

**SÜPERKAPASİTÖR ENERJİ DEPOLAMA
UYGULAMALARI İÇİN NANO-BOYUTLU METAL OKSİT
İÇEREN POLİPİROL ESASLI KOMPOZİT
MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ**

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPOSITE
MATERIALS BASED ON POLYPYRROLE CONTAINING
NANO-SIZED METAL OXIDE FOR SUPERCAPACITOR
ENERGY STORAGE APPLICATIONS**

ERHAN KARACA

PROF. DR. NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Tez Danışmanı

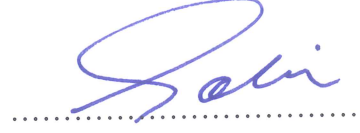
Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2019

Erhan KARACA'nın hazırladığı "Süperkapasitör Enerji Depolama Uygulamaları için Nano-Boyutlu Metal Oksit İçeren Polipirol Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektrokimyasal Sentezi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN

Başkan



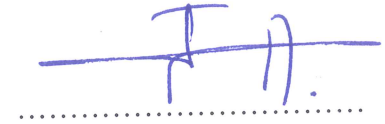
Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Danışman



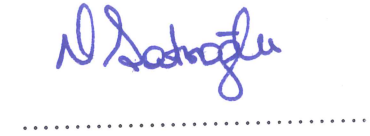
Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye



Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Üye



Dr. Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak
..... / / tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10/06/2019


Erhan KARACA

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü/Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 6 Ay ertelenmiştir.
- ☐ Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

10/06/2019

Erhan KARACA

ÖZET

SÜPERKAPASİTÖR ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARI İÇİN NANO-BOYUTLU METAL OKSİT İÇEREN POLİPİROL ESASLI KOMPOZİT MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ

ERHAN KARACA

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Haziran 2019, 153 sayfa

Fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel sorunlar, yüksek performanslı, temiz ve sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesini ve enerji depolanmasını önemli hale getirmiştir. Enerji depolama sistemleri arasında en önemli adaylardan biri olan süper kapasitörler yüksek güç yoğunluğuna, verime ve döngü ömrüne sahiptirler. Bu tez çalışması metal (M) interkale grafit yüzeylerine VO_x , PbO_x , $Ag-Ag_2O$, MnO_x , CoO_x , NiO_x ve FeO_x içeren polipirrol (PPy) kompozitlerinin galvanostatik sentezini araştırmayı amaçlamaktadır. PPy ve metal oksitler, pirrol, MBF_4 tuzları, tetrabütilamonyum tetrafloroborat ($TBABF_4$), HBF_4 , H_2O ve sodyumkarboksimetil selüloz (CMC) içeren asetonitril çözeltilerinde eş zamanlı sentezlenmesiyle kompozit kaplı elektrotlar hazırlandı. Katkıların ve grafit interkalasyonunun PPy/ MO_x /CMC kompozitin (4.0 mg/cm^2 , 0.0244 cm^2) kapasitif davranışı üzerine etkisi sulu H_2SO_4 çözeltisi (100 mM) içinde, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak araştırıldı. Kompozit kaplamaları karakterize etmek için XRD, TEM, XPS, SEM-EDX, BET ve RAMAN teknikleri kullanıldı. PPy içinde homojen olarak dağılmış metal oksitlerin nano-boyutta (3-100 nm) olduğu ve homopolimerinkine göre kaplama yüzey alanının arttığı belirlendi. Kompozit kaplamaların kapasitif özellikleri galvanostatik şarj-deşarj testleri ile incelendi. En yüksek kapasitans değerini PPy/ PbO_x /CMC kaplama, en düşük değeri de

PPy/FeO_x/CMC kaplama sağladı. Uygulamaya dönük çalışmalar için kompozitin (10.0 mg cm⁻², 0.2 cm²) kapasitif davranışları iki elektrotlu split test hücresinin simetrik ve asimetrik konfigürasyonları kullanılarak polivinilalkol-H₂SO₄ jel elektrolitinde incelendi. PbO_x, VO_x ve MnO_x içeren PPy kompozitleri daha büyük alanlı elektrotlar (1.0 cm² ve 6.25 cm²) ile kurulan test hücrelerinde de denendi ve Pb-interkale grafit kağıt yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompozitinden (10.0 mg cm⁻², 1.0 cm²) hazırlanmış asimetrik süperkapasitörde 2.0 A g⁻¹'da spesifik kapasitansı 165 F g⁻¹, enerji yoğunluğu 22.9 Wh kg⁻¹ ve güç yoğunluğu 0.36 kW kg⁻¹ olarak bulundu. Bu elektrodun 1.0 V potansiyel aralığında 1000 döngü sonunda kapasitesinin % 91 ini koruduğu belirlendi. Son olarak, nano-boyutlu PbO_x içeren kompozit elektrodu ile hazırlanmış üç hücreli asimetrik yığının %70 kulombik verim ile 3.0 V potansiyel sergilediği gözlemlendi. Bu sonuçlar asimetrik konfigürasyonlu süperkapasitörün uygulanabilirliğini göstermekte ve gelecekteki olası uygulamalar için umut vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Nano-Buyutlu Metal Oksit, Kompozit, Elektrokimyasal Sentez, Süperkapasitör, Enerji depolama

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPYRROLE CONTAINING NANO-SIZED METAL OXIDE FOR SUPERCAPACITOR ENERGY STORAGE APPLICATIONS

ERHAN KARACA

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ

June 2018, 153 pages

There is an increasing demand for the development of high performance, clean and sustainable energy systems and energy storage due to the rapid depletion of fossil fuels, and their environmental issues. One of the important candidates among energy storage system is the supercapacitors due to their high power density, efficiency and cycle life. This dissertation aims to investigate the galvanostatic synthesis of polypyrrole (PPy) composites with nano-structured VO_x, PbO_x, Ag-Ag₂O, MnO_x, CoO_x, NiO_x, and FeO_x on their own metal (M)-intercalated graphite surfaces. PPy and metal oxides were simultaneously synthesized by using galvanostatic method in acetonitrile solution containing pyrrole, MBF₄ salts, tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF₄), HBF₄, H₂O, and sodium carboxymethyl cellulose (CMC). The effects of additives and graphite intercalation on the capacitive behaviors of PPy/MO_x/CMC composites (4.0 mg/cm², 0.0244 cm²) were studied in 100 mM H₂SO₄ solution by using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. XRD, TEM, XPS, SEM-EDX, and BET techniques were used for the composite characterization. It was determined that nano-sized (3-100 nm) metal oxides homogeneously dispersed in PPy, and the coating surface areas increased, compared to homopolymer. The capacitive properties of the composite coatings were examined by

means of the galvanostatic charge-discharge test. The highest specific capacitance value was recorded for PPy/PbO_x/CMC coating, whereas the lowest was for PPy/FeO_x/CMC coating. For applications, the capacitive behaviors of composites (10.0 mg cm⁻², 0.2 cm²) were examined in split test cell with two electrodes (symmetric and asymmetric) containing polyvinyl alcohol-H₂SO₄ gel electrolyte. PPy composites with PbO_x, VO_x and MnO_x were also tested with higher electrode area (1.0 cm² and 6.25 cm²). The highest specific capacitance (165 F g⁻¹), energy density (22.9 Wh kg⁻¹), and power density (0.36 kW kg⁻¹) at 2.0 A g⁻¹ were determined for asymmetric supercapacitor based on PPy/PbO_x/CMC composite (10.0 mg cm⁻², 1.0 cm²) on Pb-intercalated graphite sheet. The asymmetric cell in a potential range of 1.0 V maintained 91% of its capacity after 1000 cycles. Lastly, a three asymmetric cell stack with the nano-sized PbO_x dispersed PPy composite electrode yielded 3.0 V potential. The findings in the study, demonstrate the viability of asymmetric supercapacitor, are promising for the possible future applications.

Keywords: Polypyrrole, Nano-sized Metal Oxide, Composite, Electrochemical synthesis, Supercapacitor Energy storage

TEŞEKKÜRLER

Lisansüstü eğitimim boyunca engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren, sadece bilimsel anlamda değil sahip olduğu eşsiz bilgisiyle hayatıma yön veren, desteğini benden esirgemeyerek her zaman yanımda olduğunu hissettiren değerli danışman hocam **Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ**'e teşekkür ederim.

Doktora sırasında TÜBİTAK 2211-A Genel Yurtiçi Doktora Burs Programı kapsamında 2013 / 2 dönemi itibari ile bursiyer olarak destekleyen **TÜBİTAK**' a teşekkür ederim.

TÜBİTAK 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında 2017 / 1 dönemi itibari ile “Enerji Depolanması İçin Elektrokimyasal Olarak Elde Edilen İletken Polimer-Metal Oksit Kompozit Elektrot Malzemeleri Kullanılarak Süperkapasitör Hazırlanması” isimli TÜBİTAK/117Z340 numaralı tezime dayalı projeyi destekleyen **TÜBİTAK**' a teşekkür ederim.

Bilgisini, tecrübesini ve yardımlarını esirgemeyen hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**' e teşekkür ederim.

Yorum ve değerlendirmeleri ile çalışmama katkıda bulunan ve çalışmamdan ortak yayınlarımızın olduğu değerli hocam Hacettepe Üniversitesi Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Dinçer GÖKCEN**' e teşekkür ederim.

5 yıl birlikte çalıştığım **Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi** Yönetimi'ne ve değerli çalışanlarına teşekkür ederim.

TEM ve XPS analizlerinden dolayı **Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi**' ne teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi / Kimya Bölümü /Analitik Kimya Ana Bilim Dalınının **Elektrokimya Araştırma Grubu** üyelerine teşekkür ederim.

Tez İzleme Jüri üyelerime teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda destek veren ve sabır gösteren, önceliklerini her zaman benim önceliğime göre değiştiren ve bunun karşılığını hiçbir zaman tam olarak ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, bu hayatta hiçbirşeye değişemeyeceğim canım aileme teşekkür ederim.

Erhan KARACA

Haziran 2019, Ankara

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. SÜPERKAPASİTÖRLER.....	3
2.1.1. Elektrolitler.....	6
2.1.1.1. Sulu Elektrolitler;	7
2.1.1.2. Organik Elektrolitler;	7
2.1.1.3. İyonik Sıvılar;.....	7
2.1.2. Elektrotlar	8
2.1.2.1. Metal Oksitler.....	8
2.1.2.2. İletken Polimerler	8
Polipirol	11
2.1.2.3. İletken Polimerlerin Kompozitleri	13
Metal Oksitler ile Kompozitler.....	13
Karboksimetil Selüloz ile Kompozitler	14
Triton X-100 ile Kompozitler.....	15
2.1.3. Süperkapasitör Üretimi.....	15
2.1.4. Süperkapasitörlerle İlgili Çalışmalar	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Kimyasallar.....	21
3.2. Elektrokimyasal Biriktirme ve Testler	22
3.3. Kaplamaların karakterizasyonu	24
3.4. İki Elektrotlu Konfigurasyonlar.....	24
3.5. KULLANILAN YÖNTEMLER	26
3.5.1. Raman Spektroskopisi	26

3.5.2.	X Işınlari Kırınımı (XRD)	26
3.5.3.	X Işınlari Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	27
3.5.4.	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	28
3.5.5.	BET (Brunauer Emmett–Teller) Yüzey Alanı Ölçümü.....	28
3.5.6.	Taramalı elektron mikroskobu SEM, EDX ve EDX Haritalama	28
3.5.7.	Dönüşümlü Voltametri (CV).....	29
3.5.8.	Kronopotansiyometri	30
3.5.9.	Galvanostatik Şarj-Deşarj.....	30
3.5.10.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	31
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1.	Polipirol/metal (V, Pb, Ag, Mn, Co, Ni, Fe) oksit kompozitlerinin Asetonitril Ortamında Grafit Yüzeyine Elektrokimyasal Sentezi	34
4.1.1.	PPy/VO _x Kompozitinin sentezi	35
4.1.1.1.	PPy/VO _x Kompozitinin Potansiyodinamik yöntemle Sentezi	35
4.1.1.1.	PPy/VO _x Kompozitinin Galvanostatik Sentezi	38
4.1.1.1.	PPy/VO _x Kompozit Sentezine Katkıların Etkisi	40
4.1.1.2.	Grafit Elektrodun Vanadyum ile İnterkalasyonu	43
4.1.1.3.	V-int. KG Yüzeyine PPy/VO _x /CMC Kompozitinin Galvanostatik Sentezi	45
4.1.1.4.	PPy/VO _x /CMC Sentezine Katkıların ve İnterkalasyonun Etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi	48
4.1.2.	Diğer PPy/Metal Oksit Kompozitlerinin Galvanostatik Sentezi	49
4.2.	Elektrotların Karakterizasyonu.....	51
4.2.1.	Metal-interkale elektrodun karakterizasyonu	51
4.2.2.	PPy/Metal Oksit Kaplı Elektrotların Karakterizasyonu	53
4.2.2.1.	XRD	53
4.2.2.2.	XPS.....	55
4.2.2.3.	TEM	56
4.2.2.4.	BET	58
4.2.2.5.	SEM-EDX	58
4.3.	Kompozitlerin Galvanostatik Şarj Deşarj Testleri	60
4.3.1.	Üç Elektrotlu Sistem.....	60
4.3.2.	İki Elektrotlu Sistem.....	68

4.4. Büyük Ölçekte Hazırlanan Bazı Kompozitlerin İki Elektrotlu Simetrik ve Asimetrik Hücre Davranışlarının İncelenmesi	81
4.4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	82
4.4.2. Dönüşümlü Voltamogram	86
4.4.3. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testi.....	89
4.5. Elektrokimyasal Üç Hücreli Asimetrik Yığın (Stack) Testi.....	94
5. YORUM	98
6. KAYNAKLAR.....	101
7. EKLER	117
EK 1.....	117
EK 1.1. KOMPOZİTLERİN SENTEZİ	117
EK 1.2. ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYONU	132
EK 2 – TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR.....	150
EK 3 – TEZDEN TÜRETİLMİŞ BİLDİRİLER	151
EK 4 – TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	152
ÖZGEÇMİŞ.....	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji depolama aygıtlarının Ragone grafiği	4
Şekil 2.2. Süperkapasitörün şematik gösterimi	4
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin yapıları	10
Şekil 2.4. (a) Katkılanmamış PPy, (b) polaron, (c) bipolaron ve (d) tamamen katkılanmış PPy için enerji diyagramları ve yapıları (Camurlu 2014).....	12
Şekil 2.5. Sodyum karboksimetil selülozün yapısı.....	14
Şekil 2.6. Triton X-100 (TX100) yapısı.....	15
Şekil 3.1. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan Gamry Reference 3000 ve CHInstruments 6011B potansiyostat/galvanostat sistemi ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.....	23
Şekil 3.2. İki elektrotlu sistem için sırasıyla GK elektrot, split test hücresi ve üç hücreli asimetrik yığın tasarımı	25
Şekil 4.1.(a) Py, TBABF ₄ , HBF ₄ , H ₂ O ve VO(BF ₄) ₂ içeren asetonitril çözeltisinde KG yüzeyine PPy/VO _x kompozitin sentezi boyunca kaydedilen çok döngülü voltamogram, (b) Şekil 4.1.(a) daki bu kaplamanın (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	37
Şekil 4.2.A. (a) Py, TBABF ₄ ve HBF ₄ (PPy), (b) Py, TBABF ₄ , HBF ₄ ve VO(BF ₄) ₂ (PPy/VO _x), (c) Py, TBABF ₄ , HBF ₄ , VO(BF ₄) ₂ ve CMC (PPy/VO _x /CMC) içeren asetonitril çözeltisinde KG yüzeyine ve (d) Py, TBABF ₄ , HBF ₄ , VO(BF ₄) ₂ ve CMC (PPy/VO _x /CMC) içeren asetonitril çözeltisinde V-int.KG yüzeyine kaplamaların (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) sentezleri boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($c_{\text{Py}} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{HBF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{VO(BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $c_{\text{TX100}} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ mM}$ $c_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$).....	39
Şekil 4.2.B. Şekil 4.2.A da gösterilen sırasıyla (a-d) kaplamaların (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) ve (e) kaplanmamış KG nin 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	39
Şekil 4.3. Grafit kağıt (GK) yüzeyinde (a) PPy homopolimerinin (b) V-int.GK/PPy/VO _x /CMC kompozitinin (300-2000 cm ⁻¹) Raman spektrumu.....	42
Şekil 4.4. Sentez çözeltisinde 0.0 V ve -2.0 V arasında 50 döngü tarama ile KG yüzeyinin interkalasyonu esnasında kaydedilen çok döngülü voltamogram, $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$. (Sentez çözeltisi: $c_{\text{Py}} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{HBF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{VO(BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $c_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ mM}$).	44
Şekil 4.5. Kaplanmamış KG yüzeyinin (a) SEM-SE ve (c) SEM-BSE görüntüsü; V-int.KG yüzeyinin (b) SEM-SE ve (d) SEM-BSE görüntüsü.....	45
Şekil 4.6. (a) TBABF ₄ (b) VO(BF ₄) ₂ , H ₂ O ve TBABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde KG nin dönüşümlü voltamogramı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($c_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{VO(BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mM}$).....	46
Şekil 4.7. KG/PPy, KG/PPy/VO _x , KG/PPy/VO _x /CMC ve V-int.KG/PPy/VO _x /CMC (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist eğrileri (Bode eğrileri ve eşdeğer devre ($R_s(Q_1(R_{ct}W))Q_2$) şekil içinde verilmiştir).	49

Şekil 4.8. Mn-int. grafit levha yüzeyinin XRD paterni (20-30° arası kaplanmamış grafitinki ile karşılaştırarak şekil içinde sunuldu).	52
Şekil 4.9. Mn-int.KG yüzeyin (a) Mn-EDX haritalaması ve (b) renkli kısmın SEM-EDX nokta analizi.....	53
Şekil 4.10. (a) Kaplanmamış grafit levha elektrodun, (b) grafit levha/PPy ve (c) Mn-int. grafit levha/PPy/MnO _x /CMC kaplamaların XRD spektrumları.....	54
Şekil 4.11. Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO _x /CMC kaplamanın (a) tam XPS taraması ve (b) Mn 2p kısmi XPS taraması.	55
Şekil 4.12. Kendi metalleriyle int. GK yüzeylerinde PPy/PbO _x /CMC, PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC, PPy/MnO _x /CMC kaplamalarının TEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.13. (a) KG yüzeyinde PPy; Mn-int.KG yüzeyinde PPy/MnO _x /CMC kaplamanın (b) SEM görüntüsü (c) Mn-EDX haritalaması (d) EDX alan spektrumu.	59
Şekil 4.14. KG/PPy, KG/PPy/PbO _x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO _x , (d) KG/PPy/PbO _x /CMC, Pb-int.KG/PPy/PbO _x /CMC (4.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının (f) kaplanmamış KG elektrodun 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (2.0 A g ⁻¹). (A _{KG} = 0.0244 cm ²).....	60
Şekil 4.15. KG/PPy, KG/PPy/VO _x , KG/PPy/VO _x /CMC, V-int.KG/PPy/VO _x /CMC elektrotların (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) ve (e) kaplanmamış KG elektrodun 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (1 mA cm ⁻²) (A _{KG} = 0.0244 cm ²).....	64
Şekil 4.16. V-int.KG/PPy/VO _x /CMC elektrodun (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) sulu 100 mM H ₂ SO ₄ ve 100 mM Li ₂ SO ₄ çözeltisinde ve 100 mM HBF ₄ /TBABF ₄ asetonitril çözeltisinde (A) 1 mA cm ⁻² kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve (B) döngü ömürleri (15 mA cm ⁻² de) (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	65
Şekil 4.17. (a) 2 mg cm ⁻² ve (b) 10.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesiyle sentezlenen V-int. KG/PPy/VO _x /CMC elektrodun 100 mM HBF ₄ /TBABF ₄ çözeltisinde 2 A g ⁻¹ 'da alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	65
Şekil 4.18. (a) KG/PPy, (b) Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC (4.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) elektrotların, (c) Ag-int.KG ve (d) KG elektrotların 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde A. 2.0 A g ⁻¹ 'de kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, B. döngü ömürleri (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	66
Şekil 4.19. Kendi metalleri ile int. KG yüzeyinde Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı elektrotların 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde A. 2.0 A g ⁻¹ 'da kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve B. döngü ömürleri (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	67
Şekil 4.20. Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC elektrodunun (10 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde, 0.2 cm ²) iki hücre konfigürasyonu için PVA/H ₂ SO ₄ jel elektroliti içinde hücre voltajlarının zamana göre değişimi (0.5 A g ⁻¹).	69
Şekil 4.21. Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC elektrodu (10 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde, 0.2 cm ²) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için PVA/H ₂ SO ₄ jel elektroliti içinde simetrik ve asimetrik süperkapasitörün döngü ömürleri (2.5 A g ⁻¹).....	70
Şekil 4.22. Pb-int.grafit levha yüzeyinde PPy/PbO _x /CMC kompozitinin H ₂ SO ₄ (100 mM) çözeltisinde 5000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kaydedilen XRD spektrumu.....	71

- Şekil 4.23.** V-int.GK/PPy/VO_x/CMC (10.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) elektrodu kullanılarak hazırlanan iki hücre konfigürasyonu için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril elektrolitinde hücre voltajlarının zamana göre değişimi (1.5 A g⁻¹). 72
- Şekil 4.24.** V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu (10.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril içinde akım yoğunluğunda simetrik ve asimetrik süperkapasitörün döngü kararlılığı (2.5Ag⁻¹). 72
- Şekil 4.25.** V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu (10.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril içinde çeşitli akım yoğunluklarında elde edilen simetrik ve asimetrik süperkapasitörün galvanostatik şarj-deşarj eğrileri. 73
- Şekil 4.26.** Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrodunun (10.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde iki hücre konfigürasyonu için **A.** hücre voltajlarının zamana göre değişimi (2.0 A g⁻¹) kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve **B.** döngü ömürleri 74
- Şekil 4.27.** Kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kaplamaların (10 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde iki hücre konfigürasyonu için **A.** hücre voltajlarının zamana göre değişimi (2.0 A g⁻¹) ve **B.** döngü ömürleri 75
- Şekil 4.28.** Kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde 10 mg cm⁻² kütle yüklemesinde V, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** Simetrik ve **B.** Asimetrik konfigürasyonları için PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde 0.5 A g⁻¹ da hücre voltajlarının zamana göre değişimi. 77
- Şekil 4.29.** 1.0 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde PPy/MO_x/CMC kompozitleri (10.0 mg cm⁻²) kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir) (M: metal) 83
- Şekil 4.30.** 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde PPy/MO_x/CMC kompozitleri (10.0 mg cm⁻²) kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir) (M: metal) 84
- Şekil 4.31.** 1 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, v = 10 mV s⁻¹ (M: metal). 87
- Şekil 4.32.** 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int.GK yüzeylerindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, v = 10 mV s⁻¹ (M: metal). 88
- Şekil 4.33.** 1.0 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (M: metal)..... 90
- Şekil 4.34.** 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.**

simetrik, B. asimetrik hücrelerin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (M: metal)	91
Şekil 4.35. 1 cm ² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan A. simetrik, B. asimetrik hücrelerin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan döngü ömürleri (M: metal)	92
Şekil 4.36. 6.25 cm ² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan A. simetrik, B. asimetrik hücrelerin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan döngü ömürleri (M: metal)	93
Şekil 4.37. 1.0 cm ² lik kendi metalleri ile int.GK yüzeylerinde 10 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde V, Pb ve Mn oksitleri içeren PPy esaslı kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik konfigürasyonların konumunu gösteren Ragone eğrisi.(+: Çizelge 4.13 de sunulan bu çalışmanın verileri, *:literatür verileri) (R1 (Karbon nanotüp esaslı): (Guo et al. 2019), R2 (MnO ₂ esaslı): (Li et al. 2014), R3 (MnS/grafen esaslı): (Zhang et al. 2017), R4 (Nikel oksit esaslı): (Luan et al. 2013), R5 (Ni esaslı metal organik çerçeveler): (Du et al. 2018) R6 (Co ₃ O ₄ esaslı): (Wang et al. 2014b))	94
Şekil 4.38. 1.0 cm ² (1 cm x 1 cm) lik Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir)	95
Şekil 4.39. 1.0 cm ² (1 cm x 1 cm) lik Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, v = 10 mV s ⁻¹	96
Şekil 4.40. 1 cm ² (1 cm x 1 cm) lik Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri. ..	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. İletken polimerlerin teorik ve deneysel spesifik kapasitansları (Snook et al. 2011).....	11
Çizelge 2.2. p- ve n- katkılanmış çeşitli tiyofen türevleri (Snook et al. 2011).....	11
Çizelge 4.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile farklı elektrokimyasal koşullar altında 0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde KG/PPy/VO _x elektrodunun 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans (C _m) (ve alan kapasitans (C _s)) değerleri.	36
Çizelge 4.2. Farklı katkıları içeren sentez çözeltilerinde optimum koşullar altında 0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde potansiyodinamik (dönüşümlü voltametri) ve galvanostatik olarak kaplanmış KG nin 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans (C _m) (ve alan kapasitans (C _s)) değerleri, v=100 mV s ⁻¹	37
Çizelge 4.3. Üç adımda farklı galvanostatik koşullar altında 0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde KG yüzeyindeki PPy/VO _x kompozitinin 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans (C _m) (ve alan kapasitans (C _s)) değerleri, v=100 mV s ⁻¹	40
Çizelge 4.4. Katkıların çeşitli derişimleri kullanılarak optimum koşullar altında 0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış KG nin 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen spesifik kapasitans ((C _m) ve alan kapasitans (C _s)) değerleri.....	41
Çizelge 4.5. KG/PPy, KG/PPy/VO _x , KG/PPy/VO _x /CMC ve V-int.KG/PPy/VO _x /CMC (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4.7) R _s (Q ₁ (R _{ct} W))Q ₂ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar. Herbir çakıştırmada χ ² değerleri 2×10 ⁻³ den düşük tutulmuştur.....	48
Çizelge 4.6. Şekil 4.14 de verilen KG/PPy, KG/PPy/PbO _x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO _x ve KG/PPy/PbO _x /CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO _x /CMC elektrotlarının (4.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) ve kaplanmamış KG elektrodunun 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden (2.0 A g ⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans (C _m) değerleri (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	61
Çizelge 4.7. Çeşitli kütle yüklemelerinde biriktirilen Pb-int.KG yüzeyindeki PPy/PbO _x /CMC kaplamalarının 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan galvanostatik şarj-deşarj testlerinden (2.0 A g ⁻¹) bulunan spesifik kapasitans değerlerinin, literatürdeki üç elektrotlu sistemden alınan verilerle karşılaştırılması.....	63
Çizelge 4.8. Şekil 4.15 de verilen KG/PPy ve V-int.KG/PPy/VO _x /CMC (0.19 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının, V-int.KG ve kaplanmamış KG elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj (1 mA cm ⁻²) eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (15 mA cm ⁻²) (A _{KG} = 0.0244 cm ²).....	64
Çizelge 4.9. Katkıları kullanılarak 4.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde kaplanmış ve kaplanmamış KG nin 100 mM H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden (2.0 A g ⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (2.0 A g ⁻¹) (A _{KG} = 0.0244 cm ²).	66
Çizelge 4.10. Katkıları kullanılarak optimum koşullar altında 4.0 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış ve kaplanmamış KG elektrotlarının 100 mM	

H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden (2.0 A g ⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (2.0 A g ⁻¹) (A _{KG} = 0.0244 cm ²).....	67
Çizelge 4.11. Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC (10 mg cm ⁻² kütle yüklemesinde, 0.2 cm ²) elektrodu kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için çeşitli akım yoğunluklarında alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans (C _m), spesifik enerji (E) ve spesifik güç yoğunlukları (P).....	69
Çizelge 4.12. Kendi metalleri ile int. GK (A = 0.2 cm ²) yüzeylerine galvanostatik olarak sentezlenen metal oksit/PPy kaplanmış elektrotlar (10.0 mg cm ⁻²) kullanılarak hazırlanan hücrelerin 0.5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden elde edilen kapasitif performansları.	78
Çizelge 4.13. Literatürdeki PPy esaslı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları	80
Çizelge 4.14. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm ² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm ² (2.5 cm x 2.5 cm) GK yüzeylerine biriktirilen PPy/MO _x /CMC kompozit (10 mg cm ⁻²) kaplanmış elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan empedans eğrilerinin R _s (Q(R _{ct} Q)) devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.....	85
Çizelge 4.15. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm ² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm ² (2.5 cm x 2.5 cm) elektrot yüzeylerine biriktirilen PPy/MO _x /CMC kompozit (10 mg cm ⁻²) kaplanmış elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarından hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.....	86
Çizelge 4.16. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm ² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm ² (2.5 cm x 2.5 cm) GK elektrot yüzeylerine biriktirilen PPy/MO _x /CMC kompozit (10 mg cm ⁻²) kaplanmış elektrotlarla hazırlanmış simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda kaydedilen şarjdeşarj eğrilerinden elde edilen kapasitif performansları.	92
Çizelge 4.17. 1.0 cm ² (1 cm x 1 cm) lik Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC (10.0 mg cm ⁻²) elektrodu kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H ₂ SO ₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan empedans eğrilerinin R _s (Q(R _{ct} Q)) devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

2θ	Kırınım Açısı
χ^2	ki kare (chi square)
μ	Kulombik verim
μM	Mikromolar
ΔU	Potansiyel aralığı
A	Akım (Amper)
CPE	Faz elementi
E	Potansiyel
eV	Elektron volt
h	Saat
J	Akım Yoğunluğu
mA	Miliamper
mM	Milimolar
mV	Milivolt
nm	nanometre
V	Volt
R	Direnç
s	Saniye
t	Zaman
V	Potansiyel
Z	Empedans

Kısaltmalar

A	Amper
BET	Brunauer-Emmet-Teller
C_m	Spesifik Kapasitans
C_s	Alan Kapasitans
CMC	Karboksimetil Selüloz
CV	Dönüşümlü Voltametri
E	Enerji Yoğunluğu
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
F	Farad
GK	Grafit Kağıt
int.	İnterkale
KG	Kalem Ucu Grafit Elektrot
M	Metal
P	Güç Yoğunluğu
PPy	Polipirol
PVA	Polivinil alkol
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SERS	Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi
TBAClO ₄	Tetrabutylamonyum perklorat
TBABF ₄	Tetrabutylamonyum tetrafloroborat
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TX100	Triton-X 100
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi

1. GİRİŞ

Büyüyen küresel ekonomi, fosil yakıtlarının hızla tükenmesi, çevre kirliliğinin artması ve küresel ısınma nedeni ile yüksek performanslı, temiz ve sürdürülebilir enerjiye ihtiyaç vardır (Béguin and Frackowiak 2009). Bu yüzden enerji depolama sistemleri önemli bir ihtiyaç haline gelmiştir ve dolayısıyla bu alan üzerine araştırmalar giderek artmaktadır. Mekanik olarak, elektrik enerjisi hidrolik setlerin içine suyun pompalanmasıyla veya volanlar kullanılarak depolanabilir. Suyun pompolanması için uygun lokasyon bulma gerekliliği fizibilitesini zayıflatmaktadır. Volanların kullanıldığı yöntem, mekanik başarısızlıklar ve hızlı self-deşarj yüzünden çok tercih edilmemektedir. Manyetik alanlarda veya dielektrik kapasitörlerde depolanabilir enerji miktarı sınırlıdır. Yakıt hücreleri veya redoks akış sistemlerinde elektrik enerjisinin depolanması, ortamdaki türlerin elektrokimyasal dönüşümüyle gerçekleştirilebilir. Ancak yakıt hücreleri ve redoks akış sistemlerinin büyük ölçekte üretimi henüz yaygınlaşmamıştır. Son yıllarda enerji depolamada şarj edilebilir piller ve yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Süperkapasitörler elektrikli araçlarda frenleme sırasında elektrik enerjisi depolama ve ani hızlanma gibi yüksek güç gerektiren uygulamalarda kullanılan elektrik enerjisi depolama cihazlarıdır. Bu özelliklerinden dolayı süperkapasitörler yakıt hücrelerine ve pillere yardımcı enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında süperkapasitörler yüksek döngü ömrüne sahiptir. Bu nedenle ulaşımda, sanayide ve askeri amaçlar gibi çok sayıda potansiyel uygulama alanına sahiptir.

Süperkapasitörlerin temel bileşenleri akım toplayıcılar, pozitif ve negatif elektrotlar, bu elektrotları ayıran seperatör ve elektrolittir. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak karbon, metal oksit ve iletken polimerler kullanılmaktadır (Béguin and Frackowiak 2009). İletken polimerler, kapasite, verim ve elektrokimyasal kararlılık sebebiyle tercih nedenidir. İletken polimerlerin dezavantajı dopant iyonlarının yapıya girmesinin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle film kalınlığı arttıkça gram başına düşen kapasitans değeri azalmaktadır. İletken polimerlerden biri olan polipirol (PPy), yüksek enerji yoğunluğu sayesinde birim hacmi başına düşen kapasitesinin yüksek olmasıyla dikkat çekmektedir.

PPy iletken polimeri, karbon malzemeler, metal oksitler, metal hidroksitler veya selüloz ile hibritleştirilerek iletkenliğin, döngü kararlılığının, spesifik kapasitansın ve mekanik kararlılığın artırılması için çalışılmaktadır (Dong et al. 2011; Wang et al. 2012a). Yükseltgenme basamağı birden fazla olan kararlı metallerin oksitleri, özellikle geçiş metal oksitleri, elektriksel çifte tabaka kapasitörü ile karşılaştırıldığında redoks reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi sayesinde daha yüksek spesifik kapasitans sağlarlar. Ancak bunlar zayıf elektriksel iletkenlik özelliğe sahip nispeten pahalı malzemelerdir. İletken polimerler hızlı faradaik yük transferi ile yük depolama avantajını koruyarak elektrot malzemelerinin iletkenlik problemini çözebilirler. Bu nedenle yüksek güç yoğunluğuna, yüksek kapasitansa ve döngü ömrüne sahip ekonomik süperkapasitörlerin eldesi için geçiş metal oksitleri ile iletken polimerlerin kompozitleri tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, vanadyum, kurşun, gümüş, mangan, kobalt, nikel, demir tetrafloroborat içeren tetrabutylamonyum tetrafloroborat/asetonitril ortamında PPy/metal oksit kompozitleri galvanostatik olarak tek basamakta kendi metalleri ile interkale grafit elektrot yüzeylerine sentezlenerek süperkapasitör elektrot malzemeleri hazırlandı. Ortamda bulunan katkıların (HBF_4 , sodyum karboksimetil selüloz, Triton-X 100 ve H_2O), kompozitlerin kapasitif davranışı üzerine etkisi sulu H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü voltametri analizi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj testleri kullanılarak incelendi. Grafitin interkalasyonu ve kompozit kaplamalar ile ilgili karakterizasyonlar RAMAN, XRD, XPS, TEM, BET, SEM ve EDX yöntemleri ile gerçekleştirildi. Uygulamaya dönük olarak çeşitli boyutlarda grafit kağıt elektrotta sentezlenen kompozit kaplamalar kullanılarak hazırlanan iki elektrotlu hücrelerin (simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin) kapasitif özellikleri split test sistemi içinde polivinilalkol- H_2SO_4 jel elektrolitinde incelendi. Son olarak en yüksek kapasitenin ve döngü ömrünün elde edildiği kompozit kullanılarak üç hücreli asimetrik yığının süperkapasitör testleri gerçekleştirildi.

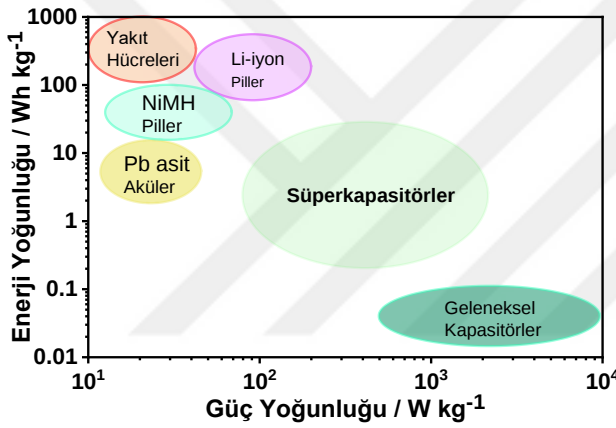
2. GENEL BİLGİLER

Güneş panelleri ve rüzgar türbünleri düzenli elektrik akışı sağlayamadıkları için pik saatlerinde enerji depolayıp gerektiğinde sisteme sunulmasında enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji depolama yenilenebilir enerjiye esneklik sağlar ve enerji yönetimini geliştirir (Zobaa 2013). Enerji depolama aygıtları olarak kullanılan piller aktif malzemedeki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenmeyle tersinir olarak elektrik enerjisine dönüştürür (Zobaa 2013). Pil, genel olarak bir veya daha fazla elektrokimyasal hücrenin istenen voltaj ve kapasiteye göre seri ve paralel bağlanabilen birimlerinden oluşur. Piller, yük transferi için ortam sağlayan bir elektrolit içinde negatif ve pozitif elektrot, bunları ayıran seperatör ve akım toplayıcılardan oluşur (Linden 1984). Anotta (veya negatif elektrot) aktif malzeme yükseltgenirken dış devreye elektron verir, katotta (veya pozitif elektrot) ise aktif malzeme indirgenirken dış devreden elektron alır. Anot ve katot seçiminde en yüksek kapasitenin ve voltaj aralığının elde edilebileceği malzemeler tercih edilir. Piller temel olarak standart piller (kurşun-asit, nikel-kadmiyum), modern piller (nikel metal hidrür, lityum iyon, lityum polimer), özel piller (gümüş-çinko, nikel-hidrojen), akış pilleri (bromür-çinko, vanadyum redoks) ve yüksek sıcaklık pilleri (sodyum-sülfür, sodyum-metalklorür) olarak sınıflandırılabilir (Béguin and Frackowiak 2009; Besenhard 2008). Enerji depolama aygıtlarından bir diğeri olan kapasitörler ise geleneksel dielektrik kapasitörler ve süperkapasitörler olarak ikiye ayrılırlar. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörlere göre yüksek enerji yoğunluğu, pillere göre yüksek güç yoğunluğu sağlar. Piller yüksek enerji yoğunluğu sağlamasına rağmen düşük güç yoğunluğuna sahiptir. Bu sayede piller ve süperkapasitörler birbirlerinin tamamlayıcısı olarak çalışabilmektedir. Yapılan çalışmalara göre süperkapasitörlerin gelecekte pillere alternatif olabilecek en güçlü adaylardan biri olacağı düşünülmektedir.

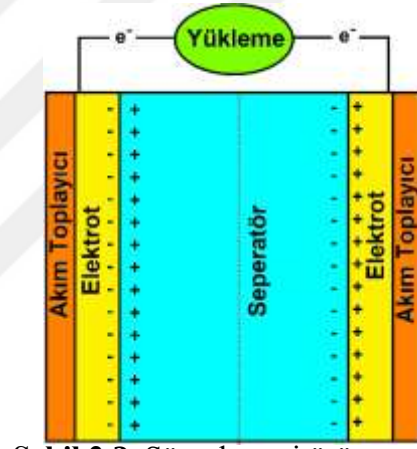
2.1. SÜPERKAPASİTÖRLER

Süperkapasitörler son yıllarda önemli bilimsel ve endüstriyel gelişmelere konu olan nispeten yeni bir enerji depolama sistemidir (Béguin and Frackowiak 2009). Süperkapasitörler pillere göre düşük enerji yoğunluğu ve yüksek güç yoğunluğu sağlarlar. Kısa periyotlarda pulslu enerji gerektiren uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle otomobillerde, tramvaylarda,

otobüslerde (ivmelenme sırasında sistemi hızlandırma, frenlemede enerji geri kazanımı), vinçler, forkliftler, rüzgar türbinleri, durgun ve hareketli depolama sistemlerinde yük dengeleme için kullanımı tavsiye edilmektedir. Ayrıca geniş sıcaklık aralığında bozunmaya uğramadan çalışabildiği için askeri alanlarda kullanılabilir (Karaca 2013). Enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu (Ragone) eğrisinde görüldüğü gibi süperkapasitörler piller ve dielektrik kapasitörler arasındaki boşluğu doldurmaktadır (Şekil 2.1). Süperkapasitörler pillere göre daha kısa sürede şarj olabilirler ve iç dirençleri düşüktür (Besenhard 2008). Buna karşılık enerji yoğunlukları düşüktür. Bu nedenle kurşun asit akü, nikel metal hidrür, lityum iyon pil, yakıt hücresi gibi bir primer depolama sistemi ile birlikte kullanılır.



Şekil 2.1. Enerji depolama aygıtlarının Ragone grafiği



Şekil 2.2. Süperkapasitörün şematik gösterimi

Süperkapasitör aygıtları, biri pozitif diğeri negatif olmak üzere aktif kütle içeren elektrotlar, bunları ayıran seperatör, elektrolit ve akım toplayıcıdan oluşur (Şekil 2.2) (Lee et al. 2012; Sahay and Dwivedi 2009; Zhou et al. 2012). Kullanılan akım toplayıcılar elektriksel olarak iletken olmalı ve bir elektrottan diğere elektron transferi sağlayabilmelidir. Aktif kütle içeren elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşmelidir, elektriksel olarak iletken olmalıdır. Seperatör, elektrik akımını taşımaya izin vermeli ve iyonik olarak iletken olmalıdır, fakat self deşarjı önlemek için elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Ayrıca aktif madde ve seperatör için iyonik olarak iletkenliği sağlayan bir elektrolit ortamı gerekmektedir.

Elektrot yüzeyindeki aktif maddeler, süperkapasitörlere uzun döngü ömrü, mekanik dayanıklılık, yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek spesifik kapasite sağlarlar (Chen and Wen 2003; Fic et al. 2012; Shi and Zhitomirsky 2010; Wang et al. 2011). Yüzeyinde aktif madde

bulunduran elektrot şarj-deşarj sırasında şişip, büzüşebilir (breathing), kısmi olarak çözünebilir veya korozyona uğrayabilir (Béguin and Frackowiak 2009). Süperkapasitörler kullanılan aktif maddeye göre, elektriksel çifte tabaka süperkapasitörü ve faradayik süperkapasitör olarak ikiye ayrılır (Chee et al. 2015). Elektriksel çifte tabaka oluşturmak için iyonların adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile aktif malzemenin yüzeyine yük depolanması gerçekleşir (Chee et al. 2015; Snook et al. 2011). Sadece karbon elektrotların kullanıldığı süperkapasitörlerde daha hızlı şarj-deşarj gerçekleşir, ancak yük fiziksel olarak depolandığı için spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu değerleri oldukça düşüktür (Wang et al. 2012a). Faradayik süperkapasitörler (pseudo veya elektrokimyasal süperkapasitörler) de ise elektrot/elektrolit ara yüzeyinde redoks reaksiyonunun bir cevabı olarak malzeme yığınının yük depolandığı (faradayik şarj/deşarj ile) için kapasitif özellik gösterir (Snook et al. 2011). Faradayik süperkapasitör elektrotları genellikle metal oksitler ve iletken polimerler ile bunları içeren kompozitlerden oluşur. Faradayik süperkapasitörlerde, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları, iletken polimerlerin tersinir yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ve türlerin (hidrojen) tersinir adsorpsiyonu olmak üzere üç farklı faradayik süreç gerçekleşebilir. (Wang et al. 2012a). Faradayik süperkapasitörler sadece yüzeye yakın tabakada değil malzeme yığınının tümünde çalıştığı için, elektriksel çift tabaka kapasitörüne göre gram başına 10-100 kat daha fazla kapasitans sağlarlar (Chee et al. 2015; Wang et al. 2012a). Ancak, faradayik süreçler, faradayik olmayan (kapasitif) süreçlerden daha yavaş olduğu için faradayik kapasitörler bağıl olarak daha düşük şarj-deşarj hızlarına ve güç yoğunluklarına sahiptir (Wang et al. 2012a). Ayrıca elektrotlarda tersinir redoks reaksiyonları gerçekleştiği için döngü ömürleri de bağıl olarak düşük olur.

Elektrotlardan biri elektrostatik karbon malzeme, diğeri faradayik yük transferini sağlayan aktif malzeme kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörler; her iki elektrot malzemesinden gelen avantajları (hücre voltajı, yüksek enerji ve güç yoğunluğu gibi) kullanır (Snook et al. 2011). Bu tür süperkapasitörlerde hem elektriksel çifte-tabaka kapasitansı hem de faradayik kapasitansı eş zamanlı olarak çalışır. Negatif elektrot olarak karbon malzeme kullanıldığında, büyük yüzey alanına, uygun gözenek boyutu dağılımına ve yüksek iletkenlik değerine sahip olması nedeniyle, yüksek kapasitans değerine ulaşılır.

Süperkapasitörün performansını değerlendirmek için temel kriterler spesifik kapasitans, hücre potansiyeli, enerji ve güç yoğunluğudur (Brousse et al. 2015). Bunların arasında en çok kullanılan kavram spesifik kapasitansdır. Spesifik kapasitans değerinin yüksek olması, süperkapasitör elektrot malzemesinin niteliğine, elektrot tabakasının yapısına, elektron-iyon transferine ve kalınlığına bağlıdır. Elektrot yüzeyindeki aktif malzeme ince ise iyi elektrolit temasına ve kısa elektron/iyon taşıma mesafesine sahip olması nedeniyle çok büyük spesifik kapasitans değeri gösterir. Ancak uygulama açısından yüksek kapasitans değerine sahip kalın malzemeler elde etmek önem taşımaktadır. Bunun nedeni kalın malzemelerin mekanik dayanımının yüksek olmasıdır. Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğu spesifik kapasitans ile doğru orantılıdır (Wang et al. 2012a). Bu yüzden enerji yoğunluğunu arttırmak için en etkili yol kapasitansı arttırmaktır. Bu, elektrot yüzeyindeki aktif tabakanın geliştirilmesi ve optimizasyonu ile başarılabilir. Tüm hücrenin kapasitansını arttırmak için her iki elektrodun da kapasitesi artırılmalıdır. Bu yüzden süperkapasitör araştırma ve geliştirme çalışmalarında elektrot malzemesinin geliştirilmesi en önemli konulardan biridir. Enerji ve güç yoğunluğunu arttırmak için ikinci yol hücre potansiyelinin artırılmasıdır. Enerji ve güç yoğunluğu değerleri voltajın karesi ile doğru orantılıdır, bu yüzden voltajı arttırmanın önemi kapasitansı arttırmaktan daha etkilidir (Wang et al. 2012a). Elektrolitin kararlı olduğu potansiyel aralığında uygun elektrot seçimi ve elektrodun yapısının optimizasyonu ile yüksek voltajlara erişilebilmektedir. Bununla birlikte hücrenin iç direnci (elektrot ve elektrolitin toplam direnci) azaldıkça güç yoğunluğu artar (Wang et al. 2012a).

2.1.1. Elektrolitler

Elektrolit hem aktif madde hem de seperatör ile temasta bulunmasından dolayı süperkapasitörün önemli bileşenlerinden birisidir (Wang et al. 2012a). Süperkapasitörde kullanılacak elektrolit yüksek saflık ve elektrokimyasal kararlılık, yüksek iyonik derişim ve düşük iyonik çap, düşük direnç ve düşük maliyet sağlamalıdır. Elektrodun sağladığı hücre potansiyelini sınırlandırmayıp geniş hücre potansiyeli sunmalıdır. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler üç çeşittir; sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılardır (Wang et al. 2012a).

2.1.1.1. Sulu Elektrolitler;

H₂SO₄, KOH, Na₂SO₄ ve NH₄Cl çözeltileri gibi sulu elektrolitler, organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında yüksek iyonik derişim ve dolayısıyla düşük direnç gösterirler (Wang et al. 2012a). Bu sayede elektrotların daha yüksek spesifik kapasitans ve yüksek güce ulaşmalarını sağlarlar. Ayrıca sulu elektrolitleri hazırlamak ve saklamak kolay iken, organik elektrolitleri hazırlamak zordur ve ultra saf elektrolitler kullanmak gerekmektedir. Sulu elektrolitlerin en önemli dezavantajı, organik elektrolitlere göre çözücü olarak kullanılan suyun sınırlarından dolayı daha düşük hücre potansiyelleri (1.2 V civarı gibi) sağlayabilmeleridir. Düşük hücre potansiyelinden dolayı sulu elektrolitler enerji ve güç yoğunluğu değerlerini sınırlandırır.

