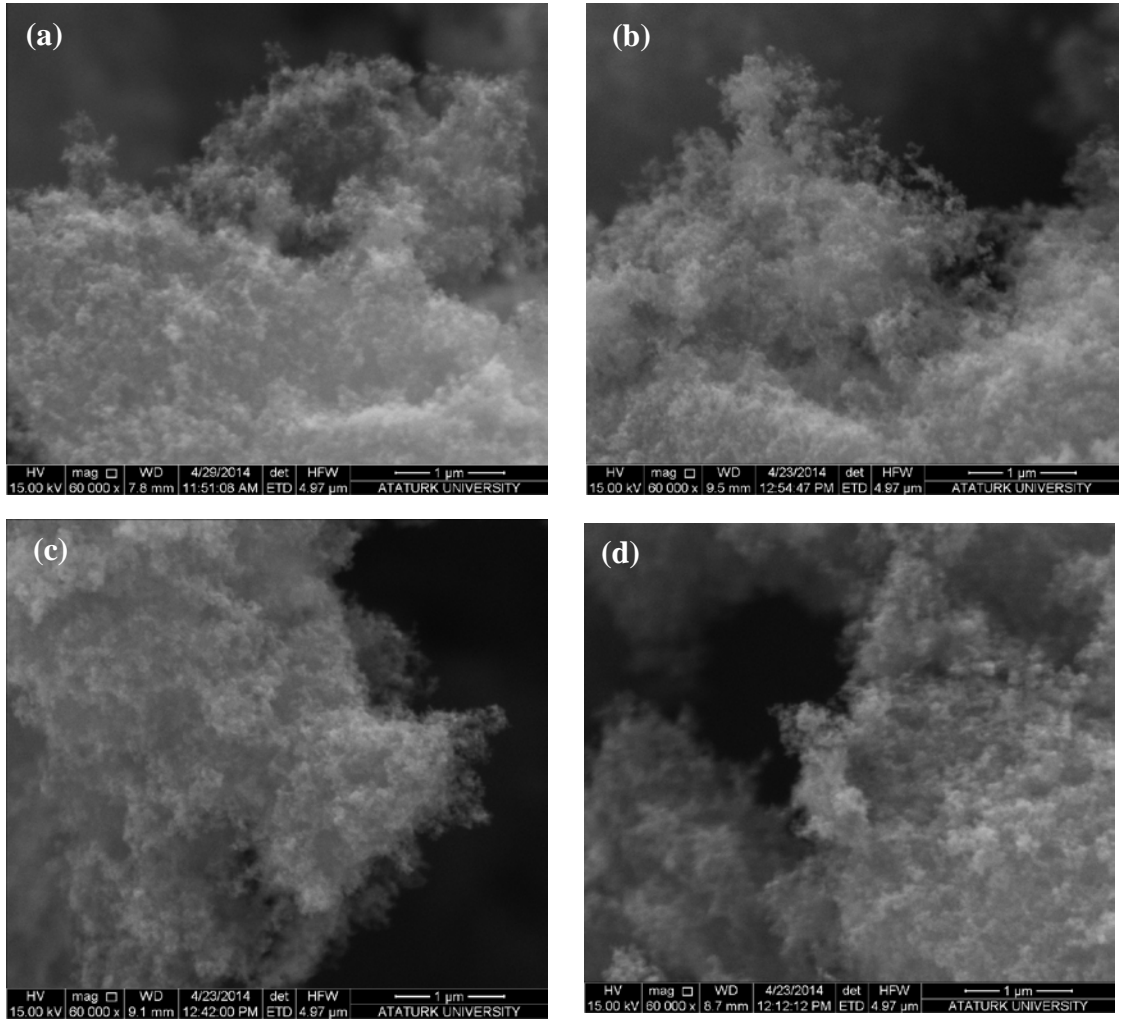
Şekil 4.1. Farklı karbon yapıları ile hazırlanmış nanokompozitlerin yüzey alanlarının eklenen pirol (Py) miktarı (ml) ile değişimi

4.2. Nanokompozitlerin SEM görüntüleri

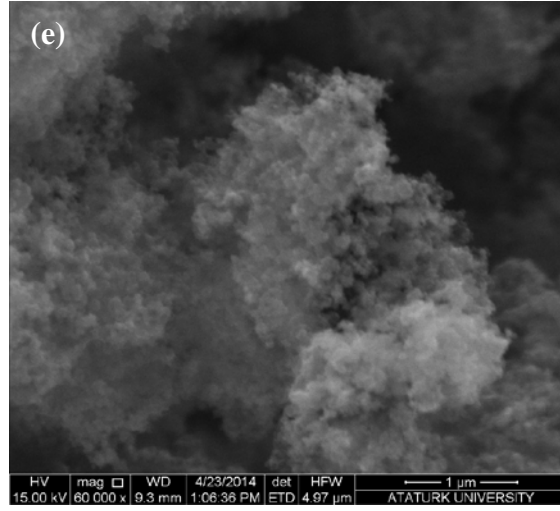
Sentezlenen kompozitlerin morfolojik analizinin yapılabilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır. SEM ile karakterize edilen C/PPy nanokompozitlerin morfolojik yapıları Şekil 4.2-4.4'de gösterilmektedir. Karbon parçacıklarının PPy ile çevrelenmesi şekilden

görülmektedir. Polipirol miktarı arttıkça daha yoğun bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum üç farklı karbon için de (BP2000, Vulcan ve Regal) polipirol içeriği 0'dan 7.2 ml'ye kadar arttıkça gözlenmiştir.

Şekilde görüldüğü gibi daha düşük polipirol miktarlarında sade karbonlar ve kompozitler arasında büyük bir fark gözlenmemiştir fakat polipirol miktarı daha fazla artırıldığında yani BET sonuçları göz önüne alınırsa porlar dolduktan sonra daha yoğun bir yapıya ulaşılmaktadır. Vulcan ve Regal, BP2000'e göre daha düşük yüzey alanına ve por hacmine sahip olduğundan dolayı porların az miktarda polipirol eklemesi ile dolması beklenir.

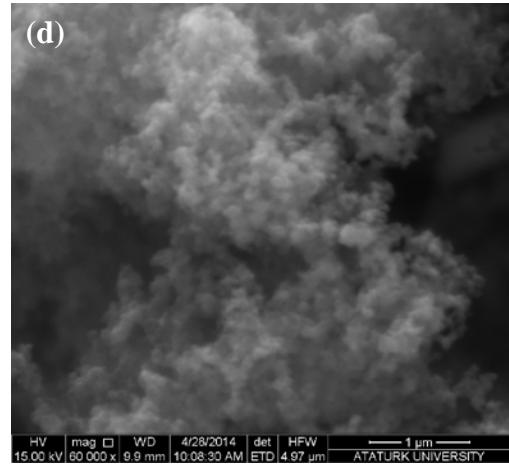
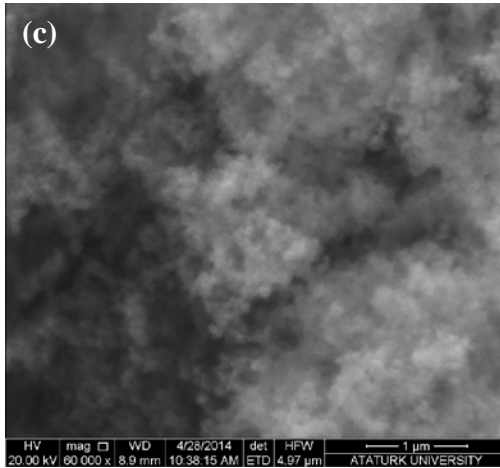
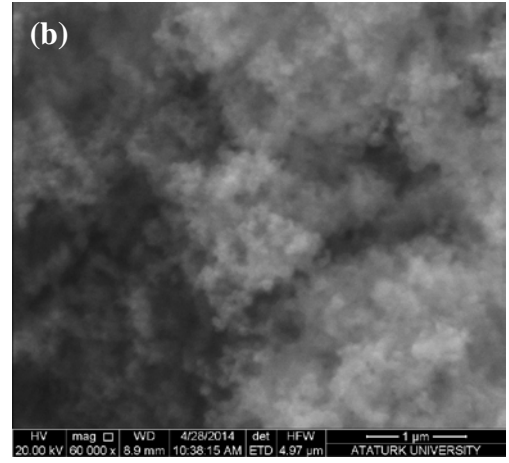
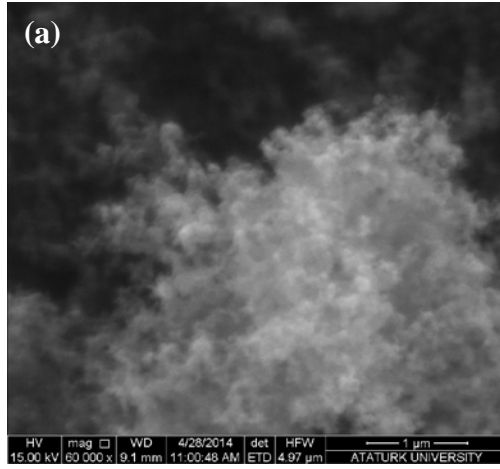


Şekil 4.2. (devam)

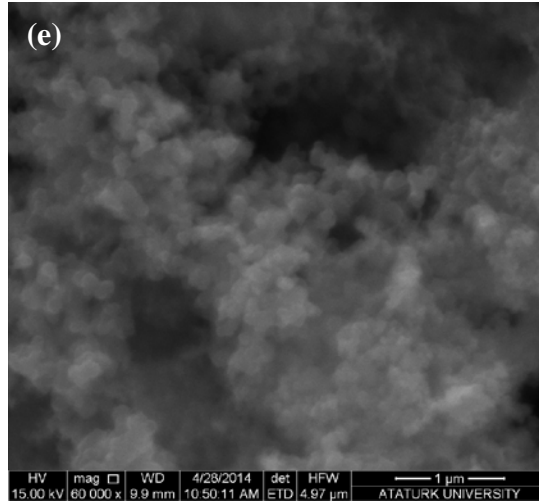


Şekil 4.2. SEM görüntüleri

a) saf BP2000, b) BP2000/0.9 ml Py, c) BP2000/1.8 ml Py, d) BP2000/3.6 ml Py, e) BP2000/7.2 ml Py

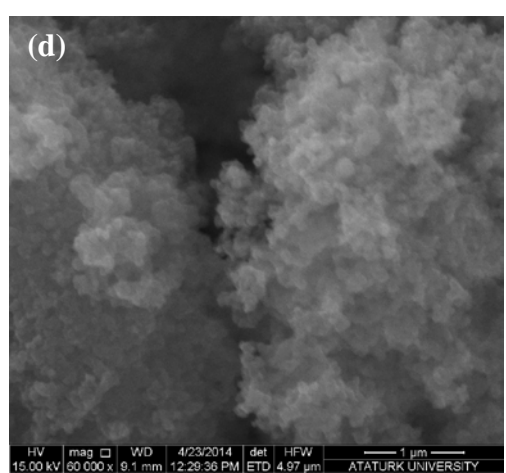
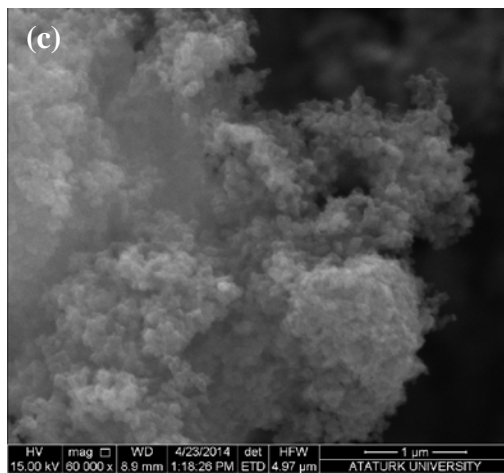
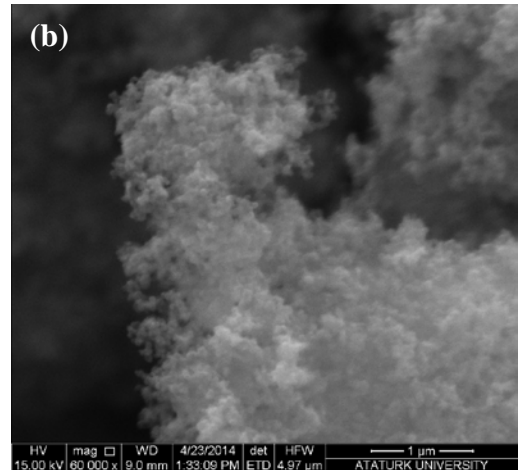
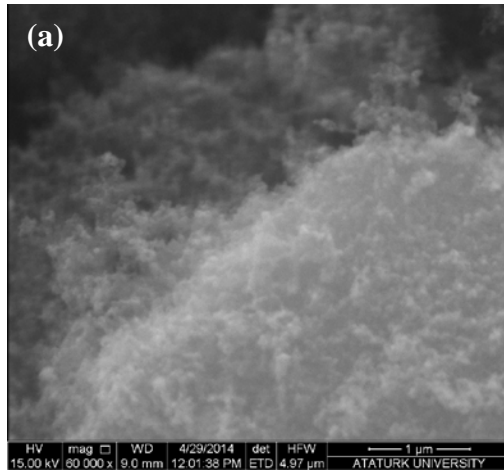


Şekil 4.3. (devam)

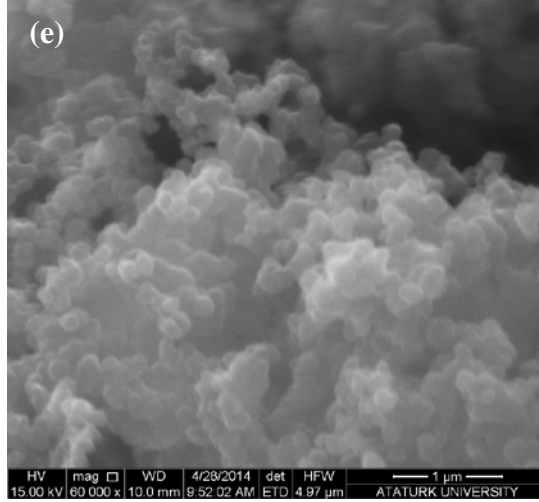


Şekil 4.3. SEM görüntüleri

a) saf Vulcan, b) Vulcan/0.9 ml Py, c) Vulcan/1.8 ml Py, d) Vulcan /3.6 ml Py, e) Vulcan/7.2 ml Py



Şekil 4.4. (devam)

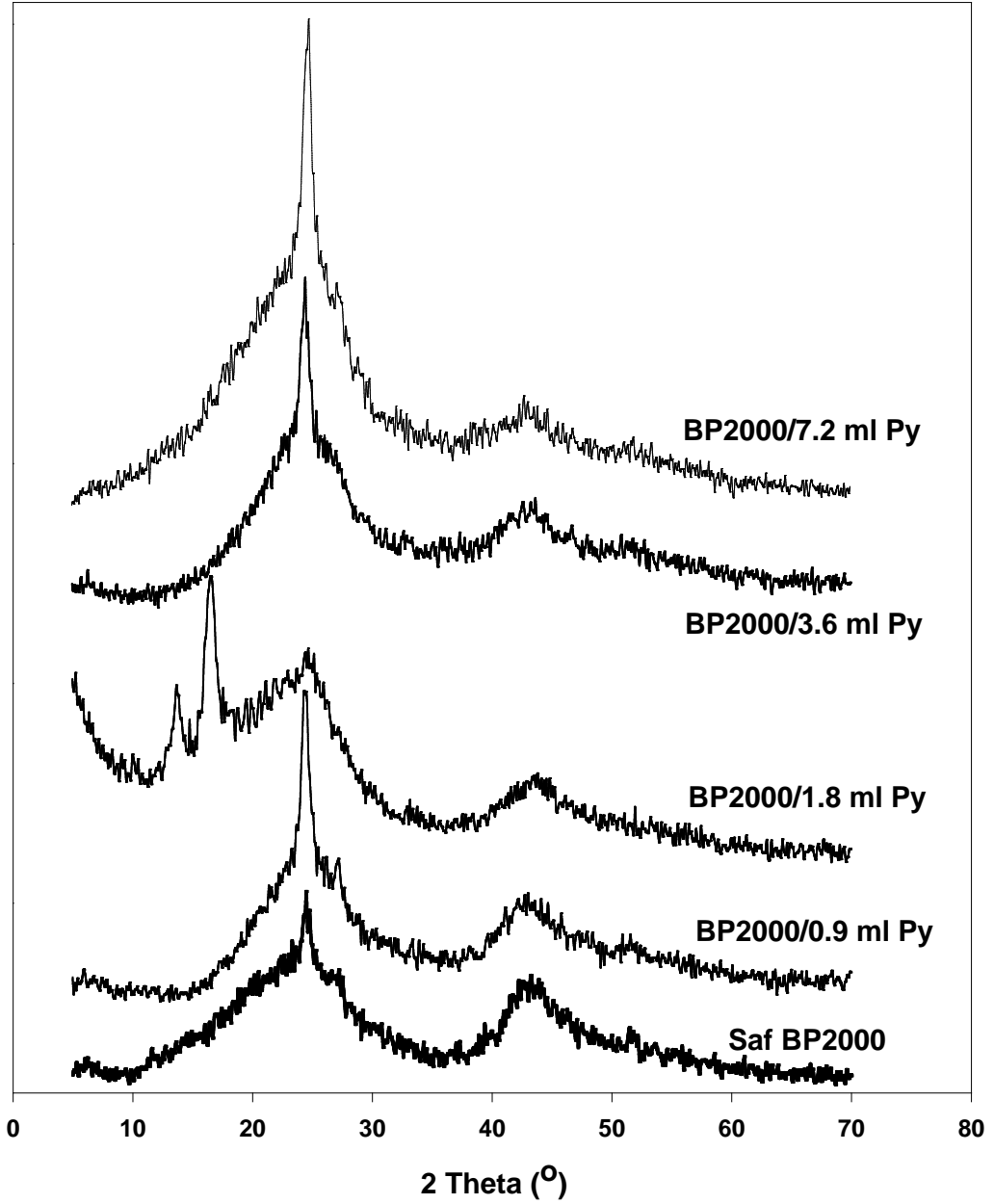


Şekil 4.4. SEM görüntüleri

a) saf Regal, b) Regal/0.9 ml Py, c) Regal/1.8 ml Py, d) Regal/3.6 ml Py ve e) Regal/7.2 ml Py

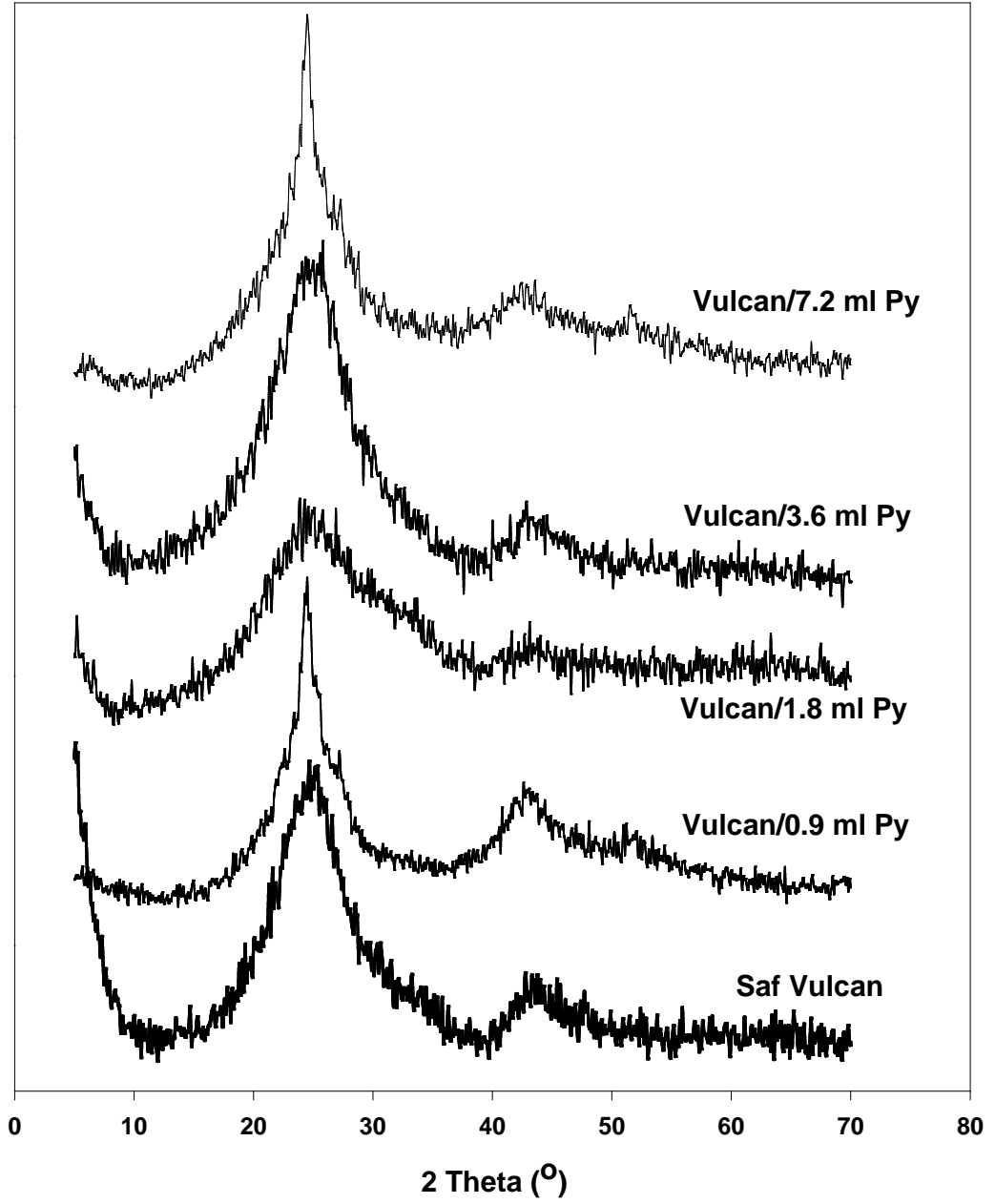
4.3. Nanokompozitlerin XRD sonuçları

Farklı yapısal özelliklere sahip saf karbon ve PPy ile olan kompozitlerinin kristal yapılarının belirlenmesi için XRD analizi yapılmıştır. XRD sonuçları BP2000 ve kompozitleri, Vulcan ve kompozitleri ve Regal ve kompozitleri için sırasıyla Şekil 4.5-4.7'de verilmektedir.

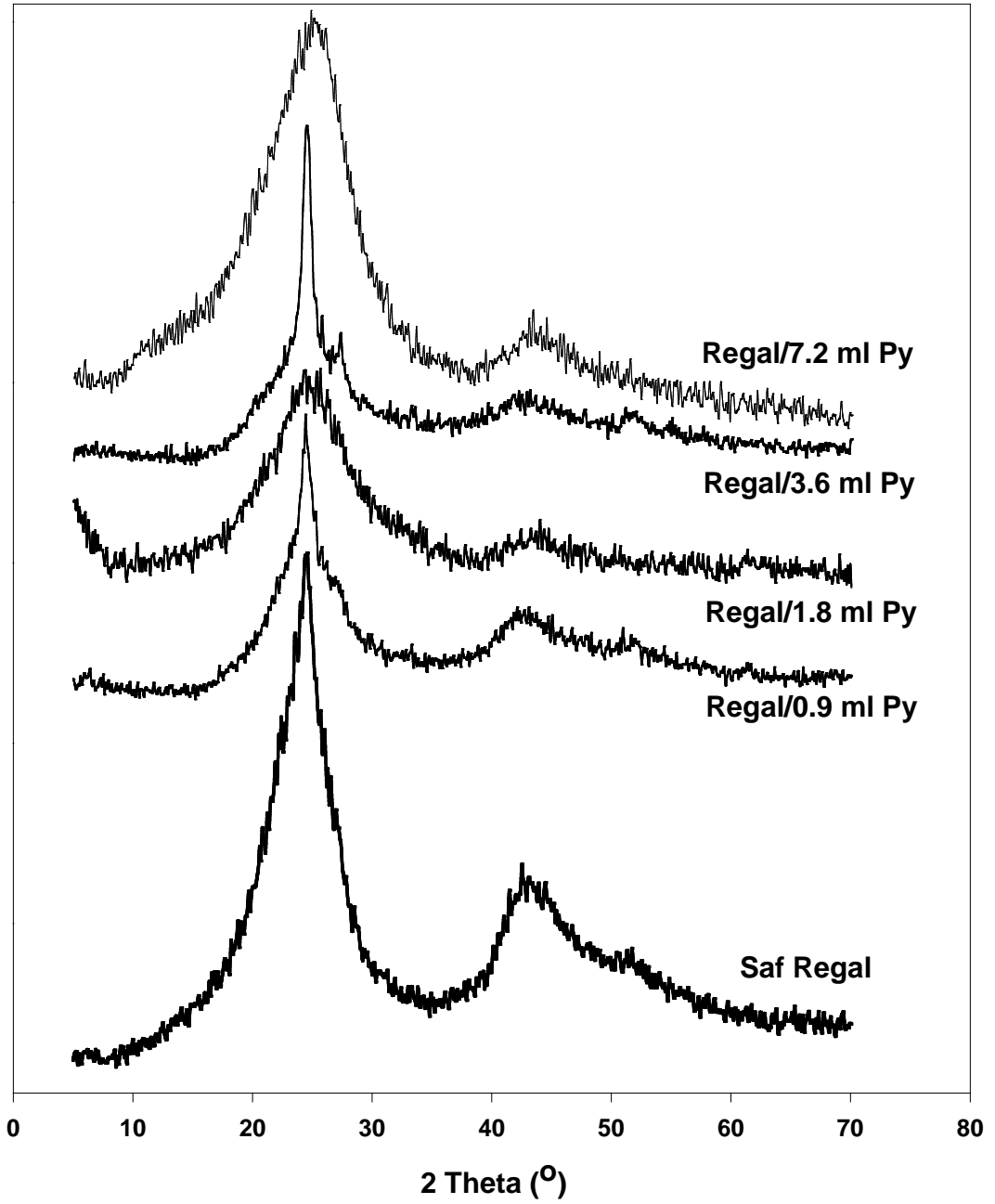


Şekil 4.5. BP2000 ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları

XRD sonuçlarına bakınca hem saf karbonların hem de PPy ile olan kompozitlerinin amorf yapıda oldukları görülmektedir. Saf karbonlar için en belirgin pikler yaklaşık $2\theta=25^\circ$ ve 42.8° 'de görülmektedir bu pikler sırasıyla grafitte benzer yapıların (002) ve (100) düzlemlerini göstermektedir (Farma et al. 2013). Sade PPy 22° ve 26° 'de pik vermektedir (Imani *et al.* 2013). Sentezlenen kompozit malzemeler karbon ve PPy arasında karakteristiğe sahiptirler.