2.1.1.2. Organik Elektrolitler;

Tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄), tetraetilamonyum tetrafloroborat, tetraetilfosfonyum tetrafloroborat ve trietilmetilamonyum tetrafloroborat gibi tuzlar süperkapasitör hücrelerinde yaygın olarak kullanılan elektrolit tuzlarıdır. Düşük simetrik yapıya sahip olan bu tuzlar düşük kristal bağ enerjisine ve yüksek çözünürlüğe sahiptir (Wang et al. 2012a). Organik elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan en önemli çözücüler propilen karbonat ve asetonitrildir (Wang et al. 2012a). Asetonitril diğer çözücülerden daha fazla tuz çözebilmesine rağmen toksik ve çevresel problemlerden dolayı çok tercih edilmemektedir. Propilen karbonat esaslı elektrolitler çevre dostudur ve daha geniş hücre potansiyeli ve iletkenlik sağlarlar. Sulu elektrolitler ile karşılaştırıldığında organik elektrolitler (3.5 V gibi) yüksek hücre potansiyeline sahiptir (Wang et al. 2012a). Bununla birlikte, organik elektrolitlerde su içeriğinin üç-beş ppm altında olmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde süperkapasitör hücre potansiyelinde önemli derecede azalma olacaktır (Wang et al. 2012a).

2.1.1.3. İyonik Sıvılar;

Düşük buhar basıncı ve alevlenebilirlik, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, düşük iletkenlik (yaklaşık 10 mS cm⁻¹) gibi özelliklere sahip iyonik sıvılar (veya erimiş tuzlar), 2-6 V aralığında geniş hücre potansiyeli (genelde 4.5 V) sağlarlar (Wang et al. 2012a). İyonik sıvılar, tetrafloroborat, triflorometansülfonat, bis(triflorometansülfonil)imid, bis(florosülfonil)imid veya hekzaflorofosfat gibi anyonları içeren imidazolyum, pirolidinyum ve alifatik olan

kuaterner amonyum tuzları kullanılarak hazırlanır (Wang et al. 2012a). İyonik sıvıların kimyasal ve fiziksel özellikleri katyonun ve anyonun çeşidine bağlıdır (Wang et al. 2012a). Örneğin, alifatik kuaterner amonyum ve pirolidinyum tuzları 5.0 V ve üzeri gibi geniş potansiyel aralığına sahipken, -50 °C altında bile sıvı ve 10^{-2} S cm⁻¹ gibi yüksek iletkenliğe sahip olan 1-etil-3-metilimidazolyumun potansiyel aralığı (4.0 V) düşüktür.

2.1.2. Elektrotlar

Faradayik süperkapasitör elektrotları veya onların aktif maddeleri genellikle metal oksitler ve iletken polimerler ile bunları içeren kompozitlerden oluşur.

2.1.2.1. Metal Oksitler

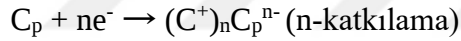
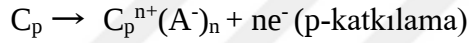
Karbon malzemelerden daha yüksek kapasitif özellik sağlayabilen metal oksitler süperkapasitör elektrotları için umut vadeci malzemelerdir (Wang et al. 2012a). Çok değerlikli ve kararlı metal oksitler, özellikle geçiş metal oksitleri, çok sayıda redoks reaksiyonunun gerçekleştirebileceği redoks kapasitif mekanizması ile yükü, depolayabilirler (Chee et al. 2015). Metal oksitlerden MnO₂ ve RuO₂ ile hazırlanmış süperkapasitörlerde yükün iki yolla, çift tabaka ve redoks kapasitif mekanizması ile, depolanmasından dolayı daha yüksek spesifik kapasitans sağlamaktadırlar (Peng et al. 2012). RuO₂ doğada bolluğu az ve pahalı olduğundan dolayı tercih edilmemektedir.

2.1.2.2. İletken Polimerler

Polimer zinciri boyunca bulunan konjuge bağ sistemi sayesinde iletkenliğe sahip olan iletken polimerler elektronik özellikleri sayesinde ilgi çekicidir (Zhang et al. 2010a). İlk kez iletkenliği Avustralya'da 1963 yılında Weiss ve çalışma arkadaşları tarafından raporlandı (Snook et al. 2011). İletken polimerler geleneksel polimerlerle (10 eV) karşılaştırıldığında düşük band aralığına (1-3 eV) sahiptir (Snook et al. 2011). İletken polimerlerin eldesinde monomerin kimyasal yükseltgenme ((NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂, KMnO₄, FeCl₃ gibi yükseltgenler ile) veya elektrokimyasal yükseltgenme yolları kullanılmaktadır. Polimerin yükseltgenmesi, katkılanması (dopant/karşıt iyonlarının yapıya girmesi), monomerin yükseltgenmesiyle eş zamanlı gerçekleşebilir. Katkılama seviyesi (p-tipi iletken polimerde) genelde polimer zincirindeki monomer birimi başına bir dopantın altındadır: yaklaşık 0.25 dir (yani 4 monomer birimine 1 dopant). Bu değer polimer zinciri boyunca pozitif yüklerin (polaronların) birbirine

ne kadar yakın olduğu ile ve elektriksel nötralityi sağlamak üzere yapıya katkılanan anyonların sterik engellemesi ile sınırlıdır.

Süperkapasitörlerde iletken polimer malzemelerin ilk uygulaması 1990 yıllarının ortalarında gerçekleştirildi (Snook et al. 2011). Yüğü redoks reaksiyonları ile depolayabilen iletken polimer malzeme yığmında, hızlı şarj-deşarj kinetiğine, uygun morfolojiye ve hızlı doping ve dedoping sürecine sahiptir. Ayrıca, metal oksitlere göre nispeten düşük maliyetleri nedeni ile genellikle ilgi çeken malzemelerdir. Bu sayede düşük iç dirençli, yüksek enerji yoğunluğuna sahip düşük maliyetli cihazların geliştirilebilmesi mümkün olmaktadır (Huang et al. 2018; Karaca et al. 2018; Li et al. 2018; Raj et al. 2018; Wang et al. 2015a). Ancak şarj vedeşarj süreçlerinde karşıt iyonun girip çıkması sonucunda yapının büzölüp şişmesi nedeniyle düşük döngü ömrüne sahip olması da dezavantajıdır. Şarj süreçlerinde, iletken polimerler yükseltgenirken anyon ile ve indirgenirken katyon ile katkılanır; sonuçta sırasıyla p- katkılı ve n- katkılı malzemeler elde edilir:



Deşarj süreçleri ise bu reaksiyonların tam tersidir (Snook et al. 2011).

Sadece iletken polimerler kullanılarak elde edilebilecek üç çeşit süperkapasitör konfigürasyonu vardır;

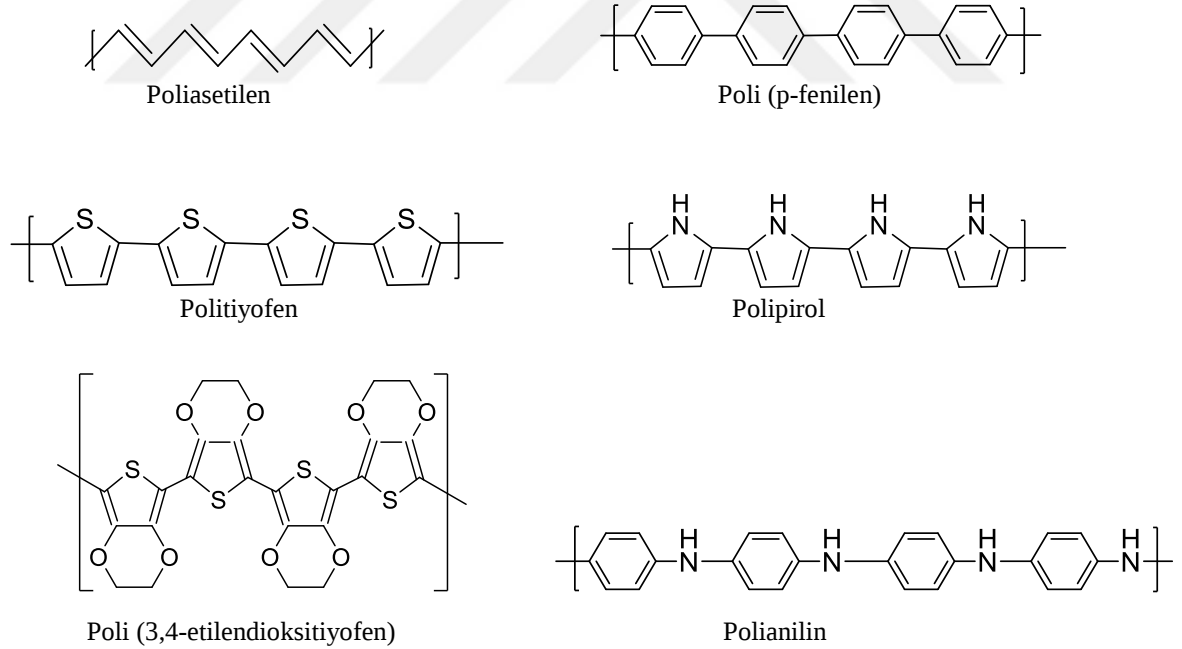
Tip I (simetrik) : İki p- katkılı polimer elektrotların kullanımı ile elde edilebilir.

Tip II (asimetrik) : İki farklı elektroaktif aralığa sahip p- katkılı polimer elektrotların kullanımı ile elde edilebilir.

Tip III (simetrik) : Aynı polimerin pozitif elektrotta p- katkılı ve negatif elektrotta n- katkılı türlerinin kullanılmasıyla elde edilir. Teorik olarak şarj edildiğinde her iki elektrotta katkılanacaktır (negatif elektrot: n- katkılanır, pozitif elektrot: p- katkılanır). İletken polimer esaslı Tip III aygıtları, Tip I ve Tip II aygıtlarına göre daha yüksek hücre potansiyeli (3 V a kadar) sağlayabildiklerinden en ilgi çekici olanlarıdır (Snook et al. 2011). Bu sayede yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde edilebilir.

Bunların dışında pozitif elektrotta iletken polimer ve negatif elektrotta lityum esaslı negatif elektrot kullanımı ile asimetrik (veya hibrit) aygıtlar da tasarlanabilir.

İletken polimerler üzerine ilk çalışmalar poliasetilen ve daha sonra poli(p-fenilen) ile gerçekleştirilmiştir (Snook et al. 2011) (Şekil 2.3). Bu polimerler n-katkılandığında yüksek dirence sahip olduğundan negatif elektrotlar için uygun değildir. Süperkapasitör aygıtlarında tercih edilen iletken polimerler polipirol (PPy), polianilin, politiyofen ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) ve türevleridir (Şekil 2.3). Bu polimerlerin katkılama seviyeleri, teorik spesifik kapasitansları ve voltaj aralıkları Çizelge 2.1 de özetlenmiştir. İletken polimer elektrotların katkılama seviyesinin artması ile yüksek enerji yoğunluğu başarılabilir. PPy ve polianilin gibi iletken polimerlerin n-katkılanabilmesi için çok büyük negatif potansiyeller gerektiğinden sadece p-katkılanabilir. PPy ailesi daha çevre dostu sistemler olup daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip oldukları için polianiline göre daha çok tercih edilmektedir.



Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin yapıları

Çizelge 2.1. İletken polimerlerin teorik ve deneysel spesifik kapasitansları (Snook et al. 2011)

İletken Polimer	Mw / g mol ⁻¹	Katkılama Seviyesi	Potansiyel Aralığı / V	Teorik C _m / F g ⁻¹	Deneysel C _m / F g ⁻¹
Polianilin	93	0.5	0.7	750	240
PPy	67	0.33	0.8	620	530
Politiyofen	84	0.33	0.8	485	–
Poli(3,4- etilendioksitiyofen)	142	0.33	1.2	210	92

M_w: Monomer birimi başına mol kütlesi (g mol⁻¹)

Süperkapasitör aygıtlarında kullanılan n-katkılanabilir iletken polimerlere örnek olarak politiyofen ve türevleri verilebilir (Çizelge 2.2). Politiyofen asetonitril çözeltisinde çözücünün bozunmaya başladığı -2.0 V vs. Ag/Ag⁺ dan daha negatif potansiyel değerlerinde n-katkılanabilir hale getirilebilir. Tiyofen halkasının 3-pozisyonundaki hidrojenin aril grupları ile yer değiştirmesi (Çizelge 2.2), daha pozitif n-katkılama potansiyelleri ile sonuçlanır. Bu tip polimerler indirgenmiş halde (negatif potansiyellerde) çok iletken olmayıp bu potansiyel aralığında düşük kapasitansa sahiptirler. Sonuç olarak, bu polimerler pozitif elektrot olarak kullanılırken, genellikle negatif elektrot olarak karbon kullanılır.

Çizelge 2.2. p- ve n- katkılanmış çeşitli tiyofen türevleri (Snook et al. 2011)

Polimer	p-doping		n-doping	
	Potansiyel Aralığı vs. SCE / V	C _m / F g ⁻¹	Potansiyel Aralığı vs. SCE / V	C _m / F g ⁻¹
PFPT	- 0.2 ile 1.0	95	-1.7 ile -1.0	80
PDDT	- 0.2 ile 1.0	110	-1.5 ile -0.2	75
PMeT	- 0.2 ile 1.15	220	-2.0 ile -1.0	165

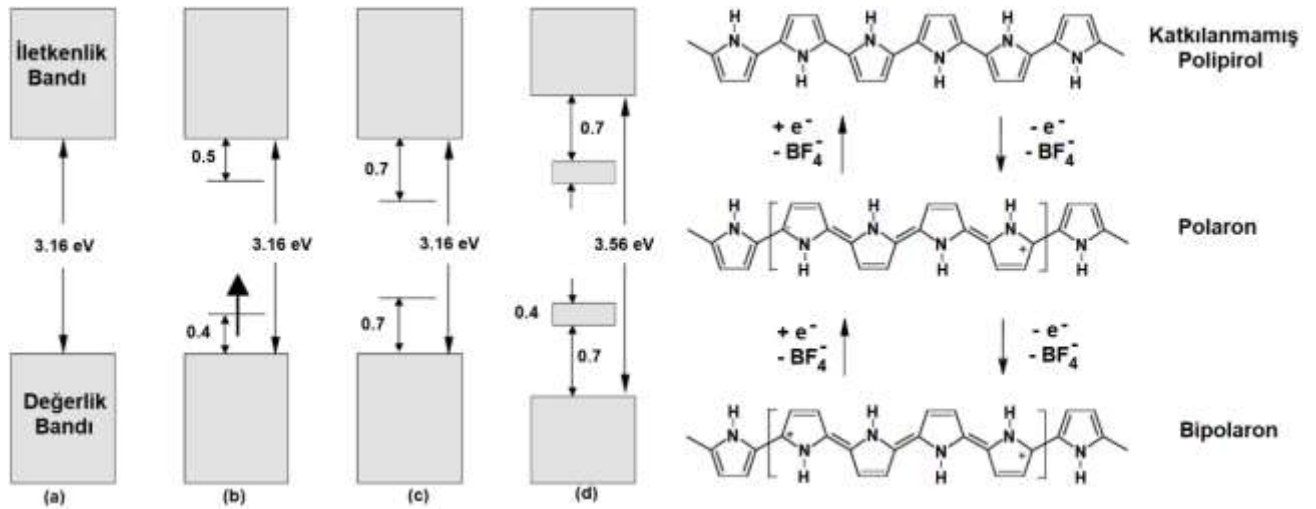
PFPT: poli(3-(4-florofenil)tiyofen), PDDT: poli(ditiyeno(3,4-b:3',4' d) tiyofen), PMeT: poli(3-metil tiyofen)

Polipirol

Son zamanlarda çok çalışılan iletken polimerlerden biri olan PPy, elektrokimyasal süreçlerde yüksek derecede esnekliğe sahiptir (Liu et al. 2010; Snook et al. 2011). Benzersiz yapısı, kolayca yükseltgenebilmesi ve suda çözünürlüğü gibi özellikleri sayesinde ikincil piller, yakıt hücreleri, sensörler, susuz elektroeolojik sıvılar, korozyon koruması, yapay kas ve süperkapasitör uygulamalarında önemli bir konuma sahiptir (Snook et al. 2011; Zhang et al. 2010a). Yüksek yoğunluğu yüzünden, PPy birim hacmi başına yüksek hacimsel kapasitans (400-500 F cm⁻³) özelliğine sahiptir. Diğer taraftan n-tipi katkılanamadığından sadece katot malzemesi olarak

kullanılabilirler (Snook et al. 2011). PPy'nin dezavantajlarından bir diğeri ise dopant iyonlarının daha iç bölgelere girişinin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle özellikle kalın filmlerde gram başına kapasitans değeri ($F g^{-1}$) azalmaktadır. PPy genelde Cl^- ve ClO_4^- gibi tek yüklü anyonlarla katkılanır. Katkılama ile PPy elektronik yapısı tersinir olarak değiştirilebilir (Şekil 2.4).

İki katlı (fold) koordinasyona sahip olan tüm konjuge polimerler yapısal bozunmaya karşı hassastır. Nötral PPy'nin (Şekil 2.4 (a)) yükseltgenmesi ile benzenoid yapının değerlik bandından π -elektronları uzaklaşır, eş zamanlı olarak bölgesel relaksasyon meydana gelir ve kinoid yapılar oluşmaya başlar (Camurlu 2014). Bu sayede zincir boyunca polaron olarak adlandırılan radikal katyonları oluşur. Bant aralığı içinde de simetrik olarak yer alan iki yeni enerji seviyesi oluşur (Şekil 2.4 (b)). Yükseltgemeye devam edilmesi durumunda, polaron seviyesinde bulunan elektron da uzaklaşarak yük taşıyıcıları olan dikatyonlar, bir başka deyişle bipolaronların oluşumu gerçekleşir (Camurlu 2014). Bu durumda bant aralığındaki enerji seviyeleri değerlik bandı ve iletkenlik bandından biraz daha uzaklaşırlar (Şekil 2.4 (c)). Polimerin yükseltgemeye devam edilmesi ile bipolaronların derişimi daha da artar, bipolaronik enerji halleri çakışır ve artık değerlik ve iletkenlik bandından ayrılmış yeni enerji bantları bant aralığında yer alır (Şekil 2.4 (d)). Bu durumda, polimerin en iletken hali elde edilir. Polaron ve bipolaronların oluşumu ile bant aralığındaki yeni enerji seviyelerine bağlı olarak polimerin rengi değişir.



Şekil 2.4. (a) Katkılanmamış PPy, (b) polaron, (c) bipolaron ve (d) tamamen katkılanmış PPy için enerji diyagramları ve yapıları (Camurlu 2014)

PPy kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilir (Cysewska et al. 2016; Gan et al. 2015). Hafif asidik ortamda Fe^{3+} gibi bir yükseltgenin varlığında pirolün kimyasal olarak yükseltgenmesi ile polimer elde edilebilir. Elektrokimyasal tekniklerden potansiyostatik, galvanostatik ve dönüşümlü voltametri yöntemleri pirolün elektropolimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemler ile nanoyapılı PPy morfolojisi oluşturulabilir, fakat büyük miktarda surfaktan gerekmektedir ve polimerizasyon sonrası surfaktanın geri dönüşümü de zordur. Ayrıca nanoyapılı PPy'nin büyük bağlanma direnci olmaksızın substrat yüzeyine bağlanması zordur. PPy'nin substrat yüzeyine elektrokimyasal olarak doğrudan bağlanması ile bu sorun giderilebilir.

2.1.2.3. İletken Polimerlerin Kompozitleri

İletken polimerler ile karbon nanotüp, karbon siyahı gibi karbon esaslı malzemeler, inorganik oksitler ve hidroksitler kullanılarak oluşturulan kompozitler ile elektrot malzemelerinin kapasitif performansları geliştirilebilir (Snook et al. 2011). İletken polimer malzeme yığımına iyonların yavaş difüzyonundan dolayı düşük güç yoğunluğuna (düşük hızda şarj-deşarj) sahiptir. Şarj olurken şişip,deşarj olurken büzüldükleri için iyonun adsorbsiyonu ve desorpsiyonu ile şarj olan karbon esaslı süperkapasitörlere göre döngü ömürleri de bağıl olarak düşüktür. Çoğunlukla iletken polimer kullanılan süperkapasitörlerin sulu ve organik elektrolitlerde şarj/deşarj ömürleri maksimum 10,000 döngü iken, karbon esaslı süperkapasitörlerin ömürleri 500,000 döngüden fazladır. İlginç bir şekilde iletken polimerler iyonik sıvılarda mükemmel döngü ömrü gösterirler (Snook et al. 2011). Bunlara rağmen, iletken polimerler inorganik pil elektrot malzemelerinden daha iyi kinetiğe sahip olduğundan piller ile elektriksel çifte tabaka kapasitörü arasındaki boşluğu doldurabilmek için tercih edilmektedir. İletken polimerler kompozit elektrotların hazırlanmasında bileşenlerden biri olarak kullanıldığında kaplamanın iletkenliği, mekanik kararlılığı, döngü kararlılığı ve işlenebilirliği geliştirilebilir (Peng et al. 2012; Wang et al. 2012a).

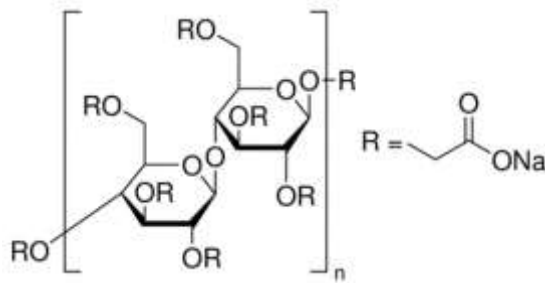
Metal Oksitler ile Kompozitler

İletken polimerlere göre mekanik dayanımı daha yüksek olan metal oksitler özellikle geçiş metal oksitleri, redoks reaksiyonları sayesinde yükü depolayabilirler (Chee et al. 2015). Metal oksitlerden MnO_2 ve RuO_2 , kendi redoks reaksiyonlarının neden olduğu ek psödokapasitif

davranış da sergilerler. Çoğu geçiş metal oksit yarı iletken özelliğe sahiptir ve düşük elektron ve boşluk derişimi nedeni ile geniş bir band boşluk enerjisine sahiptir, bu nedenle düşük iletkenliğe sahiptir (Karaca et al. 2019; Lin et al. 2019). Ayrıca metal oksitler tamamen tersinir olmayan redoks reaksiyonları nedeni ile düşük döngü kararlılığına sahiptirler. İletken polimerler hızlı faradaik yük transferi ile yük depolama avantajını koruyarak bu elektrot malzemesinin iletkenlik problemini çözebilme potansiyeline sahiptirler (Chee et al. 2015). Bu nedenle metal oksit/ iletken polimer kompozit uygulamaları gelecek vaat eden süperkapasitör elektrot malzemeleridir.

Karboksimetil Selüloz ile Kompozitler

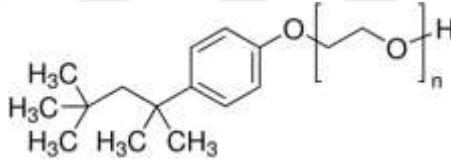
Süperkapasitör kompozit elektrot malzemelerini hazırlarken mekanik dayanımı arttırmak için doğal, yapay ve bakteriyel gibi çeşitli selülozik katkı maddeleri kullanılmaktadır. Karboksimetil selüloz (CMC) bitkilerin lifli dokularından oluşan polisakkaritlerdir (Peng et al. 2012). CMC çok sayıda $-\text{CH}_2\text{COONa}$ grubuna sahiptir (Şekil 2.5) ve bu nedenle suda çözünür. Polisakkaritler arasında en kolay ulaşılabilir, ucuz malzemelerden biri olan CMC gıda işlemede, deterjanlarda, tekstilde ve ilaçlarda çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda CMC, nanoparçacık hazırlanmasında etkili bir kararlaştırıcı olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Peng et al. 2012). Peng ve arkadaşlarının yaptığı bir süperkapasitör çalışmasında da CMC, bağlayıcı olarak kullanıldığında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ elektrotlara mükemmel döngü kararlılığı sağladığını rapor etmişlerdir. Polianilin/CMC kompoziti $\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ yükseltgeni kullanılarak in-situ kimyasal polimerizasyonu ile hazırladığında 100 nm çapında nanorodlar oluştuğunu belirlemişlerdir (Peng et al. 2012). Polimerde ağırlıkça %20 CMC bulunduğunda 0.0 ile 0.8 V arasında 1.0 A g^{-1} akım yoğunluğunda 451.3 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşırken, 1000 döngü sonunda kapasitenin %66 sını koruyabildiğini bildirmektedirler.



Şekil 2.5. Sodyum karboksimetil selülozün yapısı

Triton X-100 ile Kompozitler

Süperkapasitör kompozit elektrot malzemelerini hazırlarken kaplama morfolojisini kontrol etmek için polimerizasyon çözeltilerinde surfaktanlar kullanılmaktadır (Sawangphruk et al. 2012). Triton X-100 (TX100) (Şekil 2.6), diğer surfaktanlarda olduğu gibi kaplamaya yüksek porozite ve yüzey alanı sağlar. Polar olmayan hidrokarbon zincirleri ve iyonik (veya nötral) polar baş gruplar içeren surfaktanlar, katı-sıvı ara yüzeyinde misel oluşumundan dolayı elektrosentezde önemli rol oynarlar (Şekil 2.6). Bu miseller elektrosentez boyunca soft template olarak davranır. Surfaktanlar baş grubun yüküne göre sınıflandırılırlar: anyonik surfaktan, kationik surfaktan, her iki yükü de içeren dipolar iyonlu (zwitterion) surfaktan ve yük içermiyorsa iyonik olmayan surfaktan olmak üzere dörde ayrılır. TX100 gibi iyonik olmayan surfaktanlar elektrolitlerden etkilenmezler. Bu yüzden süperkapasitör çalışmalarında yaygın olarak kullanılır (Devaraj and Munichandraiah 2007). Literatürde bulunan çalışmalarda, TX100 kullanılarak hazırlanan elektrotlarda yüksek porozite (veya yüzey alanı büyük olan kaplamalar) ve yüksek döngü ömrü elde edildiği bildirilmiştir (Devaraj and Munichandraiah 2007; Girija and Sangaranarayanan 2006).



Şekil 2.6. Triton X-100 (TX100) yapısı.

2.1.3. Süperkapasitör Üretimi

Hücre üretimi; elektrodun aktif malzeme ile kaplanması, hücrenin elektrolitle doldurulması, test edilmesi ve kaynak yapılarak sızdırmazlığının sağlanması olmak üzere dört temel süreçten oluşur (Wang et al. 2012a). Elektrodun aktif malzemesi, self-deşarj, kullanım ömrü, kapasite, direnç gibi özellikleri açısından süperkapasitör performansını belirleyen önemli bir bileşendir. Sonuçta yüksek performans ve kararlılık sağlayabilmek için hazırlama süreci sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir. Alüminyum folyo yüksek akım-taşıma kapasitesi, kimyasal kararlılığı ve düşük maliyeti nedeniyle genelde akım toplayıcı olarak kullanılmaktadır (Wang et al. 2012a). Elektrot kaplama sürecinde ilk olarak bağlayıcı, aktif malzeme ve iletken katkı maddesi homojen çamur elde edilene kadar karıştırılır ve ardından alüminyum folyo yüzeyine serilir.

Kurutulduktan sonra baskılanarak düzgün bir kaplama elde edilir. Elektrotlar, ultra-düşük nem içeren glove box içinde hazırlanır. Arasına seperatör yerleştirilmiş elektrot sarılır ve elektrolit ile doldurulur. Elektrolit doldurma süreci özel dikkat gerektirmektedir (Wang et al. 2012a). Sistemde elektrolit fazlası olursa gaz çıkışına ve işlem sırasında sızıntıya neden olur. Genellikle bu süreç yavaştır ve tipik olarak 1-2 gün sürer. Aktif malzemenin porozitesi nano seviyede olduğu zaman ıslanma süreci yavaştır. Elektrolit doldurma sürecinden sonra kaynaktan önceki ve sonraki sızdırmayı test etmek için 2 veya 5 döngü ile şarj-deşarj testi yapılır. Bazen ön kaynak yapılarak sızdırmazlık testi de gerçekleştirilebilir. Başlangıçtaki anormal olan döngüler test sonucundan atılır.

Birçok süperkapasitörde, hücre tek modülde hazırlanır ve diğer modüllerle bağlanabilir. Farklı uygulamalara yönelik olarak süperkapasitörde istenen voltaj ve kapasiteyi sağlamak için seri ve paralel olarak bağlanabilmektedir (Wang et al. 2012a). Fakat her bir hücrenin self-deşarjındaki farklılık, hücrelerin voltajlarını farklı kılar, hatta aşırı (şarj-deşarj, sıcaklık, basınç vd.) koşullar altında bazı hücrelerin voltajı pozitiften negatife bile dönebilir. Ölçülen voltaj dengeli değilse, hazırlanan süperkapasitör modülünün ömrü anlamlı bir şekilde azalır. Voltaj dengelemenin pasif ve aktif dengeleme olmak üzere iki yolu vardır (Wang et al. 2012a). Her bir modül üzerinde bulunan kontrol ünitesi ile gerçekleştirilen pasif voltaj dengelemesi, düşük güç kaybına neden olmasına rağmen hızlı bir şekilde voltaj farkını dengeler. Aktif voltaj dengeleme şarj sistemine sahip bir kontrol cihazı ile sağlanır.

2.1.4. Süperkapasitörlerle İlgili Çalışmalar

Enerji depolama aygıtlarında elektrot malzemesi olarak kullanılan metal oksitlerden özellikle rutenyum oksit (He et al. 2004; Zang et al. 2008; Zhou and Xie 2017), mangan oksit (Brousse et al. 2015; Han et al. 2014; Sumboja et al. 2012a), nikel oksit (Edison et al. 2018; Sk et al. 2016), kobalt oksit (Pal et al. 2018; Wei et al. 2015), vanadyum oksit (Roy et al. 2018), demir oksit (Eeu et al. 2013), kurşun oksit (Kopczyński et al. 2017; Liu et al. 2013a; Ni et al. 2013; Sivaram et al. 2018; Soumya et al. 2015b; Xue et al. 2018) (Perret et al. 2011; Soumya et al. 2015a; Yu and Gao 2009; Yu et al. 2009; Zhang et al. 2014) vd. üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bunların bir kısmı metal oksitlerin PPy ve polianilin ile oluşturduğu kompozitler ile ilgilidir.

İletken polimer temelli süperkapasitörlerle ilgili de literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Özellikle polianilin (Htut et al. 2017; Roy et al. 2018), politiyofen (Hür et al. 2013; Patil et al. 2014) ve PPy (Ariyanayagamkumarappa and Zhitomirsky 2012; Cai et al. 2017; Liu et al. 2013b) üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

H₂SO₄ çözeltisinde grafit elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak galvanostatik puls yöntemi ile PPy filmi biriktirilmiştir. Bu kaplamanın 50 mV s⁻¹ de alınan çok döngülü voltamogramından 400 F g⁻¹ spesifik kapasitansa ve galvanostatik şarj-deşarj testinden de 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 250 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur (Sharma et al. 2008). 5000 şarj-deşarj döngüsü sonunda kapasitans değerinde %20 azalma saptanmıştır. Sodyum dodesil benzen sülfonat varlığında sentezlenen PPy’de ise 300 mV s⁻¹ de alınan voltamogramından kaplamanın 250 F g⁻¹ kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir (Ingram et al. 2004). Başka bir çalışmada da p-toluen sülfonik asit varlığında puls galvanostatik yöntemle 304 paslanmaz çelik yüzeyine sentezlenen PPy filminin spesifik kapasitansı 0.5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 403 F g⁻¹ olarak bulunmuştur (Zhang et al. 2010a). SEM sonuçları değerlendirildiğinde parçacık boyutu azaldıkça kapasitansın arttığı belirlenmiştir ve puls galvanostatik yöntemle biriktirilen filmin diğerlerine göre daha küçük parçacık boyutunda olduğu gözlenmiştir. Bir diğer çalışmada farklı bir anyon olarak kromotropik asit disodyum tuzunun PPy filmine etkisi incelendiğinde 2 mV s⁻¹ tarama hızında spesifik kapasitans değeri 343 F g⁻¹ olarak bulunmuştur (Ariyanayagamkumarappa and Zhitomirsky 2012).

Katkı maddelerinin etkisini incelemek için; Pt levha yüzeyine elektropolimerizasyonla nafyon ve TBAClO₄ katkılanmış PPy filminin Na₂SO_{4(sulu)} elektroliti içinde alınan dönüşümlü voltamogramından Nafyon katkılanmış PPy için spesifik kapasitansın 5 mV s⁻¹ de 355 F g⁻¹, tetrabütilamonyumperklorat katkılanmış PPy için ise 344 F g⁻¹ olarak bulunmuştur (Kim et al. 2008). 1 V s⁻¹ de alınan dönüşümlü voltamogramlarından, nafyon katkılanmış polimer için enerji yoğunluğu 14.6 Wh kg⁻¹, güç yoğunluğu 4.3 kW kg⁻¹ iken perklorat katkılanmış polimer için enerji yoğunluğu 12.3 Wh kg⁻¹, güç yoğunluğu 3.7 kW kg⁻¹ olarak bulunmuştur. 3000 döngü sonunda nafyon katkılanmış PPy’nün kapasitans değerinin %98 i ve perklorat katkılanmış PPy’nün %70 ni korumuştur. Sonuç olarak nafyon katkılanmış PPy daha iyi kapasitif özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Katkı maddesi ve yüzey aktif madde etkisinin incelendiği bir diğer

çalışmada sodyum salisilat ve tiron varlığında paslanmaz çelik yüzeyine sentezlenen PPy filmi $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{sulu})$ çözeltisi içerisinde 2 mV s^{-1} de 254 F g^{-1} spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. (Shi and Zhitomirsky 2010).

Karbon ve diğer katkı maddelerinin PPy'e etkisinin incelendiği bir çalışmada dodesil benzen sülfonik asit varlığında LiClO_4 içinde sentezlenen PPy/sülfolanmış grafen filmi için 0.3 A g^{-1} akım yoğunluğunda 310 F g^{-1} kapasitans değeri ve 1500 döngü sonunda %71 oranında ömrünü koruduğu belirlenmiştir (Zuo et al. 2016). Başka bir çalışmada dodesil benzen sülfonik asit varlığında sabit potansiyelde platin levha yüzeyine sentezlenen PPy/sülfolanmış grafen kompozit filmi $\text{KCl}(\text{sulu})$ içerisinde 0.5 mA g^{-1} akım yoğunluğunda 285 F g^{-1} kapasitans gösterdiği ve 800 döngü sonunda kapasitesinin %26 oranında azaldığı belirlenmiştir (Liu et al. 2010).

PPy filmine karbon katkı maddesi olarak grafenin ve nadir toprak elementlerinin (lantanyum, samaryum, europyum ve terbiyum) etkisini incelemek için sentezlenen kompozit filmde Europyum varlığında kapasitenin 1 A g^{-1} 'de 238 F g^{-1} olduğu bulunmuştur (Sun and Mo 2013).

Farklı iletken polimerlerin kompozitlerini içeren bir çalışmada ise bipolar elektrodun kapasitif özelliklerini belirlemek için galvanostatik olarak 3,4-etilendioksitiyofen monomeri yükseltgenerek PPy kaplı elektrot yüzeyine biriktirilmiş ve bipolar poli(3,4-etilendioksitiyofen)-PPy kompoziti elde edilmiştir. (Xu et al. 2006). Elektrokimyasal testler sonucunda lifli yapıda elde edilen bu filmin spesifik kapasitansı LiClO_4 elektroliti içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile 5 mV s^{-1} de 230 F g^{-1} olarak bulunmuştur.

PPy-vanadyum oksit kompozitleri enerji depolama aygıtlarında elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bai et al. 2014; Cui et al. 2010; Lee and Popov 2006; Liang et al. 2015; Maitra et al. 2017; Zhou et al. 2017). Kimyasal olarak sentezlenen vanadyum oksit içeren PPy kompozitlerinde $20.0 - 69.2 \text{ Wh kg}^{-1}$ aralığında enerji yoğunluğu ve $0.162 - 0.72 \text{ kW kg}^{-1}$ aralığında güç yoğunluğu elde edilmiştir (Anguchamy et al. 2008; Cui et al. 2010; De et al. 2006; Zhou et al. 2017). Bir başka çalışmada ise LiClO_4 ve vanadil sülfat varlığında pH 6.86 tamponunda karbon kumaş yüzeyine sabit potansiyelde PPy/Vanadyum oksit filmi sentezlenmiştir (Bai et al. 2014). Kapasitif özellikleri 5.0 M LiCl ün sulu çözeltisi içerisinde

incelendiğinde 4.5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 412 F g^{-1} , 82 Wh kg^{-1} ve 800 W kg^{-1} değerleri bulunmuştur. 5000 döngü sonunda da kapasitansının %80 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Literatürde kurşun oksitlerin ve kurşun sülfatın kullanıldığı kompozit elektrotlu hibrit enerji depolama aygıtlarında $11.7\text{-}65 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu ve $0.022\text{-}1.2 \text{ kW kg}^{-1}$ güç yoğunluğu elde edildiği bildirilmiştir (Jha et al. 2016; Soumya et al. 2015a; Yu and Gao 2009; Yu et al. 2009; Zhang et al. 2014). Ayrıca, PPy/PbO₂ kompoziti elektroanalitik uygulamalarda da çalışılmıştır (Velayutham and Noel 1992, 1993a, b).

Metal oksitin PPy üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada p-toluen sülfonik asit varlığında sentezlenen PPy/MnO₂ kompozitinin şarj-deşarj testinde 3 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 376 F g^{-1} olarak bulunmuş ve 500 döngü sonunda %90 ömrünü koruduğu belirlenmiştir (Dong et al. 2011). PPy üzerine metal oksit ve grafit katkı maddesinin de incelendiği başka bir çalışmada p-toluen sülfonik asit varlığında sentezlenen MnO₂/grafit/PPy kompozit filminin 1 mV s^{-1} tarama hızında 212.4 F g^{-1} kapasitans değerine sahip olduğu ve 1000 döngü sonunda kapasitesinin %89.5 ini koruduğu belirlenmiştir (Duan et al. 2016). Başka bir çalışmada PPy e metal oksit ve indirgenmiş grafit oksitin etkisi incelenmiş (indirgenmiş grafit oksit/MnO₂/PPy) ve 5 mV s^{-1} tarama hızında 682 F g^{-1} kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir. 1000 döngü sonunda kapasitenin %86 sını koruduğu gözlenmiştir (Zhou et al. 2016).

Metal oksitin PPy üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada Co₃O₄ ile birlikte karbon kağıdı yüzeyine sentezlenen kompozit filminin 2.0 M KOH içerisinde 50 A g^{-1} akım yoğunluğunda 398.4 F g^{-1} spesifik kapasitansa ve 11.8 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir (Wei et al. 2015). 1000 döngü sonunda (50 A g^{-1} akım yoğunluğunda) kapasitansı %99 oranında koruduğu gözlenmiştir.

Metal oksitin ve katkı maddesi olarak selülozun PPy'e etkisinin incelendiği bir çalışmada bakteriyel selüloz ile birlikte biriktirilen PPy/CuO filminde 0.8 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 601 F g^{-1} , 48.2 Wh kg^{-1} ve 85.8 W kg^{-1} değerlerine ulaşılmıştır (Peng et al. 2016a). Bir başka çalışmada ise PPy'e metal oksit ve karbon katkı maddesinin etkisini incelemek için

PPy/MoO₃/grafen nano çubukları sentezlendi ve 844 F g⁻¹ kapasitansa sahip olan kaplamanın 1000 döngü sonunda %85 ini koruduğu belirlenmiştir (Hsu and Wu 2015).

PPy ve Fe₂O₃ kompoziti çalışmasında ise 10 mA cm⁻² de spesifik kapasitansı 210 F g⁻¹ olarak bulunmuştur (Mallouki et al. 2009). Bin döngü sonunda kapasitesinin %2-3 ünü kaybetmiştir. Bir başka çalışmada PPy/Fe₂O₃/indirgenmiş grafen oksit nanokompoziti indiyum kalay oksit üzerine biriktirilerek süperkapasitör elektrodu olarak denenmiştir (Eeu et al. 2013). Spesifik kapasitans değeri 125.7 F g⁻¹ olup 200 döngü sonunda kapasitesinin % 81.3 ünü koruduğu belirlenmiştir.

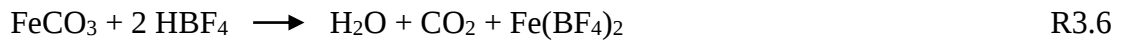
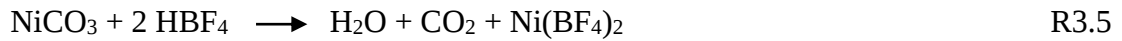
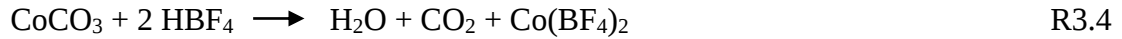
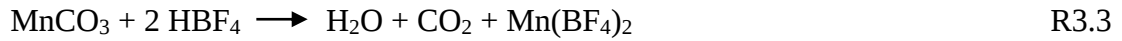
Bu çalışmanın literatürden farkı kendi metalleri ile interkale (int.) edilmiş grafit yüzeylerine PPy/metal oksit kompozitlerinin sentezlenmesidir. Ayrıca ilk defa PPy ile kurşun oksit, nikel oksit ve gümüş oksit kompoziti elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve süperkapasitör uygulamaları çalışılmıştır. Diğer kullanılan metal oksitlerin (vanadyum, mangan, kobalt ve demir) sentezi ve süperkapasitör uygulamalarına yönelik benzer çalışmalar bulunmasına rağmen (Dong et al. 2011; Wei et al. 2015), bu kompozitlerin kendi metalleri ile interkalasyonuyla oluşan eksfoliye grafen tabakaları üzerine tek adımda elektrokimyasal olarak sentezi ilk defa gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada sentezlenen kompozitler XPS, XRD, SEM, EDX, EDX-haritalama, TEM ve BET ile detaylı olarak analiz edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

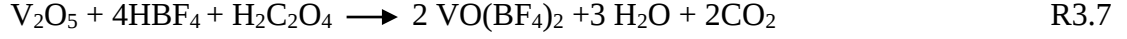
3.1. Kimyasallar

Vanadyum pentoksit (V_2O_5 , Sigma), kurşun(II) karbonat ($PbCO_3$, Sigma), mangan(II) karbonat ($MnCO_3$, Sigma), kobalt(II) karbonat ($CoCO_3$, Sigma), nikel(II) karbonat ($NiCO_3$, Sigma), demir(II) karbonat ($FeCO_3$, Sigma), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄, Sigma), tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO₄, Sigma), lityum sülfat (Li_2SO_4 , Sigma), Triton X-100 (TX100, Sigma), sodyum dodesil benzen sülfonik asit (Sigma), sodyum karboksimetil selüloz (CMC, Gıda tipi), asetonitril (Merck), sülfürik asit (H_2SO_4 , Fluka), tetrafloroborik asit dietileter kompleksi ($HBF_4.O(CH_2CH_3)_2$, Sigma), perklorik asit ($HClO_4$), okzalik asit ($H_2C_2O_4$, Sigma), N-metil-2-pirolidon (Sigma), karbon siyahı (Sigma) ve polivinil alkol (M_w : 85,000–124,000, Aldrich, %99+ hidrolizlenmiş, Sigma) analitik saflıkta alınarak doğrudan kullanıldı. Pirol (Py, Fluka) monomeri ise yüksek saflıkta azot gazı altında destiledikten sonra buzdolabında saklanarak kullanıldı.

Kurşun, gümüş, kobalt, nikel, demir ve mangan tetrafloroborat (veya perklorat) tuzlarını sentezlemek için asetonitril çözeltisine metalin karbonat tuzları eklendi (Carson et al. 1995; Horn and Snow 1984). Ardından metal karbonatın mol sayısının iki katı kadar tetrafloroborik asit (veya perklorik asit) yavaş yavaş eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcı ile sabit hızda karıştırılırken bir saat süreyle 50 °C de ısıtıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra çözünmeden kalan kısım süzülerek ayrıldı ve tartıldı. Asetonitril çözeltisinde kalan metal tetrafloroborat (veya perklorat) tuzlarını içeren çözeltinin derişimi hesaplandı.



Vanadyum tetrafloroborat (veya perklorat) çözeltisinin hazırlanması için bir mol vanadyum pentoksit, 1 mol okzalik asit, 4 mol tetraforoborik (veya perklorik) asit ekleyerek çözöldü (Pokhodenko et al. 1996). Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra çözünmeden kalan kısım süzölerek, çözeltinin derişimi hesaplandı.

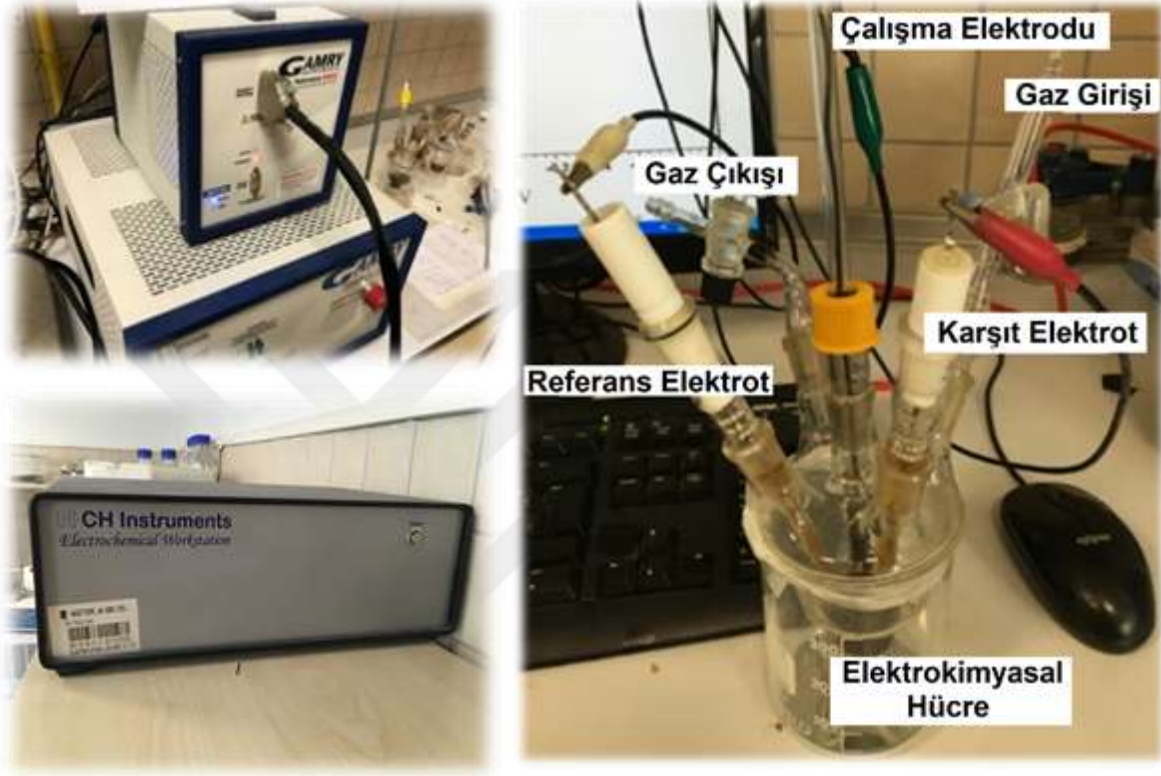


3.2. Elektrokimyasal Biriktirme ve Testler

Elektrokimyasal ölçömler referans, karşıit ve çalışma elektrotlarını içeren üç elektrotlu test hücresi ile Gamry Reference 3000 ve CHInstruments 6011 ile gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Referans elektrotlar susuz asetonitril ortamında Ag/AgCl elektrodu ve sulu ortamda doygün kalomel elektrotu (SCE) iken karşıit elektrot platin spiral tel elektrot kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak kalem ucu grafit (KG) (0.0244 cm², Tombow), grafit levha (sadece X-ışınları analizi için) (2.0 cm², Ringsdorff-Werke) ve karbon gaz difüzyon elektrodu (grafit kağıt (GK)) (0.196 cm², SGL Carbon GDL 39 AA) elektrotları kullanıldı. Biriktirme süreçlerinden sonra, kaplamalar reaksiyona girmemiş monomer moleküllerini (veya çözönebilen oligomerleri) ve adsorplanmış katkı maddelerini uzaklaştırmak için asetonitril içinde 10 dakika bekletildi, kurutuldu ve ardından karakterizasyon veya elektrokimyasal testler için kullanıldı.