Şekil 4.6. Vulcan ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları

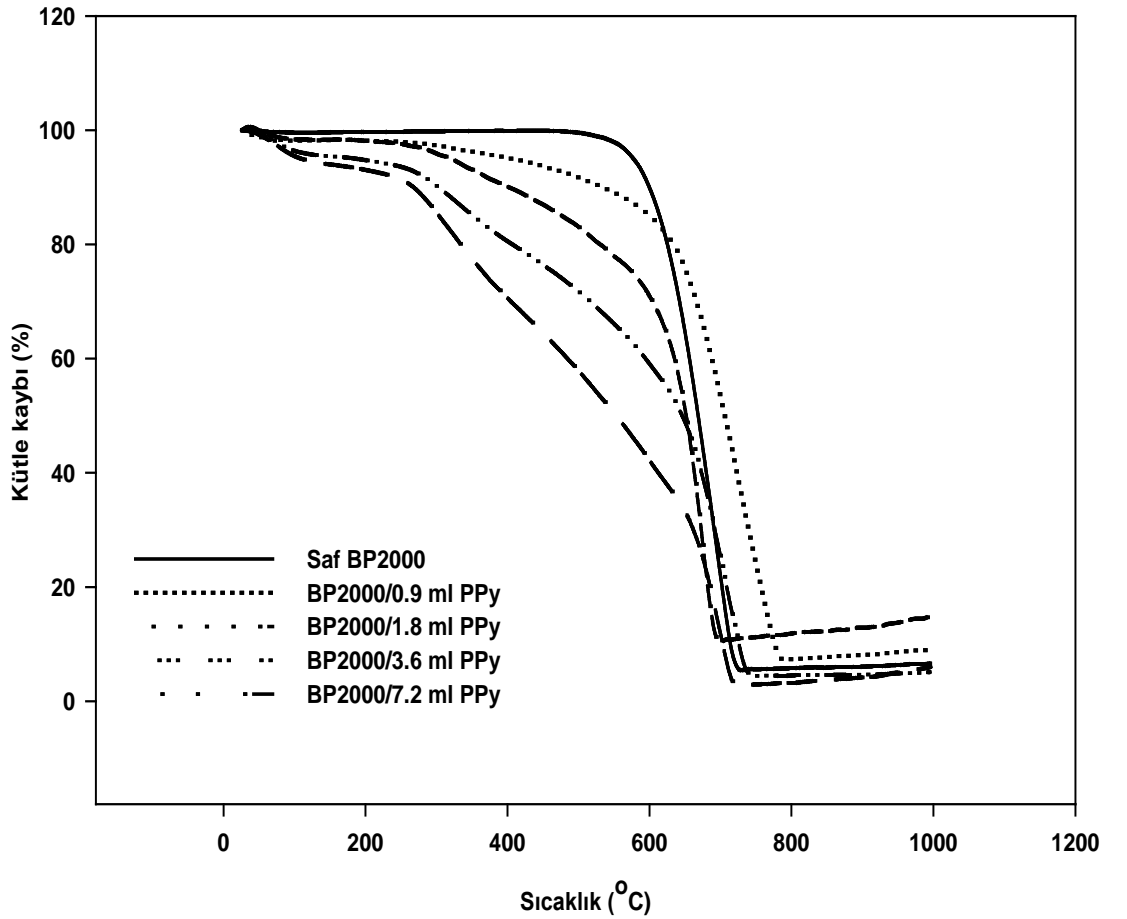


Şekil 4.7. Regal ve PPy kompozitlerinin XRD sonuçları

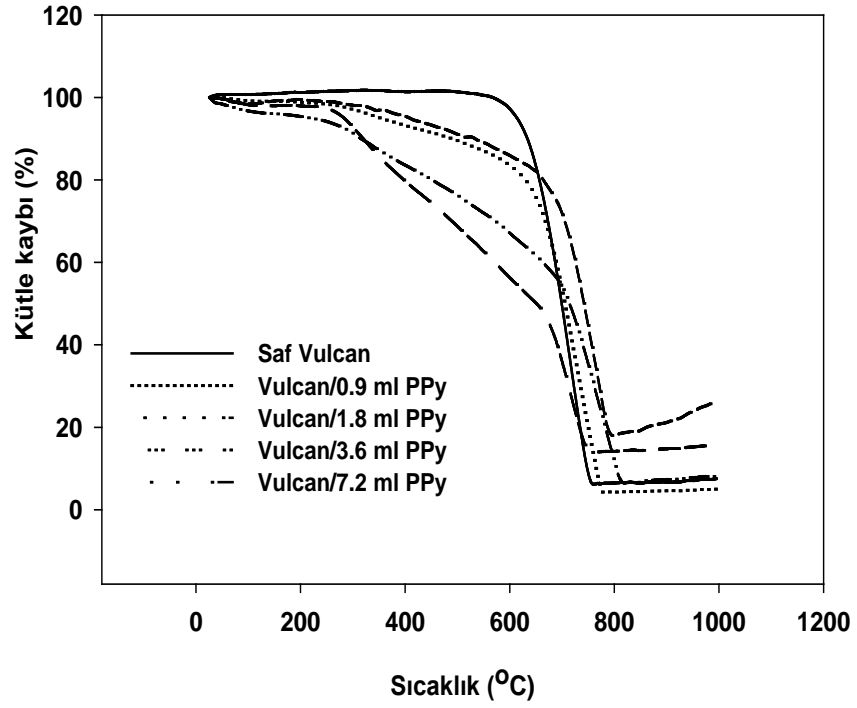
4.4. Nanokompozitlerin TGA sonuçları

TGA analizi çoğunlukla PPy içeren kompozitlerde PPy'nin miktarının ve termal kararlılığının belirlenmesi için kullanılmaktadır. Sade karbon ve kompozitlere ait TGA sonuçları BP2000 ve kompozitleri, Vulcan ve kompozitleri ve Regal ve kompozitleri

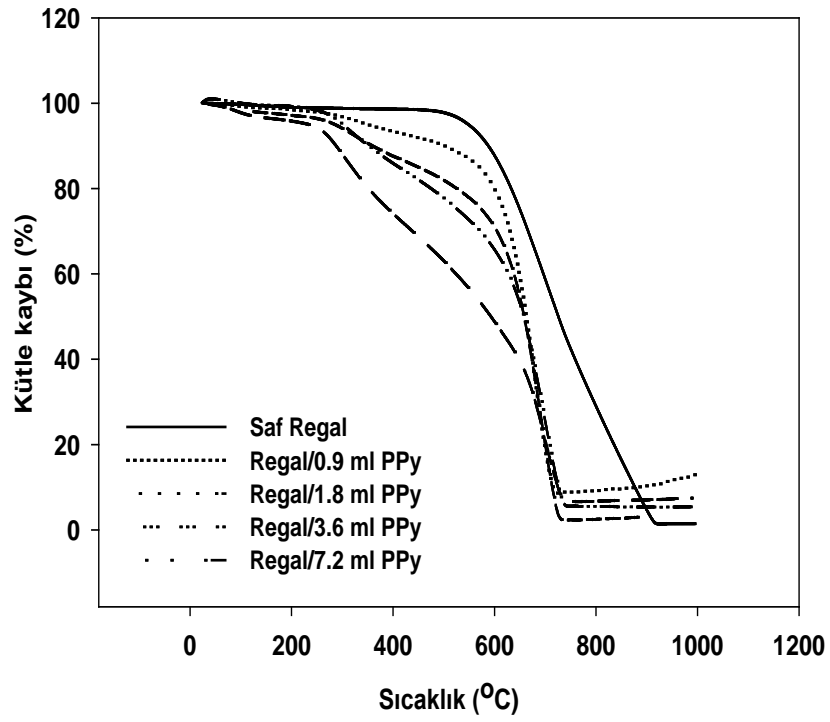
için sırasıyla Şekil 4.8-4.10'da verilmektedir. TGA analizleri 25-1000°C arasında gerçekleştirilmiştir. Sade karbonlar her üç farklı yapı için de 600°C'ye kadar termal kararlılık göstermiş ve bu malzemeler için bu sıcaklığa kadar olan kütle kaybı ihmal edilebilir düzeyde olmuştur. Kompozitlerdeki PPy miktarının artması ile her üç kompozit için de termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir. Kompozitlerde iki aşamada kütle kayıplarının olduğu gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda saf karbon ve kompozitlerdeki nem kaybından ve organiklerin ortamdan uzaklaşmasından dolayı kütle kaybı gözlenmiştir. 225-600°C'de ise polimerin bozunması gerçekleşmiştir (Imani *et al.* 2013).



Şekil 4.8. BP2000 ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları



Şekil 4.9. Vulcan ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları



Şekil 4.10. Regal ve PPy kompozitlerinin TGA sonuçları

4.5. Nanokompozitlerin CV sonuçları

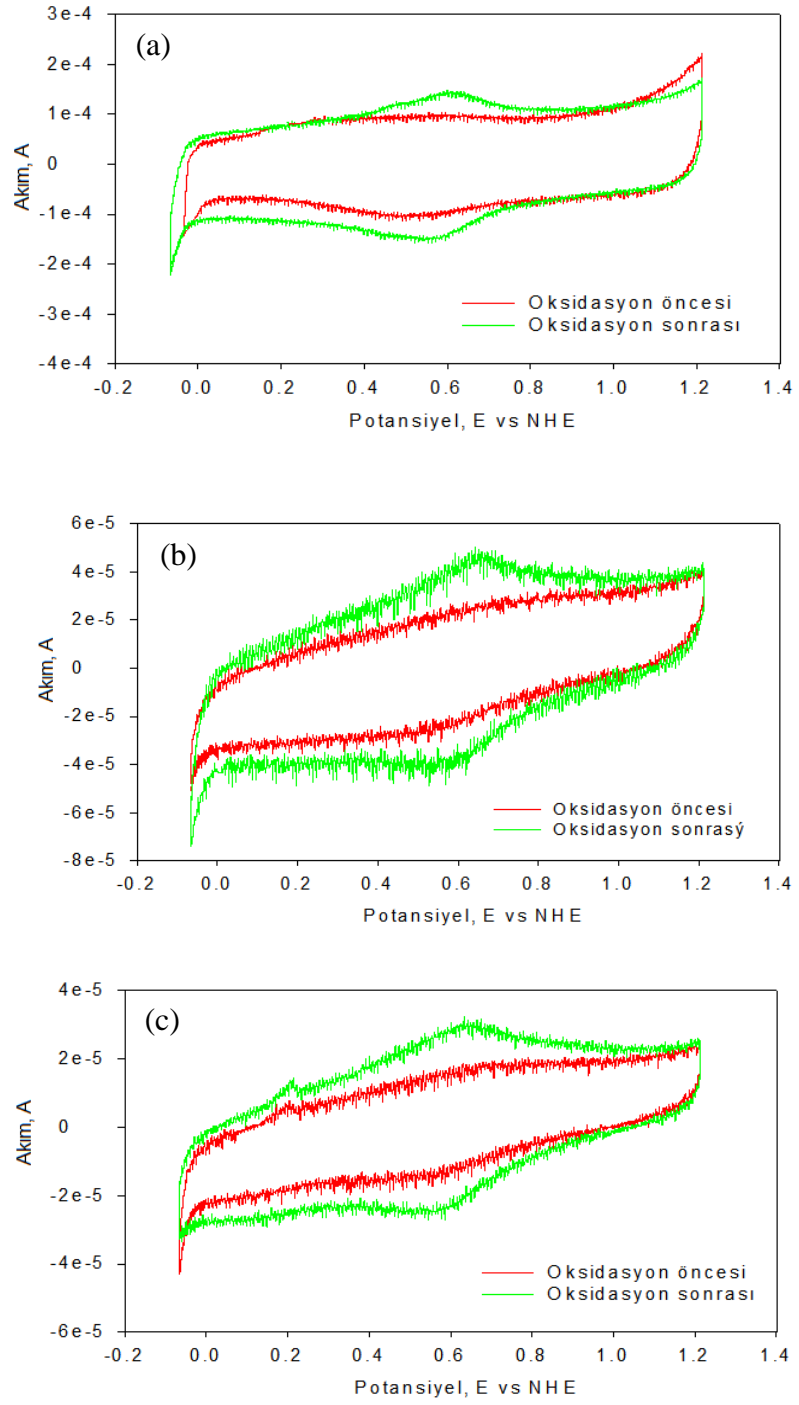
Deneyleerde destek malzemesi olarak üç farklı ticari karbon (BP2000, Vulcan XC72, ve Regal) ile farklı oranlarda PPy kullanılarak nanokompozitler sentezlenmiştir. Farklı oranlarda polipirole sahip olan PPy/C nanokompozitlerin CV karakterizasyonları deney koşulları değiştirilerek tayin edilmiştir.

4.5.1. Karbon siyahlarının yaşlandırma testi öncesi ve sonrası CV sonuçları

Süperkapasitör malzemesi olarak farklı özelliklere sahip karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da farklı yapısal özelliklere sahip üç adet ticari karbon siyahı kullanılmıştır. Kapasitif özelliklerinden dolayı kullanılan karbon malzemelerin süperkapasitörlerde uzun dönem çalışmalarından dolayı performans kaybı meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla bir malzemenin ömrünün tayininde dayanıklılığının belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada kullanılan karbon siyahlarının dayanıklılıklarının tayini için çevrimsel voltametri yöntemi kullanılarak 1000 çevrimden önceki ve sonraki CV sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.11’de PPy ilave edilmeden sade BP2000 (a), Vulcan XC72 (b), ve Regal (c) karbon siyahlarının elektrokimyasal yaşlandırma öncesi ve sonrası durumlardaki 50mV/s sabit tarama hızında CV sonuçları gösterilmektedir. Her üç karbon siyahı için de spesifik kapasitans yaşlandırma öncesinde sonrasına göre daha düşük çıkmıştır. Şekilden de görülebileceği gibi her üç karbon siyahının CV sonucunda yaklaşık 0.4-0.65 V civarında yaşlandırma sonrasında belirgin bir pik gözlenmiştir. Meydana gelen pik karbon siyahı yüzeyinde meydana gelen hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks reaksiyonu sonucu oluşan yüzeydeki oksit oluşumundan kaynaklanmıştır (Memioğlu *et al.* 2012). HQ-Q redoks reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Yüzeyde artan oksit gruplarının bir göstergesi de spesifik kapasitansın artmasıdır.

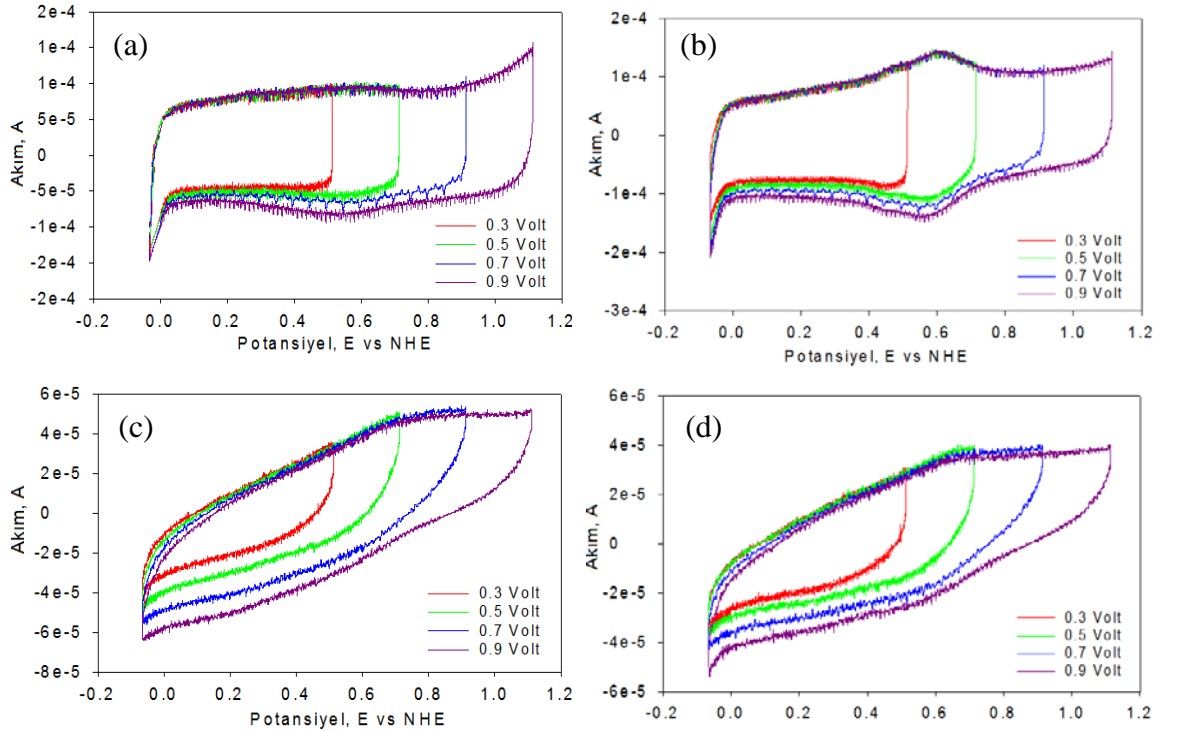




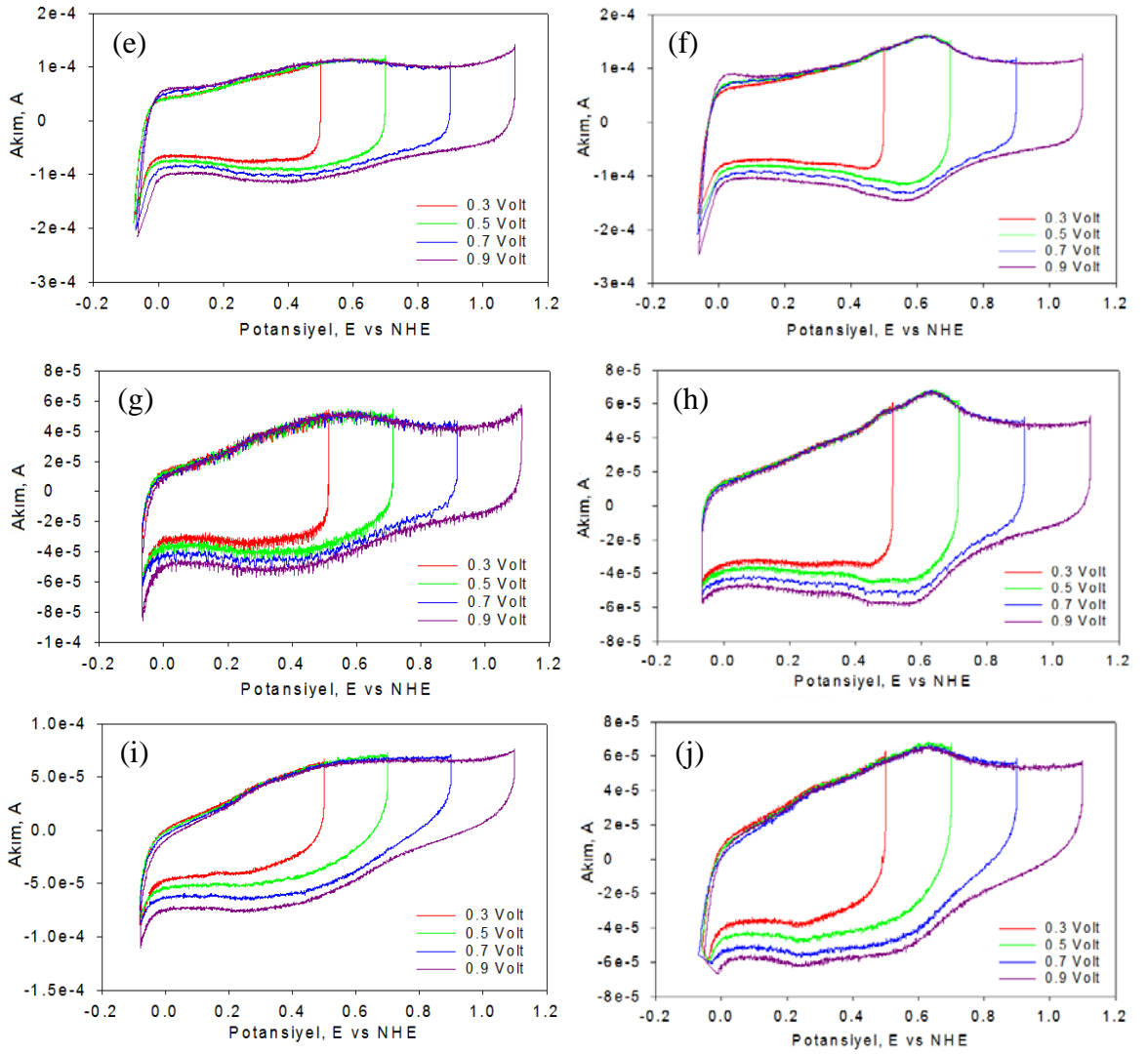
Şekil 4.11. a) Saf BP2000 b) Saf Vulcan c) Saf Regal'a ait CV sonuçları

4.5.2. Farklı potansiyel aralığında CV sonuçları

CV analizleri elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 içerisinde 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12-4.14'de farklı miktarlarda PPy içeren BP2000/PPy, Vulcan/PPy ve Regal/PPy nanokompozitlerinin 4 farklı üst potansiyel sınırı aralığında 0.3, 0.5, 0.7 ve 0.9 V), yaşlandırma öncesi ve sonrası alınan CV grafikleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bütün kompozitlerde göze çarpan yaşlandırma sonucu 0.4-0.6 V potansiyel aralığında oksidasyon pikleri gözlenmiş ve özellikle sade karbonlarda karbon oksidasyonu çok daha fazladır. Kompozitlerde ise polipirol miktarı arttıkça oksidasyonun azaldığı görülmüştür. Fakat yüzey alanının daha fazla olduğu BP2000 kompozitlerinde PPy eklenmesinden sonra da oldukça belirgin karbon oksidasyon pikleri gözlenmiştir.

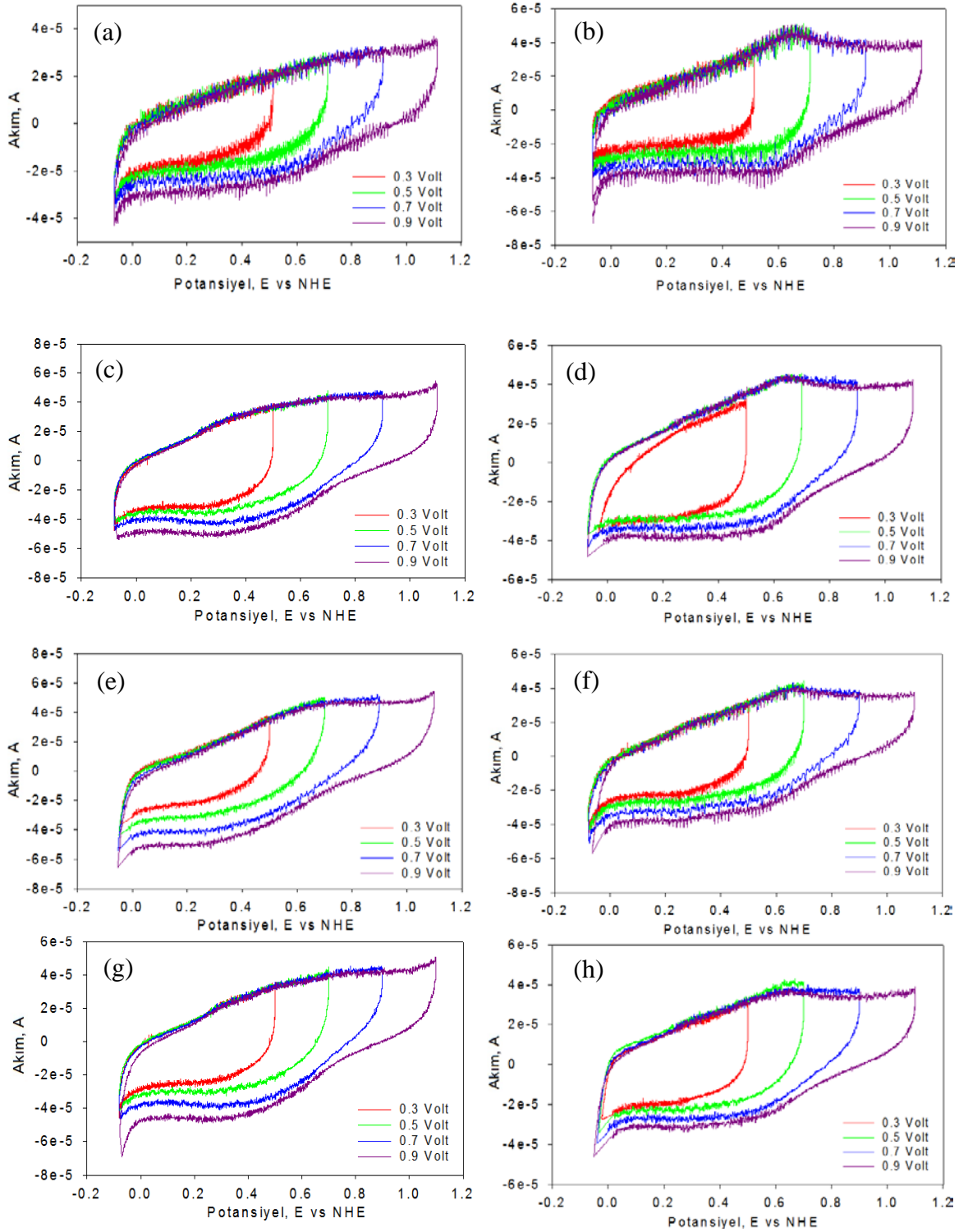


Şekil 4.12. (devam)

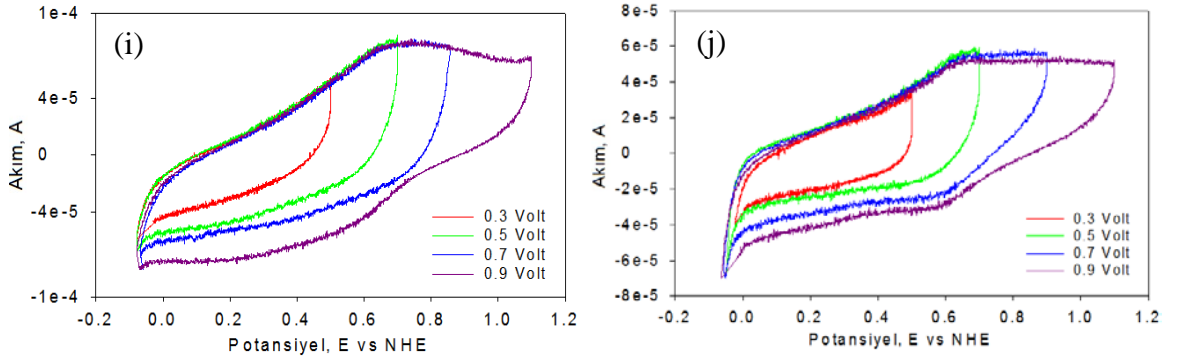


Şekil 4.12. BP2000/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları

a) saf BP2000 yaşlandırma öncesi, b) saf BP2000 yaşlandırma sonrası, c) BP2000/0.9 ml Py yaşlandırma öncesi, d) BP2000/0.9 ml/Py yaşlandırma sonrası, e) BP2000/1.8 ml Py yaşlandırma öncesi, f) BP2000/1.8 ml Py yaşlandırma sonrası, g) BP2000/3.6 ml Py yaşlandırma öncesi, h) BP2000/3.6 ml Py yaşlandırma sonrası, i) BP2000/7.2 ml Py yaşlandırma öncesi ve j) BP2000/7.2 ml Py yaşlandırma sonrası

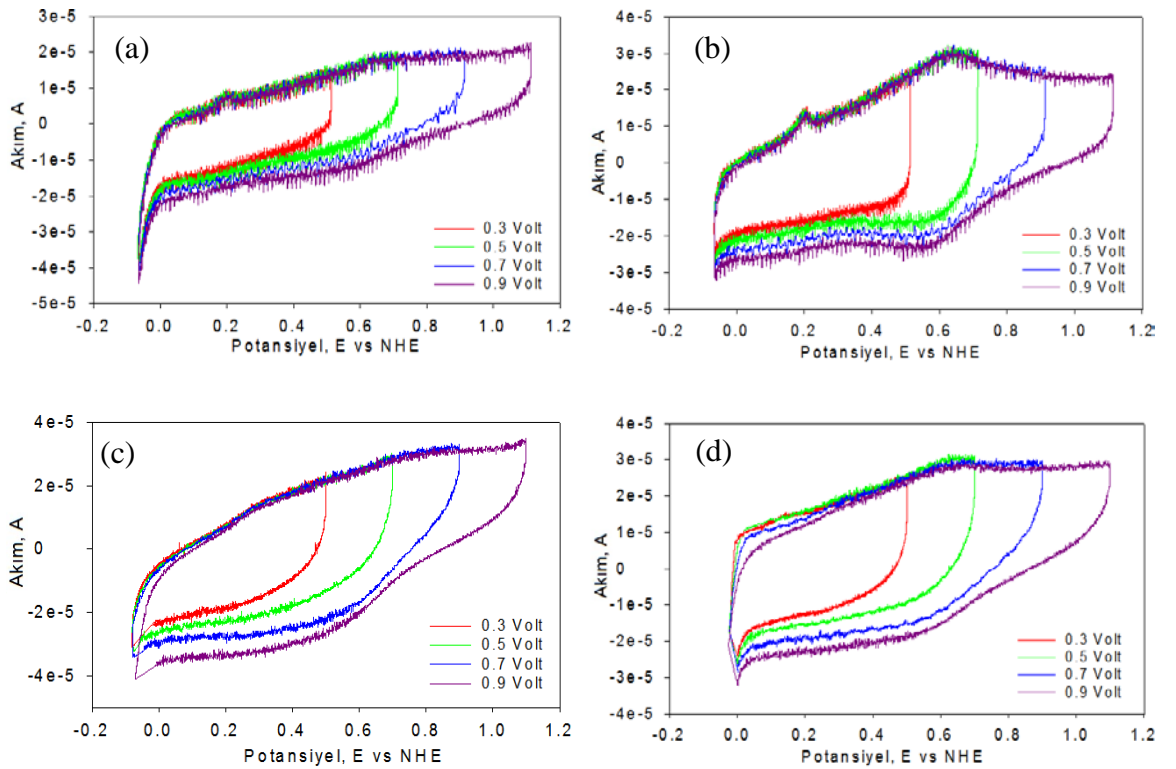


Şekil 4.13. (devam)