PPy'ün metal oksitlerle kompozitini sentezlemek için çözelti ortamına 10 mM metal tetrafloroborat veya metal perklorat tuzları eklenerek kompoziti oluşturan ana bileşenler (PPy ve metal oksit) tek adımda eş zamanlı olarak biriktirildi. Kompozit KG yüzeyine sentezlenirken polimerizasyon çözeltisi olarak 25 mM Py, 25 mM TBABF₄ veya TBAClO₄, 25 mM HBF₄ veya HClO₄, 10 mM metal tuzu, 50 mM H₂O ve 0.5 mg mL⁻¹ sodyum karboksimetil selölöz (CMC) içeren asetonitril ortamı kullanıldı. Kompozitler KG yüzeyine potansiyodinamik ve galvanostatik koşullar optimize edilerek sentezlendi. H₂O, TX100 ve CMC katkı maddelerinin kompozitin kapasitif davranışına etkisini belirlemek için, polimerizasyon bu katkıların varlığında ve yokluğunda galvanostatik yöntem ile gerçekleştirildi. Katkı maddelerinin etkisi ve bazı kompozitler için optimum derişimler belirlendi. Ayrıca, aynı kaplamalar, kaplama yapılmadan önce polimerizasyonunun yapıldığı asetonitril çözeltisinde KG yüzeyine metal interkalasyonu gerçekleştirildikten sonra yapıldı. Elektrokimyasal interkalasyon: polarizasyon sırasında iyon, atom veya bileşik gibi türlerin elektrot yüzeyindeki tabakaların arasında

girmesidir. Sonuçta, interkalasyon tabakalar arası mesafenin artmasına neden olur (Parvez et al. 2014). KG yüzeyine metallerin elektrokimyasal interkalasyonu 0.0 ile -2.0 V arasında 100 mV s⁻¹ tarama hızında 50 döngü tarayarak gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal deneylerde kullanılan Gamry Reference 3000 ve CHInstruments 6011B potansiyostat/galvanostat cihazları ile üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

Kaplamaların elektrokimyasal performansları dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri kullanılarak karakterize edildi. Döngü kararlılığı ölçümleri 1000 döngü için gerçekleştirildi. EIS ölçümleri ise 0.01 Hz – 10 kHz frekans aralığında açık devre potansiyelinde gerçekleştirildi. ZSimpwin V3.50 yazılımı (Scribner Associates Inc. UK) kullanılarak çeşitli eşdeğer devreler ile deneysel olarak bulunan veriler karşılaştırıldı ve elektrot yüzeyindeki kaplamanın elektriksel özelliklerine uygun olan eşdeğer devre ve parametreleri belirlendi.

3.3.Kaplamaların karakterizasyonu

RAMAN ölçümleri DeltaNu Examiner Raman Mikroskop sistemi (DeltaNu Inc.) ile 785 nm lazer kaynağı, motorize mikroskop örnek tablası ve yüklenme iştirilmiş araç (CCD) dedektörü kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler de 20x objektif büyütme ve lazer spot çapı 3.0 μm kullanıldı. Örneklerden 140 mW lazer gücü ile 10 s süre ile ölçüm alındı. Kaplamalar, ince Film X-ışını kırınım analizi (PANalytical/Empyrean) 45 keV ve 40 mA altında Cu K α ışınması ile incelendi. XPS analizi Specs-Flex X-ray foto elektron spektroskopisi ile alındı. TEM görüntüleri 120 keV hızlandırma voltajında Hitachi TEM/ HT7700 kullanılarak kaydedildi. Metal interkale (M-int.) kağıt üzerinden sıyrılan kompozit örneği, alkol ile dispers edildikten sonra TEM gridine damlatıldı ve ölçüm alındı. Brunauer Emmet Teller (BET) analizleri (azot adsorpsiyon desorpsiyon ölçümleri) 77 K de Tristar II Plus adsorption analyzer cihazı ile gerçekleştirildi. Kaplamalara ölçümden önce 2 saat boyunca 70°C gaz uzaklaştırma (degassed) işlemi yapıldı. Kaplamaların mikro-yapı ve morfolojisi, Alan Emisyonlu Elektron Mikroskobu (FESEM, NOVANANOSEM 650, FEI, USA), Enerji Ayırmalı X-ışınları analizi (EDX, AMETEK-EDAX, USA) ve elementel haritalama kullanılarak karakterize edildi.

3.4. İki Elektrotlu Konfigurasyonlar

Büyük boyutlu elektrotların kullanıldığı deneylerde çalışma elektrodu olarak karbon gaz difüzyon elektrodu (grafit kâğıt) (SGL Carbon GDL 39 AA) kullanıldı. Ön çalışmalar 0.2 cm² alanlı elektrotlar kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin (iki elektrotlu hücrelerin) testleri Teflon split test sistemi kullanılarak PVA/H₂SO₄ jel elektrolitinde gerçekleştirildi. En yüksek spesifik kapasitans değerinin elde edildiği kurşun, vanadyum ve mangan oksitlerin PPy ile kompozit elektrotlarını içeren üç hücrenin ticari uygulamaya dönük çalışmaları 1.0 cm² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) boyutlarda GK kullanılarak hazırlandı (Şekil 3.2). Grafit kağıdı yüzeyine metallerin elektrokimyasal interkalasyonu 0.0 ile -2.0 V arasında 100 mV s⁻¹ tarama hızında 50 döngü tarayarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon çözeltisi olarak 125 Mm Py, 125 mM TBABF₄, 125 mM HBF₄, 50 mM metal tetrafloroborat tuzu, 50 mM H₂O ve 0.5 mg mL⁻¹ CMC içeren asetonitril ortamı kullanıldı. Kompozitler GK yüzeyine optimizasyonu yapılmış galvanostatik koşullar altında sentezlendi. Karakterizasyon çalışmaları için GK yerine grafit levha elektrot yüzeyine kompozitler aynı koşullar altında sentezlendi. Biriktirme süreçlerinden sonra, kaplamalar reaksiyona girmemiş monomeri veya

çözünebilen oligomerleri uzaklaştırmak için 10 dakika asetonitril içine daldırıldı, kurutuldu ve ardından elektrokimyasal testlerde ve karakterizasyon çalışmalarında kullanıldı.

Simetrik süperkapasitör için iki adet Metal interkale grafit kağıdı (M-int.GK) yüzeyine PPy/MO_x/CMC kompoziti sentezlendi, bunlar pozitif ve negatif elektrot olarak kullanıldı. Teflon split test sisteminde (Şekil 3.2) seperatör olarak filtre kağıdı kullanıldı. Seperatör ve elektrotlar kullanılmadan önce şartlandırma için elektrolit çözeltisinde 12 saat bekletildi.

Asimetrik süperkapasitörde negatif elektrot olarak hazırlanan karbon elektrot ve pozitif elektrot olarak M-int.GK/PPy/MO_x/CMC elektrodu kullanıldı. Ön çalışmaların gerçekleştirildiği 0.2 cm² alanlı elektrotlar kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörlerde kullanılan negatif elektrot iki basamakta hazırlandı: karbon siyahı (%80) ile n-metil pirolidon çözücüsündeki polivinildiflorür bağlayıcı (%20) karıştırıldı, (2) bu çamur GK yüzeyine homojen olarak sıvandı ve 80°C kurutuldu. Sürgülü giyotin ile kesildi. 1.0 cm² ve 6.25 cm² alanlı elektrotlar kullanılan büyük boyuttaki çalışmalarda ise negatif elektrot, polivinildiflorür bağlayıcısı (%10) ve karbon siyahı (%10) içine aktif karbon (%80) eklenerek hazırlandı. Hücrede seperatör olarak filtre kağıdı kullanıldı ve şartlandırma işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.2. İki elektrotlu sistemde kullanılan GK elektrot, bir hücreli simetrik ve asimetrik, üç hücreli asimetrik yığın için kullanılan split test hücreleri ve tasarımları.

Son olarak en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan kurşun oksit içeren PPy kompozitli pozitif elektrodu ile %80 aktif karbon içeren negatif elektrodu kullanılarak üç hücreli asimetrik yığın hazırlandı (Şekil 3.2).

Hazırlanan süperkapasitörlerin kapasitif davranışları galvanostatik şarj-deşarj, CV ve EIS ile incelendi. Döngü kararlılığı, galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinden, 5000 döngüdedeşarj sürelerinden, hesaplanarak belirlendi.

3.5. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.5.1. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir sistemdeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını gözlemlemek için kullanılan spektroskopik bir tekniktir (Ahlawat 2014). Raman saçılma işleminde, ışık molekülle anlık olarak etkileşime girer ve saçılır. Saçılma sırasında ışığın enerjisi molekülle etkileşen ışığın enerjisiyle aynı ise bu elastik saçılmaya Rayleigh saçılması denir. Işığın çok az bir kısmındaysa moleküller ile etkileşim sırasında elastik olmayan saçılma ile fotonlar enerji kaybeder veya kazanır ve bu saçılmaya Raman saçılması denir. Foton enerjisinin bir kısmını moleküle aktarmasıyla, molekül düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine hareket eder ve saçılan fotonun enerjisi azalır. Bu saçılmaya Stoke saçılması denir. Uyarılmış haldeki molekülle etkileşim sonucu molekül yüksek enerji seviyesinden düşük enerji seviyesine hareket eder, saçılan fotonun enerjisi artar. Bu saçılmaya anti-Stoke hatları denir. Molekülle etkileşen ışığın dalga boyu saçılan ışığın dalga boyundan farklıdır, bu fark titreşim geçişlerinin enerji seviyeleri ile ilişkilidir. Bu farklar karakteristiktir ve Raman kayması denir. Raman spektroskopik analizi, önemli bilgileri kolay ve hızlıca sağlayabilmektedir.

3.5.2. X Işınları Kırınımı (XRD)

XRD kristal malzemeleri analiz etmek için kullanılan güçlü ve numuneye zararsız bir tekniktir (Bunaciu et al. 2015). Malzemenin yapısı, fazı, tercih edilen kristal yönelmesi, ortalama tane boyutu, kristalinite, kristal kusurları hakkında bilgi sağlamaktadır. X ışını bir katot tüpü ile üretilir, monokromatik ışına elde etmek için filtrelendir ve dağılan ışın toplanarak örnek yüzeyine gönderilir. Örnek yüzeyine gönderilen ışın Bragg yasasına ($n=2\lambda\sin\theta$) göre kırınımına uğrayarak dedektöre ulaşır. Kırınım açısı elektromanyetik ışımının dalgaboyu ile ve kristalin

yapıdaki atomlar arası uzaklıklar ve örgü boşlukları ile ilişkilidir. Kırınama uğrayan X ışınları tayin edilir, işlenir ve sayılır. Örnek 2 θ açısında taranarak, toz malzemenin rasgele yönlenmesinden kaynaklı örgünün olası tüm kırınım yönlenmeleri gözlenebilir. Kırınım piklerinin 2Q açıları kristaldeki düzlemlerarası uzaklık (d) dönüştürüldüğünde örnek tanımlanabilir. Her farklı kristal yapı kendine özgü d uzaklıklarına sahiptir. ICCD (International Center For Diffraction Data), ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) veya JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) veri tabanları kullanılarak kristal yapı tanımlanır. XRD cihazı X-ışını tüpü, örnek tutucusu ve dedektör olmak üzere üç temel bileşenden oluşur (Bunaciu et al. 2015). X-ışını, katot tüpü ısıtılarak üretilen elektronların hızlandırılarak hedef malzemeye bombardıman yapılmasıyla üretilir. Bakır en yaygın olarak kullanılan hedef malzemelerinden biridir. X- ışınları toplanarak örneğe gönderilir. Örnek ve dedektör döndürülerek yansıyan X-ışını kaydedilir. İnce film XRD analizinde ise X-ışını kaynağı örnek yüzeyine 5° veya daha düşük açılarda sabit tutulurken, sadece dedektörün döndürülmesiyle spektrum kaydedilir. Bu sayede örneğin yüzeye yakın kısımlarından analiz işlemi gerçekleştirilir. Açı arttıkça yığın halindeki numuneden sinyal gelmeye başlar.

3.5.3. X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS tekniği yüzeydeki birkaç tabaka atomun bileşimini belirlemek için kullanılmaktadır (Seah 1984). Hidrojen ve helyum dışındaki tüm elementlere %0.1 ve 1 oranında duyarlıdır. XPS spektrumu yüzeydeki atomların kimyasal halleri hakkında bilgi vermektedir ve pik şiddetleri ile miktar analizinde yapılabilmektedir. Şarjlanma problemleri çok az olup, yalıtkan malzemeleri bile analiz edilebilmektedir. XPS cihazındaki iyonlaştırıcı ışına monokromatik X ışınlarıdır ve genellikle Al veya Mg K α ışını monokromatik X ışını kullanılmaktadır. Son zamanlarda Si, Ti ve Ag gibi daha yüksek enerji kaynakları da popüler olarak kullanılmaktadır (Seah 1984). X ışını fotonu ile örnekte bulunan atomların iç kabuklarından fırlatılan elektronların kinetik enerjileri ölçülerek, bağlanma enerjileri belirlenir. Örnekdeki atomların bağlanma enerjileri elementden elemente büyük farklılıklar gösterdiği için yüzeyde element analizi hakkında yararlı bilgiler verir. Bundan daha önemlisi aynı elementin farklı yükseltgenme basamağındaki bileşiklerindeki farklı atomlar için elektronun bağlanma enerjileri farklılıklar gösterir. Her bir elementin farklı yükseltgenme basamağındaki farklı türleri için bağlanma enerjilerine literatürden erişilebilmektedir (Briggs 1981).

3.5.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) tekniği birkaç nanometreden atomik ölçeğe kadar kırınım paternlerinin toplanmasıyla çalışan kompleks bir karakterizasyon tekniğidir (Guzzinati et al. 2018). SEM cihazına benzer olup, 80-200 keV gibi yüksek voltajlarda odaklanmış elektron demetinin 100-200 nm kalınlıktaki örneğin yüzeyine gönderilmesiyle çalışır (Ebnesajjad 2011). Elektronlar, malzemelerin kristal fazına ait kafes düzlemlerinden elastik saçılma veya kırılmaya uğrar, böylece faz tanımlaması elde edilir.

3.5.5. BET (Brunauer Emmett–Teller) Yüzey Alanı Ölçümü

Gaz adsorpsiyonu geniş aralıkta değişen poroz malzemelerin karakterizasyonu için önemli bir tekniktir (Sing 2001). Gazların ve buharların birçoğu adsorplanıcı madde olarak kullanılabilmesine rağmen azot evrensel olarak kabul görmüş bir adsorplanıcı maddedir. Yeni malzemelerin karakterizasyonu, kalite kontrolü için 77 K de azot adsorpsiyonu sıklıkla kullanılmaktadır. Gaz adsorpsiyon manometresi sıvı azotun sıcaklığında (77 K de) azot adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için kullanılan bir metottur. BET hacim tayini olarak da isimlendirilebilen bu yöntem ile adsorpsiyondan önce ve sonra ortamın gaz hacmi ölçülür. Hacim ölçümü terimi uzun süredir kullanılmamaktadır, çünkü genellikle adsorplanmış miktar gaz hacmindeki değişim yerine gaz basıncındaki değişim ile ölçülmektedir.

3.5.6. Taramalı elektron mikroskobu SEM, EDX ve EDX Haritalama

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) örneklerin topografisi, kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve elektriksel davranışı hakkında bilgi verir (Vernon-Parry 2000). SEM cihazının optik mikroskoba göre birçok avantajı bulunmaktadır. Yüzeydeki bozukluk ne olursa olsun eş zamanlı olarak çoğu bölgede alan derinliği sağlar. 1 nm çözünürlükte görüntü alınabilmektedir. SEM de yayınlan elektronların enerjisi 2-40 keV arasında değişir (Vernon-Parry 2000). Elektron demeti örnek ile etkileştiğinde ikincil elektron, geri saçılan elektron ve Auger elektronları, X-ışınları ve belki katodoluminesans sinyali oluşur (Vernon-Parry 2000). Herbir dedektöre ulaşan sinyal elektron demeti ile eş zamanlı olarak pikselleştirilir. İkincil elektron görüntüsü yüzeye yakın kısımdan elde edilir, yüzey hakkında topografik bilgi verir. Geri saçılan elektronlar örnekte biraz daha derine ulaşır, yüzey bileşimi hakkında bilgi verir. Daha yüksek atomik kütleyle sahip olan türler daha parlak gözlenir. Yüksek enerjili parçacığın iç kabuktaki elektronu dışarı atması

ve üst kabuktaki elektronun oluşan boşluğu doldurmasıyla ortaya çıkan X-ışınları karakteristiktir. Tüm elektron halleri doldurulan kadar, elektronlar yüksek enerjiden düşük enerjiye geçişi bir süreç halinde devam eder (L den K ya, sonra M den L ye). Her bir adımda X-ışını oluşur. Bu X-ışınlarının enerji dağılımlı X-ray (EDX) dedektörü ile ölçümü ise türün kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. EDX haritalamada ise yüzeyde seçilen aralıklarla analiz işlemi gerçekleştirilerek, elementlerin yüzeydeki atomik dağılımı hakkında bilgi alınabilmektedir.

3.5.7. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Hücrede gerçekleşen redoks olaylarının ölçülebildiği dinamik elektrokimyasal bir yöntemdir (Rusling and Suib 1994). Elektrot yüzeyine difüzlenen türlerin, elektrot ara yüzey olaylarının ve elektrodun içinde bulunduğu veya üzerindeki malzemenin elektrokimyasal davranışının çalışıldığı bir yöntemdir. Hücreye potansiyel uygulanarak tarama işlemi gerçekleştirilir. Genelde bu çalışmalar için referans, karşıt ve çalışma elektrotlarını içeren üç hücreli sistem uygundur. Referans elektroda karşıt çalışma elektrodunun potansiyeli kontrol edilir. Potansiyel dalgası üçgen veya dalga şeklindedir. Potansiyel taramasına herhangi bir elektrolizin olmadığı başlangıç potansiyeli ile başlanır. Tarama istenen tarama hızında değiştirilen potansiyele kadar devam eder, sonra başlangıç potansiyeline geri döner. Tarama hızı genellikle 0.001 ile 200 V s⁻¹ aralığında değişmektedir.

Süperkapasitör testlerinde ön denemeler için dönüşümlü voltametri sıklıkla kullanılmaktadır (Pujari et al. 2015; Yang et al. 2013). Kapasitif özelliğin göstergesi olan dikdörtgene yakın voltamogram elde edildiğinde altında kalan alandan elektrodun kapasitesi hesaplanabilir. Ayrıca şarj-deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda voltamogramdan izlenebilir. Spesifik kapasitans değerleri dönüşümlü voltamogram kullanıldığında aşağıdaki denklemle (Pujari et al. 2015; Yang et al. 2013) hesaplandı:

$$C_m = \frac{S}{2mV\Delta U} \quad \text{Formül (1)}$$

$$C_m = \frac{S}{2AV\Delta U} \quad \text{Formül (2)}$$

Kaplamanın spesifik kapasitansı (C_m , F g⁻¹), S dönüşümlü voltametri eğrisinin altında kalan alanı (Amper×Volt), m (g) elektrot yüzeyindeki aktif maddenin kütlesi, dV/dt (Volt s⁻¹) tarama hızı ve ΔU potansiyel aralığıdır (Volt). Bu denklemde F=(Amper×s)/Volt tur. Alan kapasitansı (C_s , F cm⁻²) bulmak için ise kapasitans, A (cm²) elektrodun alanına bölerek hesaplanır (Formül 2).

3.5.8. Kronopotansiyometri

Kronopotansiyometre sabit akımda potansiyel değişiminin zamana karşı izlenebildiği elektrokimyasal bir yöntemdir (Lingane and Peters 1971). Akım uygulanmaya başladığında IR düşmesinden dolayı potansiyelde ani değişme gözlenir. Yüzeydeki türlerin derğişimi azaldıkça derişim aşırı gerilimi oluşur ve potansiyel yavaş bir şekilde değişmeye devam eder. Kaplamaların kimyasal ve fiziksel özellikleri (kaplama içeriği, morfoloji, adhezyon, porozite ve iletkenlik) galvanostatik biriktirme parametreleri (I, t, basamak sayısı) değiştirilerek elektrosentez sırasında sıklıkla tercih edilmektedir (Sharma et al. 2008; Zhang et al. 2010a). Ayrıca piller ve süperkapasitörler gibi enerji depolama aygıtlarının kapasitif özelliklerinin testinde (galvanostatik şarj-deşarj testleri) yaygın olarak kullanılır.

3.5.9. Galvanostatik Şarj-Deşarj

Süperkapasitörlerin kapasitelerini belirleyebilmek için sabit akımda elektrolit için uygun potansiyel aralıklarında tarama yapılarak şarj-deşarj eğrileri elde edilmektedir (Béguin and Frackowiak 2009). Şarj-deşarj eğrilerinden spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu, kulombik verim ve döngü ömrü belirlenebilmektedir. Ayrıca ir azalmasından filmin direncide bu eğriden hesaplanabilmektedir. Hesaplanan veriler kapasitörün ticari uygulamalarına yakın sonuçlar verdiği için önemli bir testtir. Üç elektrotlu şarj-deşarj testleri ile ön denemeler yapıldıktan sonra hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin şarj-deşarj testleri yapılarak, Ragone eğrisindeki yeri belirlenebilmektedir.

Spesifik kapasitans değerleri, galvanostatik şarj-deşarj eğrisi kullanılarak ta elde edilir. Bu durumda aşağıdaki denklem kullanılır (Pujari et al. 2015; Yang et al. 2013):

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta U} \quad \text{Formül (3)}$$

$$C_s = \frac{I\Delta t}{A\Delta U} \quad \text{Formül (4)}$$

Kaplamanın spesifik kapasitansı (C_m , F g⁻¹), I: deşarj akımı (Amper), Δt : deşarj zamanı, ΔV : potansiyel aralığıdır.

Hazırlanan süperkapasitör hücrelerinin kulombik verimleri (η), şarj-deşarj testinden yararlanarak aşağıdaki formülle hesaplandı (Ghenaatian et al. 2009).

$$\% \eta = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \times 100 \quad \text{Formül (5)}$$

Burada Δt_d ve Δt_c (s) sırasıyla deşarj ve şarj zamanlarıdır.

Enerji ve güç yoğunluğu (E (Wh kg⁻¹) ve P (W kg⁻¹)) şarj-deşarj eğrilerinden yararlanılarak aşağıdaki formüller ile hesaplandı (Conway 1999; Sumboja et al. 2012b; Zheng et al. 2010).

$$E = \frac{C_m \Delta V^2}{2} \quad \text{Formül (6)}$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t_d} \quad \text{Formül (7)}$$

Enerji yoğunluğu formülünde C_m (F g⁻¹), şarj-deşarj testinden belirlenen spesifik kapasitans değeri ve ΔV (V) potansiyel aralığıdır. Bu denklemde $W=(FV\text{Volt}^2)/s$ dir. Enerji yoğunluğu buradan W s kg⁻¹ veya J kg⁻¹ olarak bulunur, 3.6 değerine $\left(\frac{1 \text{ saat}}{3600 \text{ s}} \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)$ bölünerek enerji yoğunluğu (E) Wh kg⁻¹ olarak verilir. Güç yoğunluğu formülünde E (Wh kg⁻¹) enerji yoğunluğu ve Δt_d (h) şarj-deşarj testinden belirlenen deşarj zamanıdır.

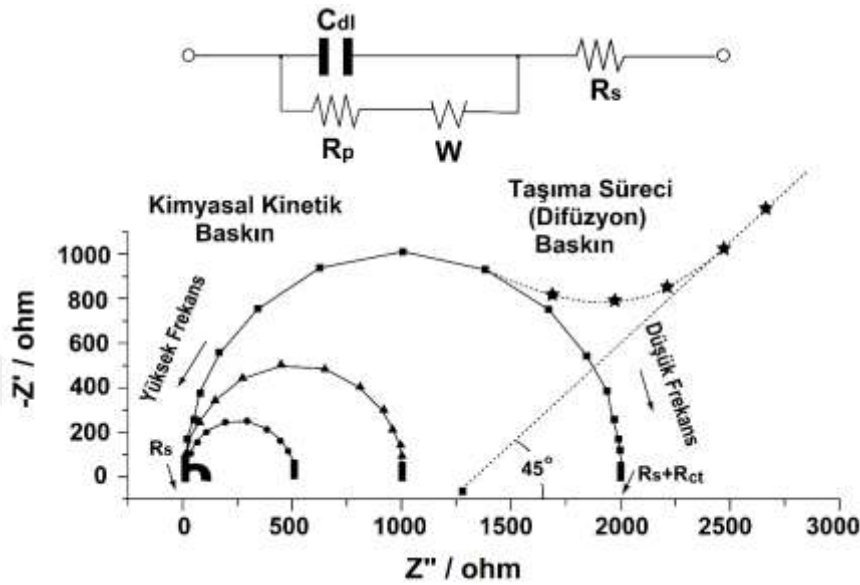
3.5.10. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS analizi elektrokimyasal ara yüzey tepkimelerini, çifte tabaka kapasitansını, çözelti direncini, yük aktarım direncini, elektrot malzemesinin polarizasyon direncini ve polarize edilebilirliğini, elektrokimyasal kaplamaların pil ve süperkapasitör tepkimelerini anlamak için etkili bir tekniktir (Gründler 2007; Wang 2004). İki veya üç elektrotlu bir hücrede çalışma elektroduna genellikle 10⁻² Hz ile 10⁵ Hz arasında frekanslarda düşük genlikli (5 ile 10 mV) bozucu

sinüzoidal gerilim (AC sinyali) uygulayarak elektrokimyasal hücrede akım cevabının ölçüldüğü bir sistemdir (Bard et al. 1980; Wang 2004). Empedans direnç, kapasitör ve indüktörlerin kombinasyonundan oluşan bir devreden akım geçtiğinde karşılaşılan karmaşık bir dirençtir. Modern frekans analizörleri ile de otomatik olarak bozulmuş voltaj sinyaline karşılık akım cevabı ve her değer için akımdaki faz kayması belirlenir (Bard et al. 1980). $E = -jX_c I$ denklemine göre X_c değişen AC frekansına bağlı olarak direnci (R) belirleyen bir fonksiyondur. Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansda alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi $E = E_R + E_C$, $E = I(R - jX_c)$, $E = IZ$ denklemlerinden bulunur (Dion and Lasia 1999). Bu şekilde empedans olarak da adlandırılan, akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ denklemi ile ifade edilir. Ohm yasasının ($E=IR$) uygulanmasıyla elde edilen empedans (Z), Z' (gerçek) ve Z'' (sanal) bileşenlerinden oluşur ($Z(\omega) = Z' - jZ''$, ω :AC frekansı). $|Z|$ veya Z genel empedans bu bileşenlere bağlı olarak verilir $|Z|^2 = R^2 = (Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2$.

Empedans analizör cihazı otomatik olarak Z'' ve Z' ilişkisini Nyquist diyagramı olarak çizer (Şekil 3.3) (Wang 2004). Nyquist grafiği olarak ortaya çıkan faradayik empedans spektrumu sanal bileşenin gerçek bileşene bağlılığını gösterir ve elektrokimyasal ara yüzey tabakası ve elektron transfer tepkimeleri hakkında yararlı bilgiler verir. Nyquist eğrisinde saf direnç (R) Z' ekseninde izole edilmiş tek bir nokta olarak görünürken, saf kapasitör (C) dikey bir çizgi ile gösterilecektir. Bir RC devresinin (seri veya paralel bağlı bir direnç ve bir kapasitör) Nyquist cevabı ise frekans değişimiyle yarım daire şeklinde olacaktır. Elektrokimyasal süreçlerde elde edilen Nyquist eğrileri elektron aktarımı sınırlayıcı süreçleri temsil eden yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım daireden ve difüzyon kontrollü süreçleri temsil eden düşük frekans bölgesindeki doğrusal kısımdan oluşur (Wang 2004). Bu eğri elektron transfer kinetiğini ve difüzyon olaylarını analizlemek için kullanılır. Çok hızlı elektron transfer işlemlerinde bu eğride sadece lineer kısım, çok yavaş elektron transfer işlemlerinde büyük yarım daireli bölge gözlenir. Yarım dairenin çapı yük transfer direncine (R_{ct}) ve yarım dairenin Z' eksenine ile kesişim noktası çözelti direncine (R_s) karşılık gelir. EIS nin başka bir gösterimi olan Bode eğrisi ise faz açısına karşı frekansın logaritmik değişimidir. Faz açısı θ , $\tan\theta = \frac{Z''}{Z'}$ denkleminde hesaplanır (Bard et al. 1980). Bu gerçek (Z') ve sanal (Z'') dirençler arasındaki faz açısı (θ), sadece direnç olan

sistemler de 0° , sadece kapasitör olan sistemlerde ise 90° dir. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı oranlarda bulunduğu sistemlerde ise faz açısı 0 ile 90° arasında yer alır.



Şekil 3.3. Nyquist eğrisi olarak sunulan Faradayik empedans spektrumu ve eşdeğer devresi (Bard et al. 1980; Gründler 2007)

Elektrokimyasal tepkimeler sırasında meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen elektronik eşdeğer devrenin bileşenleri kullanılarak modellenebilir (Wang 2004). Bu eşdeğer devre elektrokimyasal sistemin tüm özelliklerini yansıtmaya yeterli olmayabilir, bu nedenle değişen sayıda paralel veya seri direnç ve kapasitör içeren uygun eşdeğer devre şemaları önerilmelidir. Elektrot ara yüzey olaylarını modellemek için özellikle Randles ve Erschler elektronik eşdeğer devre modelleri kullanılabilir. Model bir eşdeğer devre şeması **Şekil 3.3** de verilmiştir. Bu eşdeğer devre şemasında C_{dl} çift tabaka kapasitansı, R_s elektrolit çözeltisinin ohmik direncini, R_{ct} yük transfer direncini gösterirken, W (Warburg empedansı) ise iyonların çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonuyla ilişkilidir (Gründler 2007). Yüksek frekans bölgesinde elektron transfer kinetiğinin R_{ct} ile sembolize edilen yük transfer kinetiği baskınken, düşük frekans bölgesinde warburg empedansı etkilidir. Warburg empedansı Nyquist diyagramında 45° eğimli bir düz çizgi oluşturur. Homojen olmayan sistemlerde ise C_{dl} yerine sabit faz elemanı (Q) kullanılır (Dion and Lasia 1999). Sabit faz elemanda bulunan n fonksiyon değeri 1 ise saf kapasitansa eşittir. Elektrokimyasal sistemlerde n değeri 0 ile 1 arasında değişir.

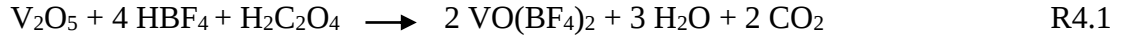
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Polipirol/metal (V, Pb, Ag, Mn, Co, Ni, Fe) oksit kompozitlerinin Asetonitril Ortamında Grafit Yüzeyine Elektrokimyasal Sentezi

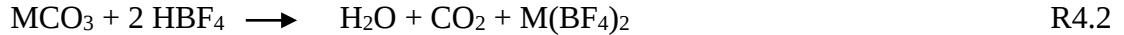
İletken polimerlerden biri olan polipirolün (PPy) yüksek spesifik kapasitans özelliğini ve metal (V, Mn, Co, Ni, Fe, Pb, Ag) oksitlerin iyi mekanik özelliğini birleştirmek için, grafit elektrot yüzeyine PPy ve metal oksitler eşzamanlı olarak elektrokimyasal yolla biriktirildi. Bu sayede geçiş metal oksitlerin PPy içine enkapsüle olması sağlandı. Büyüyen polimer içine metal oksitlerin enkapsülasyonu, metal oksitlerin homojen dağılımını ve kompozitin mekanik dayanımı artırır. Bu çalışmanın literatürdeki çalışmalardan farkı kompozit biriktirmek için metal-interkale (M-int.) grafitin substrat olarak kullanılması ve kompozitlerin metal tetrafloroborat tuzlarını içeren asetonitril çözeltilerinden eşzamanlı elektrokimyasal olarak biriktirilmesidir. Ayrıca ilk kez PPy/PbO_x ve PPy/Ag-Ag₂O kompozitlerinin sentezlenmesi ve süperkapasitif davranışlarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Sentez çözeltisi olarak pirol (Py), az miktarda su, HBF₄ (veya HClO₄) ve metalin tetrafloroborat (veya perklorat) tuzları eklenerek hazırlanmış asetonitril çözeltisi kullanıldı.

Vanadyum tetrafloroborat (veya perklorat) tuzu, asetonitril içinde vanadyum pentoksit, okzalik asit ve HBF₄ (veya HClO₄) ün tepkimesi ile hazırlandı:



Metal (Mn, Co, Ni, Fe, Pb, Ag) tetrafloroborat tuzları ise asetonitril içinde metalin (M) karbonat tuzlarının üzerine HBF₄ eklenerek sentezlendi:



PPy'nin sentezinde kullanılan asidik (HBF₄ veya HClO₄) ortam, monomer ve oligomerlerin kation radikallerinin kararlı olmasını böylece elektroaktif polimerin birikmesini sağlar. Sonuçta düzgün, dayanıklı ve yüzeye güçlü tutunan kaplamalar elde edilebilir (Su and Iroh 1998). Bazık ortamlarda elde edilen iletken polimer kaplamalar ise genellikle kırılgan oldukları için yüzeye tutunması zayıf olmaktadır.

Sentez çözeltisine az miktarda su ilavesi ile polimerin iletkenliğı artar, çünkü suyun bazlık derecesi Py monomerinkinden daha yüksek olduğundan elektropolimerizasyon süresince üretilen protonlara kolaylıkla saldırabilir. Bu yüzden oligomerler daha uzun zincirler oluşturabilir ve onların çözünürlüğü azalır. Bu durum polimerin elektrot yüzeyinde daha hızlı büyümesini sağlar. Çözeltideki suyun, optimum derişimden daha fazla olması durumunda büyüme yavaşlar ve biriktirilen polimer miktarı azalır (Şahin et al. 2002; Zhou and Heinze 1999). Bu, su içinde oligomerlerin ve monomerlerin katyon radikallerinin kararlılığını bozması yüzünden olabilir (Ghosh et al. 1998; Şahin et al. 2002).

4.1.1. PPy/VO_x Kompozitinin sentezi

4.1.1.1. PPy/VO_x Kompozitinin Potansiyodinamik yöntemle Sentezi

PPy/vanadyum oksit kompoziti (PPy/VO_x) kalem ucu grafit yüzeyine 25 mM Py, 25 mM TBABF₄ (veya TBAClO₄), 100 mM H₂O, 25 mM HBF₄ (HClO₄), 10 mM VO(BF₄)₂ (veya VO(ClO₄)₂) içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri (potansiyodinamik) yöntemiyle biriktirildi. Çeşitli potansiyel aralıkları ve tarama hızları denenerek optimum koşullar belirlendi (Çizelge 4.1). Karşılaştırma için tüm durumlarda elektropolimerizasyon boyunca geçen yük 15 mC (0.615 C cm⁻², 0.19 mg cm⁻²) olarak sabit tutuldu. Kaplamaların kapasitif özelliğini belirlemek için sulu H₂SO₄ (100 mM) çözeltisinde dönüşümlü volatamogramları alındı ve spesifik kapasitans (SC) ve alan kapasitans (AC) değerleri Formül (1), (2) den hesaplandı (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 de sunulan sonuçlara göre, hem BF₄⁻ hem de ClO₄⁻ varlığında en yüksek kapasitans değerleri -0.2 ile 1.2 V potansiyel aralığında ve 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir (sırasıyla 499 F g⁻¹ ve 341 F g⁻¹). Optimum koşullarda BF₄⁻ varlığında kompozitin biriktirilmesi için kaydedilen çok döngülü voltamogram Şekil 4.1 (a) da ve bu kaplamanın 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1 (b) de verildi. Kompozit sentezi için 1.2 V dan daha pozitif değerler uygulandığında polimer filmi aşırı yükseltgenmeye uğruyor olabilir (Groenendaal et al. 2001). Buna karşılık -0.2 V dan daha negatif potansiyeller uygulandığında da vanadyum iyonları elektrosentez boyunca düşük değerlikli vanadyum türlerine indirgenir (Bakınız Bölüm 4.3). Sonuç olarak spesifik kapasitansı iyi olan kompozit sentezi için optimum

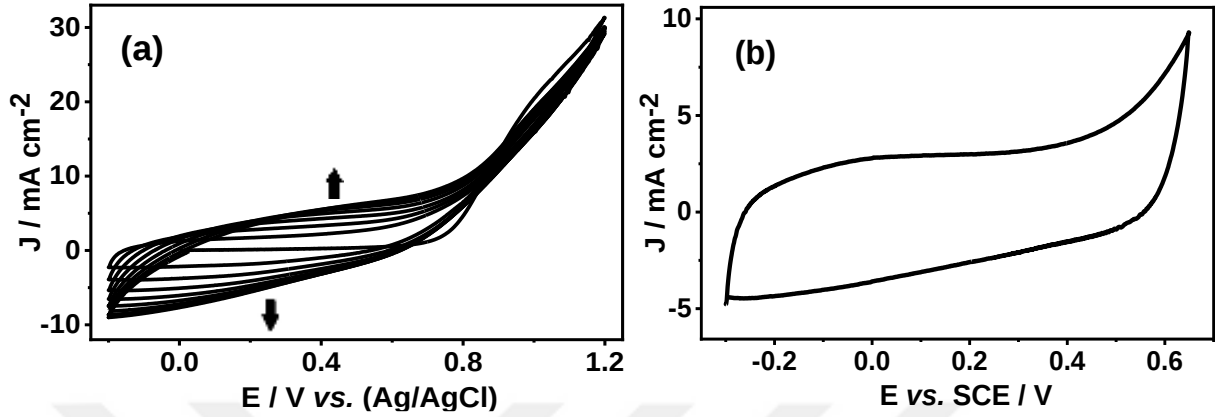
sınırları aşan potansiyel değerleri uygun değildir. Tarama hızının etkisi incelendiğinde 100 mV s⁻¹ optimum olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Yüksek tarama hızında uzun zincirler oluşturmak için gerekli monomer katyon radikallerinin üretimine yeterli zaman verilememektedir (Sayyah et al. 2003). Böylece her bir döngüde biriktirilen polimer zincir uzunlukları ve dolayısıyla miktarı azalmaktadır (Cui et al. 1993). Düşük tarama hızında ise polimerin birikmesiyle birlikte pozitif potansiyellerde polimerin bozunması gerçekleşebilir.

Çizelge 4.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile farklı elektrokimyasal koşullar altında 0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde KG/PPy/VO_x elektrodunun 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s)) değerleri.

Sentez Çözeltisi:	C _m / F g ⁻¹ (C _s / m F cm ⁻²)	
	Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + VO(BF ₄) ₂ + H ₂ O	Py + TBAClO ₄ + HClO ₄ + VO(ClO ₄) ₂ + H ₂ O
Potansiyel Aralığı (vs.Ag/AgCl) (100 mV s⁻¹)		
-1.5 ve 1.5	234 (44.4)	220 (41.8)
-1.0 ve 2.0	193 (36.6)	177 (33.6)
-0.2 ve 1.5	412 (78.4)	352 (66.8)
-1.0 ve 1.2	377 (71.6)	375 (71.2)
-0.2 ve 1.2	499 (94.8)	394 (74.8)
-2.0 ve 2.0	138 (26.2)	126 (24.0)
Tarama Hızı (-0.20 ve 1.2 V arasında)		
50.0 mV s ⁻¹	443 (84.2)	390 (24.0)
100 mV s⁻¹	499 (94.8)	395 (74.0)
200 mV s ⁻¹	433 (82.2)	380 (72.2)

C_{Py} = 25 mM, C_{TBABF₄} veya C_{TBAClO₄} = 25 mM, C_{HBF₄} veya C_{HClO₄} = 25 mM, C_{H₂O} = 100 mM, C_{VO(BF₄)₂} veya C_{VO(ClO₄)₂} = 10 mM

Asitlerin ve vanadil tuzlarının, kaplamanın spesifik kapasitansına etkisini araştırmak için sentez çözeltisinde HBF₄ (veya HClO₄) ve VO(BF₄)₂ (veya VO(ClO₄)₂) tuzu kullanılmaksızın kaplamalar aynı koşullarda (potansiyodinamik yöntem ile) tekrar sentezlendi ve 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alındı. Kaplamaların spesifik kapasitans ve alan kapasitans değerleri Formül (1), (2) kullanılarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.2 de sunuldu. Asit varlığında kapasitans değeri artmaktadır, asite ilaveten vanadil tuzu kullanıldığında ise biraz daha artmaktadır. Bu sonuca göre asidik ortamın, monomer ve oligomerlerin katyon radikallerinin kararlı olmalarını sağladığı söylenebilir. (Pekmez et al. 1994). Vanadil tuzu varlığında elde edilen daha yüksek kapasitans değeri ise polimer matrisine vanadyum oksitin biriktirildiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.1.(a) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O ve VO(BF₄)₂ içeren asetonitril çözeltisinde KG yüzeyine PPY/VO_x kompozitin sentezi boyunca kaydedilen çok döngülü voltamogram, **(b)** Şekil 4.1.(a) deki bu kaplamanın (0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

($C_{Py} = 25 \text{ mM}$, $C_{TBABF_4} = 25 \text{ mM}$, $C_{HBF_4} = 25 \text{ mM}$, $C_{H_2O} = 100 \text{ mM}$, $C_{VO(BF_4)_2} = 10 \text{ mM}$)

Çizelge 4.2. Farklı katkıları içeren sentez çözeltilerinde optimum koşullar altında 0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde potansiyodinamik (dönüşümlü voltametri) ve galvanostatik olarak kaplanmış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s)) değerleri, $\nu=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Sentez Çözeltisi	$C_m / F g^{-1} (C_s / mF cm^{-2})$	
	Potansiyodinamik yöntem potansiyel aralığı: -0.20 V ve 1.2 V vs. Ag/AgCl, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	Galvanostatik yöntem I.adım: 10 s 500 μA , II.adım: 20 s 300 μA , III.adım: 20 s 200 μA
Py + TBABF ₄	341 (64.8)	349 (66.4)
Py + TBAClO ₄	304 (57.9)	336 (63.9)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄	364 (69.2)	425 (80.8)
Py + TBAClO ₄ + HClO ₄	353 (67.2)	402 (76.4)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + VO(BF ₄) ₂	499 (94.8)	522 (99.2)
Py + TBAClO ₄ + HClO ₄ + VO(ClO ₄) ₂	394 (74.8)	411 (78.1)

$C_{Py} = 25 \text{ mM}$, C_{TBABF_4} veya $TBAClO_4 = 25 \text{ mM}$, $C_{VO(BF_4)_2}$ veya $VO(ClO_4)_2 = 10 \text{ mM}$, $C_{H_2O} = 100 \text{ mM}$, C_{HBF_4} veya $HClO_4 = 25 \text{ mM}$

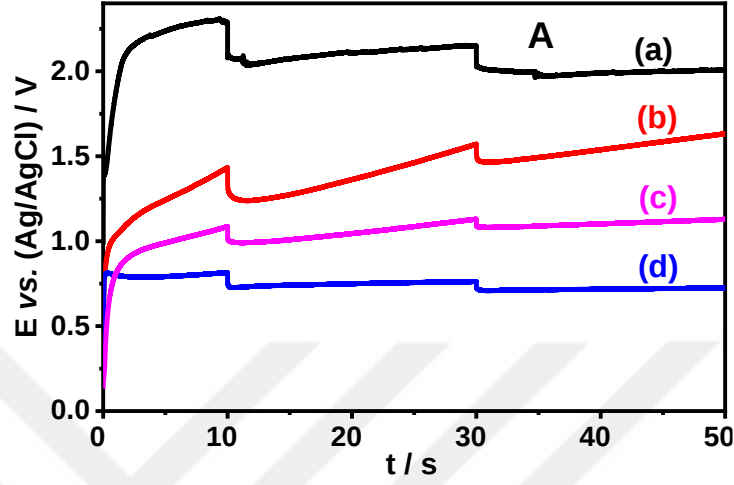
Çizelge 4.2 deki potansiyodinamik yöntem ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, PPy filmi BF₄⁻ karşı anyonu ile sentezlendiği her durumda (homopolimerde ve kompozitte) ClO₄⁻ ile sentezlenenlerden daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni BF₄⁻ anyonunun daha küçük ve daha polar olmasından olabilir. Ayrıca BF₄⁻ varlığında

sentezlenen kaplamanın daha poroz yüzey yapısına sahip olması yüzünden olabilir. Yamura ve arkadaşları da PPy filminin mekanik özelliklerine ve iletkenliğine ClO_4^- ve BF_4^- karşı iyonlarının polaritesinin ve sterik özelliğinin etkisini araştırdıklarında benzer sonuç elde etmişlerdir (Yamaura et al. 1988). Sonuç olarak, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında, deneyler TBABF_4 , HBF_4 ve $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ kullanılarak gerçekleştirildi.

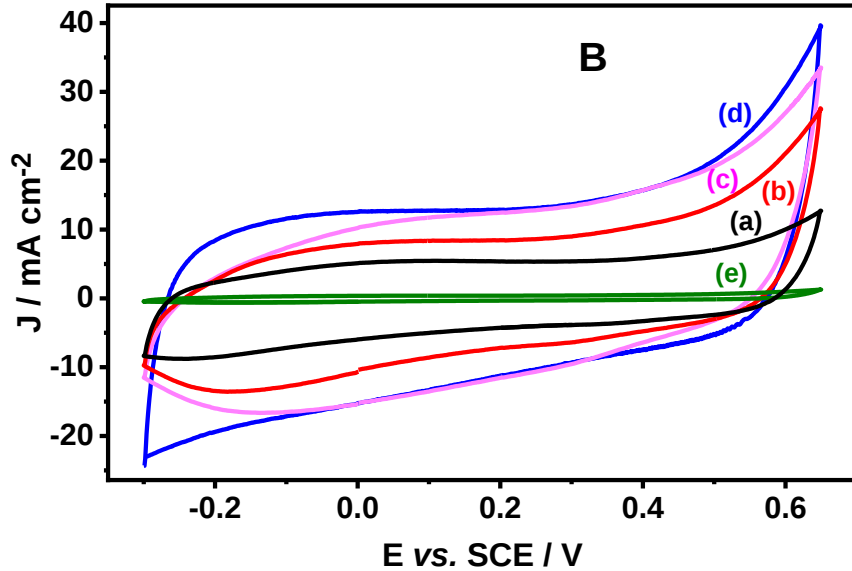
4.1.1.1. PPy/ VO_x Kompozitin Galvanostatik Sentezi

Vanadyum oksit içeren PPy kompoziti daha önce kullanılan asetonitril çözeltisinde 3 adımda galvanostatik olarak sentezlendi (sentez çözeltisi: 25 mM Py, 25 mM TBABF_4 , 25 mM HBF_4 , 10 mM $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$, 25 mM Triton X-100 ve 100 mM H_2O). Potansiyodinamik olarak sentezlenen kaplamaların sonuçlarıyla karşılaştırmak için elektropolimerizasyon boyunca geçen yük 15 mC (0.615 C cm^{-2} , 0.19 mg cm^{-2}) olarak sabit tutuldu. Kaplamanın kapasitif özellikleri 100 mM H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları kullanılarak belirlendi. Spesifik kapasitans ve alan kapasitans değerleri [Formül \(1\), \(2\)](#) den hesaplandı ve [Çizelge 4.3](#) de sunuldu. Sonuçlara göre maksimum kapasitans değeri, 1. adım $500 \mu\text{A}$ 10s, 2. adım $300 \mu\text{A}$ 20 s ve 3. adım $200 \mu\text{A}$ 20 s adımlarını içeren ve toplam akım yoğunluğu 12.3 mA cm^{-2} olan galvanostatik biriktirme koşullarında 522 F g^{-1} olarak bulundu. Potansiyodinamik yöntem ile karşılaştırmak için HBF_4 (veya HClO_4) ve $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ (veya $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$) tuzu kullanılmaksızın kaplamalar aynı koşullarda (galvanostatik yöntem ile) tekrar sentezlendi ve kaplamaların spesifik kapasitans (ve alan kapasitans) değerleri [Çizelge 4.2](#) de sunuldu. Buna göre her bir çözelti ortamında, homopolimer ve kompozitin biriktirilmeleri esnasında harcanan yük miktarı aynı tutulmasına rağmen, galvanostatik yöntem ile sentezlenen kaplamalar dönüşümlü voltametri ile sentezlenenlerden daha iyi bir kapasitif davranış sergilemektedirler. Galvanostatik yöntem kullanılarak elde edilen en yüksek kapasitans değeri 522 F g^{-1} iken dönüşümlü voltametri ile elde edilen en yüksek değer 499 F g^{-1} dır. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımlarında kompozitlerin sentezi için galvanostatik yöntem kullanıldı. Literatürde de galvanostatik yöntem parametrelerinin modifikasyonu ile malzemelerin morfoloji, porozite, adhezyon, bileşim içeriği, elektriksel iletkenlik ve fiziksel-kimyasal özelliklerinin kontrolünün sağlanabildiği bildirilmektedir (Karaca et al. 2014; Karami 2016; Zhang et al. 2010a). 3 adımlı galvanostatik biriktirme süreci ile $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ varlığında (522 F g^{-1}) ve yokluğunda (425 F g^{-1}) elde edilen kaplamaların biriktirilmesi esnasında kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler sırasıyla [Şekil](#)

4.2A (b), (a) da sunulmuştur. Bunların 100 mM H_2SO_4 içinde alınan dönüşümlü voltamogramları aynı sıra ile Şekil 4.2B (b), (a) de verilmiştir.