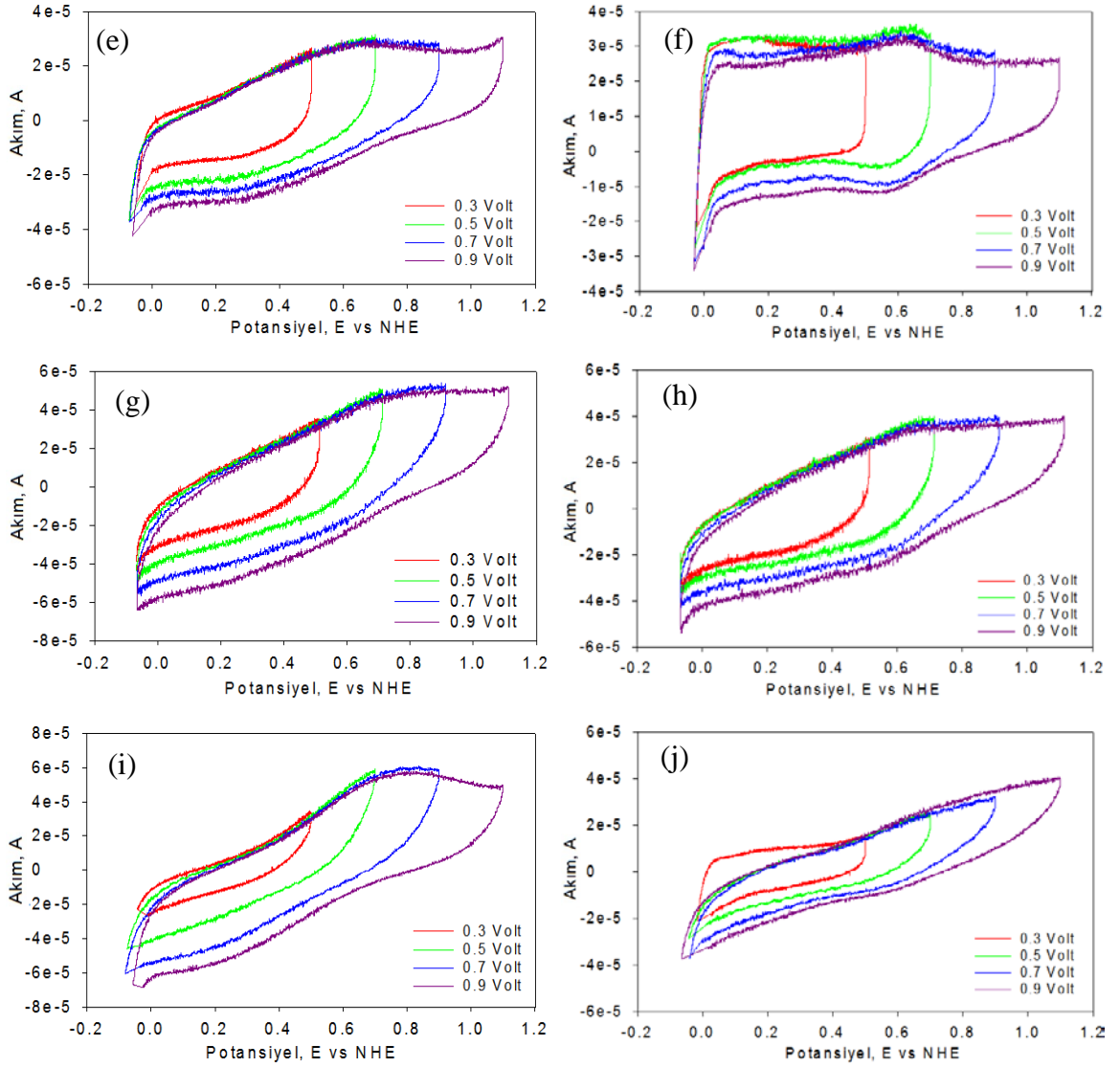


Şekil 4.13. Vulcan/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları

a) saf Vulcan yaşlandırma öncesi, b) saf Vulcan yaşlandırma sonrası, c) Vulcan/0.9 ml Py yaşlandırma öncesi, d) Vulcan/0.9 ml/Py yaşlandırma sonrası, e) Vulcan/1.8 ml Py yaşlandırma öncesi, f) Vulcan/1.8 ml Py yaşlandırma sonrası, g) Vulcan/3.6 ml Py yaşlandırma öncesi, h) Vulcan/3.6 ml Py yaşlandırma sonrası, i) Vulcan/7.2 ml Py yaşlandırma öncesi ve j) Vulcan/7.2 ml Py yaşlandırma sonrası



Şekil 4.14. (devam)



Şekil 4.14. Regal/PPy için 4 farklı potansiyel aralığında CV sonuçları

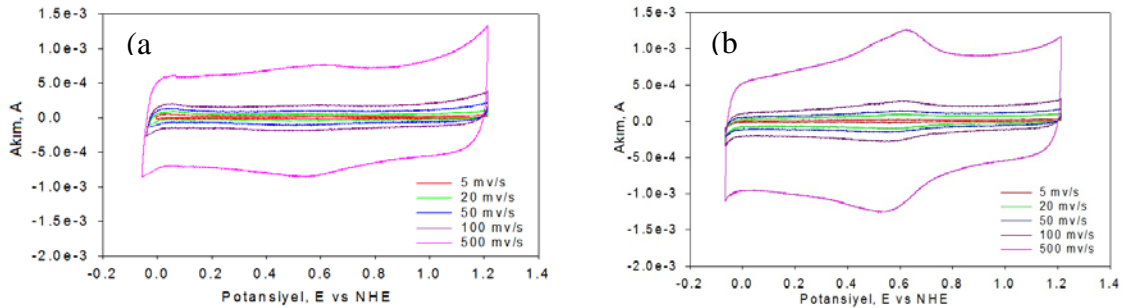
a) saf Regal oksidasyon öncesi, b) saf Regal oksidasyon sonrası, c) Regal/0.9 ml Py oksidasyon öncesi, d) Regal/0.9 ml/Py oksidasyon sonrası, e) Regal/1.8 ml Py oksidasyon öncesi, f) Regal/1.8 ml Py oksidasyon sonrası, g) Regal/3.6 ml Py oksidasyon öncesi, h) Regal/3.6 ml Py oksidasyon sonrası, i) Regal/7.2 ml Py oksidasyon öncesi ve j) Regal/7.2 ml Py oksidasyon sonrası

4.5.3. Farklı tarama hızları

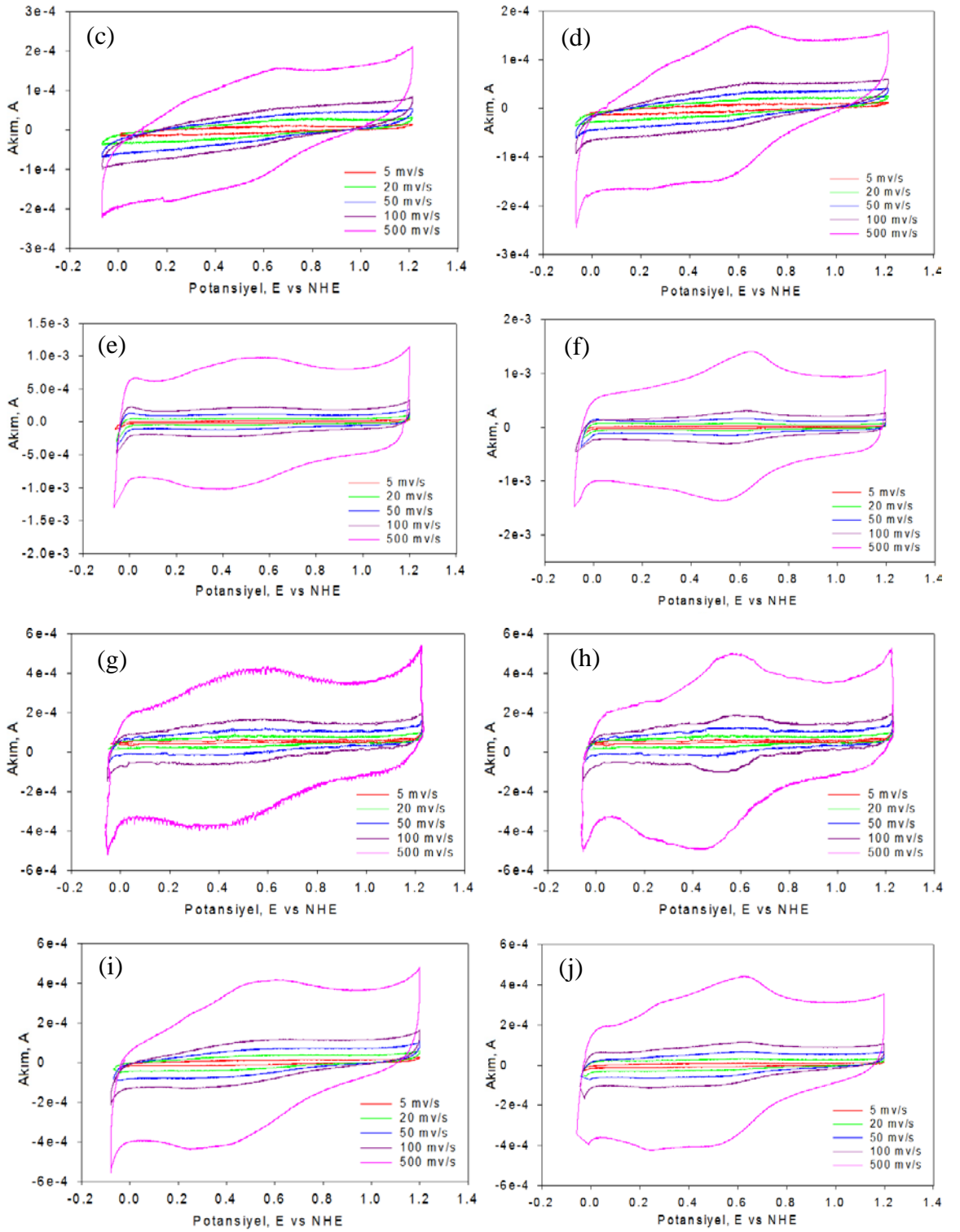
Elektrot malzemesinin kapasitif özelliklere sahip olup olmadığının araştırılmasında çevrimsel voltametri sıklıkla kullanılan bir methodur. Tipik bir kapasitörün voltamogramı kapasitans potansiyelden bağımsız olduğunda dikdörtgen şeklindedir ve sıfır akım çizgisinde voltamogram ayna görüntüsüne sahiptir ve uç potansiyellerde dikey akımlara sahiptir (yani potansiyel tarama yönü değiştiğinde akımın işareti değişir

fakat büyüklüğü değişmez). Ayrıca, kapasitör farklı tarama hızlarında yüklenirse akım lineer olarak tarama hızı ile değişir. Bu üç kriteri sağlayan malzemeler kapasitif özelliğe sahiptir ve bu kriterlerden sapmalar malzemelerde düşük enerji ve düşük güç yoğunluklarına sebep olur. Karbon malzemeler gibi çift tabaka kapasitif elektrotlar da bu üç kriteri gösterir. Pseudokapasitif özelliğe sahip malzemelerde bu kriterleri gösterir fakat eğer kapasitansları potansiyele bağlı ise voltamogramları dikdörtgen olmayabilir (Balakrishnan and Subramanian 2014).

Hazırlanan nanokompozitlerin 5 farklı tarama hızında (5, 20, 50, 100, 500 mV/s) CV ölçümleri yapılmıştır. Farklı tarama hızıyla alınan CV grafikleri yaşlandırma öncesi ve sonrasında farklı yapılarıdaki karbon siyahları ve hazırlanan kompozitler için Şekil 4.15-4.17'de verilmiştir. Bütün kompozitlerde tarama hızının artışıyla spesifik kapasitans değerinin artması açıkça görülmektedir. Farklı potansiyel aralığında olduğu gibi bu yöntemde de 0.4-0.6 V potansiyel aralığında yaşlandırma testinden sonra bütün kompozitlerde bariz oksidasyon pikleri gözlenmiştir. Bu pikler karbon türü ve PPy miktarına göre değişmektedir. Potansiyel üst sınır deneylerinden farklı olarak tarama hızı değiştirildiğinde özellikle 500 mV/s olduğunda sadece yüksek yüzey alanına sahip BP2000 ve kompozitlerinde değil bütün karbon ve kompozitlerinde yaşlandırmadan sonra çok belirgin karbon oksidasyon piki gözlenmiştir. Redoks reaksiyonları elektrolitten protonların alınması veya verilmesine dayandığından düşük tarama hızları kompozitteki yaklaşık tüm ulaşılabilir yerlere elektrolitten iyonların difüzyonuna olanak sağlar. Tarama hızı arttığında ise iyonlar ve elektrolit arasındaki etkileşim azalır ve böylece voltamogram dikdörtgen şeklinden sapsmaya başlar (Zhang *et al.* 2010). Bu durum özellikle tarama hızı 500 mV/s'ye artırıldığında gözlenmiştir.