Şekil 4.2.A. (a) Py, TBABF₄ ve HBF₄ (PPy), (b) Py, TBABF₄, HBF₄ ve VO(BF₄)₂ (PPy/VO_x), (c) Py, TBABF₄, HBF₄, VO(BF₄)₂ ve CMC (PPy/VO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltisinde KG yüzeyine ve (d) Py, TBABF₄, HBF₄, VO(BF₄)₂ ve CMC (PPy/VO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltisinde V-int.KG yüzeyine kaplamaların (0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) sentezleri boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($C_{\text{Py}} = 25$ mM, $C_{\text{TBABF}_4} = 25$ mM, $C_{\text{HBF}_4} = 25$ mM, $C_{\text{VO(BF}_4)_2} = 10$ mM, $C_{\text{TX100}} = 25$ mM, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ mM $C_{\text{CMC}} = 0.5$ mg mL⁻¹)



Şekil 4.2.B. Şekil 4.2.A da gösterilen sırasıyla (a-d) kaplamaların (0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) ve (e) kaplanmamış KG nin 100 mM H_2SO_4 çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 100$ mV s⁻¹.

Çizelge 4.3. Üç adımda farklı galvanostatik koşullar altında 0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde KG yüzeyindeki PPy/VO_x kompozitinin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s)) değerleri, v=100 mV s⁻¹.

<i>I. basamak</i>		<i>II. basamak</i>		<i>III. basamak</i>		C _m / F g ⁻¹ (C _s / mF cm ⁻²)
<i>I / μA</i>	<i>t / s</i>	<i>I / μA</i>	<i>t / s</i>	<i>I / μA</i>	<i>t / s</i>	
85	50	60	100	40	119	461 (87.6)
500	10	300	20	200	20	522 (99.2)
1000	5	600	10	400	5	375 (71.3)
1100	6	600	9	400	6	331 (62.9)
1200	6	600	9	400	6	381 (72.4)
1200	6	500	9	400	6	352 (66.9)
1200	3	600	9	400	6	362 (68.8)
1200	6	600	3	400	6	320 (60.8)
1200	6	600	9	400	3	456 (86.6)
1200	9	600	9	400	6	245 (46.6)
1200	6	600	9	400	6	449 (85.3)
1200	6	600	9	400	9	263 (50.0)
1300	6	600	9	400	6	241 (45.8)
1500	6	600	9	400	6	225 (42.8)

4.1.1.1. PPy/VO_x Kompozit Sentezine Katkıların Etkisi

Surfaktanların daha yüksek porozite ve dolayısıyla daha yüksek yüzey alanı sağladığı ve böylece elektrokimyasal süreç boyunca kaplamaya daha fazla iyonun girip çıkmasını sağladığı bilinmektedir (Dubal et al. 2011). Bu nedenle polimerizasyon ortamına surfaktan olarak TX100 eklenerek kaplamanın kapasitif davranışına etkisi incelendi. TX100, H₂O ve diğer katkıların (VO(BF₄)₂ ve HBF₄) optimum derişimlerini belirlemek için 25 mM Py, 25 mM TBABF₄ ve katkıların çeşitli derişimlerini içeren sentez çözeltisinde optimum galvanostatik koşullarda KG yüzeyine kompozitler biriktirildi ve katkı maddelerinin derişimi ile kaplamanın spesifik kapasitansları arasındaki ilişki [Çizelge 4.4](#) de sunuldu. Buna göre kapasitans değerleri belirli bir derişime kadar arttı ve daha sonra, VO(BF₄) hariç bütün değerler azaldı. VO(BF₄) durumunda ise kapasitans değeri 10 mM a kadar arttı ve daha sonra değişmeden kaldı. Böylece sentez çözeltisindeki katkı maddelerinin optimum derişimleri VO(BF₄)₂, H₂O, HBF₄ ve TX100 için sırasıyla 10 mM, 100 mM, 25 mM ve 25 mM olarak belirlendi. Tüm katkılar göz önüne alındığında spesifik kapasitans değeri 425 F g⁻¹ dan 555 F g⁻¹ e çıkmıştır. Bu artış içeriğin ve

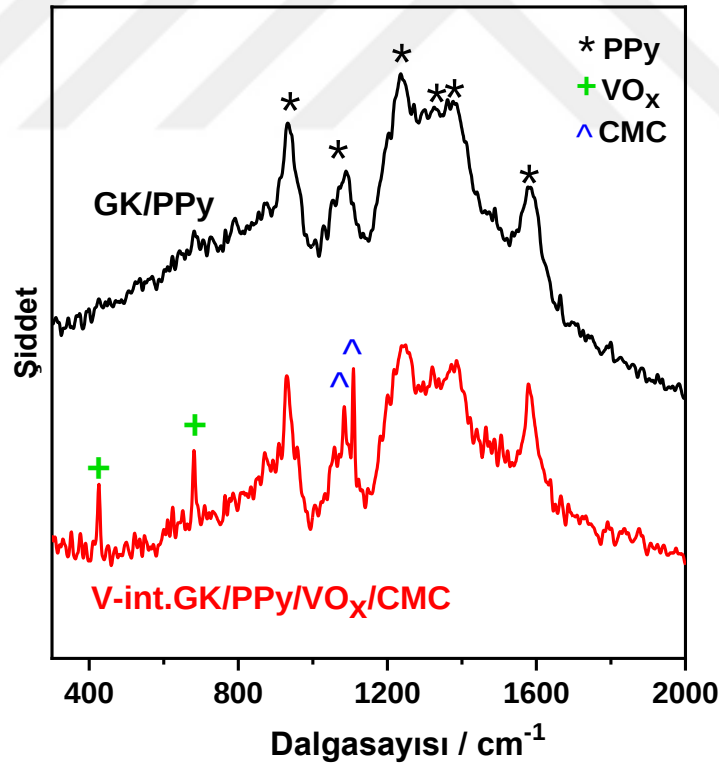
derişimin önemini vurgulamaktadır. Surfaktan olarak TX100 yerine sodyumdodesilbenzen sülfonat denenmiş fakat kapasitans değeri bir farklılık gözlenmemiştir. Bu nedenle çalışmanın daha sonraki kısmında TX100 kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Katkıların çeşitli derişimleri kullanılarak optimum koşullar altında 0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans ((C_m) ve alan kapasitans (C_s)) değerleri.

Sentez çözeltisi (C _{Py} : 25 mM, C _{TBABF₄} : 25 mM) (Kaplamlar)		C _m / F g ⁻¹ (C _s / mF cm ⁻²)
Py + TBABF ₄ + 25 mM HBF ₄ + 50 mM H ₂ O + <u>VO(BF₄)₂</u> (KG/PPy/VO _x)	C _{VO(BF₄)₂} / mM ---- 5.0 10 15 20	425 (56.1) 429 (71.1) 432 (78.0) 432 (78.0) 432 (78.0)
Py + TBABF ₄ + 25 mM HBF ₄ + 10 mM VO(BF ₄) ₂ + <u>H₂O</u> (KG/PPy/VO _x)	C _{su} / mM 50 100 125 175 275	432 (82.1) 522 (99.2) 468 (89.1) 459 (86.6) 456 (86.6)
Py + TBABF ₄ + 10 mM VO(BF ₄) ₂ + 100 mM H ₂ O + <u>HBF₄</u> (KG/PPy/VO _x (TX100 içermeyen))	C _{HBF₄} / mM ---- 25 50 100	485 (92.2) 522 (99.2) 488 (92.9) 449 (85.4)
Py + TBABF ₄ + 10 mM VO(BF ₄) ₂ + 100 mM H ₂ O + 25 mM HBF ₄ + <u>TX100</u> (KG/PPy/VO _x)	C _{TX100} / mM ---- 15 25 40	522 (99.2) 526 (100) 555 (105) 537 (102)
Py + TBABF ₄ + 10 mM VO(BF ₄) ₂ + 100 mM H ₂ O + 25 mM HBF ₄ + 25 mM TX100 + <u>CMC</u> (KG/PPy/VO _x /CMC)	C _{CMC} / mg mL ⁻¹ ---- 0.5	555 (105) 686 (131)
Py + TBABF ₄ + 10 mM VO(BF ₄) ₂ + 100 mM H ₂ O + 25 mM HBF ₄ + 25 mM TX100 + 10 mM CMC + <u>V-int.</u> -2.0 ve 0.0 V vs. Ag/AgCl arasında	interkalasyon-yapılmamış 25 döngü (v=100 mV s ⁻¹) 50 döngü (v=100 mV s⁻¹) 75 döngü (v=100 mV s ⁻¹) 50 döngü (v=50 mV s ⁻¹)	686 (131) 726 (138) 763 (145) 547 (104) 637 (121)
(V-int.KG/PPy/VO _x /CMC)		

CMC selülozun hidroksil grubunun karboksimetillenmesinden türetilmiş bir selüloz çeşidi olup sulu formda süspansiyon halinde bulunur (Yu et al. 2017). Literatürde CMC ün metal (vanadyum) iyonlarına çapraz olarak bağlanabildiği ve ayrıca PPy halkasında ki azotun elektron çifti ile hidrojen bağı oluşturabildiği bildirilmektedir (Ramos et al. 2013; Wan et al. 2017). Bu sayede malzemenin kapasitif özelliği gelişmekte ve mekanik dayanımı artmaktadır. Bu çalışmada da kompozit kaplamanın mekanik kararlılığını geliştirmek için sentez çözeltisine 0.50 mg mL⁻¹ CMC süspansiyon çözeltisi eklendi. Biriktirme esnasında alınan kronopotansiyometrik eğri ile onun H₂SO₄ içinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2.A (c) ve Şekil 4.2.B (c) de sunuldu. Sonuç olarak sentez çözeltisine CMC eklenmesiyle spesifik kapasitans değeri 555 F g⁻¹ den 686 F g⁻¹ e kadar artmıştır (Çizelge 4.4).

Kaplamada bulunun katkı maddelerinin varlığını doğrulamak için grafit kağıdı (GK) yüzeyine sentezlenen PPy ve V-int.GK/PPy/VO_x/CMC kompozitin Raman spektrumu alındı (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Grafit kağıt (GK) yüzeyinde (a) PPy homopolimerinin (b) V-int.GK/PPy/VO_x/CMC kompozitinin (300-2000 cm⁻¹) Raman spektrumu.

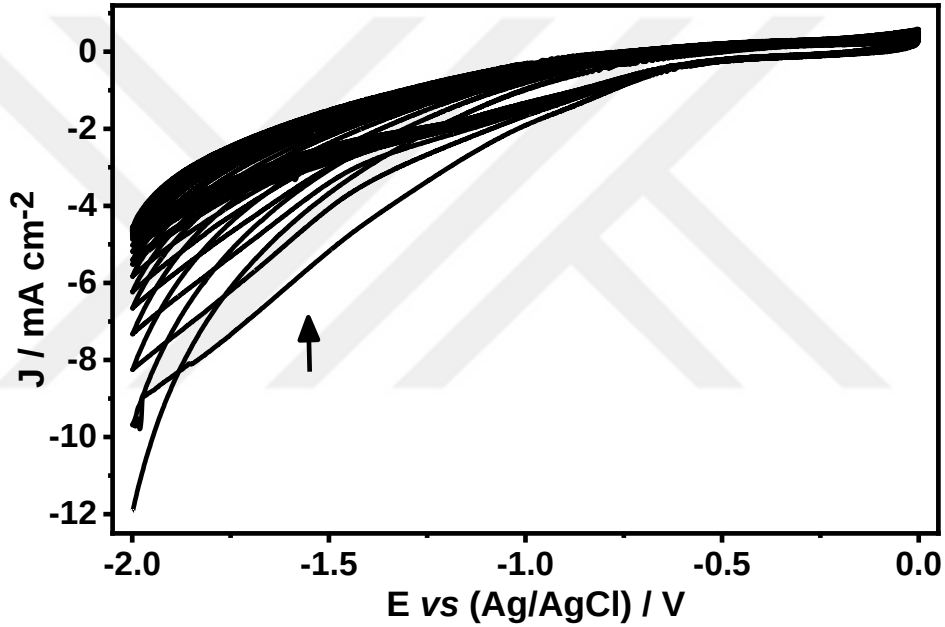
PPy'nin spektrumunda 1080 cm^{-1} deki pik pirol halkasının düzlem içi C-H deformasyonuna, 1242 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} ve 1362 cm^{-1} deki pikler halka gerilmesine ve 1580 cm^{-1} deki pik ise aromatik C-C ve C=C gerilmelerine aittir. 940 cm^{-1} deki pik PPy'de bulunan bipolaronlar ile ve BF_4^- anyonunun B-F gerilmesi ile ilişkilendirilebilir (Gonçalves 2016; Herrera Herrera et al. 2018). Bu piklerin varlığı BF_4^- ile katkılanmış PPy oluşumunu göstermektedir. Spektrumda PPy'e ait karakteristik bantların yanında sırasıyla 426 ve 683 cm^{-1} de (V-O-V gerilme titreşimleri) (Crane et al. 2011; Wachs 2013) çıkan pikler vanadyum oksitten ve 1087 ve 1110 cm^{-1} de (C-C ve C-O gerilme titreşimleri) (Adar 2016; Yuen et al. 2009) çıkan pikler de CMC den kaynaklanmaktadır.

4.1.1.2. Grafit Elektrodun Vanadyum ile İnterkalasyonu

Grafitin tabakalı yapısı iyon, metal interkalasyon/deinterkalasyonu için bir avantajdır (Wang et al. 2016c; Yakuphanoglu and Aydın 2007). Bu çalışmada da substrat olarak grafit yerine metal ile int. edilmiş grafit kullanılarak interkalasyonun kompozit kaplamanın kapasitif davranışı üzerine etkisi incelendi. Vanadyumun interkalasyonu 100 mV s^{-1} de 0.0 V ile -2.0 V arasında 50 döngü potansiyel taraması yaparak gerçekleştirildi. Şekil 4.4 de, sentez çözeltisinde (25 mM Py, 25 mM TBABF₄, 25 mM HBF₄, 10 mM VO(BF₄)₂, 100 mM H₂O, 25 mM TX100 ve 0.5 mg mL^{-1} CMC içeren asetonitril çözeltisinde) KG nin interkalasyonu esnasında alınan çok döngülü voltamogram sunulmuştur. Ardışık döngüler incelendiğinde vanadyum türlerinin indirgenmesinden kaynaklanan akım yoğunluğu giderek azalmaktadır. Diğer bir deyişle KG nin yüzeyi herbir döngüde değişmekte, bu durum vanadyumun herbir döngü sonrasında grafit yüzeyine bir miktar daha interkale olduğuna işaret etmektedir.

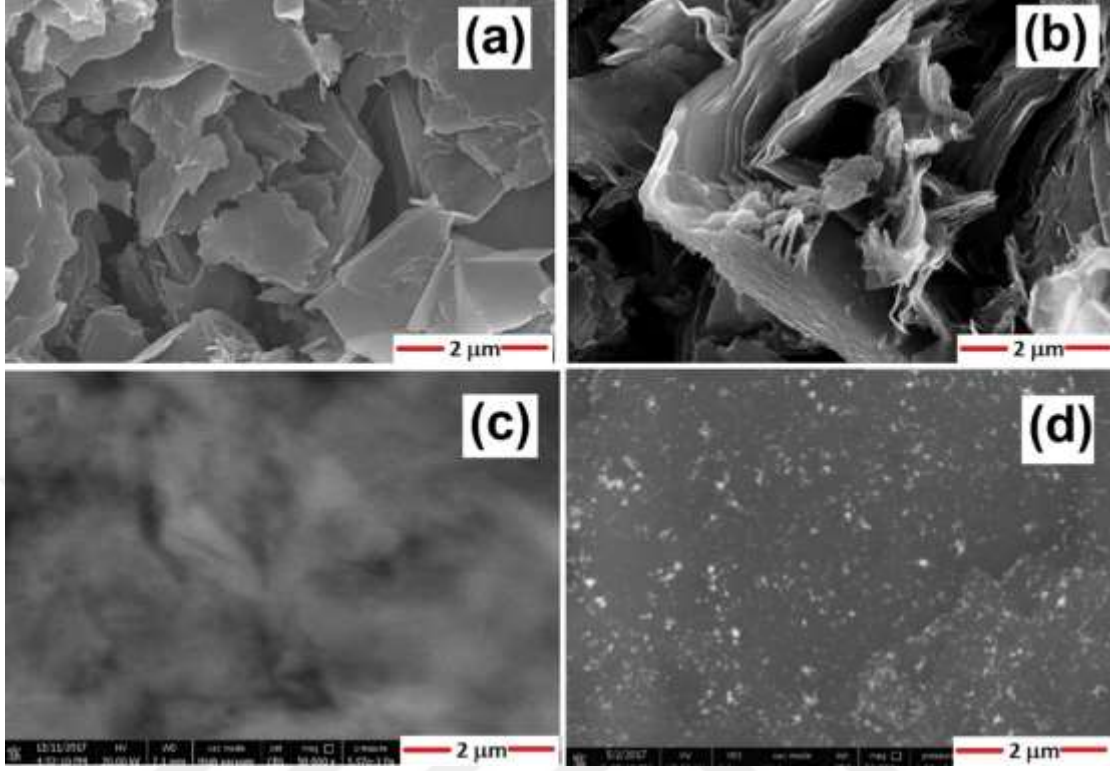
KG nin vanadyum ile interkalasyondan önce ve sonra ikincil elektron (SEM-SE) (Şekil 4.5 (a) ve (b)) ve geri saçılan elektron görüntüleri (SEM-BSE) (Şekil 4.5 (c) ve (d)) alınarak yüzey analizleri gerçekleştirildi. SEM analizinden önce vanadyum int. (V-int.) yüzeyden adsorblanmış katkı maddelerini uzaklaştırmak için elektrot 10 dakika asetonitrilde bekletildi. Şekil 4.5 (a) da görüldüğü gibi KG yüzeyinde üst üste istiflenmiş düzenli grafit tabakaları bulunmaktadır. KG yüzeyine vanadyumun elektrokimyasal interkalasyonu sonrasında, eksfoliye edilmiş grafitte elde edilen grafen tabakalarının oluşumuna benzer şekilde (Wang et al. 2017; Yu et al. 2015; Zhou et al. 2013b), grafit yüzeyindeki tabakaların açıldığı/genişlediği görülmektedir (Şekil 4.5

(b)). Bu, türlerin (metal iyonları, çözücü ve katyonik elektrolit) tabakaların arasına girdiğine işaret eder. Yüzeyi nispeten düz örneklerde farkların ortaya çıktığı BSE görüntüleri karşılaştırıldığında ise (Şekil 4.5 (a) ve (b)) KG yüzeyi üzerindeki vanadyumun kontrastı açıkça görülmektedir. Yüzeyde bulunan türlerin artan atom numarası ile ilişkili olarak BSE görüntüsünde artan kontrasta sahip olduğu literatürde bildirilmektedir (Commenda and Pühringer 2010). Şekil 4.5 (b) deki parlak bölgelerin dağılımı incelendiğinde vanadyumun yüzeye homojen olarak dağıldığı söylenebilir.



Şekil 4.4. Sentez çözeltisinde 0.0 V ve -2.0 V arasında 50 döngü tarama ile KG yüzeyinin interkalasyonu esnasında kaydedilen çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. (Sentez çözeltisi: $c_{Py} = 25 \text{ mM}$, $c_{TBABF_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{HBF_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{VO(BF_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $c_{CMC} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$, $c_{H_2O} = 100 \text{ mM}$).

Literatürde yüksek katodik voltaj uygulanması durumunda (-5.0 V a kadar) (Cooper et al. 2014; Hossain and Wang 2016; Najafabadi and Gyenge 2014; Wang et al. 2017; Yu et al. 2015; Zhang et al. 2018) grafit yüzeyindeki grafen tabakalarının yüzeyden pul pul dökülerek ayrılmaya başladığı bildirilmektedir. Bu çalışmada yüksek katodik voltaj (-5.0 V a kadar) uygulamak yerine ılımlı koşullarda (-2.0 V a kadar) asetonitril içinde grafit yüzeyinde kısmi eksfoliye olmuş grafen tabakaları (Huang et al. 2018; Song et al. 2014) elde edilebilmiştir (Şekil 4.5 (b)). İlımlı koşullarda elde edilen bu yüzeyin kompozitin kapasitif özelliklerine etkisi bir sonraki bölümde incelenmiştir.



Şekil 4.5. Kaplanmamış KG yüzeyinin (a) SEM-SE ve (c) SEM-BSE görüntüsü; V-int.KG yüzeyinin (b) SEM-SE ve (d) SEM-BSE görüntüsü.

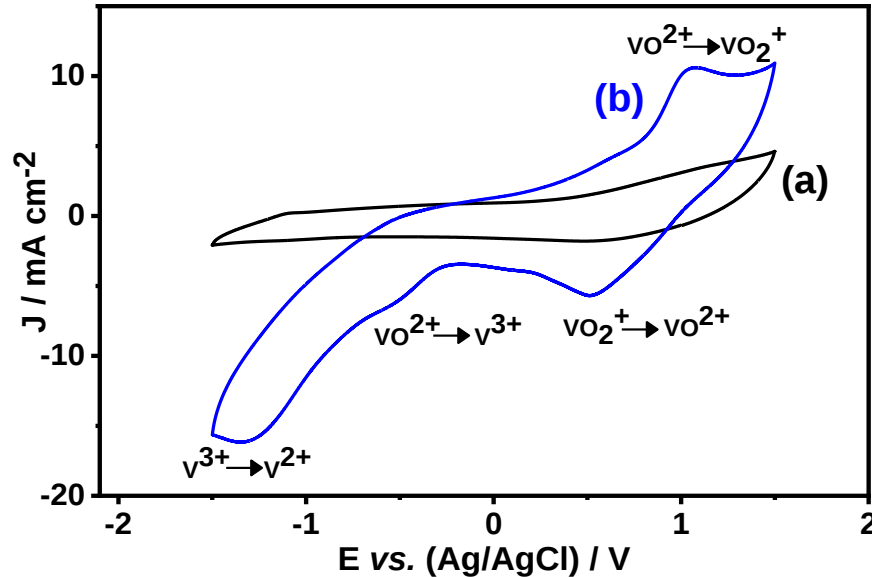
4.1.1.3. V-int. KG Yüzeyine PPy/VO_x/CMC Kompozitinin Galvanostatik Sentezi

PPy/VO_x/CMC kompoziti yukarıda belirlenen optimum koşullar altında V-int. KG yüzeyine galvanostatik olarak sentezlendi. Çizelge 4.4 interkalasyon için uygulanan parametreleri ve V-int.KG yüzeyine biriktirilen kompozit kaplamaların hesaplanan kapasitans değerlerini göstermektedir. Buna göre interkalasyonun 100 mV s⁻¹ de 50 döngü tarama ile gerçekleştirildiği KG yüzeyi üzerinde optimum koşullar altında elde edilen kaplamanın (0.19 mg cm⁻²) spesifik kapasitans değeri 763 F g⁻¹ e kadar artmıştır (Çizelge 4.4). Diğer kaplamalarla karşılaştırmak için biriktirme esnasında alınan kronopotansiyometrik eğri ile onun H₂SO₄ içinde alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2.A (d) ve Şekil 4.2.B (d) de sunulmuştur.

Şekil 4.2.A da kaplamaların sentezi sırasında kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler incelendiğinde polimerizasyon boyunca kaydedilen potansiyeller PPy homopolimer için 2.0 V iken sentez çözeltisine sırasıyla VO(BF₄)₂, CMC ve V-int. katkı maddeleri eklendiğinde 1.5 V, 1.0 V ve 0.75 V a azalmakta olup spesifik kapasitans değerleri de giderek artmaktadır (Çizelge

4.4). Kaplamaya VO_x girdiğinde spesifik kapasitans 522 F g^{-1} e kadar artarken kronopotansiyometrik eğride gözlenen potansiyel değeri 1.5 V a kadar azalmaktadır (Şekil 4.2.A (b)). Kaplamaya CMC girmesiyle 1.0 V a (Şekil 4.2.A (c)), (686 F g^{-1}) ve grafit yüzeyi vanadyum ile int. edildiğinde ise 0.75 V (Şekil 4.2.A (d)), (763 F g^{-1}) kadar azalmaktadır Bu sonuç, kompozit içindeki elektroaktif vanayum türlerinin Py ün elektropolimerizasyonuna katalitik olarak etki ettiğine işaret eder. Bu nedenle KG de $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ tuzu içeren asetonitril ortamında elektrokimyasal davranışı incelenerek yükseltgenme basamakları belirlenmeye çalışıldı.

10 mM $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$, 100 mM H_2O ve 25 mM TBABF_4 içeren asetonitril ortamında KG yüzeyinde -1.5 V ile 1.5 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı alındı (Şekil 4.6). Karşılaştırmak için $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ içermeyen çözeltide de dönüşümlü voltamogram alındı. Buna göre $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$ varlığında hem pozitif hem de negatif potansiyellerde boş çözeltiden daha büyük akım yoğunluğu elde edilmiştir (Altaf et al. 2011; Kim 2011). Akımdaki artış hızlı yük transfer sürecinin göstergesidir. VO^{2+} un VO_2^+ a yükseltgenme piki ve geri döngüde onun indirgenme piki sırasıyla 1.0 V ve 0.8 V civarında gözlenmiştir. VO^{2+} nın V^{3+} a indirgenmesi -0.50 V da ortaya çıkmıştır. V^{2+} oluşumuna atfedilen şiddetli katodik pik ise -1.3 V da gözlenmiştir.



Şekil 4.6. (a) TBABF_4 (b) $\text{VO}(\text{BF}_4)_2$, H_2O ve TBABF_4 içeren asetonitril çözeltisinde KG nin dönüşümlü voltamogramı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($C_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $C_{\text{VO}(\text{BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mM}$)

VO(BF₄)₂ tuzunun asetonitril ortamında elektrokimyasal davranışı dikkate alındığında, pozitif potansiyellerde Py ve PPy elektroyükseltgenmesi (R4.3) esnasında, düşük değerlikli vanadyum iyonları da (VO²⁺) yüksek değerlikli türlerine (VO₂⁺) yükseltgendiği söylenebilir (R4.4). Böylece kompozit matrisinde yükseltgenmiş formda Py ve PPy kimyasal olarak (R4.5) ve elektrokimyasal (R4.3) olarak oluşturulmaktadır. Polimerleşme reaksiyonu boyunca VO₂⁺ iyonlarının eş zamanlı olarak elektrokimyasal eldesi daha fazla miktarda pirol ve PPy katyonunun oluşmasına olanak sağlamaktadır. Böylece kompozit kaplama içindeki PPy daha düşük dirence sahip (Bakınız Bölüm 4.1.1.4) ve daha elektroaktif olarak biriktirilebilmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar:



Kimyasal reaksiyon:



V-int.KG yüzeyindeki kompozit kaplamanın aktif kütle yüklemesi 0.19 mg cm⁻² den 4.0 mg cm⁻² ye çıkartıldığında spesifik kapasitans 763 F g⁻¹ dan 341 F g⁻¹ düşmüştür. Bu durum, aktif malzemenin elektrot yüzeyine ince kaplandığında daha iyi elektrolit temasına ve daha kısa elektron/iyon taşıma mesafesine sahip olmasıyla açıklanabilir (Meher et al. 2011). Sonuç olarak daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşılabilir. Ancak aktif malzemenin düşük miktarlı kütle yüklemelerinin ticarileşme açısından gerçek kapasitans değerine ulaşılmasında doğru bir yaklaşım olmadığı açıklamıştır (Brousse et al. 2015; Gogotsi and Simon 2011). Literatürde bulunan çalışmalara karşılaştırmak için bu çalışmanın diğer metal oksitlerini içeren PPy kompozitlerinde kütle yüklemesi olarak 4.0 mg cm⁻² kullanılmıştır. Kompozitin galvanostatik olarak biriktirilmesi esnasında kullanılan asetonitril çözeltisinde derişimler kütle yüklemesiyle oratılı olarak 125 mM Py, 125 mM TBABF₄, 125 mM HBF₄, 125 mM TX100 ve 50 mM VO(BF₄)₂ a arttırılmıştır.

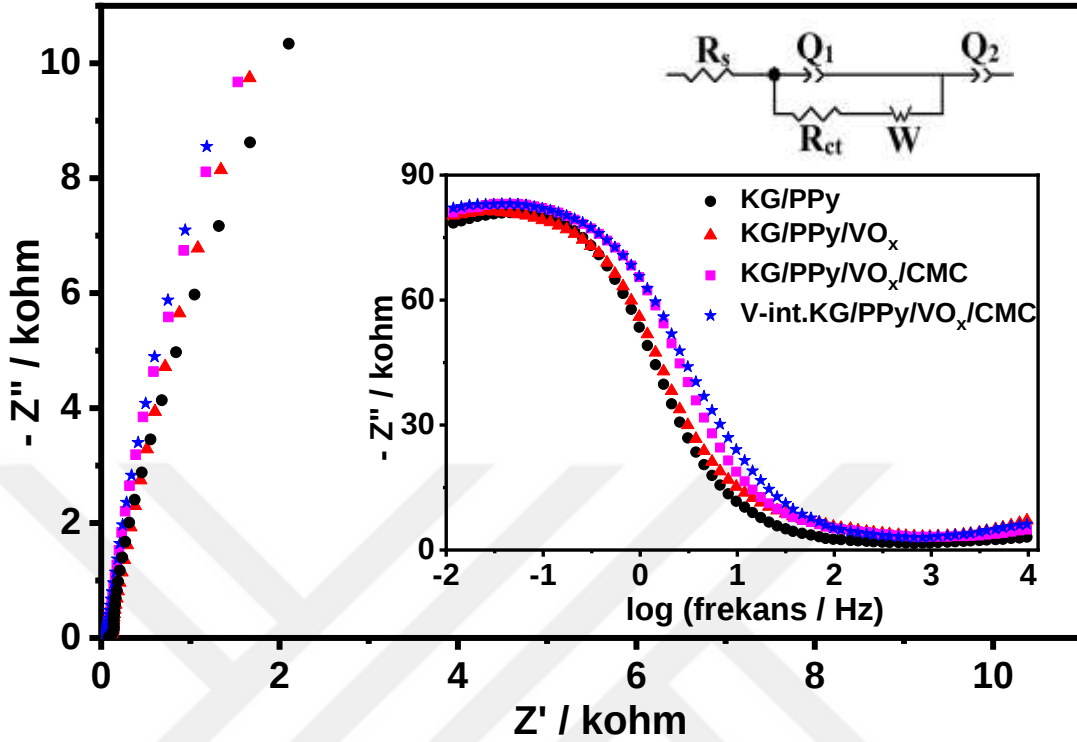
4.1.1.4. PPy/VO_x/CMC Sentezine Katkıların ve İnterkalasyonun Etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Katkıların ve interkalasyonun kaplamaların elektriksel özellikleri üzerine etkilerini incelemek için 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde EIS ölçümleri gerçekleştirildi ve Nyquist ve Bode eğrileri olarak [Şekil 4.7](#) de sunuldu. Buna göre kaplamaya VO_x ve CMC girmesiyle, daha sonra grafit yüzeyin V-interkalasyonu Nyquist eğrisinin eğimi ve Bode eğrisinin faz açısı giderek artmaktadır. [Şekil 4.7](#) içinde verilen eşdeğer devre kullanılarak ZSimpwin V3.50 programı ile kaplamanın empedans eğrileri simule edildi. Eşdeğer devre elemanları ile uyumlu bulunan parametrelere ait değerler [Çizelge 4.5](#) de listelendi. Devre elemanlarının çıkış parametreleri için hata değerleri (χ^2) 2×10^{-3} den daha düşük tutuldu.

R_s ve R_{ct} sırasıyla çözelti ve yük-transfer direncidir. Q sabit faz elamanı (CPE) olup, homojen olmayan yüzeyler için çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) yerine kullanılmaktadır (Zeybek et al. 2011). W ise difüzyon kontrollü süreçlerden kaynaklanan ve düşük frekansta ortaya çıkan Warburg direncidir. Kaplanmış elektrodun toplam direnci (R_{toplam}), R_s ve R_{ct} değerleri toplanarak elde edilmiştir. Kaplamanın R_{toplam} değeri VO_x ve CMC nin yapıya girmesiyle giderek azalmaktadır. Neticede en düşük R_{toplam} değeri V-int.KG yüzeyindeki kompozit kaplama için elde edilmiştir. Bunun nedeni kaplamanın etkin yüzey alanının artmasından, dört bileşenin (PPy, VO_x, TX100 ve CMC) ideal kombinasyonundan ve PPy ile VO_x arasındaki sinerjik etkiden olabilir (Liu et al. 2013b; Lv et al. 2012; Wang et al. 2012b; Wang et al. 2015b; Wang et al. 2014a; Wang et al. 2012c; Zhou et al. 2011). Bu sayede daha düşük yük transfer direnci ve daha iyi kapasitif performans elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.5. KG/PPy, KG/PPy/VO_x, KG/PPy/VO_x/CMC ve V-int.KG/PPy/VO_x/CMC (0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin ([Şekil 4.7](#)) $R_s(Q_1(R_{ct}W))Q_2$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar. Herbir çakıştırmada χ^2 değerleri 2×10^{-3} den düşük tutulmuştur.

Kaplamalar	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$W / \Omega s^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{toplam} / \Omega \text{ cm}^2$
KG/PPy	2.08	1.7×10^{-3}	0.29	0.885	0.045	2.37
KG/PPy/VO _x	1.75	2.0×10^{-3}	0.31	0.496	0.049	2.06
KG/PPy/VO _x /CMC	1.07	2.3×10^{-3}	0.26	2.135	0.049	1.32
V-int.KG/PPy/VO _x /CMC	0.71	4.0×10^{-3}	0.24	0.487	0.057	0.94



Şekil 4.7. KG/PPy, KG/PPy/VO_x, KG/PPy/VO_x/CMC ve V-int.KG/PPy/VO_x/CMC (0.19 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist eğrileri (Bode eğrileri ve eşdeğer devre ($R_s(Q_1(R_{ct}W))Q_2$) şekil içinde verilmiştir).

4.1.2. Diğer PPy/Metal Oksit Kompozitlerinin Galvanostatik Sentezi

Superkapasitör elektrot malzemesi olarak KG yüzeyine PPy/VO_x/CMC kompozit filminin sentezi için en yüksek kapasitenin elde edildiği ve aşağıda özetlenen optimum koşullarda Pb, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy kompozitler kendi metalleriyle int. KG elektrot yüzeylerine sentezlendi. Aynı koşulların kullanılmasının nedeni kompozitlerin PPy esaslı olmasından (veya kompozitler içinde bulunan metal oksitlerin miktarının % 2-5 oranında bulunmasından, [Bakınız Bölüm 4.2.2.5](#)) kaynaklanmaktadır. Pb, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kompozitlerin kapasitif ve elektriksel özelliklerine katkılarının ve interkalasyonun etkilerini gösteren bazı şekiller ve çizelgeler PPy'nün verileriyle karşılaştırılarak EK 1.1 de sunulmuştur ([EK 1.1: Şekil 1-14 ve Çizelge 1-7](#)).

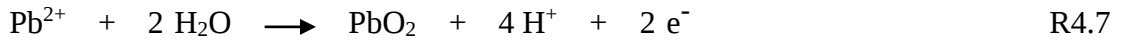
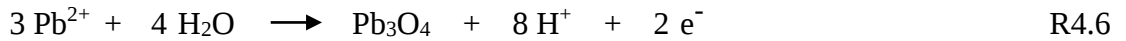
Vanadyum esaslı PPy kompozitinin (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) KG Yüzeyine sentezi için belirlenen optimum koşullar:

- Galvanostatik yöntem kullanılarak (1. adım 500 µA 10s, 2. adım 300 µA 20 s ve 3. adım 200 µA 20 s adımlarını içeren 3 basamaklı biriktirme koşullarında)
- ClO₄⁻ yerine BF₄⁻ anyonu içeren ortam TBABF₄ (125 mM) ve HBF₄ (125 mM) kullanılarak
- Asetonitril içinde pirol monomeri (125 mM), az miktarda su (100 mM), VO(BF₄)₂ (50 mM), TX100 (125 mM) ve CMC (0.5 mg mL⁻¹) kullanılarak
- Kompozitin sentezi için substrat olarak KG yerine V-int.KG kullanılarak sentezler gerçekleştirildi.

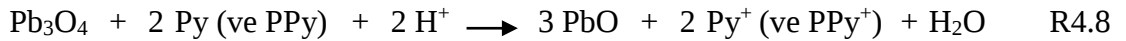
Kompozitlerin içindeki PPy oluşumuna metal oksitlerin katalitik olarak etkileyip etkilemediğini belirlemek için diğer metal tuzlarının asetonitril ortamındaki (10 mM M(BF₄)₂, 100 mM H₂O ve 25 mM TBABF₄) davranışları dönüşümlü voltametri ile incelendi (EK 1.1. Şekil 15). VO(BF₄)₂ ün davranışına (R4.3-5) benzer olarak Pb(BF₄)₂ Mn(BF₄)₂ Co(BF₄)₂ Ni(BF₄)₂ Fe(BF₄)₂ tuzları varlığında PPy'nin polimerizasyonu hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak gerçekleşmekte, bir başka deyişle polimerizasyon ortamında bulunan tuzlar polimerin büyümesine katalitik etki göstermektedir. Pb(BF₄)₂ (R4.3 ve R4.6-9) ve diğer metal tuzları (R4.3, R4.10, R4.11) için önerilen tepkimeler:

Pb(BF₄)₂ için;

Elektrokimyasal reaksiyonlar:

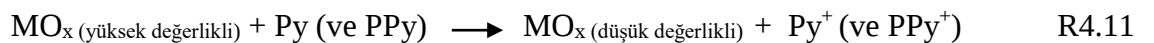
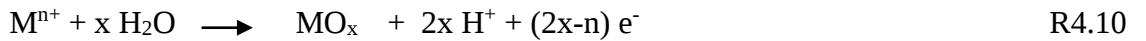


Kimyasal reaksiyonlar:



Diğer metal tuzları için;

Sırasıyla elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar:



4.2. Elektrotların Karakterizasyonu

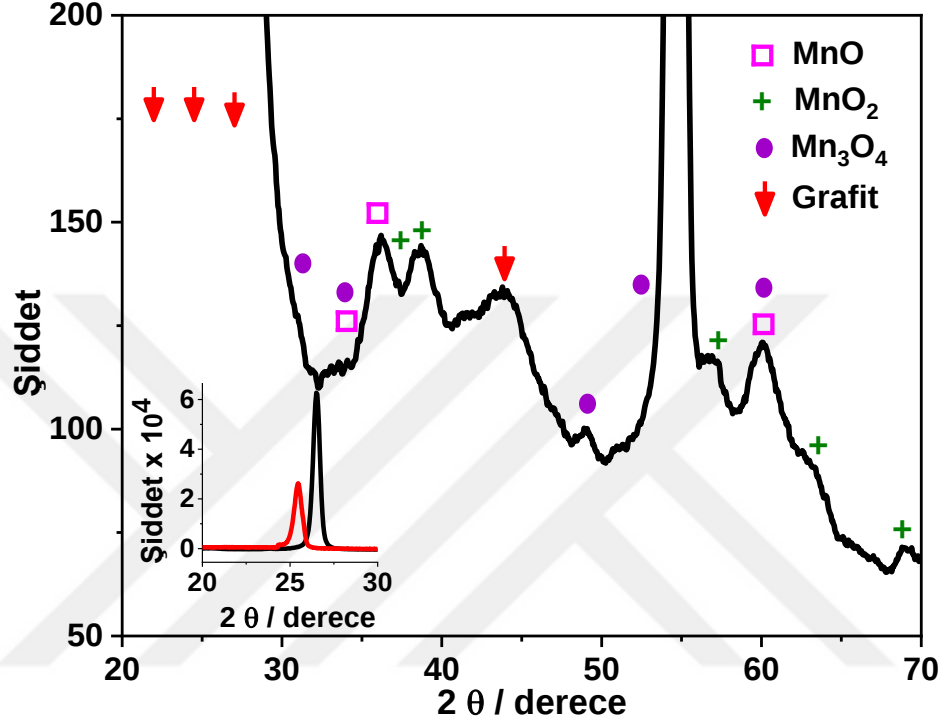
4.2.1. Metal-interkale elektrodun karakterizasyonu

Bu çalışmanın en önemli kısımlarından bir tanesi kompozit kaplamalar için metal-int. grafit elektrot kullanılmasıdır. [Şekil 4.4](#) dekine benzer şekilde metallerin (Pb, Ag, Mn, Co, Ni, Fe) KG interkalasyonları kendi metal tetrafloroborat tuzlarını içeren polimerizasyon çözeltilerinde 0.0 V ve -2.0 V potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında 50 döngüde gerçekleştirildi ([EK 1.1: Şekil 2, 6, 10](#)). Bu yüzeylerin karakterizasyonuna örnek olarak Mn-int. grafit levha elektroda ait sonuçlar aşağıda tartışılmıştır, diğer metal-int. elektrotların bazılarına ait şekiller [EK 1.1](#) de sunulmuştur ([EK 1.1: Şekil 3, 7, 11 ve 16-19](#)).

Elektrokimyasal olarak mangan ile interkalasyonu gerçekleştirilen grafit levha elektrot ([EK1.1: Şekil 10](#)) H_2O ve TBABF_4 içeren asetonitril çözeltilisinde düşük değerlikli mangan türlerini mangan oksitlerine yükseltgemek için 10 dakika süreyle 1.7 V uygulandı ve daha sonra yüzeyin XRD analizi gerçekleştirildi ([Şekil 4.8](#)). Analizden önce sentez çözeltilisinden gelebilecek adsorbe olmuş katkılardan arındırmak amacı ile Mn-int. grafit levha elektrot 10 dk asetonitrilde bekletildi. XRD paterninde (2θ) 34.9° , 49.1° ve 60.1° deki pikler Mn_3O_4 (ICDD PDF No: 04-002-1977) varlığını gösterir. 38.8° , 56.9° , 63.1° ve 68.8° deki pikler MnO_2 (ICDD PDF No: 01-083-6090) varlığına ve 36.2° ve 60.1° pikler MnO (ICDD PDF No: 04-002-8344) varlığına işaret etmektedir. Sonuç olarak Mn-int. grafit elektrodun yükseltgenmesinden sonra oluşan mangan oksitler Mn_3O_4 , MnO_2 ve MnO dir. Bir başka deyişle kompozitin biriktirilmesi esnasında Mn-int. elektrot yüzeyindeki mangan türleri yükseltgenerek mangan oksitlerine dönüşmektedir. Böylece hem elektrot yüzeyinde hemde kompozitin biriktirilmesi esnasında PPy içine hapsolmuş mangan oksit (Mn_3O_4 , MnO_2 ve MnO) türleri bulunmaktadır.

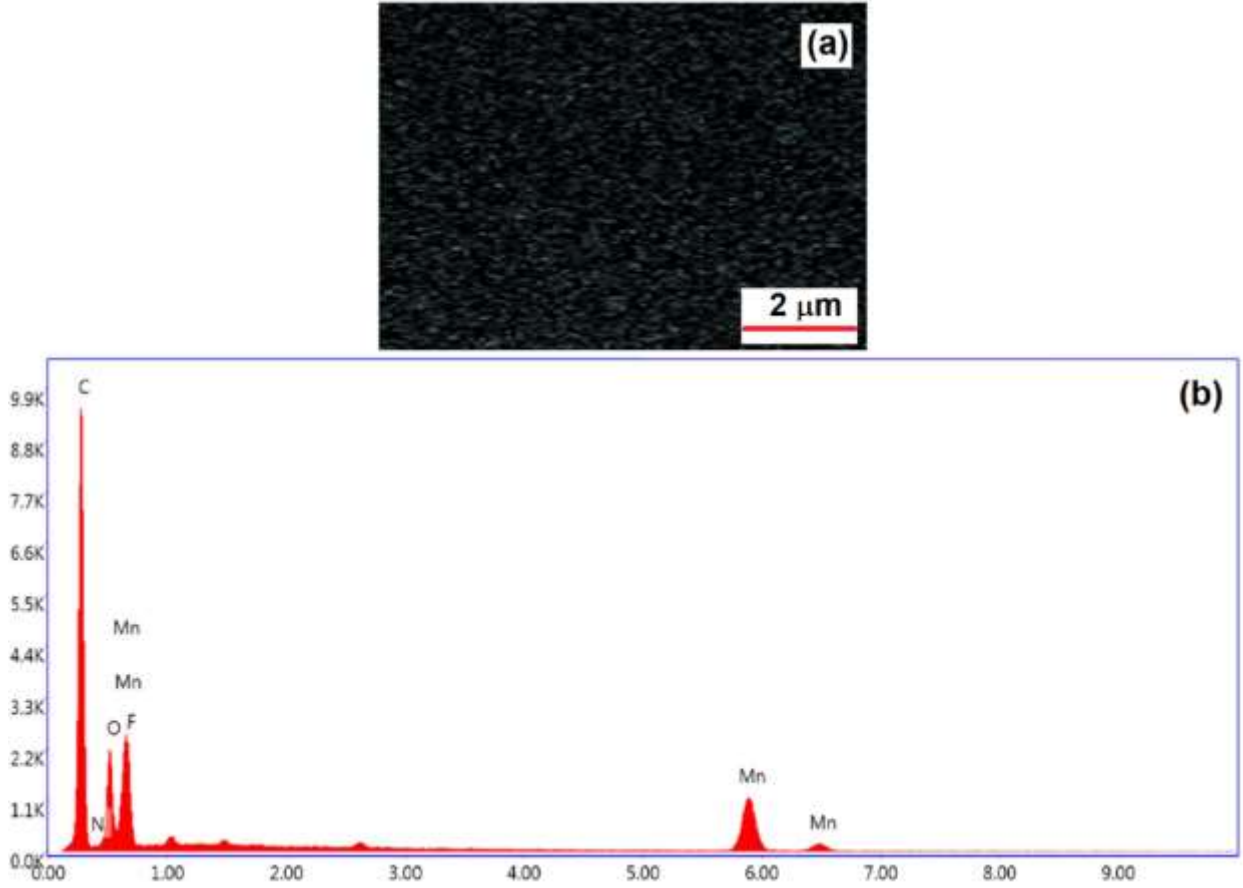
Mn-int. grafit levhanın XRD paterninde 24° - 28° arasında bulunan grafitte ait pik, kaplanmamış grafit levhanın pikininki ile karşılaştırıldığında ([Şekil 4.8](#) in içindeki patternler) pikin genişlediği ve daha büyük açığa kaydığı görüldü. Bunun nedeni literatürde de (Cooper et al. 2014; Leydecker et al. 2018; Nakayama et al. 2005; Wang et al. 2017; Zhang et al. 2018) belirtildiği gibi türlerin penetrasyonu ile grafit tabakalarının genişleyerek değişime uğraması olabilir. Türlerin girdiği tarafta genişleme olurken diğer tarafta büzülme olmaktadır. Neticede çözücü, katyonik elektrolit (tetraalkil amonyum) ve metal iyonlarının interkalasyonu ile grafit yüzeyinde grafen tabakaların oluşumu XRD sonuçlarıyla desteklenmiştir (Nakayama et al.

2005). Ilımlı koşullarda Mn-interkalasyonu ile eksfoliye edilen yüzeye sentezlenen kompozitin kapasitif ve elektriksel özelliklerinin geliştirilebildiği belirlenmiştir (EK1.1, Çizelge 5, 6).



Şekil 4.8. Mn-int. grafit levha yüzeyinin XRD paterni (20-30° arası kaplanmamış grafitinki ile karşılaştırarak şekil içinde sunuldu).

Mn-int.KG yüzeyinin karakterizasyonu için, Mn-EDX haritalama ve EDX nokta analizi de gerçekleştirildi (Şekil 4.9). Mn-EDX haritalama görüntüsünde (Şekil 4.9 (a)) mangan elementinin yoğun ve homojen olarak dağılmış olduğu görülmektedir, Bu renkli bölgelerin mangana ait olduğu yapılan EDX nokta analizi (Şekil 4.9 (b)) ile ispatlanmıştır.



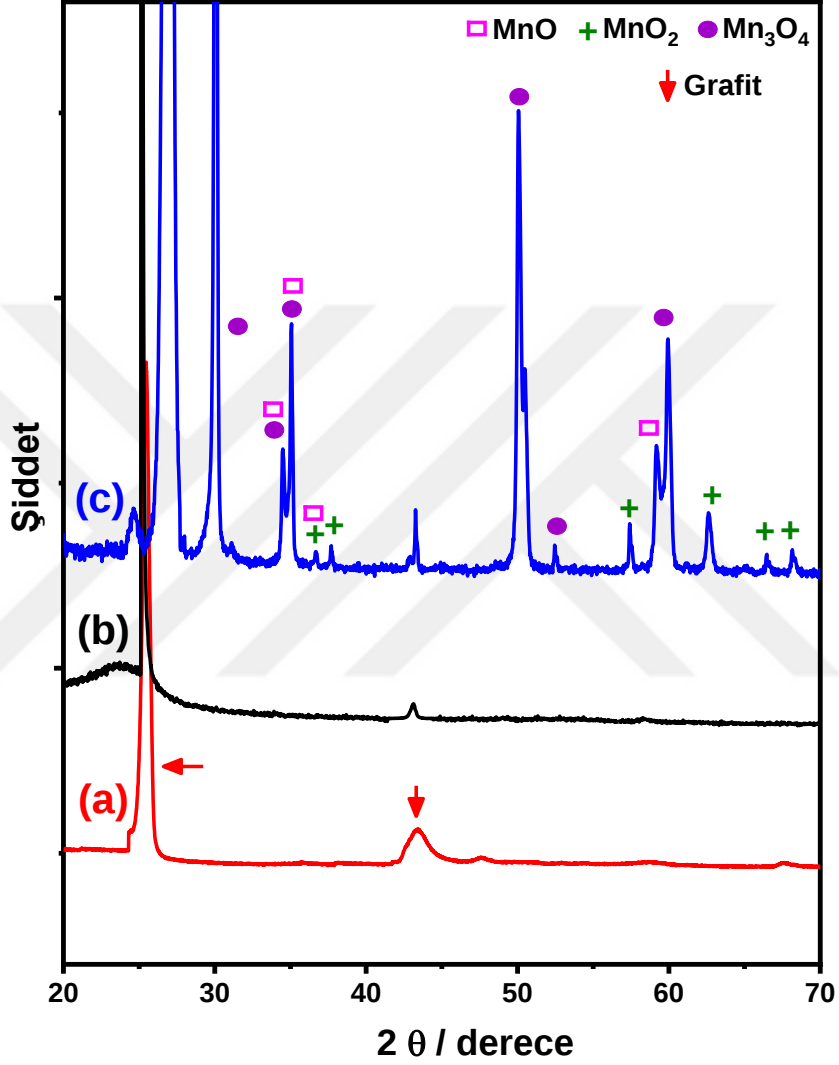
Şekil 4.9. Mn-int.KG yüzeyin (a) Mn-EDX haritalaması ve (b) renkli kısmın SEM-EDX nokta analizi.

4.2.2. PPy/Metal Oksit Kaplı Elektrotların Karakterizasyonu

4.2.2.1. XRD

Mn-int. grafit levha yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitinde mangan oksit fazlarının belirlenebilmesi için XRD analizleri gerçekleştirildi. Şekil 4.10 (a) ve (b) karşılaştırıldığında (2 θ) 24° deki geniş pik amorf yapıda olan PPy'ye, (2 θ) 26° ve 43° deki pikler ise grafitte aittir. Mn-int. grafit levha yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitinin XRD paternindeki (Şekil 4.10 (c)) ana pikler (2 θ) 30.0°, 34.5°, 35.1°, 49.9°, 52.4° ve 59.9° olup Mn₃O₄ (ICDD PDF No: 04-002-1977) varlığını gösterir. 36.6°, 37.8°, 57.3°, 62.5°, 65.6° ve 68.3° deki pikler MnO₂ (ICDD PDF No: 01-083-6090) varlığına işaret eder. 34.6°, 35.1°, 36.6° ve 59.1° pikler MnO (ICDD PDF No: 04-002-8344) aittir. Kompozitin XRD paterni incelendiğinde mangan oksitler arasında en yüksek pik şiddetine sahip olan türün Mn₃O₄ olduğu görülmektedir. Literatürde de bilindiği

gibi MnO, MnO₂ ve Mn₃O₄ enerji depolama kapasitesini geliřtiren türlerdir (Xia et al. 2014; Yue et al. 2014).

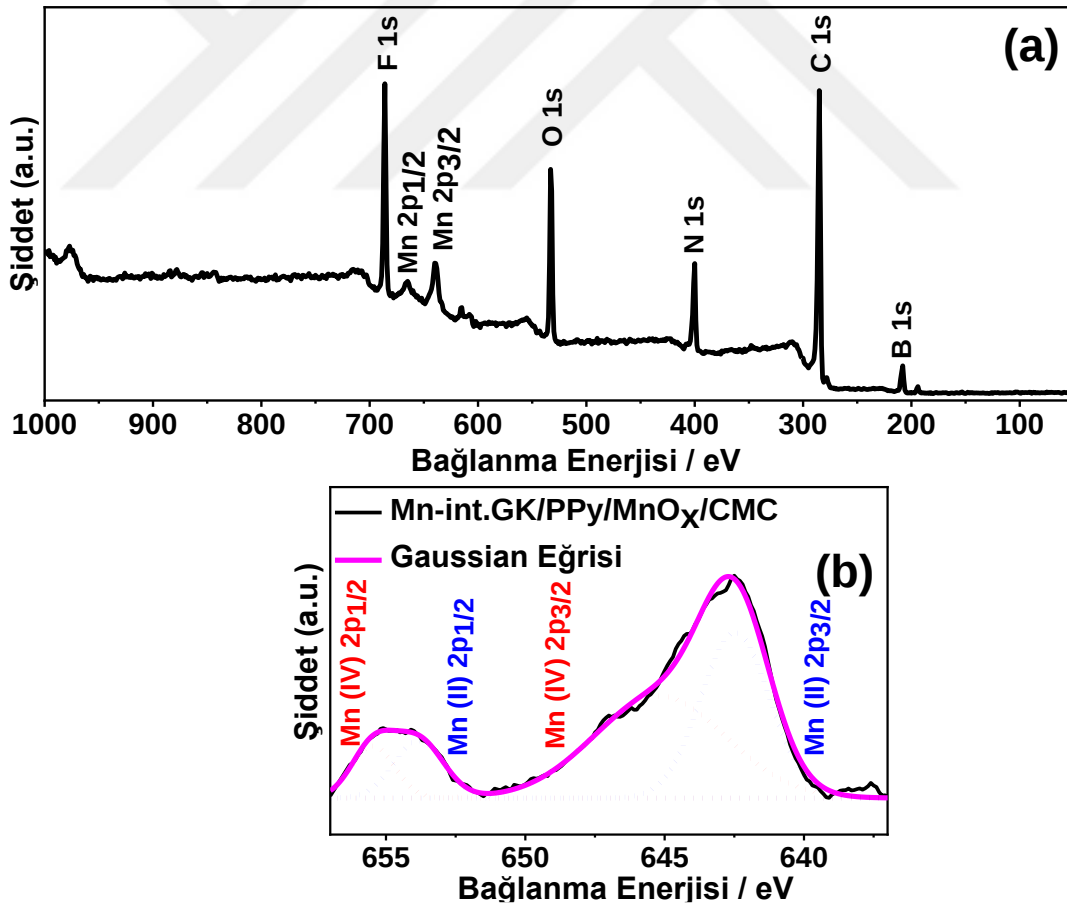


Şekil 4.10. (a) Kaplanmamış grafit levha elektrodun, **(b)** grafit levha/PPy ve **(c)** Mn-int. grafit levha/PPy/MnO_x/CMC kaplamaların XRD spektrumları.

Diğer PPy/metal oksit kompozitlerinin XRD spektrumları ve bu spektrumlara ait veriler EK 1.2 de sunulmuştur (EK 1.2: Şekil 16-23). Sonuçlar incelendiğinde PPy esaslı kompozitlerde kurşun oksitin içeriği PbO.H₂O, Pb₃O₄, α -PbO₂ ve β -PbO₂, gümüş oksitin içeriği Ag ve Ag₂O, kobalt oksitin içeriği CoO ve Co₃O₄, nikel oksitin içeriği NiO ve NiOOH ve demir oksitin içeriği ise FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄, olarak belirlenmiştir. Kompozitlerde bu metal oksit eřitleri arasında baskın olan türler PbO.H₂O, Ag₂O, CoO, NiO ve Fe₂O₃ dur.

4.2.2.2. XPS

Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitindeki türlerin kimyasal bileşimini ve manganın yükseltgenme basamaklarını belirlemek için XPS analizi gerçekleştirildi (Şekil 4.11). XPS spektrumuna göre, mangana ait pikin yanında PPy'ye ait C, N, O, F ve B pikleri gözlemlendi (Şekil 4.11 (a)). B ve F piklerinin varlığı kompozit içindeki PPy'nin katkılanmış olduğuna işaret etmektedir. Mn 2p spektrumu dekonvole edildiğinde Mn²⁺ ve Mn⁴⁺ olmak üzere iki farklı kimyasal türün varlığını ortaya çıkarmaktadır (Şekil 4.11 (b)). 642 ve 653 eV da bulunan pikler Mn²⁺ nin 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} ile ve 645 ve 655 eV da bulunan pikler Mn⁴⁺ ün 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} ile ilişkilendirilebilir. Bu veriler, kompozit içindeki mangan oksit türlerinin MnO ve MnO₂ olduğunu göstermektedir. Neticede bu bulguların XRD sonuçları (MnO, MnO₂ ve Mn₃O₄) ile uyumlu olduğu görülmektedir.



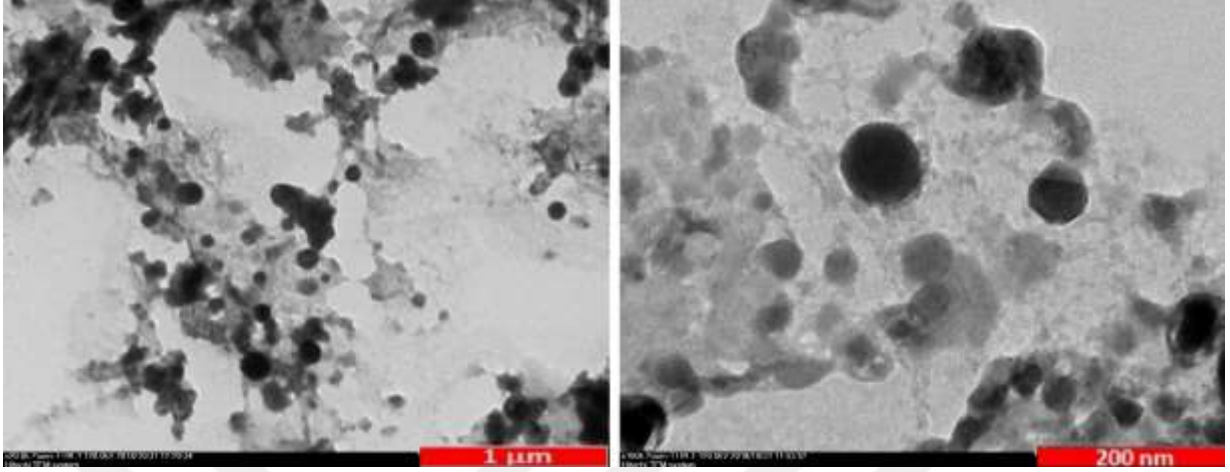
Şekil 4.11. Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kaplamanın (a) tam XPS taraması ve (b) Mn 2p kısmi XPS taraması.

Kendi metalleriyle int. GK yüzeylerine sentezlenen metal oksit esaslı kompozitlerin bazılarının XPS spektrumları (tam tarama ve kısmi tarama) alınmış ve [EK 1.2](#) de sunulmuştur ([EK 1.2:Şekil 24-28](#)). XPS verileri, kompozit içindeki metal oksit türlerinin Pb^{2+} ve Pb^{4+} (PbO ve PbO_2); Ag ve Ag^+ (Ag ve Ag_2O); Co^{2+} ve Co^{3+} (CoO ve Co_2O_3); Ni^{2+} ve Ni^{3+} (NiO ve $NiOOH$); Fe^{2+} ve Fe^{3+} (FeO ve Fe_2O_3) olduğunu göstermektedir. Bu bulguların XRD sonuçları (PbO , α - PbO_2 , β - PbO_2 ve Pb_3O_4), (Ag ve Ag_2O), (CoO ve Co_3O_4), (NiO ve $NiOOH$), (FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4), ile uyumlu olduğu görülmektedir.

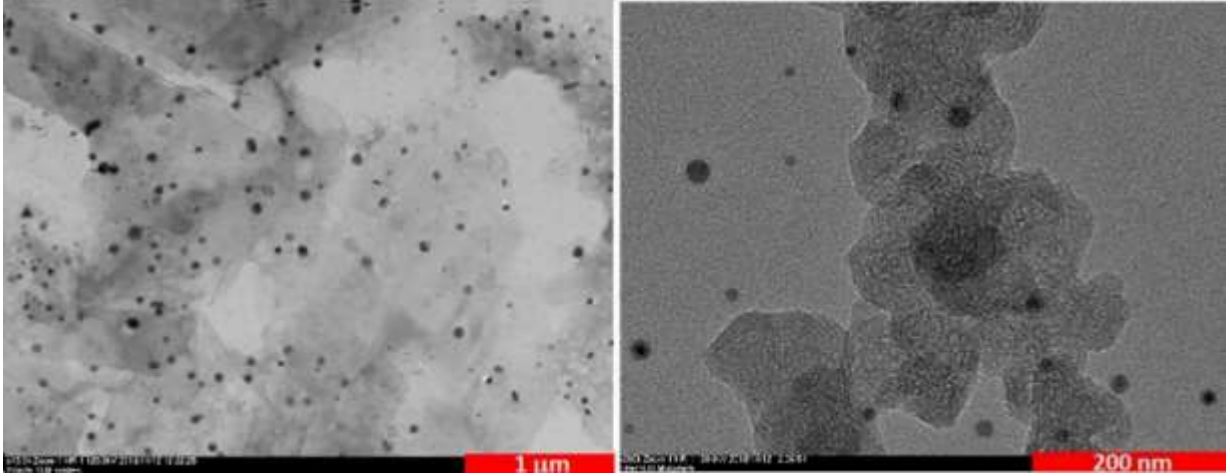
4.2.2.3. TEM

Kendi metalleriyle int. GK yüzeylerine sentezlenen kompozitlerin TEM görüntüleri iki farklı ölçekte alındı ve [Şekil 4.12](#) ve [EK 1.2: Şekil 29](#) da sunuldu. Parlak kontrasta sahip bölgeler PPy'e ve karanlık bölgeler de metal oksitlerin varlığına işaret etmektedir. Kompozit içinde elektrokimyasal olarak oluşturulan küresel şekilli geometrilere sahip metal oksit türlerinin PbO_x için 20-100 nm, $Ag-Ag_2O$ için 4-70 nm, MnO_x için 3-100 nm, CoO_x için 5-25 nm, NiO_x için 4-30 nm ve FeO_x için 5-15 nm aralığında değişen boyutlarda, bir başka deyişle nano-boyutlarda, olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, asetonitril ortamında tek adımda elektrokimyasal olarak sentezlenen kompozitlerde nano-boyutlu metal oksitlerin PPy içine homojen olarak dispers ([Şekil 4.12](#) ve [EK 1.2: Şekil 29](#)) olduğu söylenebilir.

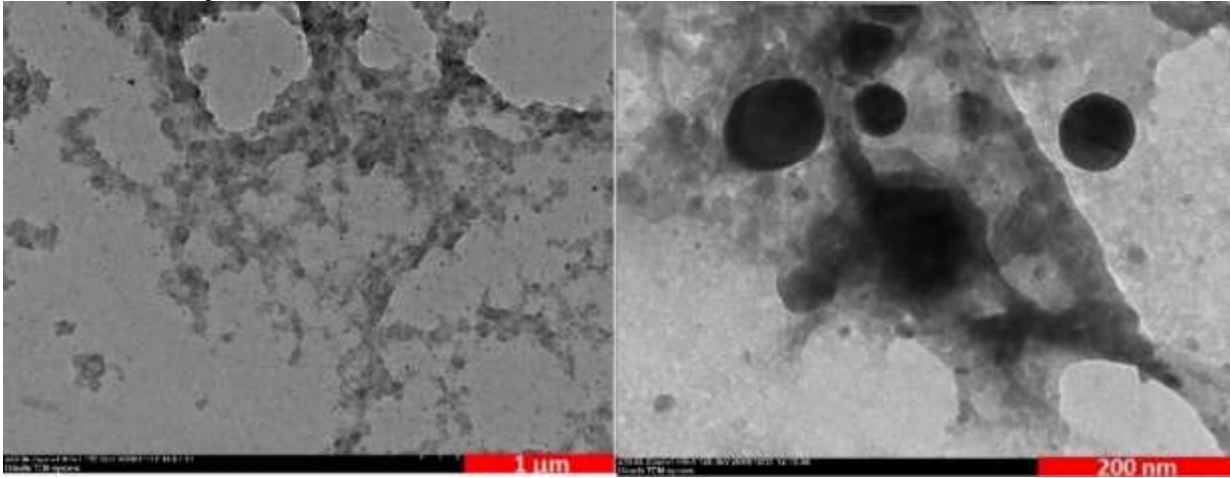
Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC



Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag₂O/CMC



Mn-int.GK/PPy/MnO_x/CMC



Şekil 4.12. Kendi metalleriyle int. GK yüzeylerinde PPy/PbO_x/CMC, PPy/Ag-Ag₂O/CMC, PPy/MnO_x/CMC kaplamalarının TEM görüntüleri.

4.2.2.4. BET

Spesifik kapasitanslardaki artışlar yüzey alanları ile ilişkilendirildiğinden kendi metalleri ile int. GK yüzeylerine sentezlenen kompozitlerin yüzey alanları BET ile ölçülmüştür. PPy homopolimerin yüzey alanı $4.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ iken Pb-int. GK yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompoziti için $5.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Ag-int.GK yüzeyindeki PPy/Ag-Ag₂O/CMC kompoziti için $9.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompoziti için $49.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Co-int.GK yüzeyindeki PPy/CoO_x/CMC kompoziti için $28.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Ni-int.GK yüzeyindeki PPy/NiO_x/CMC kompoziti için $47.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve Fe-int.GK yüzeyindeki PPy/FeO_x/CMC kompoziti için $19.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Buna göre PPy homopolimeri ile karşılaştırıldığında kompozit kaplı GK elektrotların yüzey alanlarında artış kaydedilmiştir. Bu da kompozit kaplamaların spesifik kapasitans değerlerindeki artışı açıklamaktadır (Çizelge 4.4 ve 4.6, EK1,1: Çizelge 1, 3, 5).

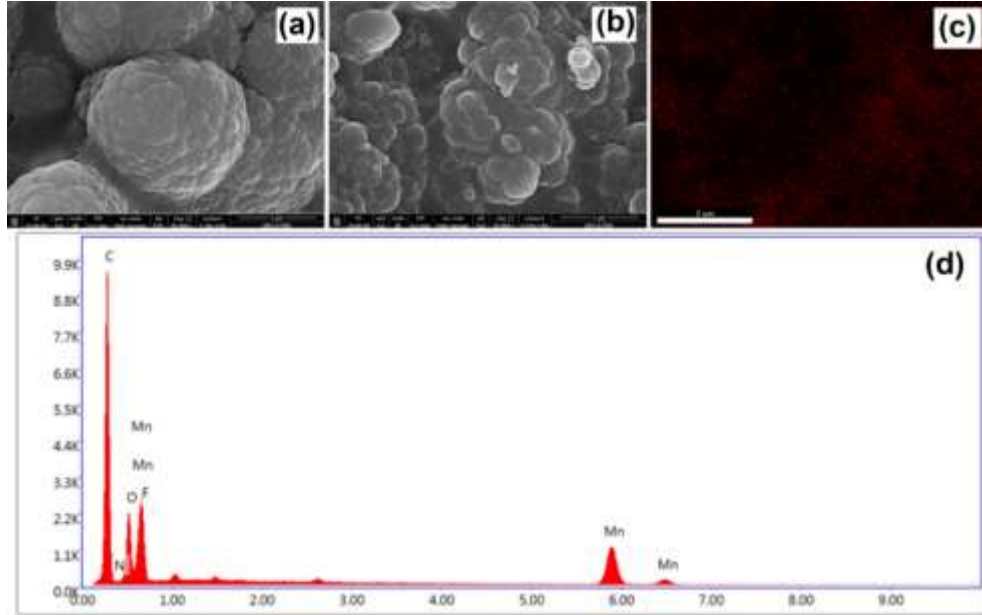
4.2.2.5. SEM-EDX

Mn-int.KG yüzeyine sentezlenen kompozitin morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri alındı ve PPy'nin görüntüsü ile birlikte Şekil 4.13 de sunuldu. PPy kaplama büyük tipik karnabahar yapısında oluşurken (Şekil 4.13 (a)), MnO_x içeren kompozit kaplamanın morfolojisi de küçük boyutta karnabahar yapısını göstermektedir (Şekil 4.13 (b)). Parçacık boyutlarının küçük olması spesifik yüzey alanının artışı (BET sonuçlarında belirlendiği gibi) ve dolayısıyla spesifik kapasitansın artışı sağlamaktadır (EK 1.1: Çizelge 5). Ayrıca bu gözenekli yapı sayesinde dopant iyonlarının giriş çıkışı kolaylaşmaktadır. Şekil 4.13 (c) de verilen Mn-EDX haritalamasına göre MnO_x in kompozit içinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir. Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitinin EDX alan spektrumundan (Şekil 4.13 (d)) elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle kompozit bileşiminde mangan % 2.3 oranında bulunmuştur.

Kendi metalleriyle int. KG yüzeylerine sentezlenen diğer kompozitlerin SEM görüntüleri, metal-EDX haritalamaları ve EDX alan spektrumları EK 1.2 de sunulmuştur (EK 1.2: Şekil 30-35). EDX alan spektrumları değerlendirildiğinde, kompozit içinde homojen olarak dağılmış metal yüzdeleri PbO_x içeren kompozit için %1.2, Ag-Ag₂O içeren kompozit için %4.2, VO_x içeren kompozit için %1.8, CoO_x içeren kompozit için %1.9, NiO_x içeren kompozit için %1.2 ve FeO_x içeren kompozit için %1.3 dür. PPy'e metal oksitlerin katkılama oranları birbirine yakın

olup polimere en çok katkılanabilen tür nano-boyutlu Ag-Ag₂O, daha sonra MnO_x dir. Neticede kompoziti oluşturan ana bileşenin PPy olduğu ortaya çıkmıştır. Çizelge 4.4, EK.1.1: Çizelge (1, 3, 5) de sunulan sonuçlar, PPy içinde düşük miktarlarda metal oksitler bulunmasına rağmen kaplamaların spesifik kapasitanslarında önemli bir artış sağladığını göstermektedir. Bunun nedeni bileşenlerin ideal kombinasyonu ve metal oksitlerin nano-boyutta olup homojen dispersiyonundan kaynaklı sinerjik etki göstermesidir (Gao et al. 2015; Liu et al. 2013b; Lv et al. 2012; Wang et al. 2012b; Wang et al. 2015b; Wang et al. 2014a; Wang et al. 2012c; Zhou et al. 2011).

Metal oksitlerin varlığı XRD, EDX haritalama ile ispatlanmasına rağmen, Ag-Ag₂O içeren kompozitinki hariç kompozitlerin dönüşümlü voltamogramlarında redoks pikleri gözlenmemiş ve PPy'e benzer şekilde geniş pikler vermiştir (Şekil 4.2.B, EK.1.1: Şekil (1, 5, 9, 13). B). Çeşitli tarama hızlarında (5-100 mV s⁻¹) benzer sonuç alınmıştır. Bunun en önemli nedeni kompozitlerde az miktarda metal oksitlerin homojen olarak enkapsülasyonudur. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da metal oksit esaslı kompozit malzemelerde redoks pikleri gözlenmemiştir (El-Sharkawy 2013; Liu et al. 2013b; Teoh et al. 2016; Wang et al. 2015b; Wang et al. 2014a).



Şekil 4.13. (a) KG yüzeyinde PPy; Mn-int.KG yüzeyinde PPy/MnO_x/CMC kaplamanın **(b)** SEM görüntüsü **(c)** Mn-EDX haritalaması **(d)** EDX alan spektrumu.

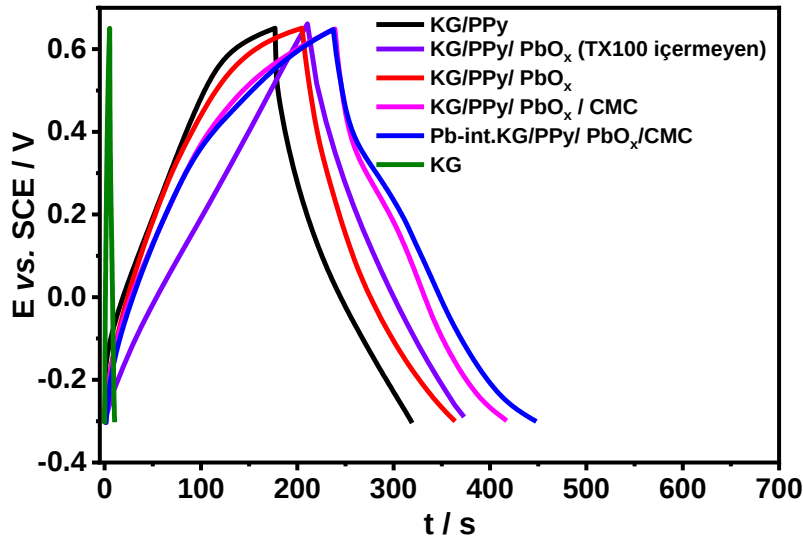
4.3. Kompozitlerin Galvanostatik Şarj Deşarj Testleri

4.3.1. Üç Elektrotlu Sistem

Kendi metalleri (V, Pb, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe) ile int. KG yüzeyinde kompozitlerin kapasitif özelliklerine katkıların etkileri şarj-deşarj testleri ile incelendi. Örnek olarak Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrodunun üç elektrotlu sistem ile şarj-deşarj testlerine ait sonuçlar aşağıdaki bölümde ayrıntılı bir şekilde tartışıldı. Diğer metal int. KG yüzeyinde metal oksitleri içeren PPy esaslı kompozitler ile ilgili üç elektrotlu test sonuçlarını gösteren bazı şekiller ve çizelgeler (Şekil 4.15-4.19 ve Çizelge 4.8-4.10) PPy'nün verileriyle karşılaştırılarak sunuldu.

Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrodu

Katkıların etkilerini incelemek için, sentez çözeltisine sırasıyla optimum derişimlerde (EK1: Çizelge 1) Pb(BF₄)₂, TX100, CMC ekledikten sonra KG yüzeyindeki ve Pb-int.KG yüzeyindeki kompozitler ve karşılaştırmak için KG yüzeyindeki PPy homopolimeri 4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde sentezlendi. Bu kaplamaların şarj-deşarj eğrileri sulu H₂SO₄ (100 mM) elektrolitinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda alındı (Şekil 4.14) ve spesifik kapasitans ile alan kapasitans değerleri Formül 3 ile 4 den hesaplandı. (Pujari et al. 2015).



Şekil 4.14. KG/PPy, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO_x, (d) KG/PPy/PbO_x/CMC, Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) elektrotlarının (f) kaplanmamış KG elektrodun 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri (2.0 A g⁻¹). (A_{KG}= 0.0244 cm²)

KG/PPy, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen ve içeren), KG/PPy/PbO_x/CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrotları için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri [Çizelge 4.6](#) da sunuldu. Buna göre sırasıyla PbO_x, TX100 ve CMC yapıya katkılanmasıyla kaplamanın spesifik kapasitans değerleri giderek artmaktadır. Sonuçta en yüksek spesifik kapasitans değerine Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrotta ulaşıldı ([Çizelge 4.6](#)). Bu sonuçlar dönüşümlü voltamogramdan elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Çizelge 4.6. [Şekil 4.14](#) de verilen KG/PPy, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO_x ve KG/PPy/PbO_x/CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrotlarının (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) ve kaplanmamış KG elektrodunun 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan galvanostatik **şarj-deşarj** eğrilerinden (2.0 A g⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans (C_m) değerleri (A_{KG} = 0.0244 cm²).

Sentez Çözeltisi (Kaplamlar)	C _m / F g ⁻¹ (C _s / mF cm ⁻²)	Döngü Ömrü / % (1000 Döngü)
Py + HBF ₄ + H ₂ O (KG/PPy)	292 (1.17)	35
Py + HBF ₄ + H ₂ O + <u>Pb(BF₄)₂</u> (KG/PPy/PbO _x TX100 içermeyen)	326 (1.30)	41
Py + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + <u>TX100</u> (KG/PPy/PbO _x)	343 (1.37)	45
Py + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + TX100 + <u>CMC</u> (KG/PPy/PbO _x /CMC)	378 (1.52)	68
Py + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + TX100 + CMC (<u>Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC</u>)	390 (1.78)	71
KG	13 (0.05)	
C _{Py} = 125 mM, C _{HBF₄} = 125 mM, C _{H₂O} = 50 mM, C _{Pb(BF₄)₂} = 50 mM, C _{TX100} = 125 mM, C _{CMC} = 0.50 mg mL ⁻¹		

Pb-int.KG yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompozitinin gerçek kapasitesi, kaplamanın spesifik kapasitans değerinden (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde, 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 390 F g⁻¹) kaplanmamış KG nin spesifik kapasitans değeri çıkartılarak belirlendi. Bunun için kaplanmamış KG in spesifik kapasitans değeri H₂SO₄ (100 mM) çözeltisinde alınan şarj-deşarj eğrilerinden 13.0 F g⁻¹ olarak bulundu ([Çizelge 4.6](#), [Şekil 4.14](#)). Neticede, kaplanmamış KG nin kapasitansı çıkartıldığında kaplamanın gerçek kapasitans değeri 377 F g⁻¹ olarak bulundu. Buna göre Pb-

int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrodunun kapasitansına substrat katkısı çok azdır. Buna ilaveten Pb-int.KG nin spesifik kapasitans (38.0 F g⁻¹) katkısının da düşük olduğu söylenebilir. Sonuç olarak sentezlenen kompozitlerde, PPy'nin nano-boyutlu metal oksit ve diğer katkılar ile uygun kombinasyonu, etkin yüzey alanının büyük olması ve bileşenler arasında sinerjik etkinin varlığı spesifik kapasitans değerlerinin artmasını sağlamaktadır (Assresaegn et al. 2015; Gao et al. 2014; Liu et al. 2013b; Lv et al. 2012; Wang et al. 2012b; Wang et al. 2015b; Wang et al. 2014a; Wang et al. 2012c; Zhou et al. 2011).

Kaplamaların döngü ömürleri üzerine katkı maddelerinin etkisi 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde incelendiğinde, KG/PPy, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen ve içeren), KG/PPy/PbO_x/CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrotları için 1000 döngü sonunda kalan kapasiteleri sırasıyla %35, %41, %45, %68 ve %71 dir (Çizelge 4.6). Buna göre PPy'nin içine az miktarda PbO_x (EDX sonucuna göre %1.2 Pb atomik yüzde) girmesiyle döngü performansının arttığı görülmüştür. Kompozit bileşiminde bulunan CMC ise mekanik dayanım sağladığı için döngü kararlılığında ve dolayısıyla spesifik kapasitansta en büyük oranda (sırasıyla %23 ve %10) artış sağlamıştır (Çizelge 4.6). Pb-int. olması durumunda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine (390 F g⁻¹) ve en yüksek döngü ömrüne (%71) sahip kompozit kaplama elde edilmiştir.

Pb-int. KG yüzeyinde 4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde PPy/PbO_x/CMC kompozitinin kapasitif davranışı sulu H₂SO₄ (100 mM) çözeltisi yerine susuz 100 mM HBF₄ ve 125 mM TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde incelendi. Spesifik kapasitans değeri aynı akım yoğunluğunda (2.0Ag⁻¹) 270 F g⁻¹ olup, 1000 döngü sonunda kapasitesinin %65 ini korumuştur. Bu değerler H₂SO₄ çözeltisi içinde elde edilen değerlerden (390 F g⁻¹ ve %71) düşüktür. Bu yüzden izleyen deneyler, sulu H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirildi.

Kaplamaların aktif kütle yüklemeleri aynı olduğu sürece elektrotların spesifik kapasitans değerleri literatürdeki benzer çalışmadakilerle karşılaştırılabilir (Han et al. 2017). Bu çalışmada çeşitli kütle yüklemeleri (0.19 – 10 mg cm⁻²) ile elde edilen kaplamaların, H₂SO₄ (100 mM) çözeltisi içinde şarj-deşarj eğrileri alınarak spesifik kapasitans değerleri belirlendi (Çizelge 4.7). Buna göre spesifik kapasitans değeri artan kütle yüklemesi ile giderek azalmaktadır. Yüksek kütle yüklemesinde, aktif malzemenin elektron/iyon taşınma mesafesi arttığı için elektrolit ile

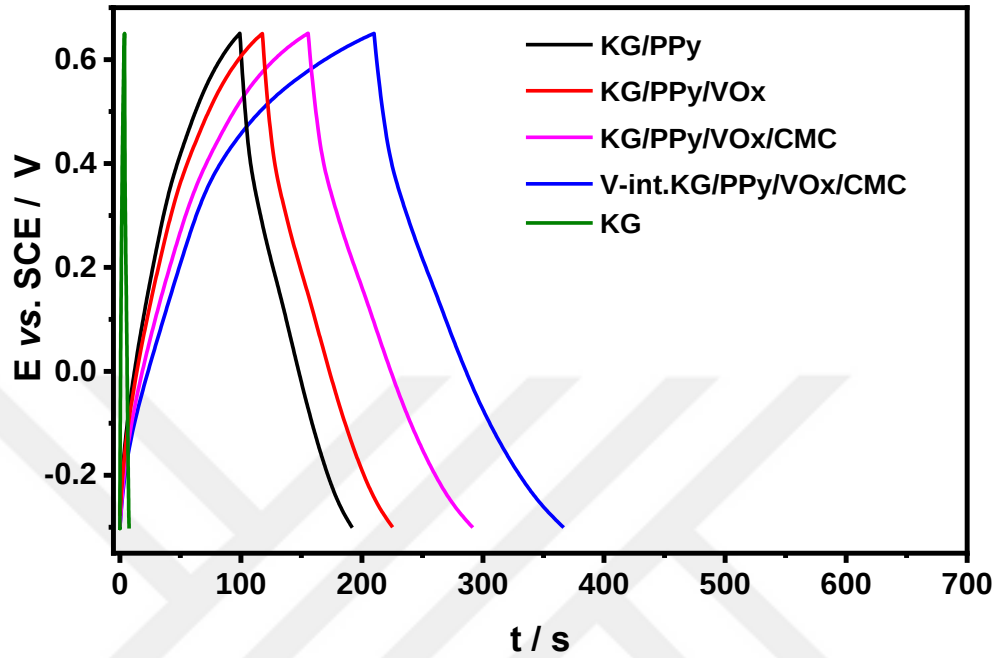
teması düşüktür (Meher et al. 2011). Fakat elde edilen elektrodun ticari uygulamaya uygun olabilmesi için yüksek kütle yüklemesine sahip ($4-10 \text{ mg cm}^{-2}$) olmalıdır (Brousse et al. 2015; Gogotsi and Simon 2011). Literatür ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.7), bu çalışmada sentezlenen kompozitin kapasitans değeri benzer kütle yüklemelerinin arasında dikkat çekici olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.7. Çeşitli kütle yüklemelerinde biriktirilen Pb-int.KG yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kaplamalarının 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan galvanostatik **şarj-deşarj** testlerinden (2.0 A g^{-1}) bulunan spesifik kapasitans değerlerinin, literatürdeki üç elektrotlu sistemden alınan verilerle karşılaştırılması.

Pb-int.KG/PPy/PbO _x /CMC		Literatürdeki bazı kaplamalar			
Kütle yüklemesi / mg cm^{-2}	C_m (2 A g^{-1}) / F g^{-1}	Kaplama	Kütle yüklemesi / mg cm^{-2}	C_m / F g^{-1}	Ref.
0.19	764	PPy/GO	0.26	92.1 (0.2 mA cm^{-2})	(Wang et al. 2016a)
2.0	402	PPy/TA	0.30	458 (100 mV s^{-1})	(Karaca et al. 2014)
4.0	390	PPy/PTSA	1.12	303 (5 mV s^{-1})	(Zhang et al. 2010a)
10	230	Polianilin/CC	1.20	560.5 (1 A g^{-1})	(He et al. 2017)
		CPs-AC	1.25	33.9 (50 mV s^{-1})	(Potphode et al. 2017)
		MnO ₂ -CFP	1.50	362.5 (0.5 A g^{-1})	(Ye et al. 2017)
		NiCo ₂ O ₄ -MnO ₂	2.80	220 (1.0 mA cm^{-2})	(Su et al. 2018)
		Co ₃ O ₄	3.0	128 (5 A g^{-1})	(Lu et al. 2017)
		GO-ACF	3.2	203 (1 A g^{-1})	(Song et al. 2017)
		GO-FeO _x	3.8	140 (50 mV s^{-1})	(Yang et al. 2017)
		Mn ₃ O ₄ -AC	4.0	491.2 (2 A g^{-1})	(Xiao et al. 2017)
		Ni(OH) ₂ -GO	5.0	856 (1 A g^{-1})	(Qu 2017)

GO: grafen oksit, TA: tartarik asit, PTSA: p-toluen sülfonik asit, CC: karbon kumaş, CPs: iletken polimer, AC: aktif karbon, ACF: aktif karbon fiber

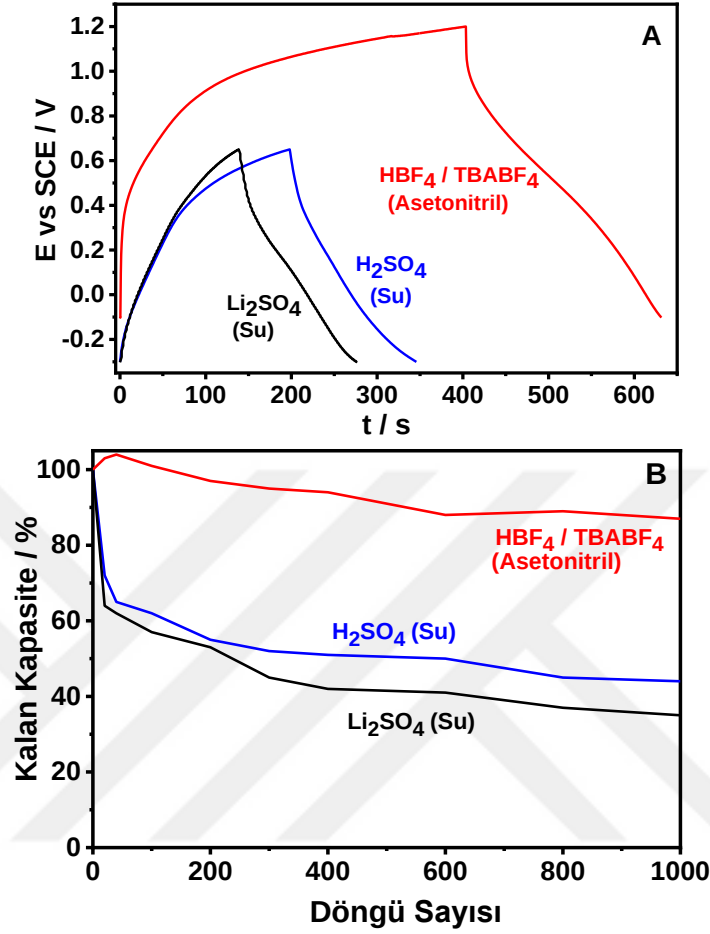
V-int.KG/PPy/VO_x/CMC elektrodu



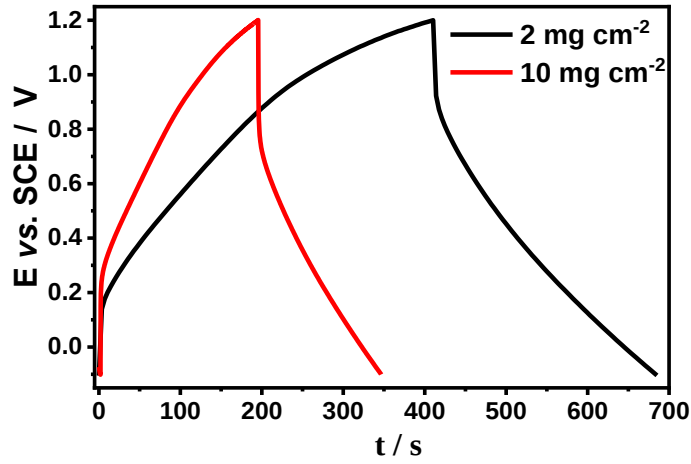
Şekil 4.15. KG/PPy, KG/PPy/VO_x, KG/PPy/VO_x/CMC, V-int.KG/PPy/VO_x/CMC elektrotların (**0.19 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde) ve (e) kaplanmamış KG elektrodun 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen galvanostatik **şarj-deşarj** eğrileri (**1 mA cm⁻²**) ($A_{KG} = 0.0244 \text{ cm}^2$).

Çizelge 4.8. Şekil 4.15 de verilen KG/PPy ve V-int.KG/PPy/VO_x/CMC (**0.19 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde) elektrotlarının, V-int.KG ve kaplanmamış KG elektrotlarının galvanostatik **şarj-deşarj** (**1 mA cm⁻²**) eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (**15 mA cm⁻²**) ($A_{KG} = 0.0244 \text{ cm}^2$)

Elektrotlar	$C_m / F \text{ g}^{-1}$	Döngü Ömrü / % (1000 Döngü)
KG/PPy	544	37
V-int.KG/PPy/VO _x /CMC	870	44
V-int.KG	96.0	75
KG	36.0	20

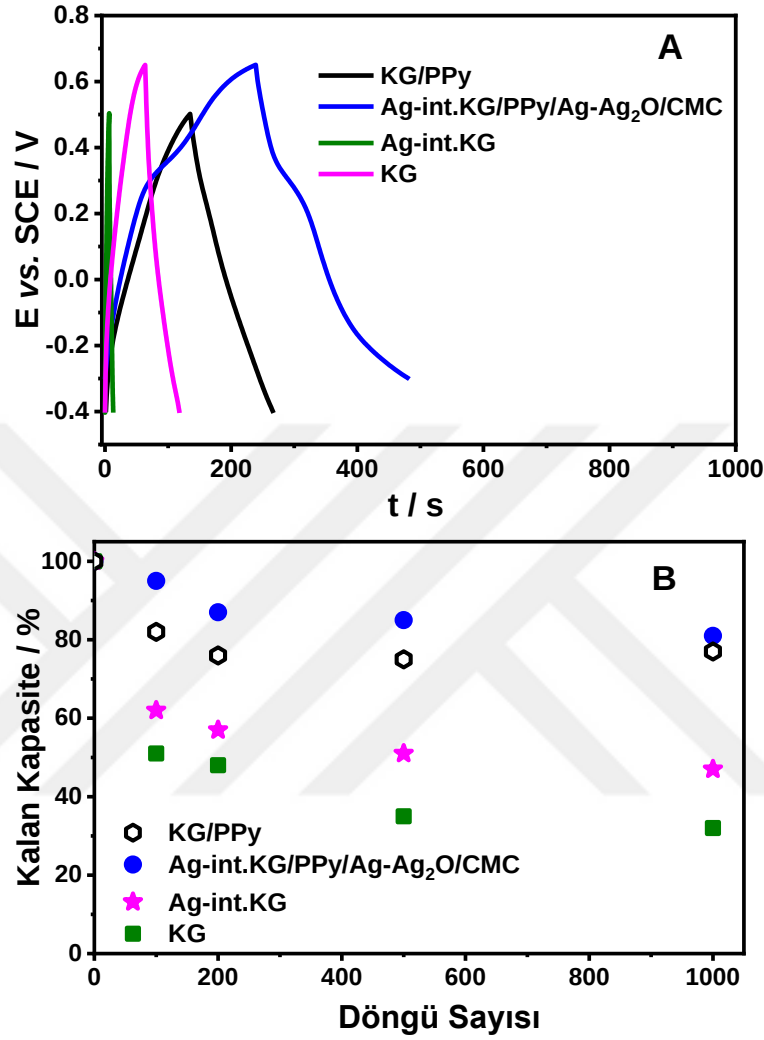


Şekil 4.16. V-int.KG/PPy/VO_x/CMC elektrodun (0.19 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde) sulu 100 mM H₂SO₄ ve 100 mM Li₂SO₄ çözeltilerinde ve 100 mM HBF₄/TBABF₄ asetonitril çözeltilisinde (A) 1 mA cm^{-2} kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve (B) döngü ömürleri (15 mA cm^{-2} de) ($A_{\text{KG}} = 0.0244 \text{ cm}^2$).



Şekil 4.17. (a) 2 mg cm^{-2} ve (b) 10.0 mg cm^{-2} kütle yüklemesiyle sentezlenen V-int. KG/PPy/VO_x/CMC elektrodun 100 mM HBF₄/TBABF₄ çözeltilisinde 2 A g^{-1} 'da alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, ($A_{\text{KG}} = 0.0244 \text{ cm}^2$).

Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrodu

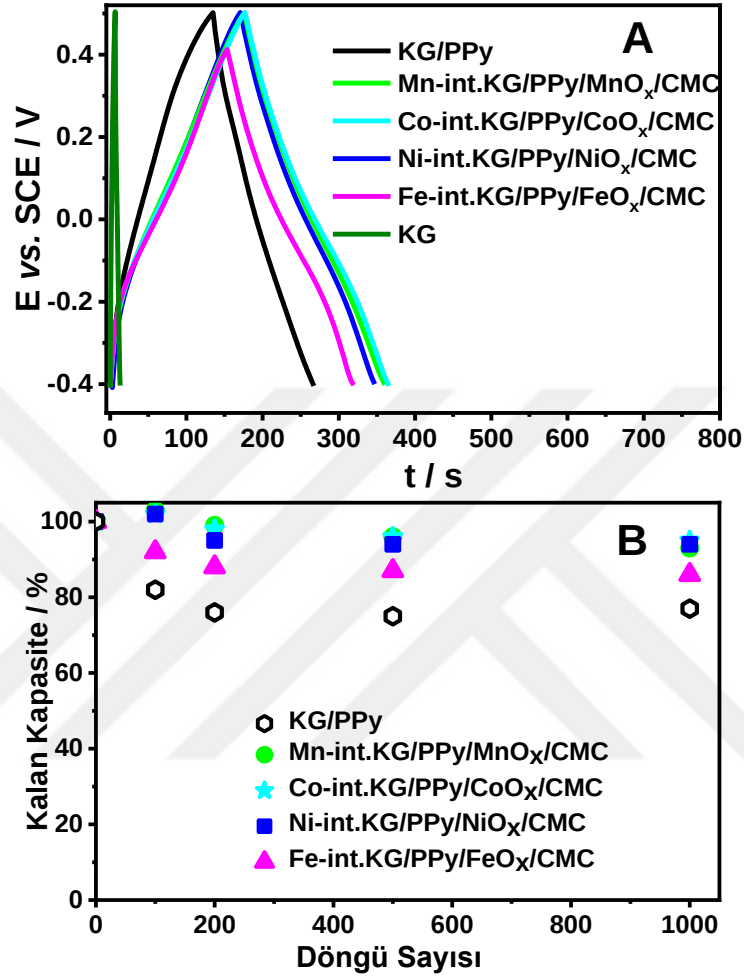


Şekil 4.18. (a) KG/PPy, (b) Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) elektrotların, (c) Ag-int.KG ve (d) KG elektrotların 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde A. 2.0 A g⁻¹'de kaydedilen galvanostatik **şarj-deşarj eğrileri, B. döngü ömürleri (A_{KG}= 0.0244 cm²).**

Çizelge 4.9. Katkılar kullanılarak 4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde kaplanmış ve kaplanmamış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan galvanostatik **şarj-deşarj** eğrilerinden (2.0 A g⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (2.0 A g⁻¹) (A_{KG}= 0.0244 cm²).

Elektrotlar	C _m / F g ⁻¹	Döngü Ömrü / % (1000 Döngü)
KG/PPy	292	77
Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC	513	81
Ag-int.KG	103	47
KG	13	32

Mn-int.KG/PPy/MnO_x/CMC, Ni-int.KG/PPy/NiO_x/CMC, Co-int.KG/PPy/CoO_x/CMC ve Fe-int.KG/PPy/FeO_x/CMC elektrotlar



Şekil 4.19. Kendi metalleri ile int. KG yüzeyinde Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı elektrotların 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde A. 2.0 A g⁻¹'da kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve B. döngü ömürleri (A_{KG}= 0.0244 cm²).

Çizelge 4.10. Katkılar kullanılarak optimum koşullar altında 4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış ve kaplanmamış KG elektrotlarının 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden (2.0 A g⁻¹) elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri (2.0 A g⁻¹) (A_{KG}= 0.0244 cm²).

Elektrotlar	C _m / F g ⁻¹	Döngü Ömrü / % (1000 Döngü)
KG/PPy	292	77
Mn-int.KG/PPy/MnO _x /CMC	463	93
Co-int.KG/PPy/CoO _x /CMC	355	95
Ni-int.KG/PPy/NiO _x /CMC	438	94
Fe-int.KG/PPy/FeO _x /CMC	311	86
KG	13	32

4.3.2. İki Elektrotlu Sistem

Kendi metalleri (V, Pb, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe) ile int. GK yüzeyindeki kompozitlerden hazırlanmış süperkapasitör hücrelerin şarj-deşarj testleri Teflon split test sistemi kullanılarak PVA/H₂SO₄ (PVA: polivinilalkol) jel elektroliti içinde gerçekleştirildi. Örnek olarak Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodunun iki elektrotlu sistem ile şarj-deşarj testlerine ait sonuçlar aşağıdaki bölümde ayrıntılı bir şekilde tartışıldı. Diğer metal int. GK yüzeylerindeki metal oksitleri içeren PPy esaslı kompozitler ile ilgili iki elektrotlu test sonuçlarını gösteren bazı şekiller (Şekil 4.23-4.27) PPy'ün verileriyle karşılaştırılarak sunuldu.

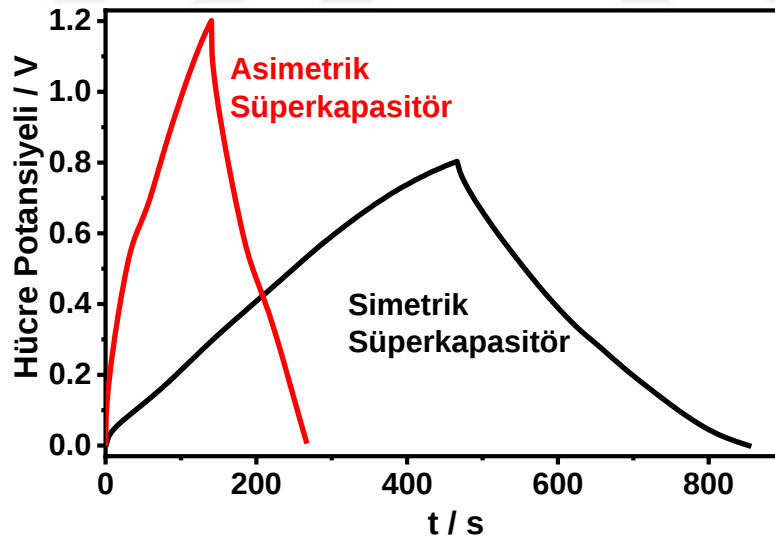
Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrodu

Simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin (iki elektrotlu hücrelerin) şarj-deşarj testleri Teflon split test sistemi kullanılarak PVA/H₂SO₄ (PVA: polivinilalkol) jel elektroliti içinde gerçekleştirildi (Şekil 3.3). İki elektrotlu hücrelerde kullanılan jel elektrolitler, aktif elektrot malzemesinin çözünürlüğünü sınırlar ve sonuçta döngü kararlılığında bir artış sağlar (Bai et al. 2014; Chodankar et al. 2016; Khoh and Hong 2014; Lucio-Porto et al. 2014; Song et al. 2017; Wang et al. 2016a). Asimetrik süperkapasitör içinde kullanılan negatif elektrot iki basamakta hazırlandı: (1) karbon siyahı (%85) ile N-metil pirolidon çözücüsündeki bağlayıcı olarak kullanılan polivinil diflorür (%15) karıştırıldı, (2) bu çamur GK (0.2 cm²) yüzeyine homojen olarak sıvandı ve 80°C kurutuldu. Pozitif elektrot olarak Pb-int.GK yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompoziti (10 mg cm⁻²) kullanıldı. Simetrik süperkapasitörde ise iki adet Pb-int.GK yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompoziti pozitif ve negatif elektrot olarak kullanıldı. Teflon split test sistemi içinde seperatör olarak kullanılan filtre kağıdı ve elektrotlar kullanılmadan önce şartlandırma için elektrolit çözeltisinde 12 saat süreyle bekletildi. Süperkapasitörün galvanostatik şarj-deşarj davranışları çeşitli akım yoğunluklarında (0.5-2.5 A g⁻¹) incelendi ve hücrelerin spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla Formül 3,6,7 den hesaplanarak Çizelge 4.11 de sunuldu. Karşılaştırmak için her iki hücrenin 0.5 A g⁻¹ daki şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.20 de verildi. Buna göre tüm akım yoğunluklarında Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodu simetrik hücrede, asimetrik hücredekine göre daha yüksek kapasitif performans sergilediği halde hücre potansiyeli daha düşüktür (0.8 V). Bu durum, sentezlenen kompozitin negatif elektrot olarak karbon siyahı ile hazırlanan elektroda göre daha yüksek kapasiteye ancak negatif bölgede daha dar voltaj aralığına sahip olmasından kaynaklanabilir.

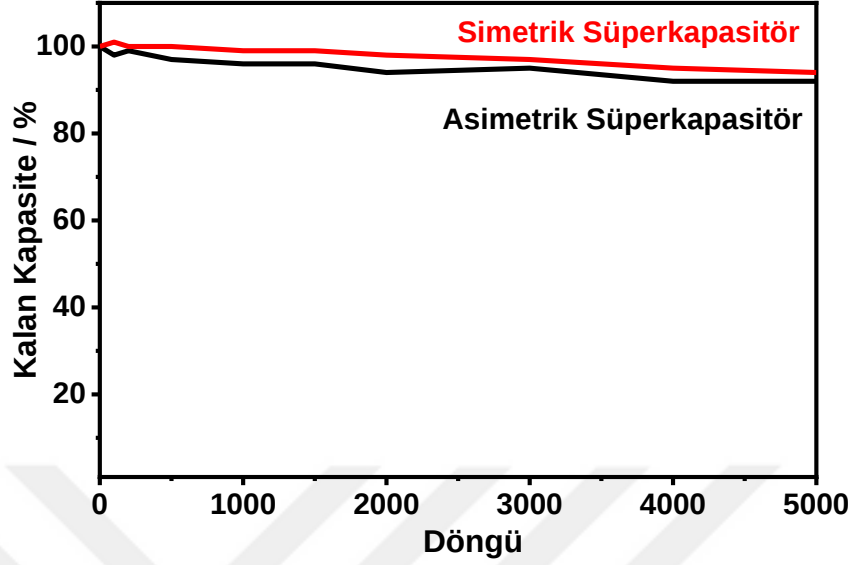
Çizelge 4.11. Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC (**10 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde, **0.2 cm²**) elektrodu kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için çeşitli akım yoğunluklarında alınan galvanostatik **şarj-deşarj** eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans (C_m), spesifik enerji (E) ve spesifik güç yoğunlukları (P).

Simetrik süperkapasitör				Asimetrik süperkapasitör		
$J / A g^{-1}$	$C_m / F g^{-1}$	$E / Wh kg^{-1}$	$P / kW kg^{-1}$	$C_m / F g^{-1}$	$E / Wh kg^{-1}$	$P / kW kg^{-1}$
0.5	247	22	0.29	53	11	0.43
1.0	158	14		42	8.4	
1.5	113	10		38	7.6	
2.0	88	7.8		34	6.8	
2.5	59	7.2		32	6.4	

Şekil 4.20 deki şarj vedeşarj eğrilerinde belirtilmesi gereken önemli bir özellik ise hazırlanan elektrotların kapasitif özelliğinden kaynaklı karakteristik üçgen tipi davranış sergilemeleridir (Brousse et al. 2015; Chen and Zhitomirsky 2015a; Potphode et al. 2017). Ayrıca doğrusal olmayan eğriler psödokapasitif davranışın göstergesidir (Khalid et al. 2016). Psödokapasitif davranış, kompozitin esas bileşeni olan PPy'den kaynaklanmaktadır.

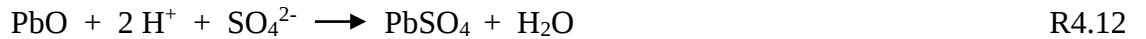


Şekil 4.20. Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodunun (**10 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde, **0.2 cm²**) iki hücre konfigürasyonu için PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde hücre voltajlarının zamana göre değişimi (**0.5 A g⁻¹**).

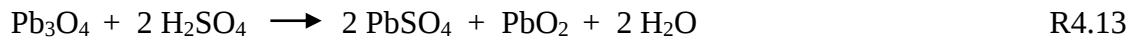


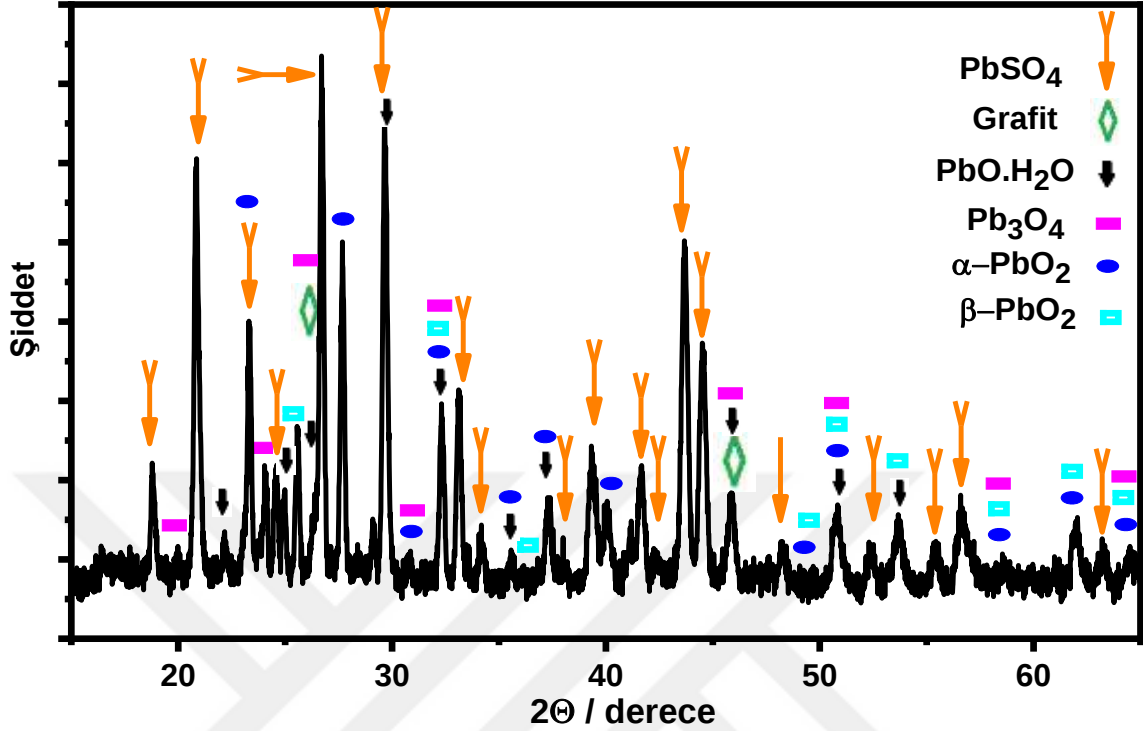
Şekil 4.21. Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodu (**10 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde, **0.2 cm²**) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde simetrik ve asimetrik süperkapasitörün döngü ömürleri (2.5 A g⁻¹).

Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodu kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin 2.5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda döngü performansları incelendi. 5000 döngü sonunda döngü ömürleri sırasıyla %94 ve %92 olarak belirlendi (Şekil 4.21). Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektroduna uygulanan uzun bir şarj-deşarj döngüsünden sonra kompozitteki PbO_x te değişim olup olmadığı XRD ile incelendi (Şekil 4.22). Gözlenen ana pikler (2θ 29.8°, 20.8°, 26.8°, 43.8°, 27.7°, 23.3°, 44.6°, 33.2°, 18.8°, 24.6°, 34.2°, 38.0°, 39.3°, 41.6°, 42.3°, 43.6°, 48.3°, 52.5°, 55.4°, 56.8° ve 63.4° olup PbSO₄ (ICDD PDF No: 00-005-0577) ile uyumludur. Buna ek olarak spektrumda PbO.H₂O, Pb₃O₄ (minium), α- ve β- PbO₂ ait pikler gözlemlendi (bu fazlara ait kartlar XRD analiz kısmında EK 1.2, Şekil 21 de açıklanmıştır). Pik şiddetleri karşılaştırıldığında kurşun fazları arasında ana bileşen PbSO₄ dır. Kurşun oksitler arasında ise, en yüksek pik şiddetine (29.8° de) sahip olan tür PbO₂ dir. Bu sonuçlara göre H₂SO₄ çözeltisi içerisinde PbO in şarj vedeşarjı sonrasında az çözünen PbSO₄ tuzu oluşmaktadır (Besenhard 2008) (R4.12).



Minyum da (Pb₃O₄), PbSO₄ ve PbO₂ e dönüşür (Besenhard 2008) (R4.13).





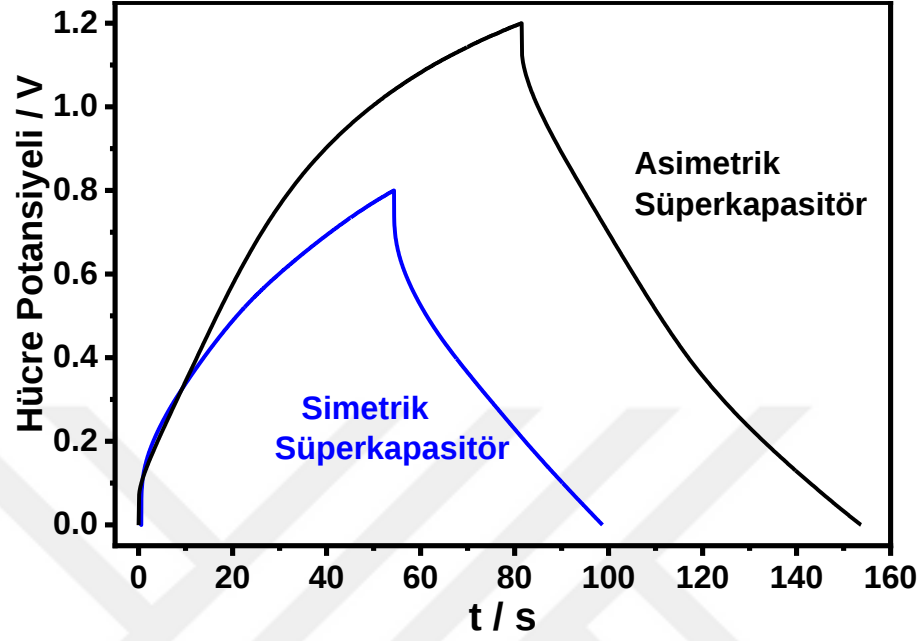
Şekil 4.22. Pb-int.grafit levha yüzeyinde PPy/PbO_x/CMC kompozitinin H₂SO₄ (100 mM) çözeltisinde 5000 **şarj-deşarj** döngüsünden sonra kaydedilen XRD spektrumu

Sonuç olarak, şarj-deşarj süreci boyunca reaksiyon mekanizması R4.14 ve R4.15 de gösterildiği gibi tersinir olarak gerçekleşmektedir (Zhang et al. 2015):

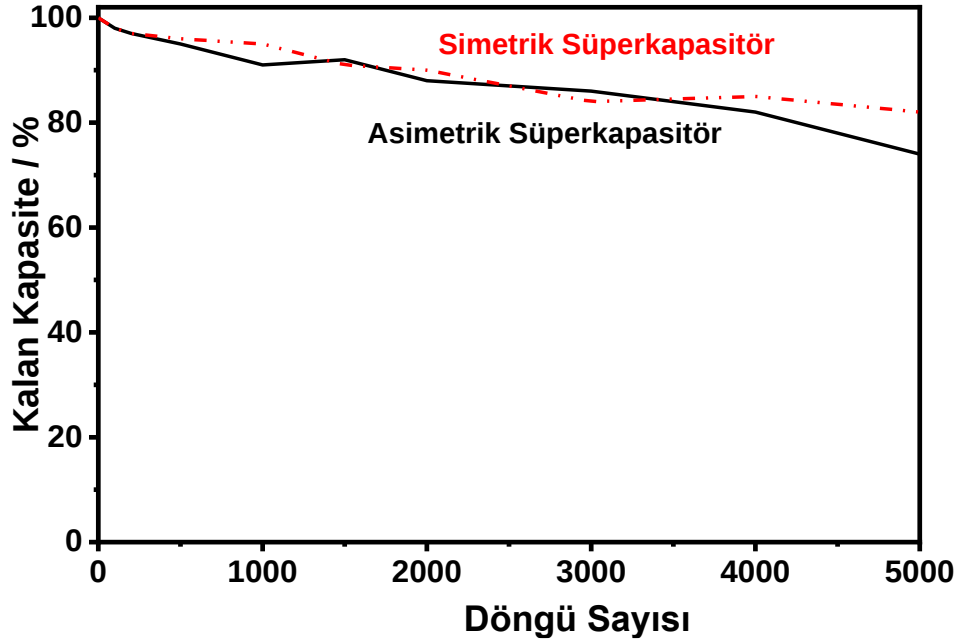


Şarj-deşarj reaksiyonlarında kurşun türleri arasında ana elektroaktif malzeme PbSO₄ dır. Ayrıca PbSO₄ yükseltgenme yoluyla PbO₂ oluşumu için elektrokimyasal aktif başlatıcı olarak davranmaktadır (R4.15) (Alguail et al. 2017; Alguail et al. 2016; Li et al. 2012). Fakat kurşun asit akülerde tamamendeşarjı esnasında pozitif ve negatif plakalarda aşırı PbSO₄ oluşur ve bu tabaka iletken olmayıp yüzeyi tamamen pasifleştirir (Simon and Brousse 2017). Bu çalışmada, uzun süreli şarj-deşarj döngüsünden (Şekil 4.21) sonra kompozit malzeme içinde PbSO₄ oluşsa da iletken polimer esaslı malzemede (PPy/PbO_x/CMC) miktarı az olduğundan (%1.2 Pb atomik yüzde) pasifleşme gerçekleşmez. Sonuç olarak elde edilen %94 ve %92 gibi yüksek döngü ömürleri, homojen olarak enkapsüle olmuş az miktardaki PbSO₄ ün, kompozit kaplanmış elektrodu pasifleştirmediğini ve dolayısıyla döngü kararlılığını arttırdığını göstermektedir.

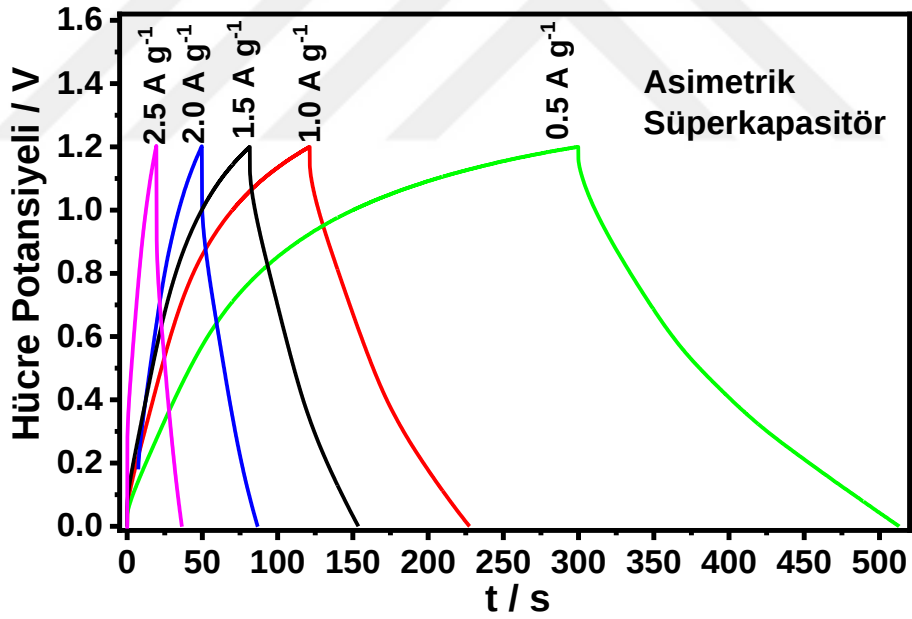
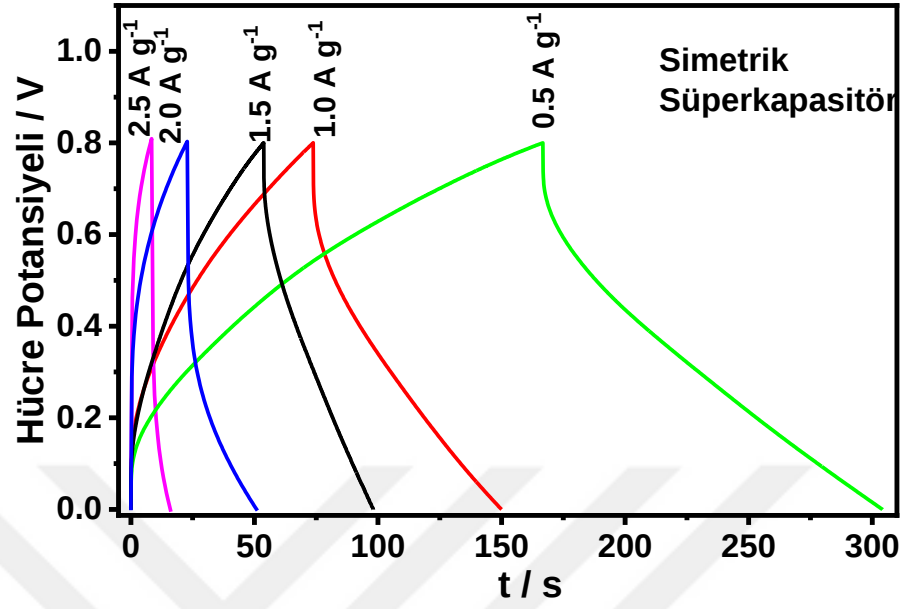
V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu



Şekil 4.23. V-int.GK/PPy/VO_x/CMC (**10.0 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde) elektrodu kullanılarak hazırlanan iki hücre konfigürasyonu için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril elektrolitinde hücre voltajlarının zamana göre değişimi (**1.5 A g⁻¹**).

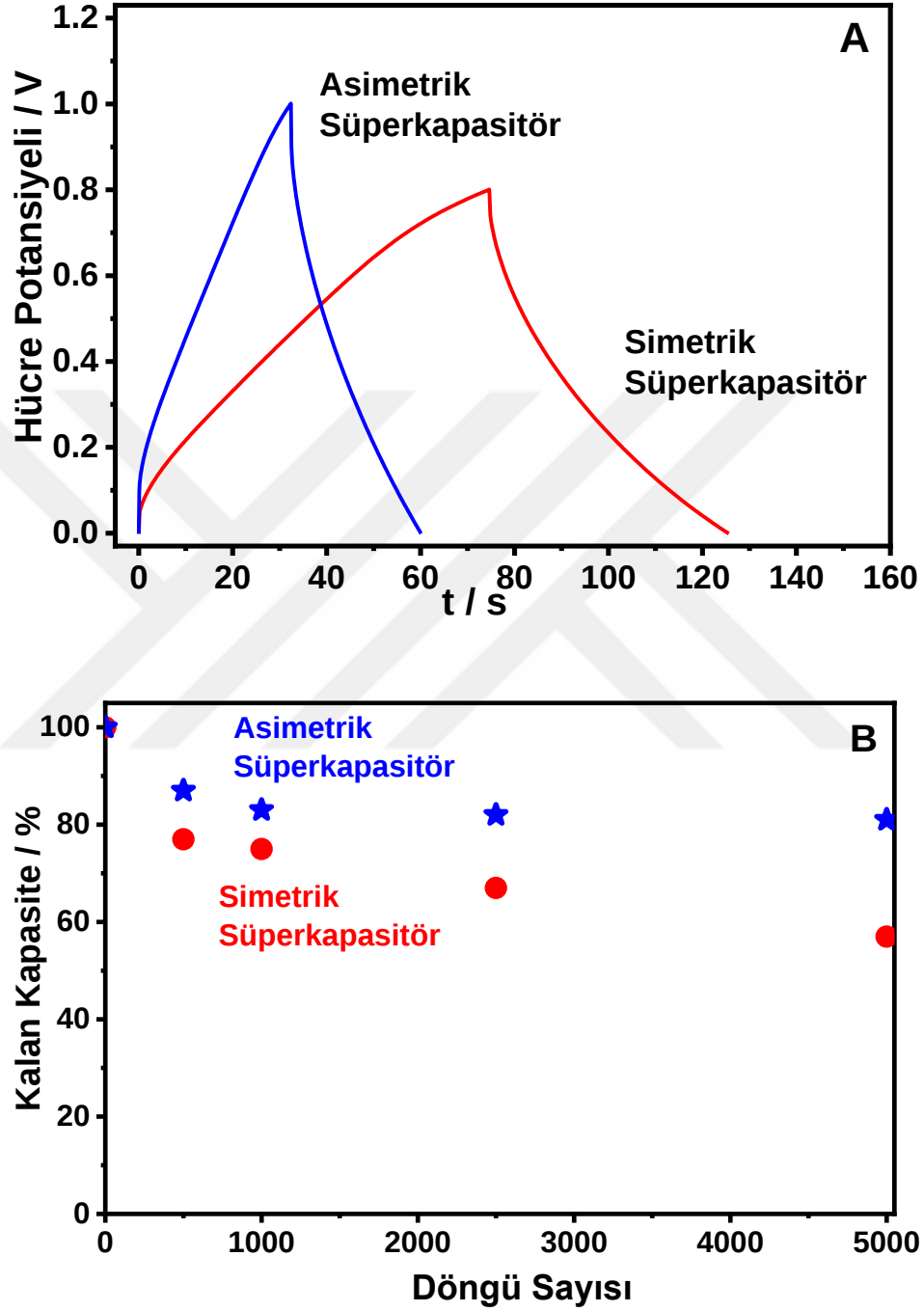


Şekil 4.24. V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu (**10.0 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril içinde akım yoğunluğunda simetrik ve asimetrik süperkapasitörün döngü kararlılığı (**2.5Ag⁻¹**).



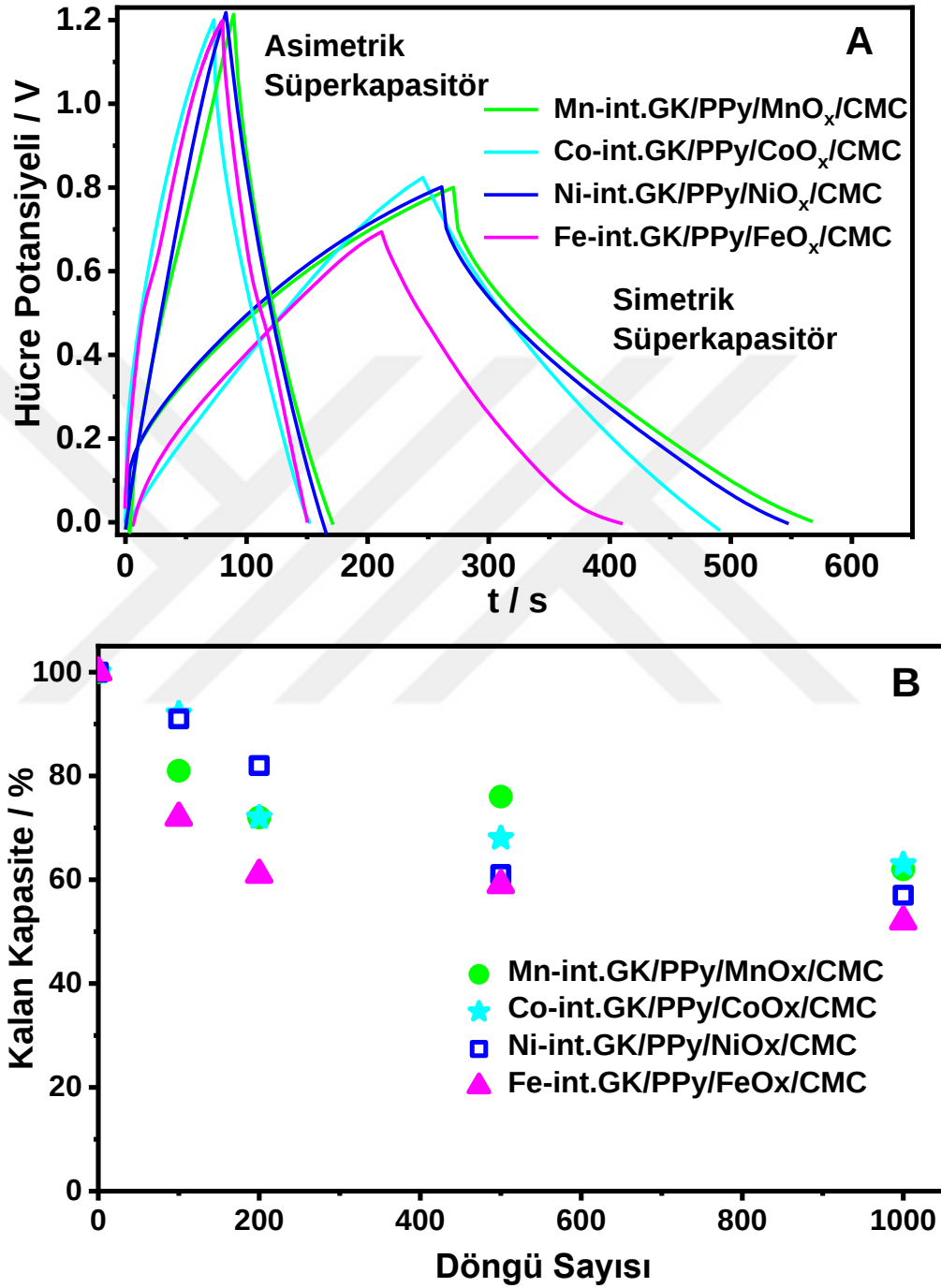
Şekil 4.25. V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu (**10.0 mg cm⁻²** kütle yüklemesinde) kullanılarak hazırlanan hücre konfigürasyonları için 100 mM HBF₄/TBABF₄ içeren asetonitril/adiponitril içinde çeşitli akım yoğunluklarında elde edilen simetrik ve asimetrik süperkapasitörün galvanostatik **şarj-deşarj** eğrileri.

Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrodu



Şekil 4.26. Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrodunun (10.0 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde) PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde iki hücre konfigürasyonu için A. hücre voltajlarının zamana göre değişimi (2.0 A g^{-1}) kaydedilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve B. döngü ömürleri

Mn-int.GK/PPy/MnO_x/CMC, Ni-int.GK/PPy/NiO_x/CMC,
Co-int.GK/PPy/CoO_x/CMC ve Fe-int.GK/PPy/FeO_x/CMC elektrotları



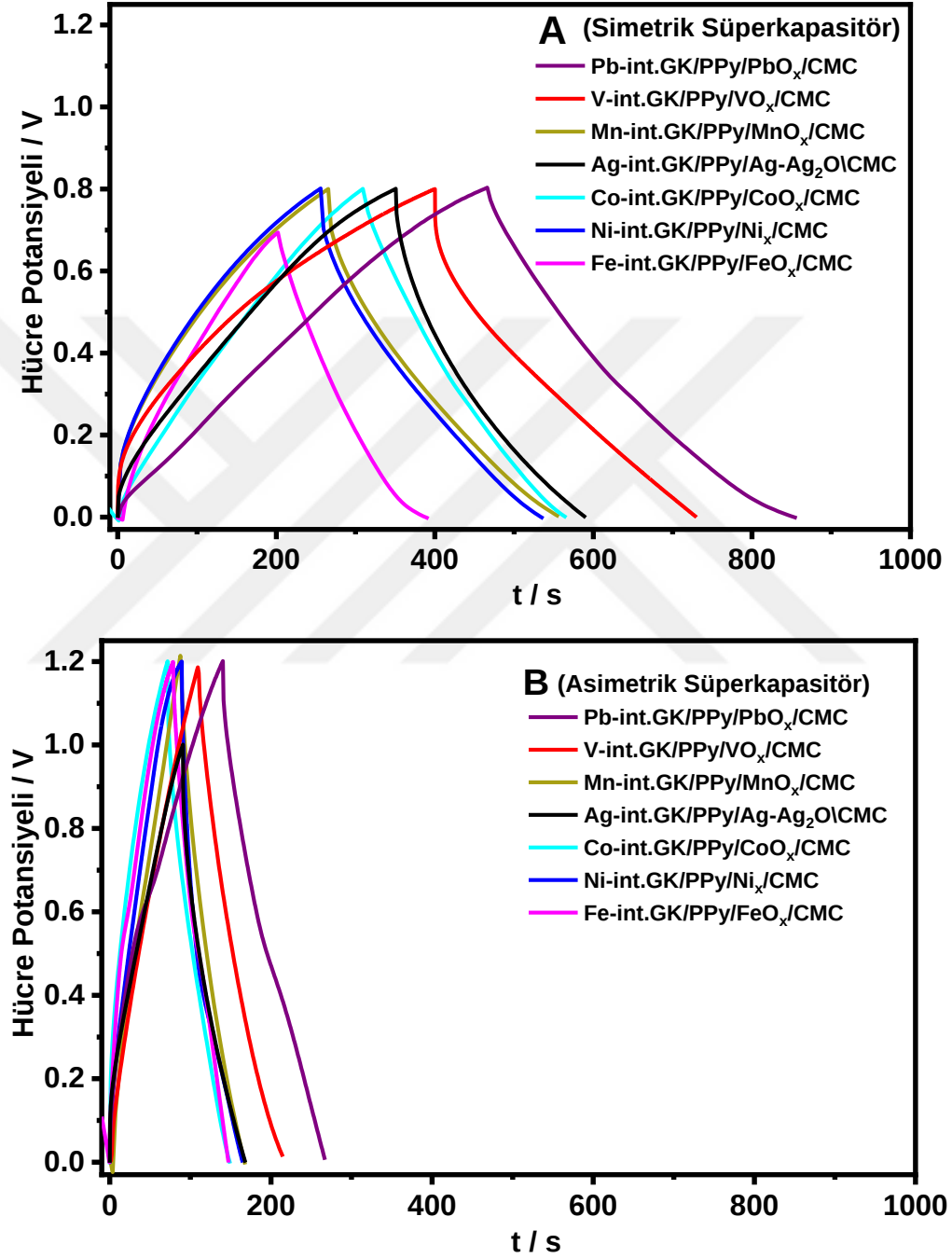
Şekil 4.27. Kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kaplamaların (10 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde) PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içinde iki hücre konfigürasyonu için **A.** hücre voltajlarının zamana göre değişimi (2.0 A g^{-1}) ve **B.** döngü ömürleri

Kompozitlerin 0.5 A g⁻¹'da Şarj-Deşarj Test Sonuçlarının Karşılaştırılması

Kendi metalleriyle int. GK elektrot yüzeylerinde V, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kompozitlerden hazırlanan iki elektrotlu simetrik (Şekil 4.28.A) ve asimetrik (Şekil 4.28.B) sistemlerin şarj-deşarj testlerinden elde edilen kapasitif özellikleri (spesifik kapasitans değerleri, döngü ömürleri, hücre potansiyelleri, enerji ve güç yoğunlukları) Çizelge 4.12 de sunulmuştur. Sonuçların birbirleriyle karşılaştırılabilmesi için 0.5 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki değerleri sunulmuştur. Sonuçlara göre PbO_x içeren PPy kompozitinde olduğu gibi simetrik hücreler, asimetrik hücrelere göre daha yüksek kapasitif performans (spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğu) sergilemektedir, buna karşılık voltaj aralıkları (dolayısıyla güç yoğunlukları) daha düşüktür (FeO_x içeren kompozit hariç 0.80 V). Bunun nedeni, negatif elektrot olarak kompozit yerine negatif bölgede daha geniş potansiyel aralığında çalışabilen ancak düşük kapasiteli karbon esaslı elektrodun kullanılması olabilir.

Döngü ömürleri karşılaştırıldığında ise diğerlerine göre PbO_x ve VO_x içeren PPy kompozitleri yüksek kararlılık göstermektedir. Bu kompozitlerin spesifik kapasitans değerleri de diğerlerinden farklı olarak 200 F g⁻¹ in üzerindedir (Çizelge 4.12). Bunun en önemli nedeni PbO_x içeren PPy kompoziti için düşük düzeyde (%1.2) bulunan suda az çözünen PbSO₄ tuzu ile PbO₂ çiftinin elektrot yüzeyini pasifleştirmeden döngü ömrüne ve kapasiteye katkıda bulunmasıdır. Literatürde de hücreler içinde kurşun oksitlerin mükemmel bir aktif malzeme özelliği gösterdiği bilinmektedir (Kopczyński et al. 2017; Ni et al. 2013; Oury et al. 2012; Soumya et al. 2015a; Xue et al. 2018; Yu et al. 2009; Zhang et al. 2012), VO_x içeren kompozitte ise yüksek kapasite elde edilmesinin sebebi vanadyum oksitlerin tipik tabakalı yapıya ve kararlı birçok yükseltgenme basamağına sahip olmasıdır (Karaca et al. 2018; Roy et al. 2018). Bu sayede etkili iyon difüzyonuna izin verir ve dolayısıyla yük depolama kapasiteleri yüksektir. Mn-int.GK/PPy/MnO_x/CMC elektrodunun döngü ömrü düşük olmakla birlikte Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC ve V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrotlarından sonra en yüksek kapasiteye sahiptir (Çizelge 4.12). Bunun sebebi, diğer metal oksitlerden farklı olarak ilave pseudokapasitif özellik göstermesidir (Brousse et al. 2015; Simon et al. 2014). Bu çalışmada diğer kompozitlerle karşılaştırıldığında Mn-int.GK yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitinin düşük yük transfer direncine (1.74 Ω cm², EIS), nispeten düşük nanoboyutlara (3-100 nm, TEM) ve yüksek yüzey alanlı kaplamaya (49.2 m² g⁻¹, BET) sahip olması da ek nedenler olarak

sayılabilir. Bununla birlikte şarj-deşarj sırasında oluşan MnSO_4 tuzunun çözünürlüğünün yüksek olmasının döngü ömrünü azalttığı sonucuna varılabilir.



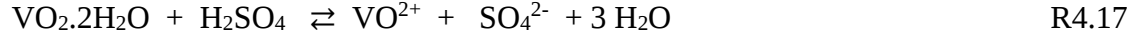
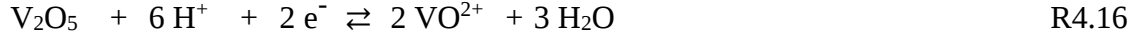
Şekil 4.28. Kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde 10 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde V, Ag, Mn, Co, Ni ve Fe oksitleri içeren PPy esaslı kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** Simetrik ve **B.** Asimetrik konfigürasyonları için PVA/ H_2SO_4 jel elektroliti içinde 0.5 A g^{-1} da hücre voltajlarının zamana göre değişimi.

Çizelge 4.12. Kendi metalleri ile int. GK ($A = 0.2 \text{ cm}^2$) yüzeylerine galvanostatik olarak sentezlenen metal oksit/PPy kaplanmış elektrotlar (10.0 mg cm^{-2}) kullanılarak hazırlanan hücrelerin 0.5 A g^{-1} akım yoğunluğunda galvanostatik **şarj-deşarj** eğrilerinden elde edilen kapasitif performansları.

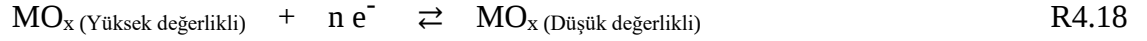
Elektrotlar	Hücre	Hücre potansiyeli / V	$C_m / F \text{ g}^{-1}$	$\eta / \%$	$E / \text{Wh kg}^{-1}$	$P / \text{kW kg}^{-1}$	Döngü Ömrü / % (1000 döngü)
V-int.GK/PPy/VO _x /CMC	Simetrik	0.8	201	83	17.87	0.29	82
	Asimetrik	1.2	48	98	9.60	0.43	74
Pb-int.GK/PPy/PbO _x /CMC	Simetrik	0.8	247	84	21.96	0.29	94
	Asimetrik	1.2	53	95	10.60	0.43	92
Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC	Simetrik	0.8	145	68	12.89	0.29	63
	Asimetrik	1.0	44	81	6.11	0.36	72
Mn-int.GK/PPy/MnO _x /CMC	Simetrik	0.8	167	100	14.84	0.29	51
	Asimetrik	1.2	44	87	8.80	0.43	62
Co-int.GK/PPy/CoO _x /CMC	Simetrik	0.8	151	84	13.42	0.29	48
	Asimetrik	1.2	41	100	8.80	0.43	54
Ni-int.GK/PPy/NiO _x /CMC	Simetrik	0.8	162	100	14.40	0.29	53
	Asimetrik	1.2	43	95	8.60	0.43	57
Fe-int.GK/PPy/FeO _x /CMC	Simetrik	0.6	128	100	6.40	0.22	41
	Asimetrik	1.2	40	95	8.00	0.44	52

Ag-int.GK/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrodu kullanılarak hazırlanan iki elektrotlu hücrede döngü ömrü diğerlerine (Mn, Co, Ni ve Fe) göre yüksektir (Çizelge 4.9). Bu, PbSO₄ durumuna benzer şekilde, Ag₂SO₄ ın çözünürlüğünün düşük olması ile ilişkilendirilebilir. H₂SO₄ çözeltisi içinde şarj-deşarj sırasında Ag/Ag₂O çiftinin yanında Ag/Ag₂SO₄ çifti de tersinir olarak çalışarak kompozitin döngü ömrüne katkı sağladığı söylenebilir.

V-int.GK/PPy/VO_x/CMC elektrodu kullanılarak hazırlanan iki elektrotlu hücre en yüksek ikinci döngü ömrüne sahiptir. PPy/VO_x/CMC kompozitine enkapsüle olan V₂O₅ türü VO²⁺ ye tersinir olarak indirgenir (Weast et al. 1988) (R4.16). Kompozitteki diğer bir tür olan VO₂.2H₂O ise VOSO₄.2H₂O ye (VO²⁺) dönüşür (R4.17) (Bai et al. 2014; Chen and Xue 2016; Deriouche et al. 2019; Liang et al. 2016). Böylece R4.17, reaksiyon R4.16 nın tersinir olarak devam etmesini destekler ve bu sayede kompozitin döngü ömrü artar (Lawton et al. 2018; Senthilkumar et al. 2013; Wang et al. 2019).



Mangan, nikel, kobalt ve demir oksitlerini içeren kompozitlerde H_2SO_4 çözeltisinde şarj-deşarj sırasında yüksek değerlikli metal oksit türleri (R4.18) düşük değerlikli metal oksit türlerine tersinir olarak dönüşebilmektedir (Devaraj and Munichandraiah 2007; Dupont et al. 2018; Long et al. 2018; Suhasini and Chitharanjan Hegde 2012; Wang et al. 2012a; Xia et al. 2014).



Sonuç olarak H_2SO_4 ortamında şarj-deşarj sırasında PPy türü PPy^+ ya (R4.14), yüksek değerlikli metal oksitlerde düşük değerliklerine tersinir olarak dönüşür (R4 15-18).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırmak için, literatürde bulunan metal oksit ve iletken polimer esaslı süperkapasitörlerin elektrokimyasal özellikleri Çizelge 4.13 de sunulmuştur. Buna göre, kendi metalleri ile int. grafit elektrot yüzeylerinde tek adımda eş zamanlı olarak sentezlenen PPy/metal oksit kompozit elektrot malzemeleri (Çizelge 4.12) elektrokimyasal süperkapasitörler için umut vadetmektedir.