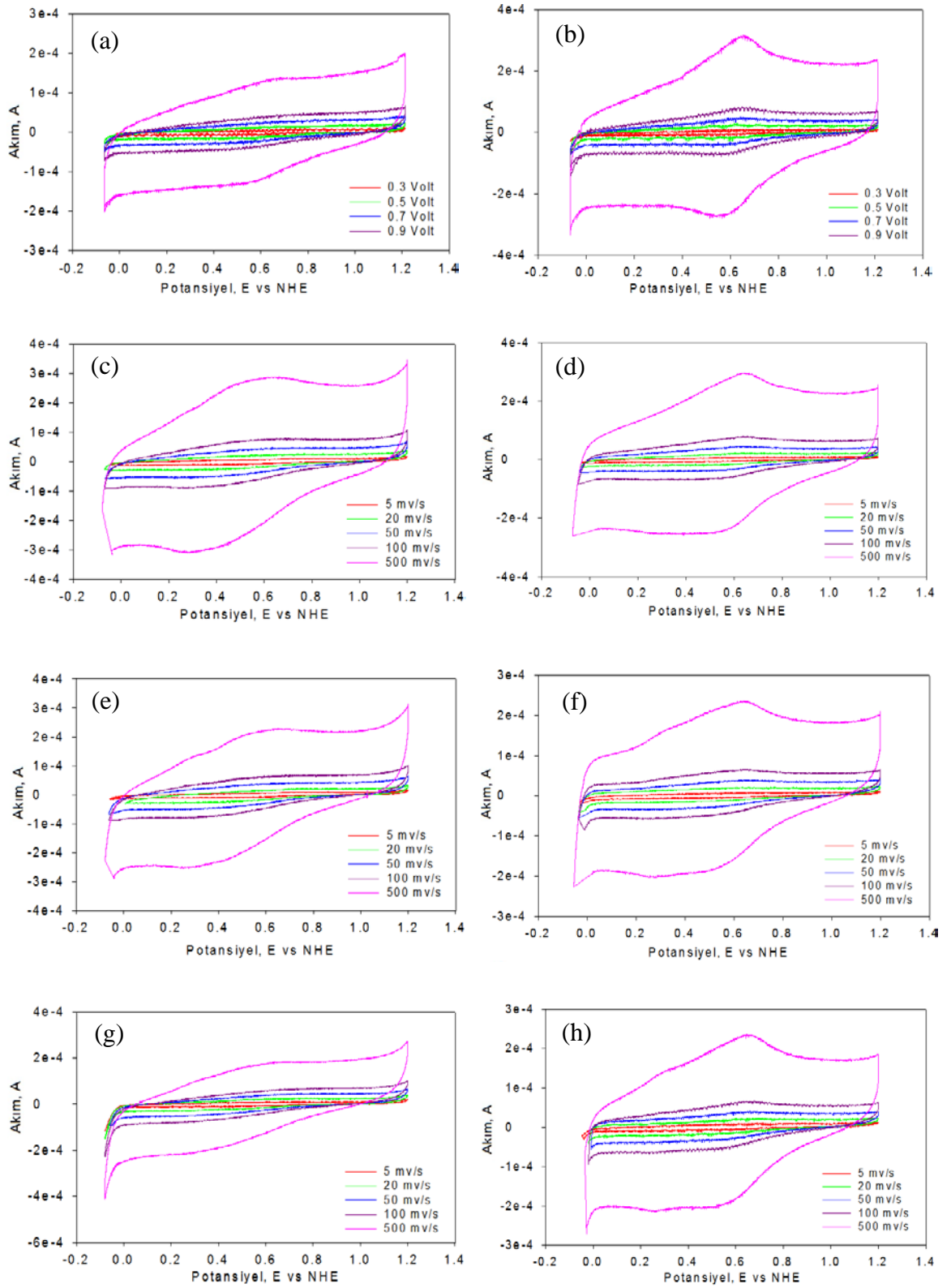


Şekil 4.15. (devam)

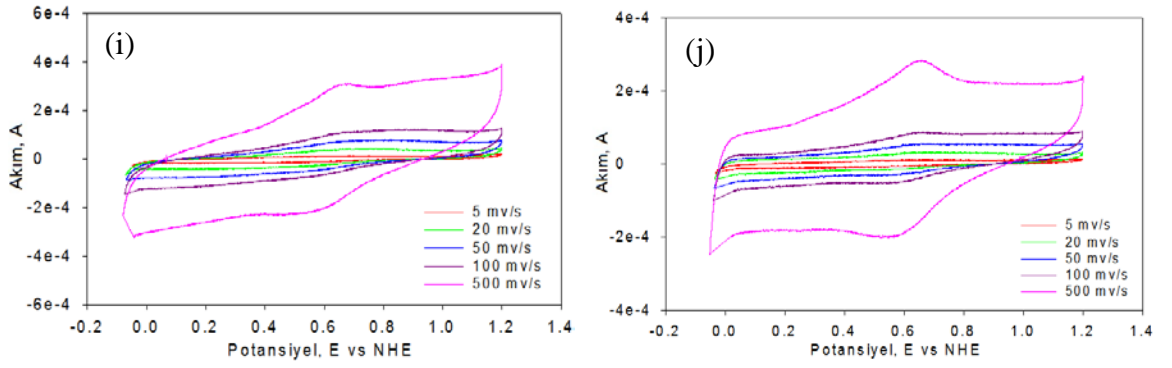


Şekil 4.15. BP2000/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları

a) saf BP2000 yaşlandırma öncesi, b) saf BP2000 yaşlandırma sonrası, c) BP2000/0.9 ml Py yaşlandırma öncesi, d) BP2000/0.9 ml Py yaşlandırma sonrası, e) BP2000/1.8 ml Py yaşlandırma öncesi, f) BP2000/1.8 ml Py yaşlandırma sonrası, g) BP2000/3.6 ml Py yaşlandırma öncesi, h) BP2000/3.6 ml Py yaşlandırma sonrası, i) BP2000/7.2 ml Py yaşlandırma öncesi ve j) BP2000/7.2 ml Py yaşlandırma sonrası

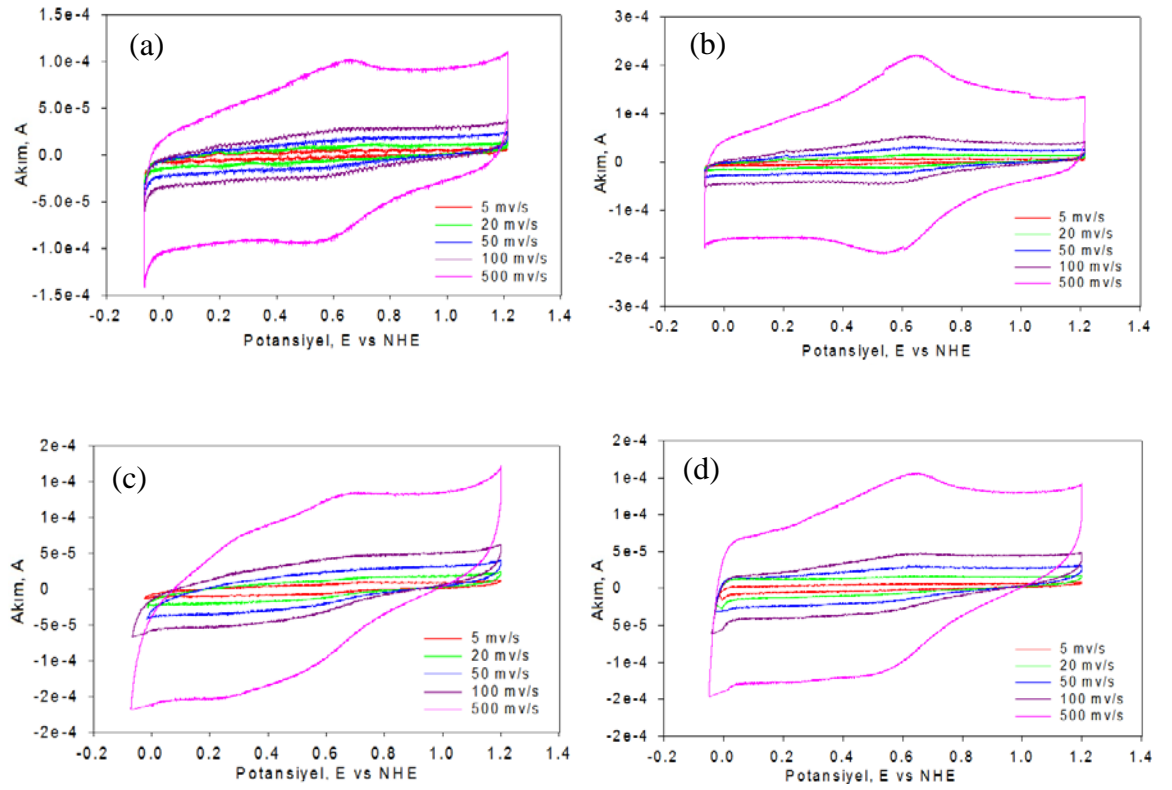


Şekil 4.16. (devam)

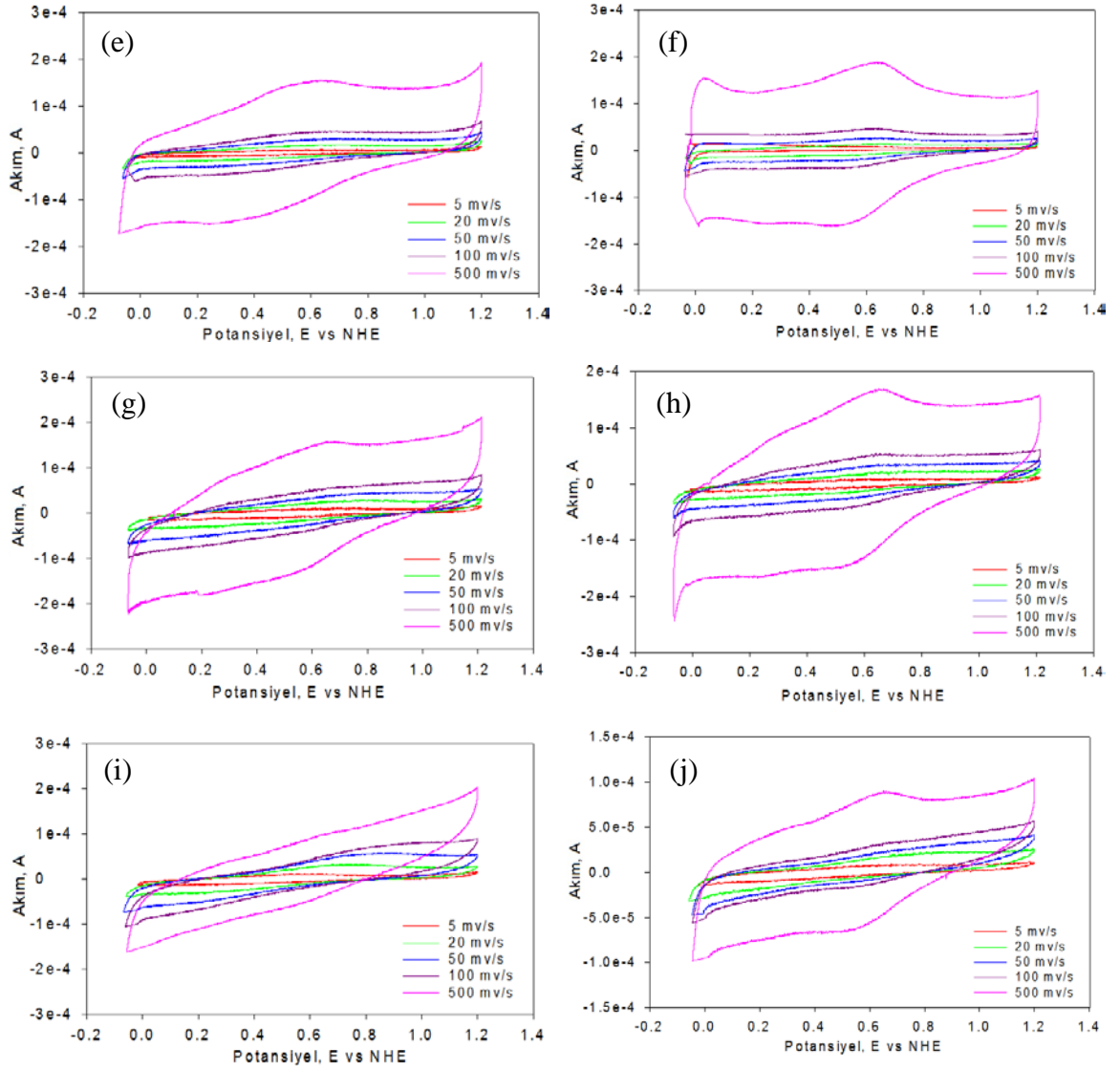


Şekil 4.16. Vulcan/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları

a) saf Vulcan yaşlandırma öncesi, b) saf Vulcan yaşlandırma sonrası, c) Vulcan/0.9 ml Py yaşlandırma öncesi, d) Vulcan/0.9 ml/Py yaşlandırma sonrası, e) Vulcan/1.8 ml Py yaşlandırma öncesi, f) Vulcan/1.8 ml Py yaşlandırma sonrası, g) Vulcan/3.6 ml Py yaşlandırma öncesi, h) Vulcan/3.6 ml Py yaşlandırma sonrası, i) Vulcan/7.2 ml Py yaşlandırma öncesi ve j) Vulcan/7.2 ml Py yaşlandırma sonrası



Şekil 4.17. (devam)



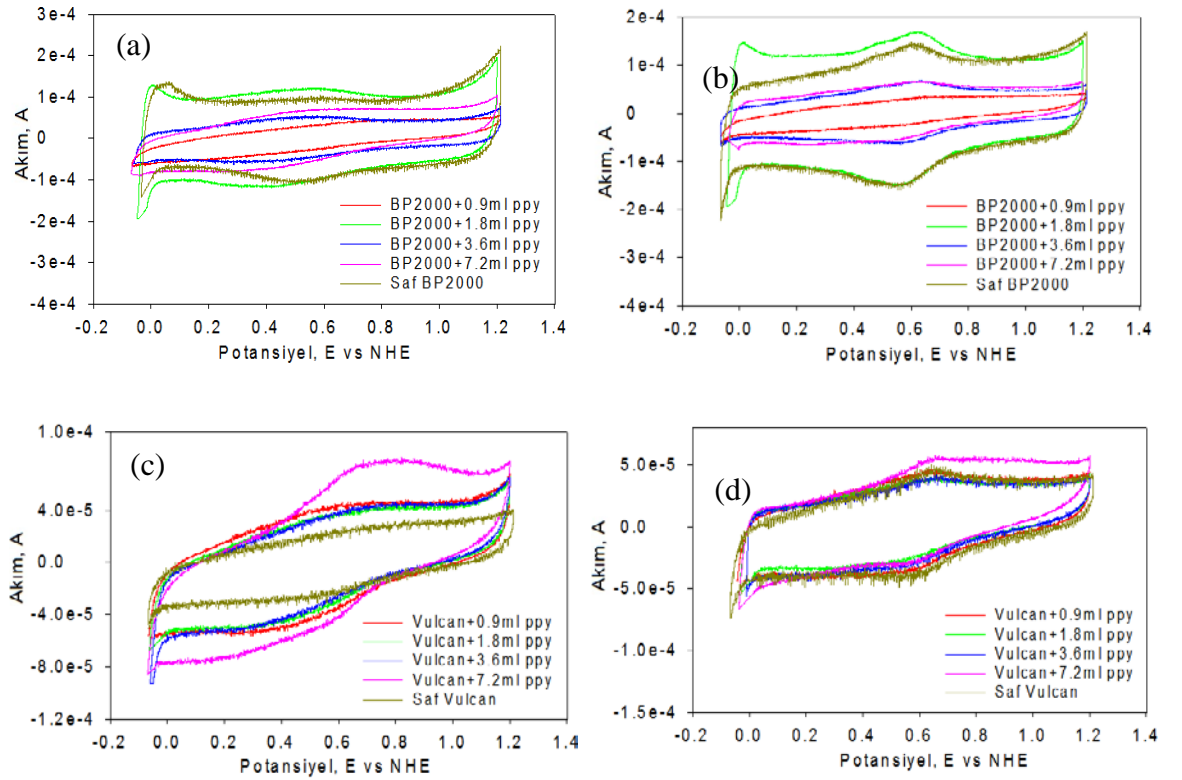
Şekil 4.17. Regal/PPy için sabit potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV sonuçları

a) saf Regal yaşlandırma öncesi, b) saf Regal yaşlandırma sonrası, c) Regal/0.9 ml Py yaşlandırma öncesi, d) Regal/0.9 ml/Py yaşlandırma sonrası, e) Regal/1.8 ml Py yaşlandırma öncesi, f) Regal/1.8 ml Py yaşlandırma sonrası, g) Regal/3.6 ml Py yaşlandırma öncesi, h) Regal/3.6 ml Py yaşlandırma sonrası, i) Regal/7.2 ml Py yaşlandırma öncesi ve j) Regal/7.2 ml Py yaşlandırma sonrası

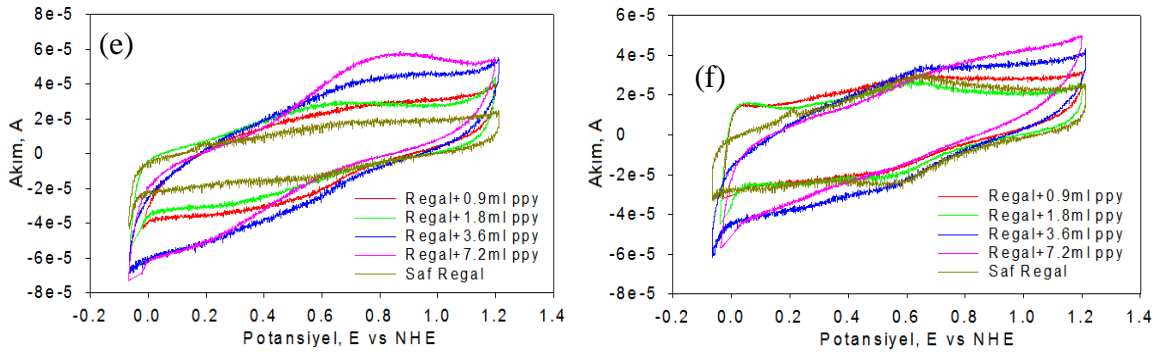
4.5.4. Sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları

BP2000, Vulcan ve Regal için 50 mV/s tarama hızında 0.0-1.2V aralığında farklı Py miktarlarına göre alınan CV ölçümleri Şekil 4.18'da verilmiştir. BP2000 için; yaşlandırma öncesi ve sonrasında en yüksek kapasitans 1.8 ml Py içeren kompozit için elde edilmiştir. Vulcan ve Regal için kapasitans artışı ise sırasıyla 7.2 ml Py ve 3.6 ml

Py içeren kompozitlerde gözlenmiştir. Bu durum yaşlandırma öncesi ve sonrası olmak üzere Tablo 4.1 ve 4.2’de özetlenmiştir. Tablodan görülebileceği gibi saf karbon ve kompozitlerin spesifik kapasitansları kompozitlerdeki farklı PPy miktarı ile oldukça fazla değişmektedir. En yüksek yüzey alanına sahip BP2000 karbon siyahı için 0.9 ml pirol eklenmesi ile mikropor hacminin düşmesine bağlı olarak spesifik kapasitans değeri de sade karbona göre düşmüştür fakat 1.8 ml pirol eklenmesi ile pseudokapasitans yani eklenen polimer miktarında meydana gelen artan redoks reaksiyonlarının etkisi ile daha yüksek bir spesifik kapasitans elde edilmiştir. Daha düşük mikropor hacimlerine sahip Vulcan ve Regal karbon siyahları için ise artan polimer miktarına bağlı olarak spesifik kapasitans da belli bir değere kadar artmıştır. Sonuçlardan kompozitlerde kullanılan karbon malzemelerin özelliklerinin ve bu özelliklerin kompozit oluştuğunda değişiminden dolayı da elde edilen spesifik kapasitans değerlerinin oldukça fazla değiştiği gözlenmiştir. Yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmak için elde edilen malzemelerin yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin dikkate alınması çok önemlidir.



Şekil 4.18. (devam)



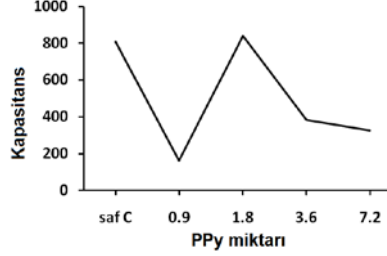
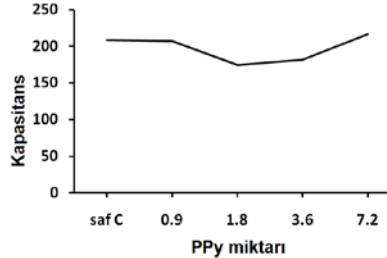
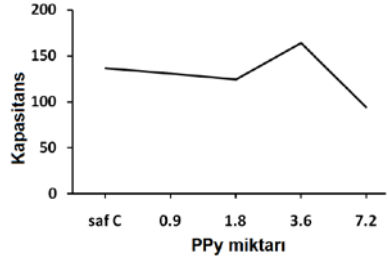
Şekil 4.18. Nanokompozitlerin spesifik kapasitanslarının karşılaştırılması 0-1.2V aralığında 50 mV/s tarama hızında alınan CV sonuçları

a) BP2000/PPy yaşlandırma öncesi, b) BP2000/PPy yaşlandırma sonrası, c) Vulcan/PPy yaşlandırma öncesi, d) Vulcan/PPy yaşlandırma sonrası, e) Regal/PPy yaşlandırma öncesi ve f) Regal/PPy yaşlandırma sonrası

Çizelge 4.2. Yaşlandırma öncesi sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları

Karbon (1.8 gr)	Py miktarı (ml)	Kapasitans değeri (F/g)	Kapasitans değişimi
BP2000	-	676.01	
	0.9	196.55	
	1.8	733.28	
	3.6	294.82	
	7.2	366.20	
Vulcan	-	149.03	
	0.9	235.61	
	1.8	205.38	
	3.6	202.84	
	7.2	300.70	
Regal	-	90.78	
	0.9	123.71	
	1.8	133.12	
	3.6	196.55	
	7.2	181.51	

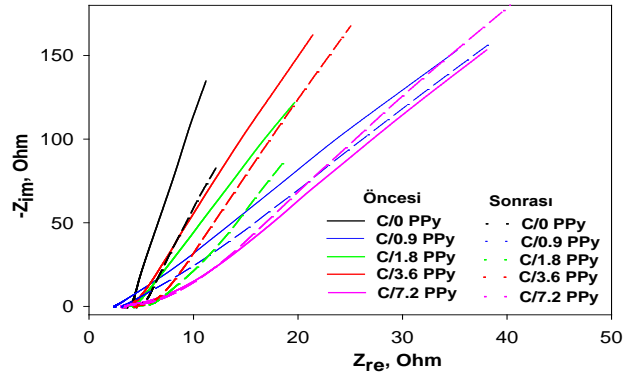
Çizelge 4.3. Yaşlandırma sonrası sade karbon ve sentezlenen nanokompozitlerin spesifik kapasitansları

Karbon (1.8 gr)	Py miktarı (ml)	Kapasitans değeri (F/g)	Kapasitans değişimi
BP2000	-	807.31	
	0.9	163.78	
	1.8	841.15	
	3.6	382.56	
	7.2	326.04	
Vulcan	-	208.54	
	0.9	206.97	
	1.8	174.59	
	3.6	181.81	
	7.2	216.97	
Regal	-	136.61	
	0.9	130.82	
	1.8	124.69	
	3.6	163.78	
	7.2	94.27	

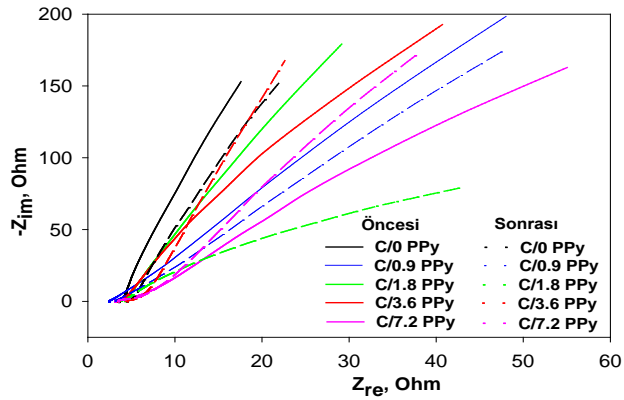
4.6. Nanokompozitlerin Empedans Sonuçları

Süperkapasitörlerde kullanılması planlanan kompozitlerin dirençsel davranışlarının tayini için EIS deneyleri 1 M H₂SO₄ çözeltisinde 0.4, 0.65 ve 0.9 V potansiyelleri uygulanarak yapılmıştır. BP2000, Vulcan ve Regal kompozitlerine ait Nyquist grafikleri sırasıyla Şekil 4.19-4.21’de verilmiştir. İmajiner eksene paralel olan düz çizgi şeklindeki empedans yanıtı ideal kapasitör davranışını göstermektedir (Zhang *et al.* 2010). Sade karbon ve kompozitlerin dirençsel davranışları Z_{Re} dikkate alınarak değerlendirilebilir. Uygulanan potansiyele bağlı olarak iç direncin potansiyelle birlikte arttığı tüm kompozitler ve sade karbonlar için gözlenmiştir. Yüksek frekanslarda ve

uygulanan düşük potansiyelerde BP2000'in ideal kapasitöre yakın bir empedans yanıtı verdiği ve artan PPy miktarı ile ideal durumdan sapmalar olduğu gözlenmiştir. Daha düşük yüzey alanlarına sahip Vulcan, Regal ve bunların kompozitlerinde ise düşük potansiyel uygulandığında bile ideal kapasitif etkiden sapmalar olduğu gözlenmiştir. Yüksek potansiyel uygulandığında ise farklı yapılarıdaki üç sade karbon ve kompozitlerinin ideal kapasitör davranışından çok saptığı ve oldukça yüksek iç dirençlere sahip oldukları gözlenmiştir (Bleda-Martínez *et al.* 2008). Vulcan ve Regal kompozitlerinin de BP2000'e benzer olarak PPy miktarının artması ile ideallikten sapmanın da arttığı gözlenmiştir. Sade karbonların hepsinde düşük potansiyel uygulandığında yaşlandırma sonrasında iç direncin arttığı gözlenmiştir. Fakat polipirol içeren kompozit malzemelerde uygulanan potansiyele ve kompozitteki polipirol miktarına göre yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki iç dirençler farklılık göstermiştir.

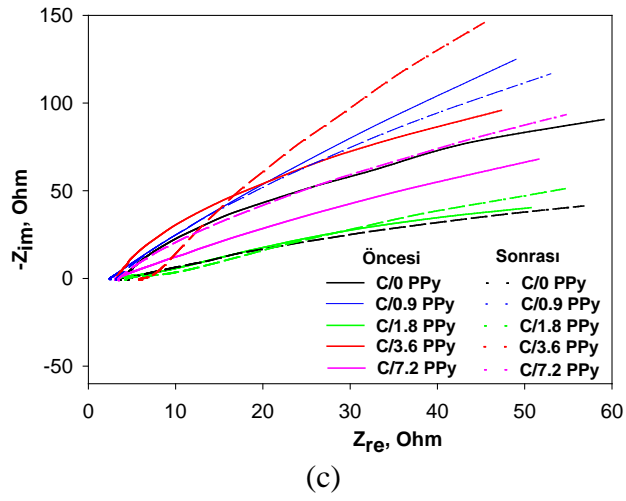


(a)

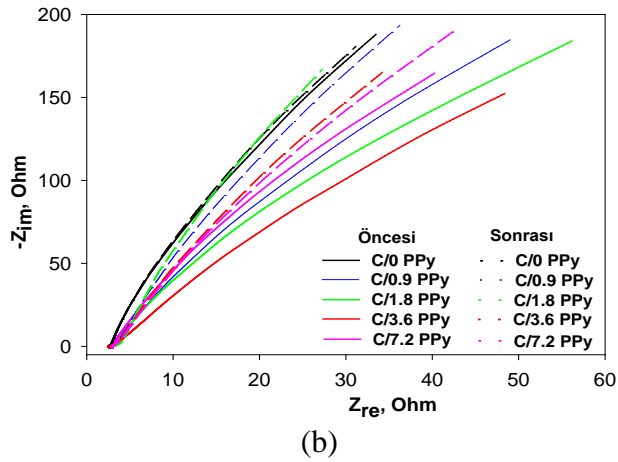
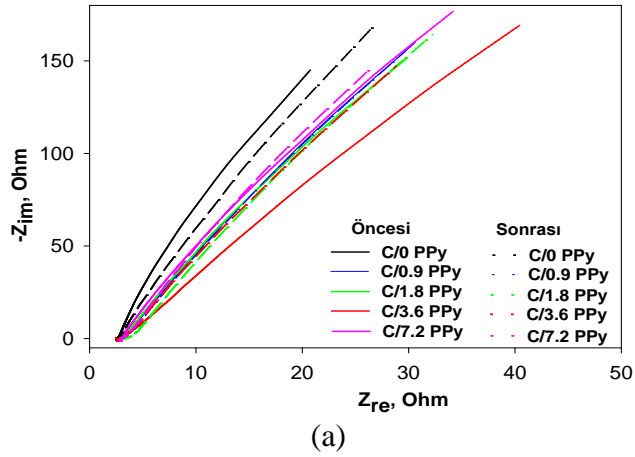


(b)

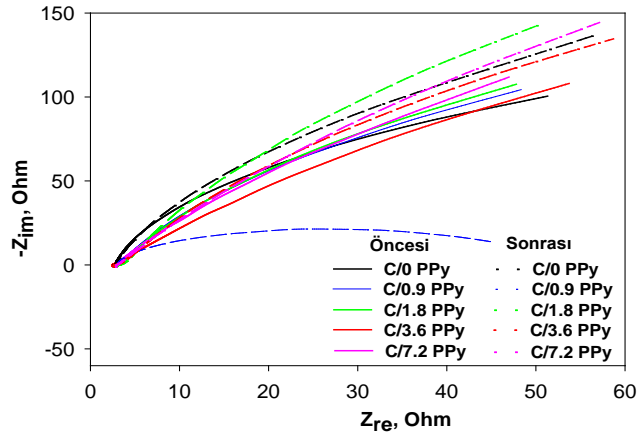
Şekil 4.19. (devam)



Şekil 4.19. BP2000 ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları
a) 0.40 V b) 0.65 V c) 0.90 V