Çizelge 4. 13. Literatürdeki PPy esaslı süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları

Elektrot	Elektrolit	Potansiyel Aralık / V	SC / F g ⁻¹ (mA cm ⁻²) (kütle yüklemesi)	E / Wh kg ⁻¹	P/ kW kg ⁻¹	% Döngü ömrü (döngü)	Ref
PPy/grafen	H ₂ SO ₄	0.7	- (-)	50.1	0.4	86 (1000)	(Wang et al. 2015a)
PPy/Kısmi Eksfoliye	NaCl	0.8	848 (0.8 mA/cm ²) (1 mg cm ⁻²)	110.3	0.122	80% (5000)	(Huang et al. 2018)
PPy/MWCNT	Na ₂ SO ₄	0.9	179.88 (30 mg cm ⁻²)	-	-	90.5 (1000)	(Chen and Zhitomirsky 2015b)
Sim. Süperkapasitör PPy/V ₂ O ₅	LiCl	2	295 (0.5 A g ⁻¹) (1.2 mg cm ⁻²)	82	0.8	80 (5000)	(Bai et al. 2014)
Sim. Polianilin-V ₂ O ₅ fiber	2.0	KCl	96.1 (0.15 A g ⁻¹) (2 mg cm ⁻²)	26.7	0.22	2000 (73)	(Mak et al. 2012)
Sim. Süperkapasitör PPy/MnO ₂	Na ₂ SO ₄	1.0	65 (1 A g ⁻¹) (2 mg cm ⁻²)	17.0	2.8	93 (1000)	(Gan et al. 2015)
Asim. Süperkapasitör MnO ₂ /PPy/Grafen	PVA-LiCl	1.7	68 (0.25 A g ⁻¹) (-)	16.0	3.0	75 (2000)	(Khoh and Hong 2014)
NiO/Nanofibers	KOH	0.8	929 (1 A g ⁻¹) (1 mg cm ⁻²)	20.8	0.2	88% (5000)	(Xiang et al. 2017)
NiO	Na ₂ SO ₄	1.6	481 (1 mA cm ⁻²) (6.7 g cm ⁻³)	19.5	0.016	92% (1000)	(Dhole et al. 2017)
PPy/NiO	NaCl	0.8	- (-)	39.5	0.239	25 (300)	(Peng et al. 2016b)
PPy/Ni(OH) ₂ /RGO	KOH	1.6	1633 (1 A g ⁻¹) (-)	79.6	0.8	60% (5000)	(Li et al. 2018)
PPy/CuO	NaCl	0.8	- (-)	39.5	0.044	67 (300)	(Peng et al. 2016a)
Asim. Süperkapasitör PPy/CoO	NaOH	1.8	47.2 (1 A g ⁻¹) (4 mg cm ⁻²)	11.8	5.5	99 (2000)	(Zhou et al. 2013a)
PPy/Co ₃ O ₄	KOH	0.6	398 (50 A g ⁻¹) (1 mg cm ⁻²)	-	-	-	(Wei et al. 2015)
PPy/CoO	NaOH	1.8	647 (50 A cm ⁻²) (2 mg cm ⁻²)	11.8	5.5	98% (2000)	(Zhou et al. 2013a)
CoO	NaOH	1.8	170 (50 A cm ⁻²) (2 mg cm ⁻²)	-	-	-	(Zhou et al. 2013a)
PPy/RGO/Fe ₂ O ₃	KCl	1.0	125.7 (-)	-	-	81% (200)	(Eeu et al. 2013)
CoOH/Exfoliye Graphite/PPy/ Exfoliye Graphite	KOH	1.6	-	24.9	0.224	60% (6000)	(Cai et al. 2015)
FeO _x /karbon	Li ₂ SO ₄	1.0	84 (-)	-	-	80% (1000)	(Sassin et al. 2010)
FeO/RGO	KOH	1.7	-	142	1.4	91%(10000)	(Liu et al. 2018)
FeO _x /RGO	Na ₂ SO ₄	0.8	126 (5 mV s ⁻¹)				(Gao et al. 2014)
Sim. PPy/Ru	PVA-H ₂ SO ₄	2.0	122 (2 A g ⁻¹) (-)	33.8	1.12	82 (500)	(Zhou and Xie 2017)
Polianilin-Pb	H ₂ SO ₄	0.8	- (1 A g ⁻¹) (0.9 mg cm ⁻²)	14.8	0.66	85 (1100)	(Jha et al. 2016)
PbO ₂ -karbon Nanotüp	KOH	0.6	- (2 A g ⁻¹) (10 mg cm ⁻²)	65	1.2	85 (3000)	(Soumya et al. 2015a)
Sim. Süperkapasitör PbO ₂ -Akt. Karbon	Na ₂ SO ₄	2.3	- (5 mA cm ⁻²) (11 mg cm ⁻²)	30	2.08	99.2 (1000)	(Zhang et al. 2014)
Asim. Süperkapasitör PbO ₂ / Ti/Aktif Karbon		1.0	71.5 (0.2 A g ⁻¹) (20 mg cm ⁻²)	32.7	0.10	90 (4500)	(Yu and Gao 2009)
Asim. Süperkapasitör Polianilin / PbO ₂	H ₂ SO ₄	1.2	230 (0.3 A g ⁻¹) (3 mg cm ⁻²)	30	0.20	80 (550)	(Alguail et al. 2017)
Sim. PPy/MnO ₂	1.0	Na ₂ SO ₄	65 (1 A g ⁻¹) (2 mg cm ⁻²)	17.0	2.8	1000 (93)	(Gan et al. 2015)
Ag	NaCl	0.4	240.52 (5 mV s ⁻¹)	-	-	-	(Oje et al. 2018)
Ag ₂ O	NaCl	0.4	275.50 (5 mV s ⁻¹)	-	-	-	(Oje et al. 2018)
Polianilin/Ag ₂ O/RGO	KOH	0.3	1572 (0.05 A g ⁻¹)	-	-	85% (3000)	(Usman et al. 2016)

4.4. Büyük Ölçekte Hazırlanan Bazı Kompozitlerin İki Elektrotlu Simetrik ve Asimetrik Hücre Davranışlarının İncelenmesi

Büyük alana sahip elektrotlar (1 cm^2 ve 6.25 cm^2) kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin şarj-deşarj testleri Teflon split test sisteminde (Şekil 3.3 B) PVA/ H_2SO_4 (PVA: polivinilalkol) jel elektroliti içinde gerçekleştirildi. Asimetrik süperkapasitör içinde kullanılan negatif elektrot iki basamakta hazırlandı: (1) aktif karbon (%80), karbon siyahı (%10) ve bağlayıcı olarak kullanılan %10 luk polivinil diflorür (N-metil pirolidon çözücüsünde) karıştırıldı. Bölüm 4.3.2 de hazırlanan karbon elektrottan (0.2 cm^2) farklı olarak burada yüzey alanını arttırmak amacıyla %80 oranında aktif karbon kullanıldı. (2) Bu çamur GK yüzeyine homojen olarak sıvand, 12 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 12 saat 80°C de bekletildi. Pozitif elektrotlar, kendi metalleri ile int. GK yüzeylerine PPy/metal oksit kompozitler sentezlenerek hazırlandı. Simetrik süperkapasitörde, kompozit kaplanmış elektrotlar hem pozitif hem de negatif elektrot olarak kullanıldı. Teflon split test sistemi içinde seperatör olarak kullanılan filtre kağıdı ve elektrotlar kullanılmadan önce şartlandırma için elektrolit çözeltisinde 12 saat süreyle bekletildi. Süperkapasitörlerin performansları elektrokimyasal empedans, dönüşümlü voltamogram ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri yapılarak incelendi.

Kendi metalleri ile int. GK yüzeylerindeki PPy/metal oksit kompozitlerden yüksek kapasite ve aynı zamanda yüksek döngü ömrüne sahip Pb-int.GK/PPy/ PbO_x /CMC ve V-int.GK/PPy/ VO_x /CMC elektrotları (Çizelge 4.9) büyük ölçekte denendi. Literatürde MnO_2 ile ilgili birçok enerji depolama çalışmasında elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Chodankar et al. 2016; Devaraj and Munichandraiah 2007; Dubal et al. 2011; Lu and Zhou 2011; Lv et al. 2012; Suhasini and Chitharanjan Hegde 2012; Wang et al. 2012b; Yue et al. 2014; Zhou et al. 2016). Bu nedenle ilave olarak döngü ömrü nispeten düşük olmasına rağmen kapasitif özelliği iyi olan Mn-int.GK/PPy/ MnO_x /CMC elektrodu ile de çalışıldı. Öncelikle polimerizasyon çözeltilerinde GK yüzeylerine metallerin elektrokimyasal olarak interkalasyonu 0.0 ile -2.0 V arasında 100 mV s^{-1} tarama hızında 50 döngü tarayarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon çözeltisi ise 125 mM Py, 125 mM TBABF₄, 125 mM HBF₄, 50 mM $\text{M}(\text{BF}_4)_2$ 50 mM H_2O ve 0.5 mg mL^{-1} CMC içeren asetonitril ortamıdır. Daha sonra bu elektrotlar üzerine PPy/ PbO_x /CMC, PPy/ VO_x /CMC ve PPy/ MnO_x /CMC kompozitleri 3 basamaklı sabit akım uygulanması ile sentezlendi. Karşılaştırma için tüm durumlarda elektrot yüzeyine biriktirilen

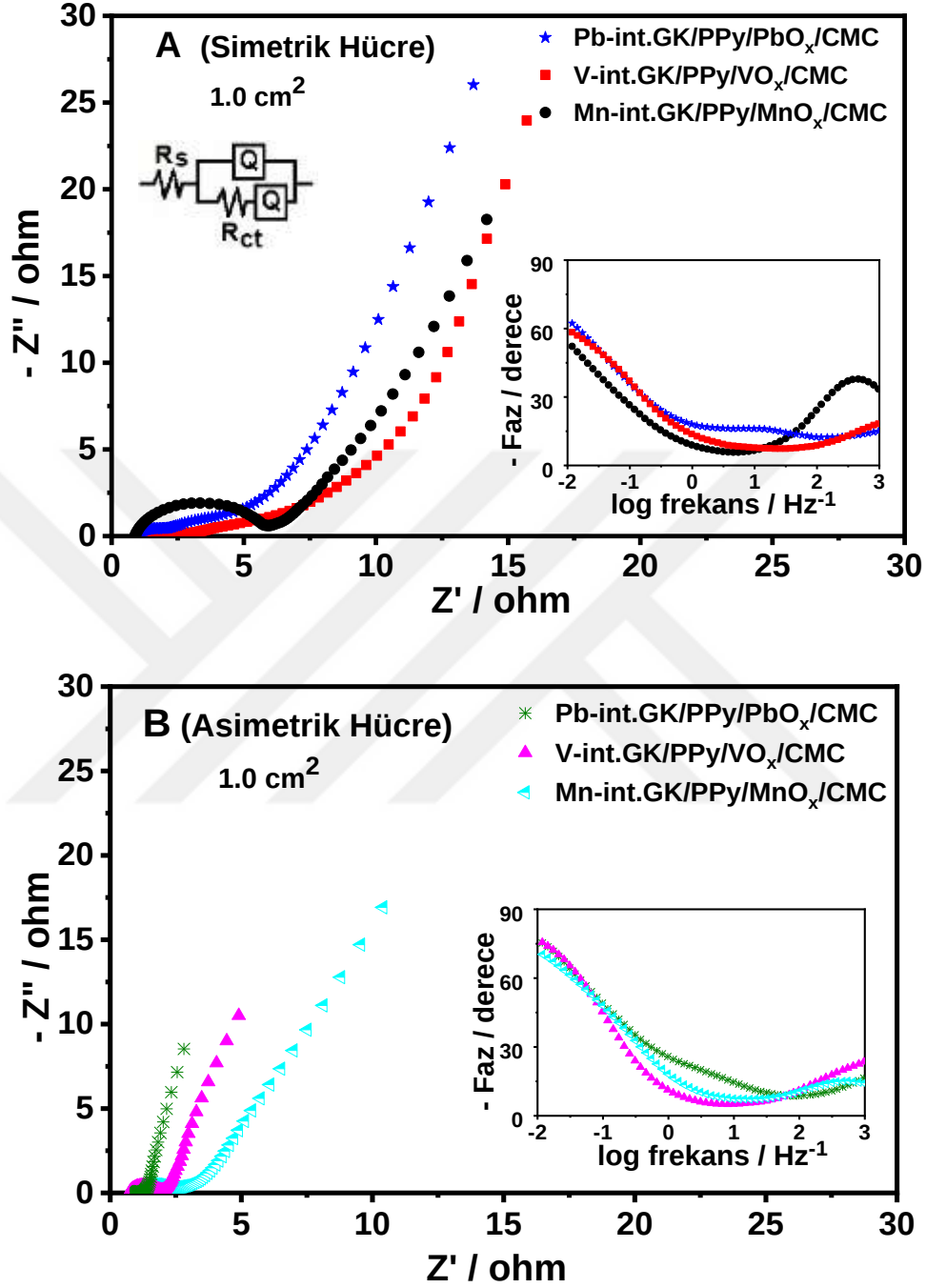
kompozitlerin kütle yüklemeleri 10.0 mg cm^{-2} olarak sabit tutuldu. Elde edilen kompozit kaplı elektrotlar ile PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde simetrik ve asimetrik süperkapasitör hücreleri hazırlandı.

4.4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

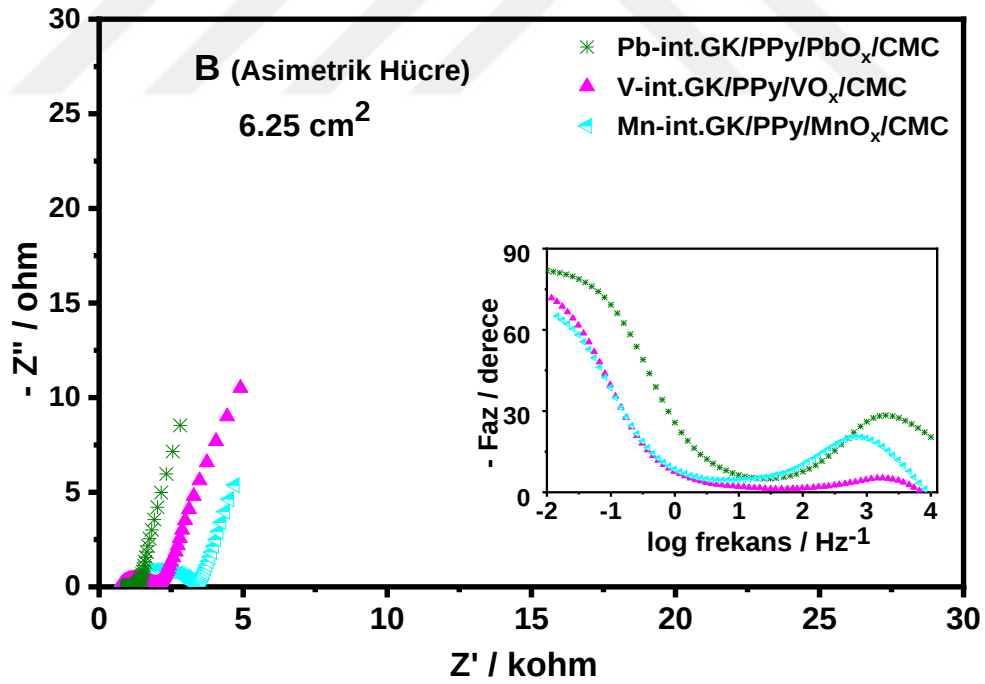
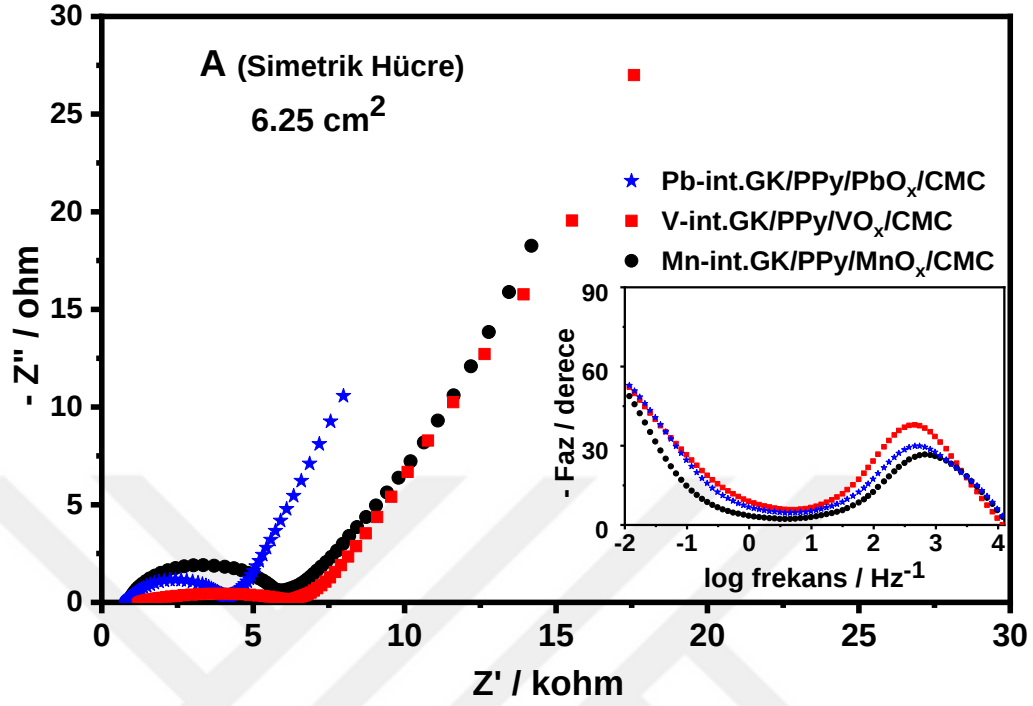
Hazırlanan hücrelerin çalışılabilirliğini test etmek için, simetrik ve asimetrik hücrelerde EIS ölçümleri alındı ve 1.0 cm^2 ($1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$) elektrotlar için sonuçlar Nyquist ve Bode eğrileri olarak Şekil 4.29 da sunuldu. Hem simetrik hem de asimetrik süperkapasitörde Nyquist eğrilerinde düşük frekans bölgesindeki dik çıkışlar (daha yüksek kapasitif davranışın göstergesi) hazırlanan kompozit kaplamaların süperkapasitör hücresinde elektrot olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bode eğrilerinin düşük frekans bölgesindeki faz açılarının yüksek olması da bu durumu desteklemektedir (Edison et al. 2018; Karaca et al. 2018; Raj et al. 2018; Roy et al. 2018). ZSimpWin V3.50 programı kullanılarak $R_s(Q(R_{ct}Q))$ eşdeğer devre modeli ile empedans sonuçları karşılaştırıldı (Şekil 4.29A içinde sunulan devre). Çakıştırma işleminde hata (χ^2) değeri 6×10^{-3} den az tutuldu. Burada kullanılan parametreler R_s (çözelti direnci), Q (sabit faz elemanı, homojen olmayan sistemler için kullanılır) ve R_{ct} (yük transfer direnci) dir. R_s ve R_{ct} nin toplamı, toplam (R_{toplam}) direnci verir. Çakıştırma sonucunda elde edilen parametrelere ait değerler Çizelge 4.14 sunuldu.

Çizelge 4.14 incelendiğinde R_{toplam} değerleri hem simetrik hem de asimetrik hücreler için PbO_x, VO_x ve MnO_x içeren kompozitlerde giderek artmaktadır. Sonuçta en düşük dirençli hücreler PbO_x bulunan kompozit kullanıldığında elde edilmektedir. Dirençle ters orantılı olan Q değeri de, PbO_x ile hazırlanan kompozitte en yüksek değere ulaşmaktadır.

Bunun yanında asimetrik hücreler simetrik olanlarla karşılaştırıldığında (Çizelge 4.14) her bir durumda asimetrik hücrelerde R_{toplam} değerleri neredeyse yarıya düşmekte ve daha yüksek Q değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 4.12 de sergilenen davranışın tersine burada asimetrik hücrelerin kapasitif performansları daha yüksektir. Bunun nedeni, negatif elektrodun yüzey alanını arttırmak amacıyla eklenen %80 oranında aktif karbon içermesi olmalıdır.



Şekil 4.29. 1.0 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde PPy/MO_x/CMC kompozitleri (10.0 mg cm⁻²) kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir) (M: metal)



Şekil 4.30. 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerinde PPy/MO_x/CMC kompozitleri (10.0 mg cm⁻²) kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir) (M: metal)

Çizelge 4.14. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) GK yüzeylerine biriktirilen PPy/MO_x/CMC kompozit (10 mg cm⁻²) kaplanmış elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan empedans eğrilerinin R_s(Q(R_{ct}Q)) devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar

Alan	Elektrotlar (R(Q(RQ)))	Hücre	R _s (Ω cm ²)	Q ₁ (F cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	Q ₂ (F cm ⁻²)	R _{toplam}	χ ²
1.0 cm ²	Pb-int.GK/	Simetrik	1.108	0.00069	1.495	0.2942	2.603	0.003
	PPy/PbO _x /CMC	Asimetrik	1.125	0.00206	0.157	1.126	1.282	0.004
	V-int.GK/	Simetrik	1.057	0.00033	4.679	0.257	5.736	0.004
	PPy/VO _x /CMC	Asimetrik	0.903	0.00062	1.045	0.636	1.948	0.003
	Mn-int.GK/	Simetrik	1.310	0.00056	9.103	0.2032	10.41	0.005
	PPy/MnO _x /CMC	Asimetrik	1.157	0.00288	4.142	0.741	5.299	0.006
6.25 cm ²	Pb-int.GK/	Simetrik	6.312	0.00009	19.1	0.0848	25.41	0.004
	PPy/PbO _x /CMC	Asimetrik	7.031	0.00033	0.981	0.1801	8.013	0.003
	V-int.GK/	Simetrik	10.20	0.00002	28.22	0.0045	38.43	0.004
	PPy/VO _x /CMC	Asimetrik	5.643	0.00010	6.531	0.1018	12.17	0.005
	Mn-int.GK/	Simetrik	6.606	0.00005	29.24	0.0411	35.85	0.006
	PPy/MnO _x /CMC	Asimetrik	6.1375	0.00007	14.38	0.2206	20.52	0.005

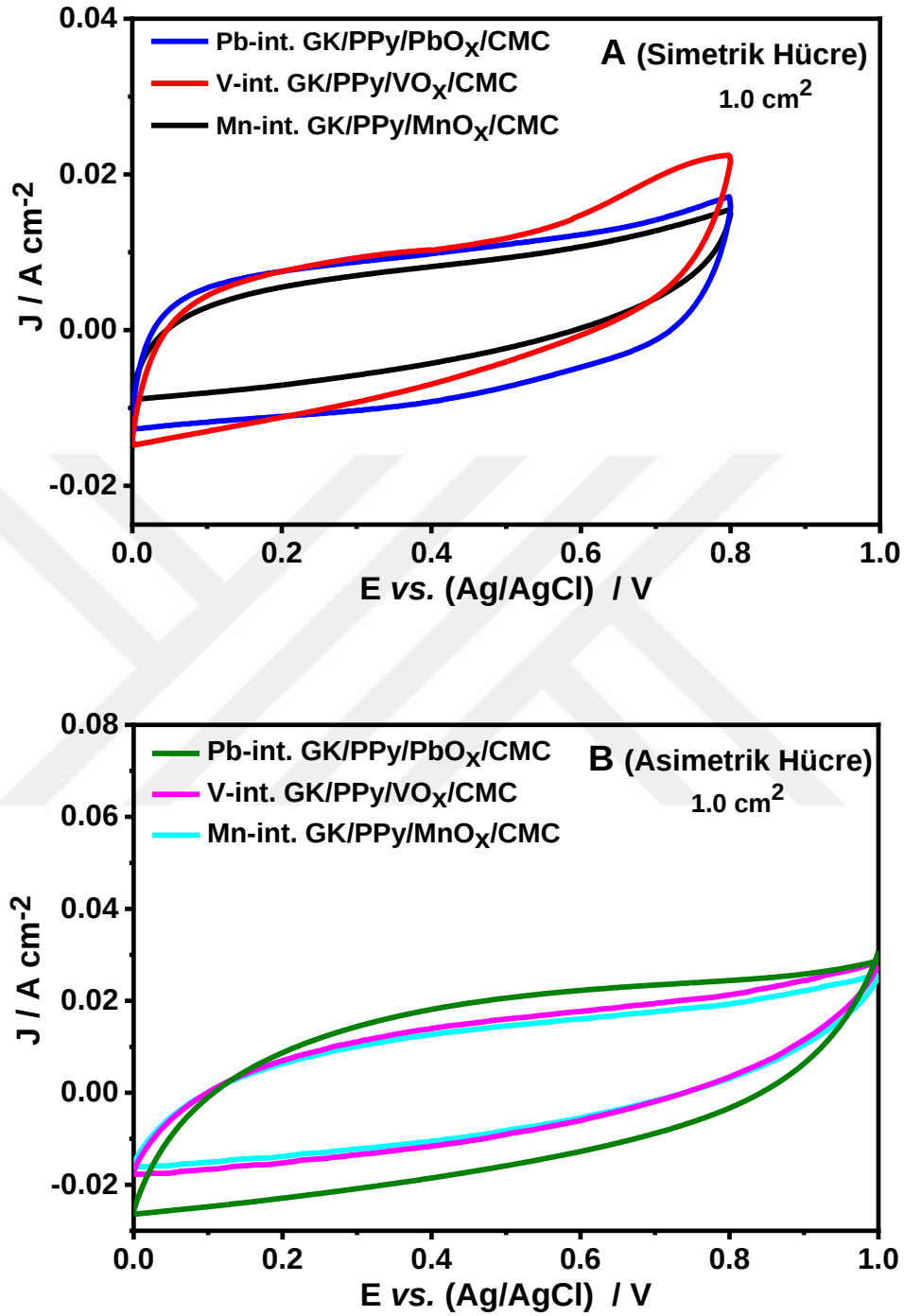
Kompozit kaplama aktif madde yüklemesi aynı olmak üzere (10.0 mg cm⁻²) daha büyük alanlı 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) elektrot yüzeyine biriktirildiğinde de (Şekil 4.30) kapasitif özelliğini kaybetmediği belirlendi. Artan alana rağmen hala kapasitif davranış sergilemesi uygulama açısından ölçeklendirilebilir olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.14 incelendiğinde artan alanla dirençte artma ve Q değerlerinde azalma gözlemlendi. Bunun nedeni büyük alana sahip elektrot yüzeyine kompozit kaplamanın 10.0 mg cm⁻² kütle yüklemesine ulaşması için uzun süre akım uygulama gerekliliği olabilir. Dolayısıyla iletken polimer bozunmaya (degradasyona) maruz kalmakta ve nispeten düşük iletkenliğe sahip aktif malzeme (kompozit) birikmektedir (Kumar et al. 2018). Buna ek olarak 1.0 cm² alanlı elektrottan elde edilen sonuçlara benzer şekilde asimetrik hücre daha düşük direnç ve daha yüksek Q değerleri sunmaktadır. Benzer şekilde en yüksek kapasitif davranışı da Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrodundan hazırlanan test hücreleri sergilemiştir.

4.4.2. Dönüşümlü Voltamogram

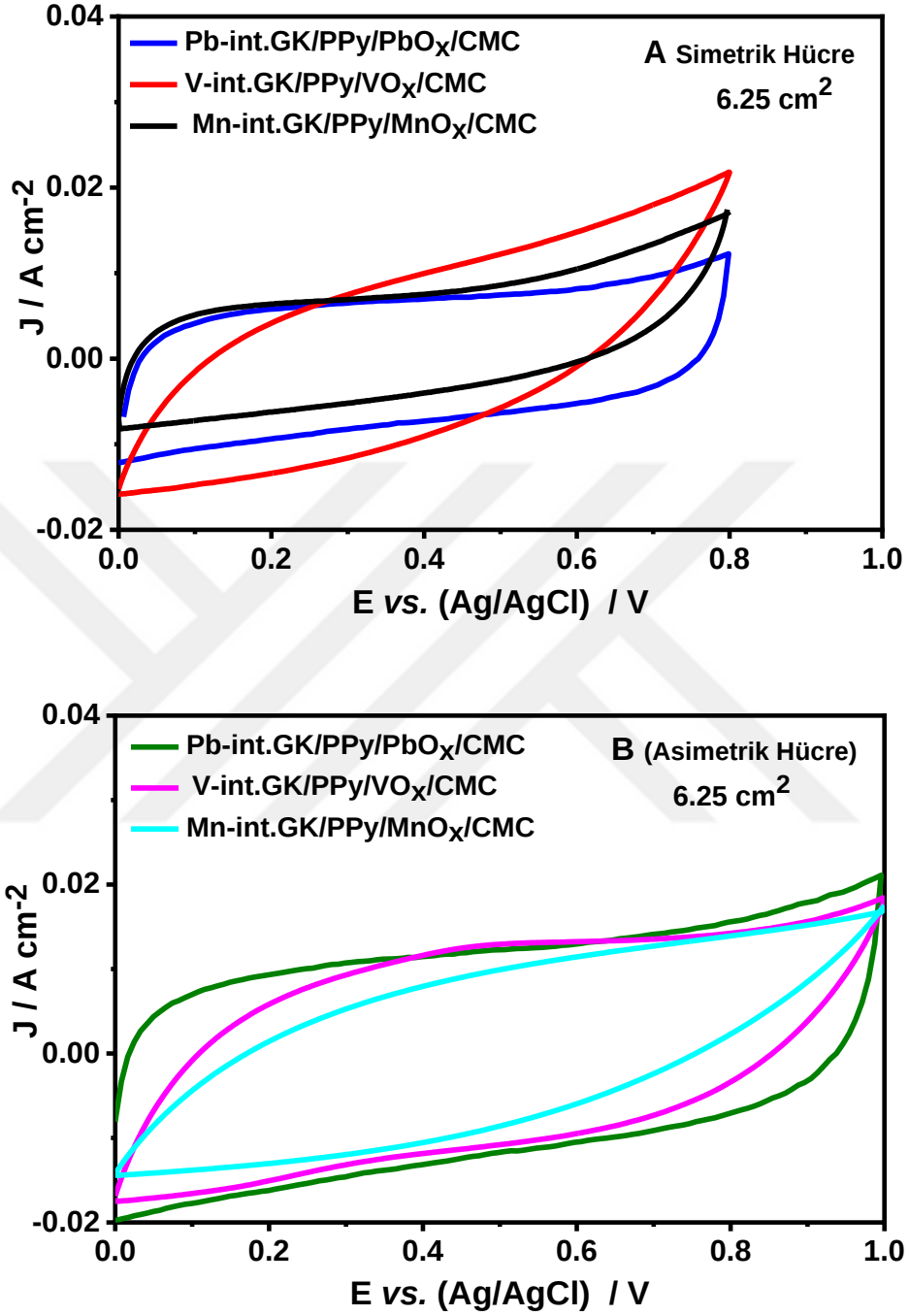
Kompozit kaplamanın kapasitif özelliklerini voltametrik olarak belirleyebilmek için 1.0 cm^2 (Şekil 4.31) ve 6.25 cm^2 (Şekil 4.32) alana sahip elektrotlarla hazırlanmış simetrik ve asimetrik hücrelerin dönüşümlü voltamogramları alındı. Şekil 4.31 den görüldüğü gibi hem simetrik hemde asimetrik hücreler için süperkapasitif davranışın göstergesi olan kare tipi dönüşümlü voltamogramlar elde edildi. Simetrik ve asimetrik sistem için spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak (Formül 1), Çizelge 4.15 de sunuldu. Kompozit kaplama aktif madde yüklemesi aynı kalacak şekilde 6.25 cm^2 GK elektrot yüzeyine biriktirildiğinde simetrik ve asimetrik olarak hazırlanan hücrelerin dönüşümlü voltamogramlarından (Şekil 4.32) görüldüğü gibi dikdörtgenimsi davranış özelliğini kaybetmemektedir. Ancak elektrot alanının artırılması kompozit direncinin artması (Çizelge 4.15) ile sonuçlandı. Bu durum Kumar ve ark.nın çalışmasında olduğu gibi enerji depolama performansında azalmaya neden oldu (Kumar et al. 2018). Sonuç olarak empedans verilerinden çıkan sonuçlara paralel olarak asimetrik hücrelerde ve kurşun oksit içeren kompozitte en yüksek kapasite değerine ulaşılmaktadır (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm^2 ($1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$) ve 6.25 cm^2 ($2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) elektrot yüzeylerine biriktirilen PPy/MO_x/CMC kompozit (10 mg cm^{-2}) kaplanmış elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarından hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Elektrotlar	Hücre	C _m / F g ⁻¹	
		A = 1.0 cm ²	A = 6.25 cm ²
Mn-int.GK/	Simetrik	105	85.0
PPy/MnO _x /CMC	Asimetrik	140	135
Pb-int.GK/	Simetrik	110	100
PPy/PbO _x /CMC	Asimetrik	160	150
V-int.GK/	Simetrik	100	60.0
PPy/VO _x /CMC	Asimetrik	125	89.0



Şekil 4.31. 1 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeylerindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (M: metal).



Şekil 4.32. 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int.GK yüzeylerindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ (M: metal).

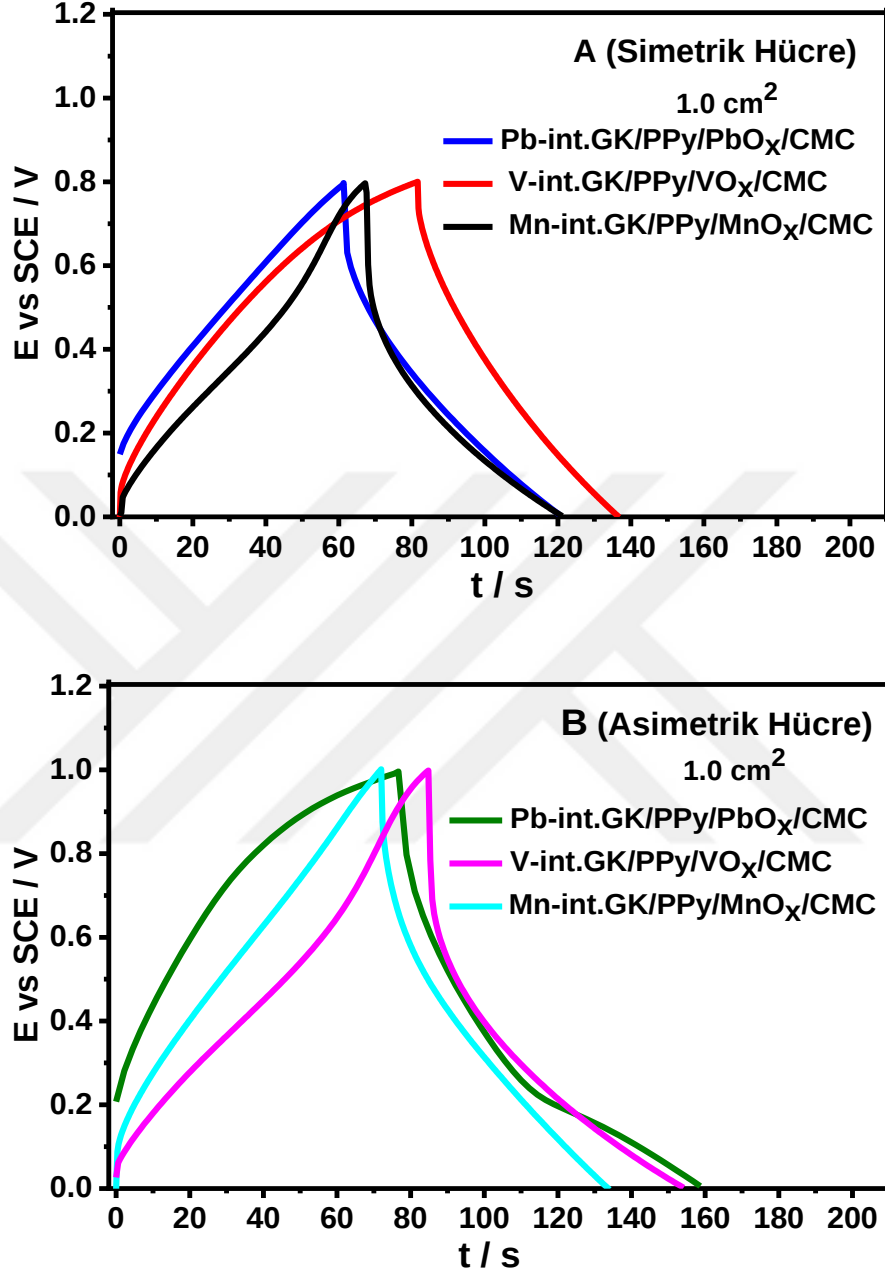
4.4.3. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testi

1.0 cm² alanlı kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC kompozitleri kullanılarak simetrik ve asimetrik hücreleri hazırlandı. Bu hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde galvanostatik şarj-deşarj testleri 2.0 A g⁻¹ da gerçekleştirildi ve kaydedilen eğriler Şekil 4.33 de, bu eğrilerden hesaplanan spesifik kapasitans (Formül 3), kulombik verim (Formül 5), enerji yoğunluğu (Formül 6) ve güç yoğunluğu (Formül 7) değerleri Çizelge 4.16 da sunuldu.

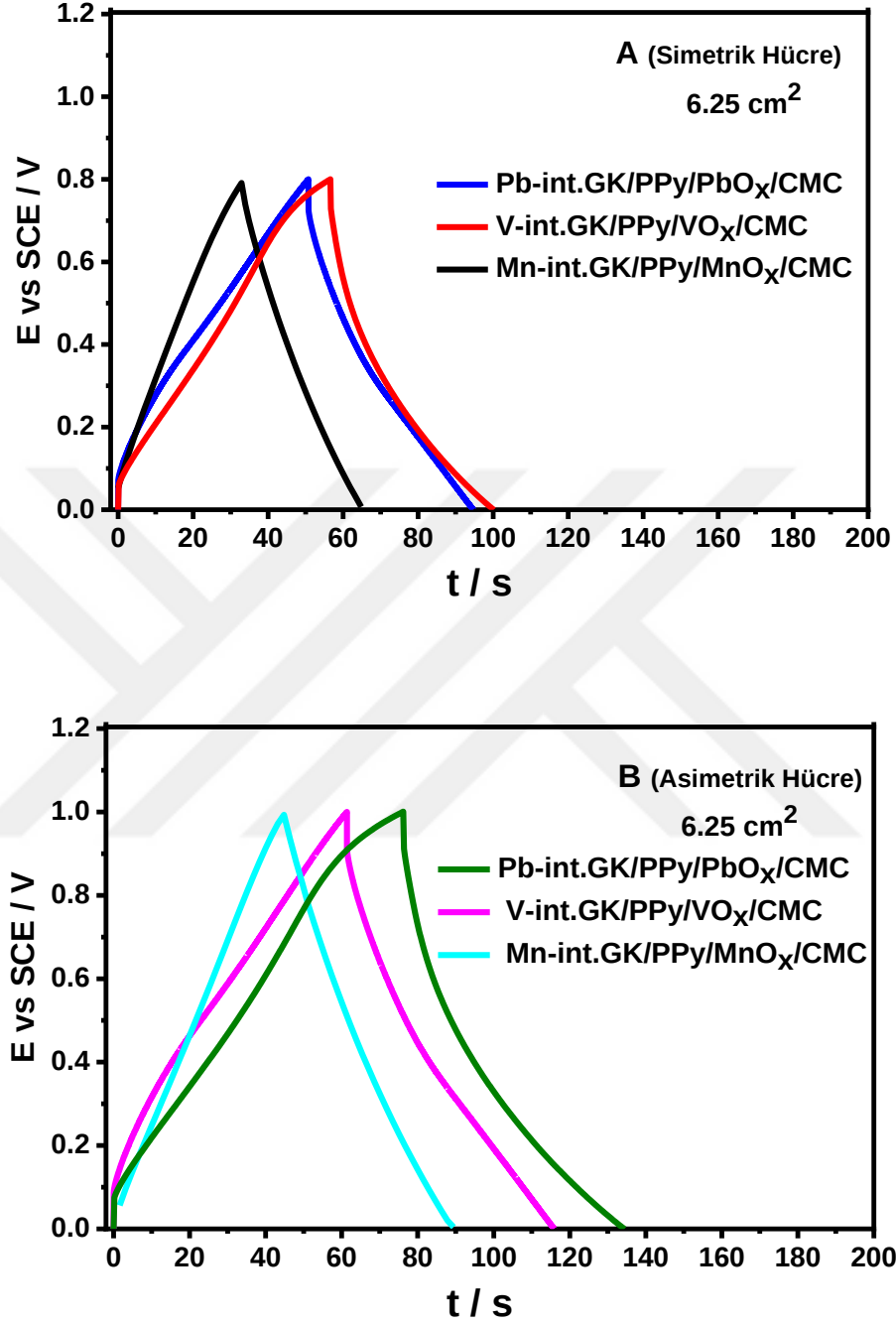
Çizelge 4.16 da sunulan sonuçlar incelendiğinde, negatif elektrotta aktif karbon kullanılmadan hazırlanan hücrelerden elde edilen sonucun (Bölüm 4.3.2, Çizelge 4.12) tersine, asimetrik hücrede, simetrik hücredekine göre daha yüksek kapasitif performans (dönüşümlü voltametrinin sonuçlarıyla uyumludur) ve dolayısıyla daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmektedir. Bunun nedeni, negatif elektrotun yapısına karbon siyahının yanında yüzey alanını arttırmak amacı ile aktif karbon (%80) eklenmesi olmalıdır. Bu sayede negatif bölgede daha yüksek kapasiteye sahip bir elektrot hazırlanmış oldu. Ayrıca kulombik verimler dikkate alınarak potansiyel aralıkları belirlendiğinde simetrik hücrelerde hücre potansiyeli 0.8 V (Şekil 4.33A) iken asimetrik hücrelerde 1.0 V (Şekil 4.33.B) dur. Asimetrik hücrelerdeki geniş hücre potansiyeli sayesinde güç yoğunlukları da simetrik hücredekilerden daha yüksektir.

Elektrot alanı arttırılarak 6.25 cm² lik elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik hücrelerin şarj-deşarj testleri gerçekleştirildiğinde (Şekil 4.34) ise kaplama direnci ve dolayısıyla simetrik ve asimetrik hücrelerde IR direnci artmaktadır (Kumar et al. 2018). Bu da spesifik kapasitanstaki azalmaya ve dolayısıyla enerji yoğunluğunda da azalmaya neden olmaktadır (Çizelge 4.13).

1.0 cm² ve 6.25 cm² alanlı elektrotlarla hazırlanan simetrik ve asimetrik hücrelerin döngü ömürleri, 1000 döngü şarjdeşarj testi gerçekleştirilerek incelendi (Şekil 4.35 ve Şekil 4.36). Hem simetrik hem de asimetrik hücrelerde döngü ömürleri birbirlerine yakın olmakla birlikte PbO_x ve MnO_x içeren kompozitlerde daha yüksek iken VO_x inkinde daha düşüktür (Çizelge 4.16). Yüksek döngü ömrünün nedeni şarj-deşarj sırasında kurşun sülfat tuzunun az çözünmesi ve MnO_x nin ilave psödokapasitif etki göstermesi olabilir.



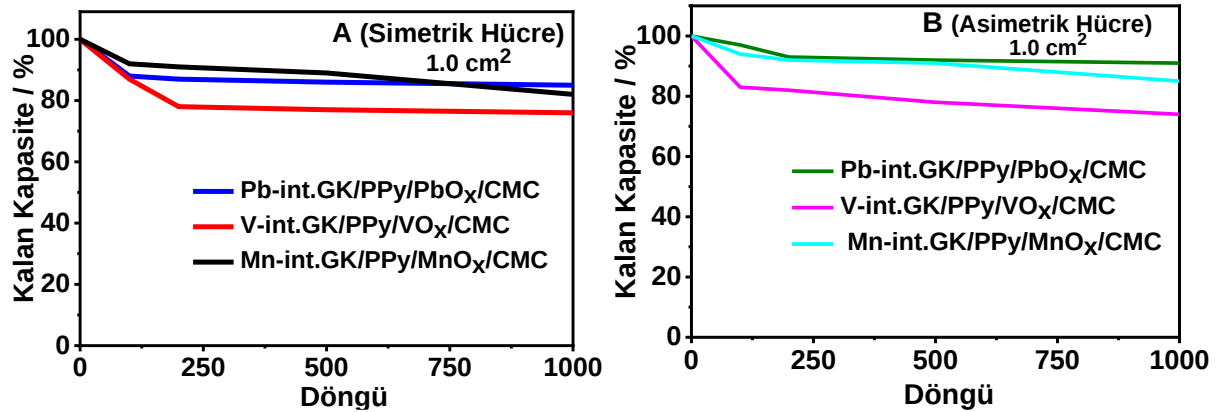
Şekil 4.33. 1.0 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik **şarj-deşarj** eğrileri (M: metal)



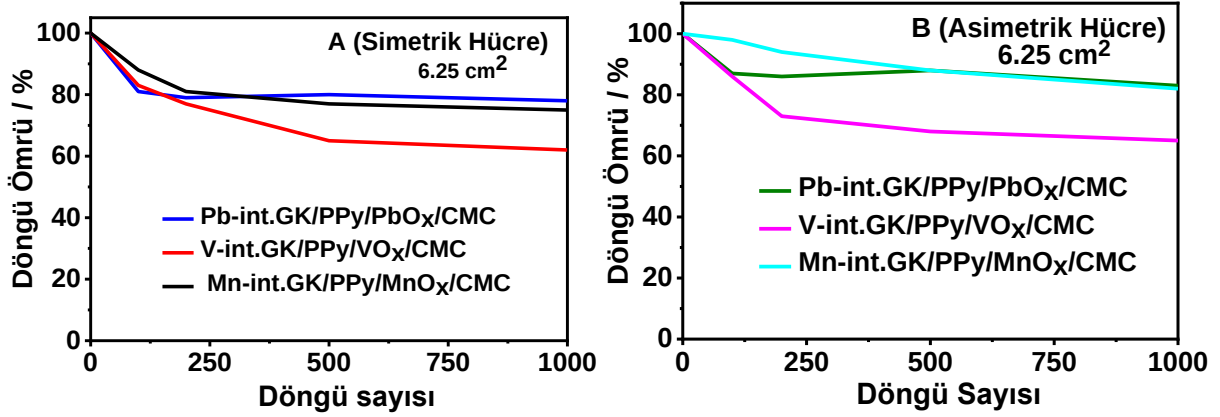
Şekil 4.34. 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik **şarj-deşarj** eğrileri (M: metal)

Çizelge 4. 16. Kendi metalleri ile elektrokimyasal olarak int. 1.0 cm² (1.0 cm x 1.0 cm) ve 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) GK elektrot yüzeylerine biriktirilen PPy/MO_x/CMC kompozit (10 mg cm⁻²) kaplanmış elektrotlarla hazırlanmış simetrik ve asimetrik test hücrelerinin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda kaydedilen şarjdeşarj eğrilerinden elde edilen kapasitif performansları.

Alan	Elektrotlar	Hücre	Hücre potansiyeli / V	C _m / F g ⁻¹	η / %	E / Wh kg ⁻¹	P / kW kg ⁻¹	Döngü Ömrü / % (1000 döngü)
1.0 cm ²	V-int.GK/PPy/VO _x /CMC	Simetrik	0.8	133	88	11.9	0.29	76
		Asimetrik	1.0	142	81	19.7	0.36	74
	Pb-int.GK/PPyPbO _x /CMC	Simetrik	0.8	150	99	13.3	0.29	85
		Asimetrik	1.0	165	100	22.9	0.36	91
	Mn-int.GK/PPy/MnO _x /CMC	Simetrik	0.8	131	79	11.6	0.29	82
		Asimetrik	1.0	138	87	19.2	0.36	85
6.25 cm ²	V-int.GK/PPy/VO _x /CMC	Simetrik	0.8	109	77	9.69	0.29	62
		Asimetrik	1.0	110	100	15.3	0.36	65
	Pb-int.GK/PPyPbO _x /CMC	Simetrik	0.8	110	87	9.78	0.29	79
		Asimetrik	1.0	116	88	16.1	0.36	83
	Mn-int.GK/PPy/MnO _x /CMC	Simetrik	0.8	81	99	7.20	0.29	78
		Asimetrik	1.0	89	100	12.4	0.36	82

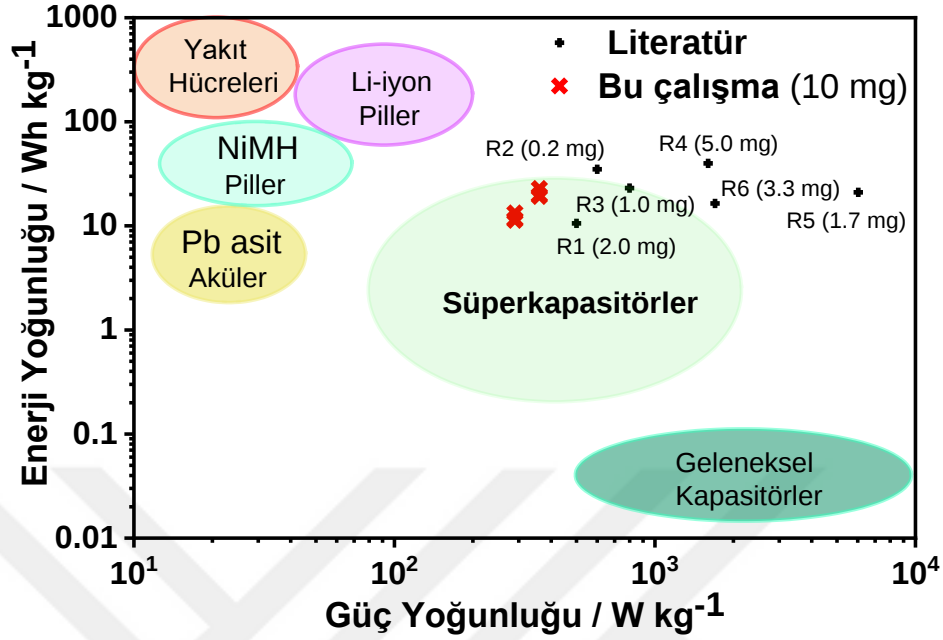


Şekil 4.35. 1 cm² (1 cm x 1 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik şarjdeşarj eğrilerinden hesaplanan döngü ömürleri (M: metal)



Şekil 4.36. 6.25 cm² (2.5 cm x 2.5 cm) lik kendi metalleri ile int. GK yüzeyindeki PPy/MO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) kompozit kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan **A.** simetrik, **B.** asimetrik hücrelerin PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik **şarj-deşarj** eğrilerinden hesaplanan döngü ömürleri (M: metal)

Şekil 4.37 de, Ragone eğrisi, literatürde çalışılan süperkapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama aygıtlarının güç yoğunlukları ve enerji yoğunlukları ile bu çalışmanın sonuçları sunuldu. Burada 1.0 cm² lik elektrotların sonuçları karşılaştırıldı. Genel olarak süperkapasitör malzemeler karşılaştırıldığında grafen ve elektrokimyasal indirgenmiş grafenden hazırlanan elektrotlar yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Burada kütle yüklemesi (10.0 mg cm⁻²) diğer kütle yüklemelerinden (0.2- 5.0 mg cm⁻²) daha fazla olmasına rağmen bu çalışmada elde edilen sonuçlar süperkapasitörlerin yer aldığı bölge içinde bulunmaktadır. Sonuç olarak, bu çalışmada kendi metalleri ile interkalasyonuyla oluşan exfoliye grafit yüzeyine sentezlenen nano-boyutlu metal oksitlerin homojen olarak enkapsüle olduğu PPy esaslı kompozit kaplanmış elektrotlardan hazırlanan asimetrik ve simetrik hücrelerin literatürdeki benzer çalışmalarla yarışabilir düzeyde olduğu söylenebilir.



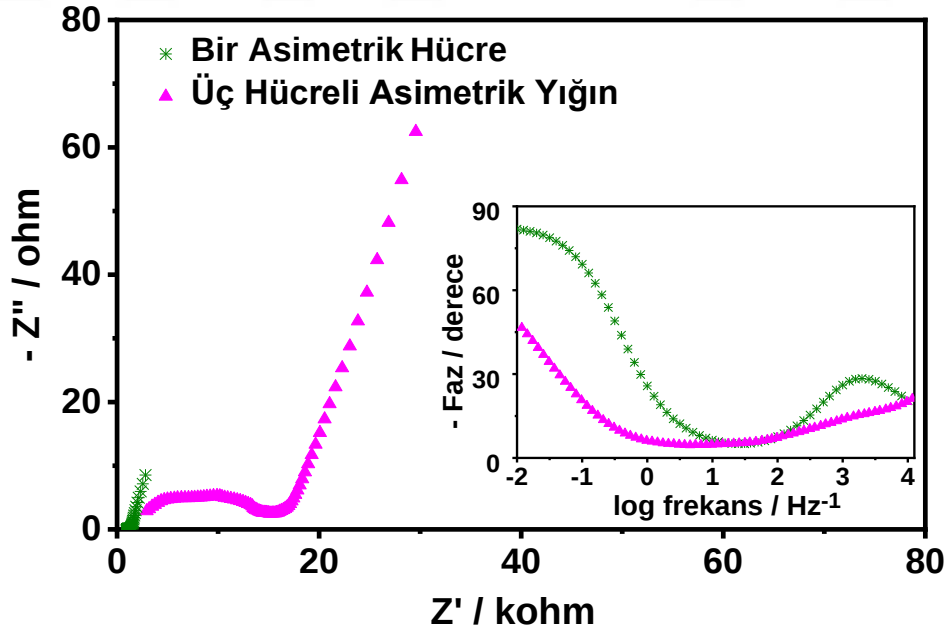
Şekil 4.37. 1.0 cm² lik kendi metalleri ile int.GK yüzeylerinde 10 mg cm⁻² kütle yüklemesinde V, Pb ve Mn oksitleri içeren PPy esaslı kaplanmış elektrotlar kullanılarak hazırlanan simetrik ve asimetrik konfigürasyonların konumunu gösteren Ragone eğrisi.(+: Çizelge 4.13 de sunulan bu çalışmanın verileri, *:literatür verileri) (R1 (Karbon nanotüp esaslı): (Guo et al. 2019), R2 (MnO₂ esaslı): (Li et al. 2014), R3 (MnS/grafen esaslı): (Zhang et al. 2017), R4 (Nikel oksit esaslı): (Luan et al. 2013), R5 (Ni esaslı metal organik çerçeveler): (Du et al. 2018) R6 (Co₃O₄ esaslı): (Wang et al. 2014b))

4.5. Elektrokimyasal Üç Hücreli Asimetrik Yığın (Stack) Testi

Bir önceki bölümde kendi metalleri ile int. elektrot (1.0 cm² ve 6.25 cm²) yüzeylerine sentezlenen kompozit kaplamalar incelendiğinde, hem simetrik hem de asimetrik hücrelerde en iyi kapasitif davranış ve döngü ömrünü sergileyen kompozitin PbO_x içeren PPy kaplama olduğu belirlenmişti. Bu nedenle uygulanabilirliği test etmek için üç hücreli yığın testleri bu kompozit ile denendi. Üç adet birimden oluşan yığın pozitif, negatif ve bipolar elektrotlar ile bu elektrotları birbirinden ayıran seperatörler kullanılarak hazırlandı. Pozitif elektrot olarak Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC elektrot, negatif elektrot olarak aktif karbon: karbon siyahı esaslı karbon elektrot ve bipolar elektrot olarak grafit bipolar elektrodu kullanıldı. Bir hücre ile karşılaştırmak için kullanılan kompozitlerin kütle yüklemeleri 10.0 mg cm⁻² olarak sabit tutuldu. Bu elektrotlar 3 hücreli bir sistem oluşturmak üzere split test hücresi içine yerleştirildi

ve PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirildi.

Hazırlanan üç hücreli asimetrik yığının empedans spektroskopisi incelendiğinde (Şekil 4.38) Bode eğrilerinin düşük frekans bölgesindeki faz açısının azalması kapasitif davranışın azalmasıyla ilişkilendirilebilir. Yine de düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisindeki dik çıkış kaplamanın hala kapasitif özelliğini sürdürdüğünü göstermektedir. ZSimpWin V3.50 programı kullanılarak $R_s(Q(R_{ct}Q))$ eşdeğer devre modeli ile empedans sonuçları karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucunda elde edilen parametrelere ait değerler Çizelge 4.17 de sunuldu. Buna göre toplam dirençteki artma ve kapasitedeki azalma açıkça görülmektedir. Aslında üç hücreli asimetrik yığın direncinin gerçekte üç hücrenin toplam direncine yakın olması beklenir. Ancak hücrede kullanılan bipolar elektrotların dirençlerinin de toplam dirence katkıda bulunduğu açıkça ortaya çıkmaktadır. Ayrıca kapasitedeki azalma, hücreler arası ortaya çıkan kaçak akım nedeniyle olabilir (Berndt and Spahr 2001; Wang et al. 2016b; Zhang et al. 2010b; Zhou et al. 2012).

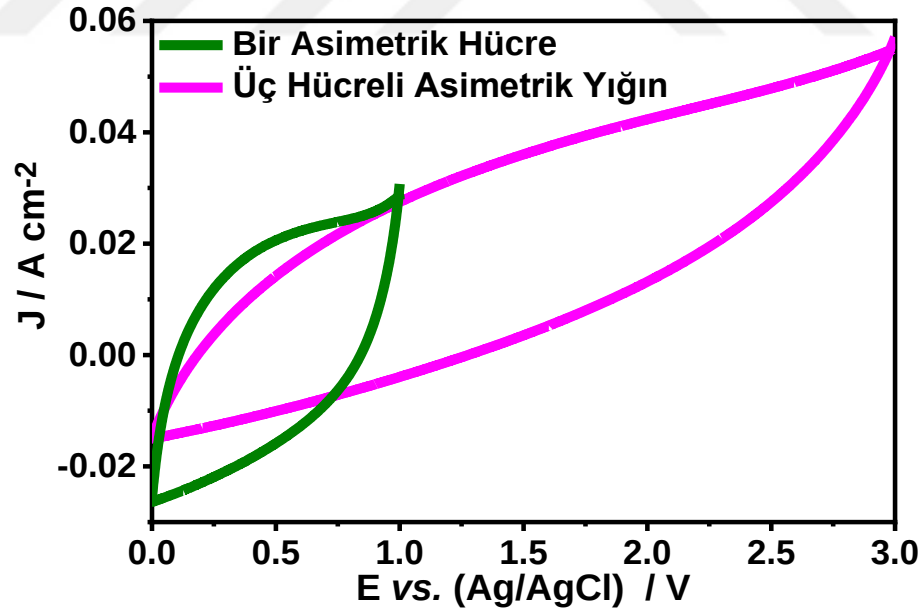


Şekil 4.38. 1.0 cm² (1 cm x 1 cm) lik Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC (10.0 mg cm⁻²) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri (Eşdeğer devre ve Bode eğrileri şekil içinde gösterilmiştir)

Çizelge 4.17. 1.0 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) lik Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC (10.0 mg cm^{-2}) elektrodu kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan empedans eğrilerinin $R_s(Q(R_{ct}Q))$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar

	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_1 (F cm^{-2})	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Q_2 (F cm^{-2})	R_{toplam}	χ^2
Bir Asimetrik Hücre	1.108	0.00069	1.495	0.2942	2.603	0.003
Üç hücreli asimetrik yığın	2.400	0.00006	13.09	0.0959	15.49	0.004

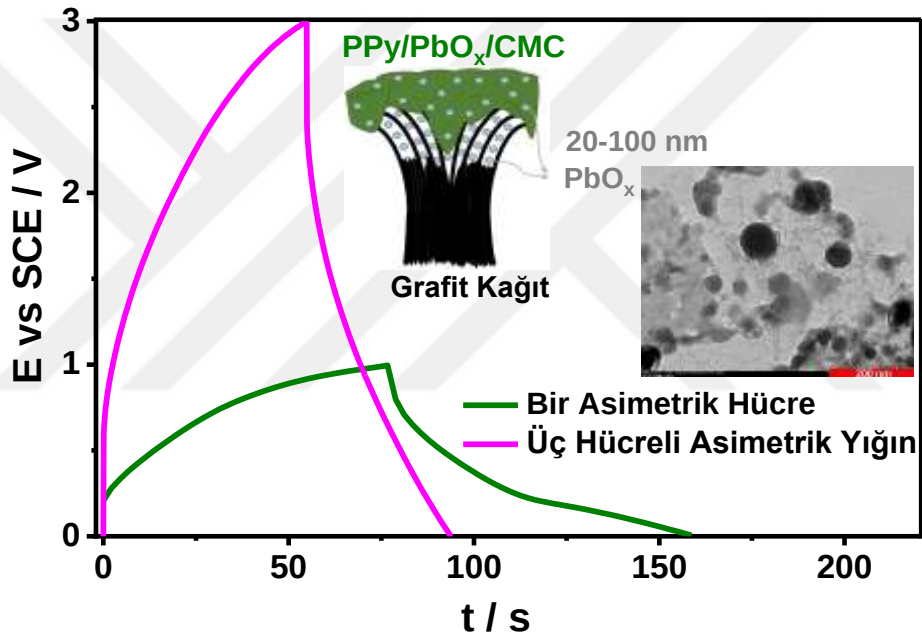
Üç hücreli asimetrik yığının 0.0 V ile 3.0 V aralığında dönüşümlü voltamogramları alındığında (Şekil 4.39) süperkapasitif davranışın göstergesi olan kare tipi davranışını sürdürdüğü gözlenmektedir. Spesifik kapasitans değeri ise 30 F g^{-1} değerine kadar düşmektedir, bu değer bir hücre için belirlenen 160 F g^{-1} (Çizelge 4.12) değerinden yaklaşık beş kat daha düşüktür. Bunun nedeni empedans sonuçlarında belirtildiği gibi toplam dirençteki artış ve kaçak akım ile açıklanabilir.



Şekil 4.39. 1.0 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) lik Pb-int.GK/PPy/PbO_x/CMC (10.0 mg cm^{-2}) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA:H₂SO₄ jel elektrolit çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Üç hücreli asimetrik yığının 2.0 A g^{-1} akım yoğunluğunda şarj-deşarj testi incelendiğinde %70 kulombik verimle 3.0 V değerine ulaşabilmektedir. Spesifik kapasitesi ise 24.9 F g^{-1} kadar

azalmaktadır, bu değer bir hücre için 165 F g^{-1} (Çizelge 4.15) olup yaklaşık altı kat düşmüştür. Enerji yoğunluğu 28.3 Wh kg^{-1} (bir hücre 22.9 Wh kg^{-1}) ve güç yoğunluğu ise 1.09 kW kg^{-1} (0.36 kW kg^{-1}) olup güç yoğunluğunda yaklaşık üç kat artış ortaya çıkmaktadır. 1000 döngü sonunda ise kapasitesinin %81 ini koruyabilmektedir. Sonuç olarak nano-boyutlu PbO_x içeren PPy kompozit kaplı elektrotları ile hazırlanan üç hücreli asimetrik yığının %70 kulombik verimle 3.0 V'a kadar çalışabildiği belirlenmiştir. Sonuçta, kompozit kaplamalar kullanılarak hazırlanan elektrotlar, yığın tasarımı için umut vadetmektedir.



Şekil 4.40. 1 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) lik Pb-int.GK/PPy/ PbO_x /CMC (10.0 mg cm^{-2}) elektrotları kullanılarak hazırlanan bir hücre ve üç hücreli asimetrik yığının PVA: H_2SO_4 jel elektrolit çözeltisinde 2.0 A g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen galvanostatik **şarj-deşarj** eğrileri.

5. YORUM

◆ Kalem ucu grafit elektrot (KG) yüzeyine metal (V, Pb, Ag, Mn, Co, Ni, Fe) tetrafloroborat tuzlarını içeren asetonitril ortamında tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄), HBF₄, karboksimetil selüloz (CMC), Triton-X 100 (TX100) ve su varlığında polipirol (PPy) /metal oksit kompozitleri tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlendi. Kaplamaların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelendi ve kompozitte direncin azaldığı, kapasitif özelliklerinin geliştiği belirlendi. Bunun nedeni, kaplamanın etkin yüzey alanının artmasından, dört bileşenin (PPy, MO_x, TX100 ve CMC) ideal kombinasyonundan, PPy ve metal oksit arasındaki sinerjik etkiden olabilir.

◆ Kompozitler, kendi metallerinin interkalasyonu ile KG yüzeyinde oluşan kısmi eksfoliyeye olmuş grafen tabakaları yüzeyine sentezlendiğinde, daha yüksek kapasitif performans sergilediler. Kaplamanın kapasitesine substratın katkısının çok az olduğu belirlendi. XRD analizlerinde kompozitin biriktirilmesi esnasında interkale elektrot yüzeyindeki metal türlerinin yükseltgenerek metal oksitlerine dönüştüğü ve EDX haritalama analizlerinde ise homojen olarak dağıldığı gözlemlendi.

◆ Kompozitlerin yapısında bulunan metal oksitlerin fazları XRD ile kimyasal bileşimi SEM-EDX incelendi. Kompozitlerde metal miktarlarının %2-5 oranında (EDX) ve metal oksitlerin farklı fazlarda (XRD) olduğu belirlendi:

VO_x: V₂O₅.H₂O, VO₂.H₂O

MnO_x: MnO, MnO₂ ve Mn₃O₄

PbO_x: PbO.H₂O, Pb₃O₄, α-PbO₂ ve β-PbO₂

Ag ve Ag₂O

CoO_x: CoO ve Co₃O₄

NiO_x: NiO ve NiOOH

FeO_x: FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄

PPy esaslı kompozitlerdeki bütün metal oksit fazlarını temsil etmek için MO_x şeklinde gösterilmiş ve fazlar arasında baskın olan türlerin V₂O₅.H₂O, Mn₃O₄, PbO.H₂O, Ag₂O, CoO, NiO ve Fe₂O₃ olduğu belirlenmiştir. Sonuçta hem elektrot yüzeyinde hemde kompozitin biriktirilmesi esnasında PPy içine homojen olarak hapsolmuş metal oksit türleri bulunmaktadır.

◆ Kompozitlerin yapısında bulunan metal oksitlerin içeriğindeki metallerin yükseltgenme basamakları ise XPS ile incelendi. Kompozitlerin içindeki metal oksit türlerinin Mn^{2+} ve Mn^{4+} ; Pb^{2+} ve Pb^{4+} ; Ag ve Ag^+ ; Co^{2+} ve Co^{3+} ; Ni^{2+} ve Ni^{3+} ; Fe^{2+} ve Fe^{3+} olduğunu göstermektedir. Bu bulgular XRD sonuçları ile uyumludur.

◆ TEM analiz sonuçlarına göre kompozit içinde homojen olarak dispers olan metal oksit türlerinin nano-boyutlu (3 - 100 nm) olduğu belirlendi. Mn-interkale grafit kağıt yüzeyine sentezlenen PPy/MnO_x/CMC kompozitinde en küçük nano-boyutlu metal oksitler elde edildi.

◆ BET yüzey alanı analizlerinden homopolimerinki ($4.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında kompozitin daha büyük yüzey alanına sahip olduğu ($5.7 - 49.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) belirlendi. Bu da spesifik kapasitadaki artışın önemli nedenlerinden biridir. En yüksek yüzey alanlarına, Mn-interkale grafit kağıt yüzeyindeki PPy/MnO_x/CMC kompozitinde ($49.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve Ni-interkale grafit kağıt yüzeyindeki PPy/NiO_x/CMC kompozitinde ($47.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ulaşıldı. Bu sonuçlara göre en yüksek kapasite MnO_x içeren kompozitte gözlenmesi gerekirken PbO_x içeren kompozitte gözlenmiştir. Bunun nedeni kapasitörün çalıştırıldığı H₂SO₄ ortamında oluşan PbSO₄ çözünürlüğünün düşük olması ve $PbSO_4 \leftrightarrow PbO_2$ dönüşümünün kapasiteye katkı sağlaması gibi faktörlerin etkin olmasıdır.

◆ Kompozitlere katkı maddelerin etkisi üç elektrotlu hücrede galvanostatik şarj-deşarj testleri ile incelendiğinde, katkı maddelerinin sadece spesifik kapasiteyi değil döngü ömrünü önemli derecede iyileştirdiği belirlendi.

◆ Uygulamaya dönük olarak kendi metalleri ile interkale grafit kağıt yüzeyinde kompozit kaplı elektrotlar (0.2 cm^2 alan) kullanılarak hazırlanan iki elektrotlu hücrelerin (simetrik ve asimetrik süperkapasitörlerin) şarj-deşarj testleri Teflon split test sistemi kullanılarak polivinilalkol/H₂SO₄ jel elektroliti içinde gerçekleştirildi. Metal oksitler içinde en yüksek kapasiteye Pb-interkale grafit kağıt yüzeyine sentezlenen PPy/PbO_x/CMC kompozitinde ulaşıldı. Bu durum şarj-deşarj testi sırasında oluşan az çözünür PbSO₄ tuzunun tersinir olarak çalışarak ($PbSO_4 \leftrightarrow PbO_2$ dönüşümü) kapasiteye ve döngü ömrüne katkıda bulunmasıyla

açıklanabilir. Ayrıca PbSO_4 tuzu az miktarda olduğundan kurşun asit akülerde olduğu gibi yüzeyi de pasifleştirmemektedir. PbO_x içeren kompozit kaplamadan sonraki yüksek kapasiteyi sırasıyla kendi metalleri ile interkale grafit kağıt yüzeyindeki $\text{PPy}/\text{VO}_x/\text{CMC}$ ve $\text{PPy}/\text{MnO}_x/\text{CMC}$ kompozitleri gösterdi. Bunun nedeni, V un birçok kararlı yükseltgenme basamağına ve VO_x in tipik tabakalı yapıya sahip olmasıdır. Diğer durumunda ise MnO_x 'in ilave psödokapasitif özelliğe sahip olması yüzünden olabilir. Simetrik ve asimetrik hücreler karşılaştırıldığında ise tüm durumlarda simetrik hücrelerde daha yüksek kapasiteye ulaşılmıştır. Bunun nedeni hazırlanan negatif elektrodun kompozitten daha düşük kapasiteye sahip olmasıdır. Buna rağmen negatif karbon elektrot asimetrik hücrenin çalışma potansiyelinin (1.20 V) daha geniş olmasını sağlamaktadır.

◆ Ticari uygulamalara yakın olduğu için büyük alana sahip kendi metalleri ile interkale grafit kağıt elektrot (1 cm^2 ve 6.25 cm^2) yüzeylerine yüksek kapasitif özellik gösteren kompozitler sentezlenerek iki elektrotlu hücrelerde test edildi. Artan alanla birlikte direncin bir miktar artmasına rağmen hala kapasitif davranış sergilemesi uygulama açısından ölçeklendirilebilir olduğunu göstermektedir. En yüksek kapasiteye 1.0 cm^2 alana sahip Pb-interkale grafit kağıt yüzeyine sentezlenen $\text{PPy}/\text{PbO}_x/\text{CMC}$ kompozit kullanılarak hazırlanan asimetrik hücrede ulaşıldı. Spesifik kapasitans değeri 165 F g^{-1} , enerji yoğunluğu 22.9 Wh kg^{-1} ve güç yoğunluğu 0.36 kW kg^{-1} olarak bulundu. Bu kaplama 1000 döngü sonunda kapasitesinin %91 ini koruduğu tespit edildi. %100 kulombik verimle hücre potansiyeli 1.0 V dur. Asimetrik hücrede yüksek kapasite ve döngü ömrü elde edilmesinin sebebi 0.2 cm^2 deki çalışmadan farklı olarak karbon elektrodun hazırlanmasında kullanılan aktif karbonun, elektroda yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla yüksek kapasite sağlamasıdır.

◆ Literatürde enerji depolama sistemlerinin hazırlanmasında önem verilen konulardan biri olan yığın tasarımı PbO_x içeren PPy kompozit elektrodunda başarı ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek kapasitenin elde edildiği nano-boyutlu PbO_x içeren PPy kompozit elektrodu ile üç hücreli asimetrik yığın hazırlandığında %70 kulombik verimle 3.0 V a kadar çalışabildiği belirlenmiştir. Bu sonuç, istenen voltaj değerlerine yığındaki birim sayısı arttırılarak ulaşılabileceğini gösterdiği için tek basamakta elektrokimyasal olarak sentezlenen kompozitler uygulama açısından umut vadetmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adar, F., 2016. Molecular Spectroscopy Workbench Characterizing Modified Celluloses Using Raman Spectroscopy. *Spectroscopy* 31(11), 22-27.
- Ahlawat, N., 2014. Raman Spectroscopy: A Review. *Int. J. Comput. Sci. Mob. Comput.* 3(11), 680-685.
- Alguail, A.A., Al-Eggiely, A.H., Grgur, B.N., 2017. Polyaniline–lead sulfate based cell with supercapattery behavior. *Journal of Saudi Chemical Society* 21(5), 575-582.
- Alguail, A.A., Al-Eggiely, A.H., Gvozdenović, M.M., Jugović, B.Z., Grgur, B.N., 2016. Battery type hybrid supercapacitor based on polypyrrole and lead-lead sulfate. *J. Power Sources* 313, 240-246.
- Altaf, F., Qureshi, R., Ahmed, S., 2011. Surface protection of copper by azoles in borate buffers-voltammetric and impedance analysis. *J. Electroanal. Chem.* 659(2), 134-142.
- Anguchamy, Y.K., Lee, J.-W., Popov, B.N., 2008. Electrochemical performance of polypyrrole/silver vanadium oxide composite cathodes in lithium primary batteries. *J. Power Sources* 184(1), 297-302.
- Arianayagamkumarappa, D.K., Zhitomirsky, I., 2012. Electropolymerization of polypyrrole films on stainless steel substrates for electrodes of electrochemical supercapacitors. *Synth. Met.* 162(9-10), 868-872.
- Assresahegn, B.D., Brousse, T., Bélanger, D., 2015. Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems. *Carbon* 92, 362-381.
- Bai, M.H., Bian, L.J., Song, Y., Liu, X.X., 2014. Electrochemical codeposition of vanadium oxide and polypyrrole for high-performance supercapacitor with high working voltage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(15), 12656-12664.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., Leddy, J., Zoski, C.G., 1980. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley New York.
- Béguin, F., Frackowiak, E., 2009. *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. CRC Press.
- Batteries, 2014, 1. General. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 1-23.
- Besenhard, J.O., 2008. *Handbook of battery materials*. John Wiley & Sons.
- Briggs, D., 1981. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. *Surf. Interface Anal.* 3(4), v-v.

- Brousse, T., Belanger, D., Long, J.W., 2015. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* 162(5), A5185-A5189.
- Bunaciu, A.A., Udristoiu, E.G., Aboul-Enein, H.Y., 2015. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45(4), 289-299.
- Cai, X., Lim, S.H., Poh, C.K., Lai, L., Lin, J., Shen, Z., 2015. High-performance asymmetric pseudocapacitor cell based on cobalt hydroxide/graphene and polypyrrole/graphene electrodes. *J. Power Sources* 275, 298-304.
- Cai, Z., Xiong, H., Zhu, Z., Huang, H., Li, L., Huang, Y., Yu, X., 2017. Electrochemical synthesis of graphene/polypyrrole nanotube composites for multifunctional applications. *Synth. Met.* 227, 100-105.
- Camurlu, P., 2014. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. *RSC Adv.* 4(99), 55832-55845.
- Carson, C., Pike, R.D., Carpenter, G., 1995. Azidotetrakis (trimethylphosphine) nickel (II) Tetrafluoroborate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* 51(4), 595-598.
- Chee, W.K., Lim, H.N., Harrison, I., Chong, K.F., Zainal, Z., Ng, C.H., Huang, N.M., 2015. Performance of Flexible and Binderless Polypyrrole/Graphene Oxide/Zinc Oxide Supercapacitor Electrode in a Symmetrical Two-Electrode Configuration. *Electrochim. Acta* 157, 88-94.
- Chen, K., Xue, D., 2016. High Energy Density Hybrid Supercapacitor: In-Situ Functionalization of Vanadium-Based Colloidal Cathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8(43), 29522-29528.
- Chen, S., Zhitomirsky, I., 2015a. Influence of Additives on Performance of Polypyrrole–Carbon Nanotube Supercapacitors. *Mater. Manuf. Processes* 31(9), 1246-1252.
- Chen, S., Zhitomirsky, I., 2015b. Strategies to Optimize the Capacitive Behavior of Polypyrrole Electrodes. *Mater. Manuf. Processes* 31(15), 2017-2022.
- Chen, W.-C., Wen, T.-C., 2003. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors. *J. Power Sources* 117(1-2), 273-282.
- Chodankar, N.R., Dubal, D.P., Gund, G.S., Lokhande, C.D., 2016. A symmetric MnO₂/MnO₂ flexible solid state supercapacitor operating at 1.6V with aqueous gel electrolyte. *Journal of Energy Chemistry* 25(3), 463-471.
- Commenda, C., Pühringer, J., 2010. Microstructural characterization and quantification of Zn–Al–Mg surface coatings. *Mater. Charact.* 61(10), 943-951.
- Conway, B.E., 1999. *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic / Plenum, USA.

- Cooper, A.J., Wilson, N.R., Kinloch, I.A., Dryfe, R.A.W., 2014. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon* 66, 340-350.
- Crane, J., Warwick, M., Smith, R., Furlan, N., Binions, R., 2011. The Application of Electric Fields to Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition Reactions. *J. Electrochem. Soc.* 158(2), D62-D67.
- Cui, C.-J., Wu, G.-M., Yang, H.-Y., She, S.-F., Shen, J., Zhou, B., Zhang, Z.-H., 2010. A new high-performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: Polypyrrole/vanadium oxide nanotubes. *Electrochim. Acta* 55(28), 8870-8875.
- Cui, C.Q., Ong, L.H., Tan, T.C., Lee, J.Y., 1993. Extent of Incorporation of Hydrolysis Products in Polyaniline Films Deposited by Cyclic Potential Sweep. *Electrochim. Acta* 38(10), 1395-1404.
- Cysewska, K., Virtanen, S., Jasiński, P., 2016. Study of the electrochemical stability of polypyrrole coating on iron in sodium salicylate aqueous solution. *Synth. Met.* 221, 1-7.
- De, S., Dey, A., De, S.K., 2006. Characterization and transport properties of intercalated polypyrrole–vanadium pentoxide xerogel nanocomposite. *Solid State Commun.* 137(12), 662-667.
- Deriouche, W., Anger, E., Amdouni, N., Pralong, V., 2019. Sodium intercalation into α - and β -VOSO₄. *Chimica Techno Acta* 6(1), 31-36.
- Devaraj, S., Munichandraiah, N., 2007. The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 during Electrochemical Deposition of MnO₂ on Its Capacitance Properties. *J. Electrochem. Soc.* 154(10), 901-909.
- Dhole, I.A., Navale, S.T., Navale, Y.H., Jadhav, Y.M., Pawar, C.S., Suryavanshi, S.S., Patil, V.B., 2017. Performance evaluation of galvanostatically deposited nickel oxide electrode for electrochemical supercapacitors. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*
- Dion, F., Lasia, A., 1999. The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes. *J. Electroanal. Chem.* 475(1), 28-37.
- Dong, Z.H., Wei, Y.L., Shi, W., Zhang, G.A., 2011. Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes. *Mater. Chem. Phys.* 131(1-2), 529-534.
- Du, P., Dong, Y., Liu, C., Wei, W., Liu, D., Liu, P., 2018. Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni-MOF) constructed with nanosheets as novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor. *J. Colloid Interface Sci.* 518, 57-68.
- Duan, X., Deng, J., Wang, X., Guo, J., Liu, P., 2016. Preparation of polypyrrole nanocomposites for supercapacitor using spent battery powder as raw materials. *Electrochim. Acta* 210, 646-654.

Dubal, D.P., Kim, W.B., Lokhande, C.D., 2011. Surfactant assisted electrodeposition of MnO₂ thin films: Improved supercapacitive properties. *J. Alloys Compd.* 509(41), 10050-10054.

Dupont, M.F., Forghani, M., Cameron, A.P., Donne, S.W., 2018. Effect of electrolyte cation on the charge storage mechanism of manganese dioxide for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 271, 337-350.

Ebnesajjad, S., 2011. 4 - Surface and Material Characterization Techniques. In: Ebnesajjad, S. (Ed.), *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, pp. 31-48. William Andrew Publishing, Oxford.

Edison, T.N.J.I., Atchudan, R., Lee, Y.R., 2018. Binder-free electro-synthesis of highly ordered nickel oxide nanoparticles and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta* 283, 1609-1617.

Eeu, Y.C., Lim, H.N., Lim, Y.S., Zakarya, S.A., Huang, N.M., 2013. Electrodeposition of Polypyrrole/Reduced Graphene Oxide/Iron Oxide Nanocomposite as Supercapacitor Electrode Material. *Journal of Nanomaterials* 2013, 1-6.

El-Sharkawy, R.G., 2013. Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity. *Journal of the Iranian Chemical Society* 11(4), 1027-1037.

Fic, K., Lota, G., Frackowiak, E., 2012. Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes. *Electrochim. Acta* 60, 206-212.

Gan, J.K., Lim, Y.S., Huang, N.M., Lim, H.N., 2015. Effect of pH on morphology and supercapacitive properties of manganese oxide/polypyrrole nanocomposite. *Appl. Surf. Sci.* 357, 479-486.

Gao, J., Yoshio, M., Qi, L., Wang, H., 2015. Solvation effect on intercalation behaviour of tetrafluoroborate into graphite electrode. *J. Power Sources* 278, 452-457.

Gao, P.-C., Russo, P.A., Conte, D.E., Baek, S., Moser, F., Pinna, N., Brousse, T., Favier, F., 2014. Morphology Effects on the Supercapacitive Electrochemical Performances of Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *ChemElectroChem* 1(4), 747-754.

Ghenaatian, H.R., Mousavi, M.F., Kazemi, S.H., Shamsipur, M., 2009. Electrochemical investigations of self-doped polyaniline nanofibers as a new electroactive material for high performance redox supercapacitor. *Synth. Met.* 159(17-18), 1717-1722.

Ghosh, S., Bowmaker, G.A., Cooney, R.P., Seakins, J.M., 1998. Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. *Synth. Met.* 95(1), 63-67.

Girija, T.C., Sangaranarayanan, M.V., 2006. Polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors—Influence of Triton X-100. *J. Power Sources* 159(2), 1519-1526.

Gogotsi, Y., Simon, P., 2011. Materials science. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science* 334(6058), 917-918.

Gonçalves, D., 2016. Preparation and characterization of cellulose paper/polypyrrole/bromophenol blue composites for disposable optical sensors. *Open Chemistry* 14(1).

Groenendaal, L., Zotti, G., Jonas, F., 2001. Optical, conductive and magnetic properties of electrochemically prepared alkylated poly(3,4-ethylenedioxythiophene)s. *Synth. Met.* 118(1-3), 105-109.

Gründler, P., 2007. Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers. Springer Science & Business Media.

Guo, W., Zhou, Y., Pang, L., Chen, Z., Dong, Y., Bi, J., Ming, S., Li, T., 2019. One-Step Pyrolysis to Synthesize Non-Graphitic Nitrogen-Doped 2D Ultrathin Carbon Nanosheets and Their Application in Supercapacitors. *ChemElectroChem* 6(10), 2689-2697.

Guzzinati, G., Altantzis, T., Batuk, M., De Backer, A., Lumbeeck, G., Samaee, V., Batuk, D., Idrissi, H., Hadermann, J., Van Aert, S., Schryvers, D., Verbeeck, J., Bals, S., 2018. Recent Advances in Transmission Electron Microscopy for Materials Science at the EMAT Lab of the University of Antwerp. *Materials (Basel)* 11(8).

Han, F., Zhang, C., Sun, B., Tang, W., Yang, J., Li, X., 2017. Dual-carbon phase-protective cobalt sulfide nanoparticles with cable-type and mesoporous nanostructure for enhanced cycling stability in sodium and lithium ion batteries. *Carbon* 118, 731-742.

Han, G., Liu, Y., Zhang, L., Kan, E., Zhang, S., Tang, J., Tang, W., 2014. MnO₂ nanorods intercalating graphene oxide/polyaniline ternary composites for robust high-performance supercapacitors. *Sci. Rep.* 4, 4824.

He, B.L., Zhou, Y.K., Zhou, W., Dong, B., Li, H.L., 2004. Preparation and characterization of ruthenium-doped polypyrrole composites for supercapacitor. *Materials Science and Engineering A* 374(1-2), 322-326.

He, X., Sun, B., Gao, B., Pang, A., Suo, H., Zhao, C., 2017. Various micromorphologies and electrochemical properties of polyaniline/carbon cloth composite nanomaterial were induced for supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* 792, 88-94.

Herrera Herrera, P.A., Santana, N.C., Martinez, J.A., 2018. Electrosynthesis and DSC Characterization of Doped Polypyrrole Films with Sodium Salicylate and Sodium Ibuprofen on the Mg Alloy AZ31. *ECS Trans.* 84(1), 243-256.

Horn, E., Snow, M.R., 1984. Aqua and perfluoro anion (BF₄⁻, AsF₆⁻) coordination isomers of manganese and rhenium carbonyls. *Aust. J. Chem.* 37(7), 1375-1393.

Hossain, S.T., Wang, R.G., 2016. Electrochemical Exfoliation of Graphite: Effect of Temperature and Hydrogen Peroxide Addition. *Electrochim. Acta* 216, 253-260.

- Hsu, F.-H., Wu, T.-M., 2015. Polypyrrole/molybdenum trioxide/graphene nanoribbon ternary nanocomposite with enhanced capacitive performance as an electrode for supercapacitor. *J. Solid State Electrochem.* 20(3), 691-698.
- Htut, K.Z., Kim, M., Lee, E., Lee, G., Baek, S.H., Shim, S.E., 2017. Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors. *Synth. Met.* 227, 61-70.
- Huang, L.P., Rao, W.D., Fan, L.L., Xu, J., Bai, Z.K., Xu, W.L., Bao, H.F., 2018. Paper Electrodes Coated with Partially-Exfoliated Graphite and Polypyrrole for High-Performance Flexible Supercapacitors. *Polymers* 10(2).
- Hür, E., Varol, G.A., Arslan, A., 2013. The study of polythiophene, poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications. *Synth. Met.* 184, 16-22.
- Ingram, M.D., Staesche, H., Ryder, K.S., 2004. Activated polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications. *Solid State Ionics* 169(1-4), 51-57.
- Jha, P.K., Singh, S.K., Gatla, S., Mathon, O., Kurungot, S., Ballav, N., 2016. Pb²⁺—N Bonding Chemistry: Recycling of Polyaniline–Pb Nanocrystals Waste for Generating High-Performance Supercapacitor Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(2), 911-918.
- Karaca, E., 2013. Enerji Depolanması İçin Tartarik Asit Katkılanmış Polipirrol Bazlı Süper Kapasitör Malzemelerinin Sentezi.
- Karaca, E., Gökcen, D., Pekmez, N.Ö., Pekmez, K., 2019. Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications. *Electrochim. Acta* 305, 502-513.
- Karaca, E., Pekmez, K., Pekmez, N.Ö., 2018. Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical supercapacitors. *Electrochim. Acta* 273, 379-391.
- Karaca, E., Pekmez, N.Ö., Pekmez, K., 2014. Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor. *Electrochim. Acta* 147, 545-556.
- Karami, H., 2016. Synthesis of Aniline – Pyrrole Copolymer Nanostructures by the Pulsed Galvanostatic Polymerization. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3056-3073.
- Khalid, S., Cao, C., Wang, L., Zhu, Y., 2016. Microwave Assisted Synthesis of Porous NiCo₂O₄ Microspheres: Application as High Performance Asymmetric and Symmetric Supercapacitors with Large Areal Capacitance. *Sci. Rep.* 6, 22699.
- Khoh, W.-H., Hong, J.-D., 2014. Solid-state asymmetric supercapacitor based on manganese dioxide/reduced-graphene oxide and polypyrrole/reduced-graphene oxide in a gel electrolyte. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 456, 26-34.
- Kim, B.C., Ko, J.M., Wallace, G.G., 2008. A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole. *J. Power Sources* 177(2), 665-668.

- Kim, H.-S., 2011. Electrochemical Properties of Graphite-based Electrodes for Redox Flow Batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.* 32(2), 571-575.
- Kopczyński, K., Kolanowski, Ł., Baraniak, M., Lota, K., Sierczyńska, A., Lota, G., 2017. Highly amorphous PbO₂ as an electrode in hybrid electrochemical capacitors. *Current Applied Physics* 17(1), 66-71.
- Kumar, N., Ginting, R.T., Kang, J.-W., 2018. Flexible, large-area, all-solid-state supercapacitors using spray deposited PEDOT:PSS/reduced-graphene oxide. *Electrochim. Acta* 270, 37-47.
- Lawton, J., Tiano, S., Donnelly, D., Flanagan, S., Arruda, T., 2018. The Effect of Sulfuric Acid Concentration on the Physical and Electrochemical Properties of Vanadyl Solutions. *Batteries* 4(3).
- Lee, J.-W., Popov, B.N., 2006. Electrochemical intercalation of lithium into polypyrrole/silver vanadium oxide composite used for lithium primary batteries. *J. Power Sources* 161(1), 565-572.
- Lee, Y.J., Park, H.W., Park, S., Song, I.K., 2012. Electrochemical properties of Mn-doped activated carbon aerogel as electrode material for supercapacitor. *Current Applied Physics* 12(1), 233-237.
- Leydecker, T., Eredia, M., Liscio, F., Milita, S., Melinte, G., Ersen, O., Sommer, M., Ciesielski, A., Samori, P., 2018. Graphene exfoliation in the presence of semiconducting polymers for improved film homogeneity and electrical performances. *Carbon* 130, 495-502.
- Li, J., Hao, C., Zhou, S.S., Huang, C.X., Wang, X.H., 2018. Synthesis and characterization of polypyrrole/nickel hydroxide/sulfonated graphene oxide ternary composite for all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Electrochim. Acta* 283, 467-477.
- Li, L., Zhu, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Kumar, R.V., Yang, J., 2012. Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste. *J. Hazard. Mater.* 203-204, 274-282.
- Li, Q., Lu, X.F., Xu, H., Tong, Y.X., Li, G.R., 2014. Carbon/MnO(2) double-walled nanotube arrays with fast ion and electron transmission for high-performance supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(4), 2726-2733.
- Liang, C., Fang, D., Cao, Y., Li, G., Luo, Z., Zhou, Q., Xiong, C., Xu, W., 2015. Polypyrrole-encapsulated vanadium pentoxide nanowires on a conductive substrate for electrode in aqueous rechargeable lithium battery. *J. Colloid Interface Sci.* 439, 69-75.
- Liang, Z., Wen, J., Guo, B., Cheng, Z., Qiu, Y., Xu, P., Fan, H., He, C., 2016. Improved performance of supercapacitors constructed with activated carbon papers as electrodes and vanadyl sulfate as redox electrolyte. *Ionics* 22(7), 1253-1258.
- Lin, H., Zhang, M., Miao, J., Li, L., Xin, K., Liao, X., Feng, Z., 2019. Synthesis and electrochemical properties of Er/ α -MnO₂ microspheres for supercapacitors application. *Ionics*.

- Linden, D., 1984. Handbook of batteries and fuel cells. New York, McGraw-Hill Book Co., 1984, 1075 p. No individual items are abstracted in this volume.
- Lingane, P.J., Peters, D.G., 1971. Chronopotentiometry. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 1(4), 587-634.
- Liu, A.R., Li, C., Bai, H., Shi, G.Q., 2010. Electrochemical Deposition of Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite Films. *J. Phys. Chem. C* 114(51), 22783-22789.
- Liu, B.-T., Zhao, M., Han, L.-P., Lang, X.-Y., Wen, Z., Jiang, Q., 2018. Three-dimensional nanoporous N-doped graphene/iron oxides as anode materials for high-density energy storage in asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. J.* 335, 467-474.
- Liu, C., Yu, J., Fan, J., Zhao, Y., Xue, X., 2013a. Facile synthesis and electrochemical characterization of PbO@C nanocomposites. *Applied Mechanics and Materials*, pp. 189-192.
- Liu, Y., Wang, H., Zhou, J., Bian, L., Zhu, E., Hai, J., Tang, J., Tang, W., 2013b. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. *Electrochim. Acta* 112, 44-52.
- Long, Y., Yang, J., Gao, X., Xu, X., Fan, W., Yang, J., Hou, S., Qian, Y., 2018. Solid-Solution Anion-Enhanced Electrochemical Performances of Metal Sulfides/Selenides for Sodium-Ion Capacitors: The Case of FeS₂-xSe_x. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10(13), 10945-10954.
- Lu, Q., Zhou, Y., 2011. Synthesis of mesoporous polythiophene/MnO₂ nanocomposite and its enhanced pseudocapacitive properties. *J. Power Sources* 196(8), 4088-4094.
- Lu, Z., Ding, J., Lin, X., Liu, Y., Ye, H., Yang, G., Yin, F., Yan, B., 2017. Low-temperature synthesis of two-dimensional nanostructured Co₃O₄ and improved electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Powder Technol.* 309, 22-30.
- Luan, F., Wang, G., Ling, Y., Lu, X., Wang, H., Tong, Y., Liu, X.X., Li, Y., 2013. High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode. *Nanoscale* 5(17), 7984-7990.
- Lucio-Porto, R., Bouhtiyia, S., Pierson, J.F., Morel, A., Capon, F., Boulet, P., Brousse, T., 2014. VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* 141, 203-211.
- Lv, P., Feng, Y.Y., Li, Y., Feng, W., 2012. Carbon fabric-aligned carbon nanotube/MnO₂/conducting polymers ternary composite electrodes with high utilization and mass loading of MnO₂ for super-capacitors. *J. Power Sources* 220, 160-168.
- Maitra, A., Das, A.K., Karan, S.K., Paria, S., Bera, R., Khatua, B.B., 2017. A Mesoporous High-Performance Supercapacitor Electrode Based on Polypyrrole Wrapped Iron Oxide Decorated Nanostructured Cobalt Vanadium Oxide Hydrate with Enhanced Electrochemical Capacitance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(9), 2444-2457.

- Mak, W.F., Wee, G., Aravindan, V., Gupta, N., Mhaisalkar, S.G., Madhavi, S., 2012. High-Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on Electrospun Vanadium Pentoxide and Polyaniline Nanofibers in Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 159(9), A1481-A1488.
- Mallouki, M., Tran-Van, F., Sarrazin, C., Chevrot, C., Fauvarque, J.F., 2009. Electrochemical storage of polypyrrole-Fe₂O₃ nanocomposites in ionic liquids. *Electrochim. Acta* 54(11), 2992-2997.
- Meher, S.K., Justin, P., Rao, G.R., 2011. Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis. *Nanoscale* 3(2), 683-692.
- Najafabadi, A.T., Gyenge, E., 2014. High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon* 71, 58-69.
- Nakayama, M., Konishi, S., Tagashira, H., Ogura, K., 2005. Electrochemical synthesis of layered manganese oxides intercalated with tetraalkylammonium ions. *Langmuir* 21(1), 354-359.
- Ni, J., Wang, H., Qu, Y., Gao, L., 2013. PbO₂ electrodeposited on graphite for hybrid supercapacitor applications. *Phys. Scr.* 87(4).
- Oje, A.I., Ogwu, A.A., Mirzaeian, M., Tsendzughul, N., 2018. Electrochemical energy storage of silver and silver oxide thin films in an aqueous NaCl electrolyte. *J. Electroanal. Chem.* 829, 59-68.
- Oury, A., Kirchev, A., Bultel, Y., Chainet, E., 2012. PbO₂/Pb²⁺ cycling in methanesulfonic acid and mechanisms associated for soluble lead-acid flow battery applications. *Electrochim. Acta* 71, 140-149.
- Pal, B., Krishnan, S.G., Vijayan, B.L., Harilal, M., Yang, C.-C., Ezema, F.I., Yusoff, M.M., Jose, R., 2018. In situ encapsulation of tin oxide and cobalt oxide composite in porous carbon for high-performance energy storage applications. *J. Electroanal. Chem.* 817, 217-225.
- Parvez, K., Wu, Z.S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., Mullen, K., 2014. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *J. Am. Chem. Soc.* 136(16), 6083-6091.
- Patil, B.H., Patil, S.J., Lokhande, C.D., 2014. Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polythiophene Thin Films: Performance of Asymmetric Supercapacitor Device. *Electroanalysis* 26(9), 2023-2032.
- Pekmez, N., Pekmez, K., Yıldız, A., 1994. Electrochemical behavior of polyaniline films in acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* 370(1), 223-229.
- Peng, H., Ma, G., Ying, W., Wang, A., Huang, H., Lei, Z., 2012. In situ synthesis of polyaniline/sodium carboxymethyl cellulose nanorods for high-performance redox supercapacitors. *J. Power Sources* 211, 40-45.

- Peng, S., Fan, L., Rao, W., Bai, Z., Xu, W., Xu, J., 2016a. Bacterial cellulose membranes coated by polypyrrole/copper oxide as flexible supercapacitor electrodes. *J. Mater. Sci.* 52(4), 1930-1942.
- Peng, S., Fan, L., Wei, C., Bao, H., Zhang, H., Xu, W., Xu, J., 2016b. Polypyrrole/nickel sulfide/bacterial cellulose nanofibrous composite membranes for flexible supercapacitor electrodes