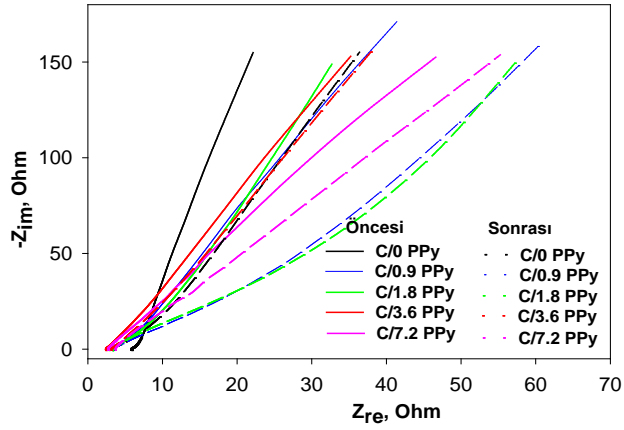


Şekil 4.20. (devam)

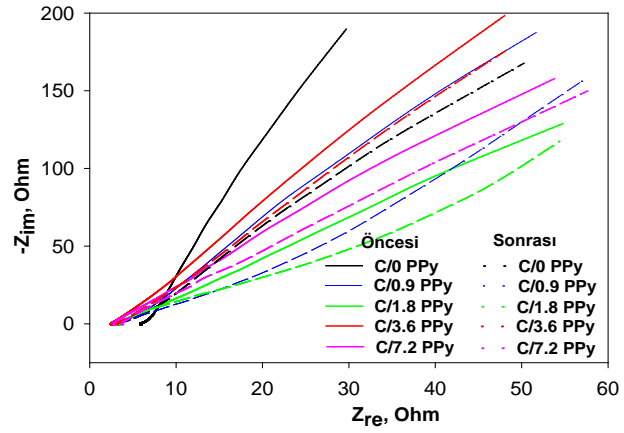


(c)

Şekil 4.20. Vulcan ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları
a) 0.40 V b) 0.65 V c) 0.90 V

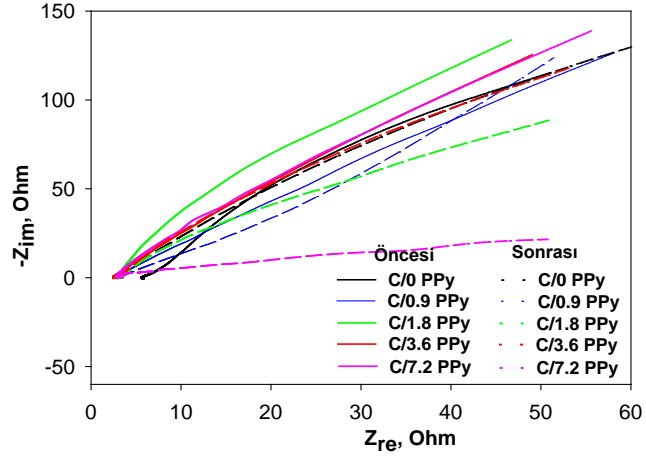


(a)



(b)

Şekil 4.21. (devam)



(c)

Şekil 4.21. Regal ve kompozitleri için yaşlandırma öncesi ve sonrası EIS sonuçları
a) 0.40 V b) 0.65 V c) 0.90 V

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Artan dünya nüfusu ve teknolojiye bağlı olarak özellikle hareketli ve taşınabilir elektronik sistemlerin sayısının artması ile enerjinin depolanması daha da önem kazanmıştır. Enerji depolamada geleneksel olarak yıllardan beri kullanılan enerjinin kimyasal olarak depolandığı piller ve enerjinin statik olarak depolandığı kapasitörler mevcuttur. Enerji depolamada bir diğer alternatif de süperkapasitörlerdir. Geleneksel kapasitörlerden farklı olarak süperkapasitörler oldukça yüksek depolama kapasitesine sahip enerji depolama aygıtlarıdır. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesinin yüzey alanının yüksek ve elektrolitik dielektriklerinin ince olmasından dolayı geleneksel kapasitörlerle kıyaslandıklarında daha yüksek kapasiteye sahiptirler.

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak yaygın olarak yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemeler, iletken polimerler, metal oksitler ve bunların kompozitleri kullanılır. Süperkapasitörlerde enerji depolama için kullanılan karbon malzemeler iletken polimerlerle kompozit haline getirildiğinde hem statik hem de redoks reaksiyonu ile enerji depolandığından dolayı oldukça yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilebilir.

Bu çalışmada yapısal özellikleri farklı üç farklı ticari karbon siyahı kullanılarak pirolün karbon siyahları üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile karbon/iletken polimer (PPy) kompozitleri sentezlenmiş, bu malzemelerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen kompozitlerin spesifik kapasitansları üzerine farklı pirol miktarlarının etkisi incelenmiştir. Karbon malzemesi olarak sırasıyla 1407 m²/g, 212 m²/g ve 84 m²/g olan BP2000, Vulcan ve Regal karbon siyahları kullanılmıştır.

Sade karbon ve kompozitlerin yapısal özellikleri BET ile analiz edilmiştir. Hem yüksek hem de orta ve düşük yüzey alanlarına sahip her üç karbondaki pirol eklenmesi ile yüzey alanı, por hacmi ve mikropor hacimlerinin polimerleşen pirolün mikro ve

mezoporları kapatmasından dolayı azalmıştır. Kompozitlerin yapılarının daha yoğun bir hale geldiği SEM analizlerinden gözlenmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında tüm sade karbon ve kompozitlerinin amorf yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. TGA ile malzemelerin termal davranışları tayin edilmiştir. TGA sonuçlarına bakıldığında tüm kompozitlerde artan pirol miktarına bağlı olarak termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir.

Sade karbon ve kompozitlerinin kapasitif özellikleri CV ile tayin edilmiştir. Farklı üst potansiyel sınırında, farklı tarama hızlarında 1000 CV çevriminden önce ve sonra voltammogramlar kıyaslanmıştır. Kullanılan üç farklı karbon siyahının yapısal özelliklerindeki değişmelere bağlı olarak eklenen pirol miktarı da değiştiğinde elde edilen spesifik kapasitansların da oldukça değiştiği gözlenmiştir. Her üç farklı karbon siyahı farklı pirol miktarlarında sade karbonlara göre maksimum spesifik kapasitansa sahip olmuştur. Bu durum polipirol eklenmesi ile meydana gelen redoks reaksiyonlarına bağlıdır. Ayrıca polimerin karbon yüzeyinde oluşmasından dolayı elde edilen farklı yüzey alanları, por hacimleri ve mikropor hacimleri de elektrot yüzeyine iyonların erişimini etkilediğinden bu farklılığın gözlenmesi normaldir. Sade karbon ve kompozitlerinin dirençsel özellikleri EIS ile tayin edilmiş ve farklı yapısal özelliklerin ve polipirol eklenmesinin iç direnci ve ideal kapasitif etkiden sapmayı oldukça etkilediği gözlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlarla süperkapasitör malzemesi olarak kullanılabilir karbon/iletken polimer kompozitlerinde yüksek spesifik kapasitans elde etmek için şu yöntemler takip edilebilir:

- Yüksek yüzey alanına sahip malzemeler kullanılabilir
- Kompozitlerin por hacmi, mikropor hacmi ve por çapı gibi özellikleri eklenen polipirol miktarı ile daha da değiştirilebilir
- Uzun ömür için kompozitteki malzemelerin kararlılığı artırılabilir

- P-TSA kullanılarak polimerin elektiriksel iletkenliği artırılmaya çalışılmıştır ve iletkenliği artırmak için kompozitteki miktarı artırılabilir veya daha etkin alternatif bir malzeme kullanılabilir
- Kompozitteki polipirol miktarı ve yapısal özelliklerine etkisinin tayini için daha detaylı bir araştırma yapılabilir
- Farklı yapısal özelliklere sahip karbon siyahlarının her birinde farklı polipirol miktarında maksimum spesifik kapasitans elde edildiğinden karbon malzeme değiştirildiğinde polipirol miktarı optimize edilmelidir

KAYNAKLAR

- An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J.-M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. H., Lee, S.L., 2001. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 11(5), 387–392.
- Aydın, Z., 2007. İletken poli(Etilen Teraftalat)/Polipirrol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. MS Thesis, Ankara.
- Balakrishnan, A., & Subramanian, K. R. V., 2014. *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. CRC Press.
- Barsukov, I. V., 2006. *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. Springer.
- Basnayaka, P. A., Ram, M. K., Stefanakos, L., & Kumar, A., 2013. *Graphene/Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode: Electrochemical Impedance Studies*, 2013.
- Beguın, F., & Frackowiak, E., 2013. *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. John Wiley & Sons.
- Bleda-Martínez, M. J., Peng, C., Zhang, S., Chen, G. Z., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D., 2008. Electrochemical Methods to Enhance the Capacitance in Activated Carbon/Polyaniline Composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9), A672–A678.
- Campbell, F. C., 2010. *Structural Composite Materials*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., & Ding, Y., 2009. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291–312.
- Clancy, T. C., Frankland, S. J. V., Hinkley, J. A., & Gates, T. S., 2010. Multiscale modeling of thermal conductivity of polymer/carbon nanocomposites. *International Journal of Thermal Sciences*, 49(9), 1555–1560.
- Conte, M., 2010. *Supercapacitors Technical Requirements for New Applications*. *Fuel Cells*, 10(5), 806–818.
- Farma, R., Deraman, M., Awitdrus., Talib, I. A., Omar, R., Manjunatha, J. G., Ishak, M. M., Basri, N. H., & Dolah, B. N. M., 2013. Physical and Electrochemical Properties of Supercapacitor Electrodes Derived from Carbon Nanotube and Biomass Carbon. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 257 – 273.
- Fragneaud, B. C., 2007. Synthesis and characterization of polymer/carbon nanotubes composites impact of polymer grafting on the surface of CN_x MWNTs on the electrical and mechanical properties of the nanocomposites. Doc, Thesis, Graduate School of Materials Lyon.
- Georgakilas, V., Dallas, P., Niarchos, D., Boukos, N., & Trapalis, C., 2009. Polypyrrole/MWNT nanocomposites synthesized through interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, 159(7–8), 632–636.
- Halper, M. S., & Ellenbogen, J. C., 2006. *Supercapacitors: A Brief Overview*, 41, McLean, Virginia, USA.

- Imani, A., Farzi, G., & Ltaief, A., 2013. Facile synthesis and characterization of polypyrrole-multiwalled carbon nanotubes by in situ oxidative polymerization. *International Nano Letters*, 3(1), 52.
- Kim, J.-H., Sharma, A. K., & Lee, Y.-S., 2006. Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 60(13–14), 1697–1701.
- Kötz, R., & Carlen, M., 2000. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45(15–16), 2483–2498.
- Kumar, A., Singh, R. K., Singh, H. K., Srivastava, P., & Singh, R., 2014. Enhanced capacitance and stability of p-toluenesulfonate doped polypyrrole/carbon composite for electrode application in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 246, 800–807.
- Li, L., Liu, E., Li, J., Yang, Y., Shen, H., Huang, Z., ... Li, W., 2010. A doped activated carbon prepared from polyaniline for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 195(5), 1516–1521.
- Liew, S. Y., 2012, December. Cellulose nanocrystal: electronically conducting polymer nanocomposites for supercapacitors. eThesis.
- Long, C. M., Nascarella, M. A., & Valberg, P. A., 2013. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 181, 271–286.
- Memioğlu, F., Bayrakçeken, A., Öznülüer, T., & Ak, M., 2012. Synthesis and characterization of polypyrrole/carbon composite as a catalyst support for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 16673–16679.
- Migahed, M. D., Fahmy, T., Ishra, M., & Barakat, A., 2004. Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films. *Polymer Testing*, 23(3), 361–365.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K., 2012. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200.
- Paiva, M. C., Zhou, B., Fernando, K. A. S., Lin, Y., Kennedy, J. M., & Sun, Y.-P., 2004. Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes. *Carbon*, 42(14), 2849–2854.
- Pan, L., Qiu, H., Dou, C., Li, Y., Pu, L., Xu, J., & Shi, Y., 2010. Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(7), 2636–2657.
- Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27.
- Paul, S., Lee, Y.-S., Choi, J.-A., Kang, Y.-C., & Kim, D.-W., 2010. Synthesis and Electrochemical Characterization of Polypyrrole/Multi-walled Carbon Nanotube Composite Electrodes for Supercapacitor Applications. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(5), 1228–1232.
- 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.
- Pilato, L. A., & Michno, M. J., 1994. *Advanced Composite Materials*. Springer Science & Business Media.

- Rapra, S., 2011. *An Introduction to Conductive Polymer Composites*.
- Raymundo-Piñero, E., Leroux, F., & Béguin, F., 2006. A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer. *Advanced Materials*, 18(14), 1877–1882.
- Ren, Z., Lan, Y., & Wang, Y., 2012. *Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices* (2013 edition.). Heidelberg ; New York: Springer.
- Ribeiro, P. F., Johnson, B. K., Crow, M. L., Arsoy, A., & Liu, Y., 2001. Energy storage systems for advanced power applications. *Proceedings of the IEEE*, 89(12), 1744–1756.
- Seymour, R. B., & Chemistry, A. C. S. D. of O. C. and P., 1981. *Conductive polymers*. Plenum Press.
- Shi, H., 1996. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*, 41(10), 1633–1639.
- Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S., 2011. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 1–12.
- Wallace, G. G., Teasdale, P. R., Spinks, G. M., & Kane-Maguire, L. A. P., 2008. *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, Third Edition (3 edition.). Boca Raton: CRC Press.
- Yang, C., Liu, P., & Wang, T., 2011, March 11. Well-Defined Core–Shell Carbon Black/Polypyrrole Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. research-article.
- Yu, F., Huang, M., Wu, J., Qiu, Z., Fan, L., Lin, J., & Lin, Y., 2014. A redox-mediator-doped gel polymer electrolyte applied in quasi-solid-state supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2), n/a–n/a.
- Zapata-Benabithé, Z., Carrasco-Marín, F., & Moreno-Castilla, C., 2012. Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitance of KOH-activated carbon aerogels and their O- and N-doped derivatives. *Journal of Power Sources*, 219, 80–88.
- Zhang, J., Kong, L.-B., Cai, J.-J., Luo, Y.-C., & Kang, L., 2010. Nano-composite of polypyrrole/modified mesoporous carbon for electrochemical capacitor application. *Electrochimica Acta*, 55(27), 8067–8073.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İran'ın Doğu Azerbaycan ilinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2005 yılında girdiği Azad Bonab Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2009 yılında, İnşaat Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. 2013 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı.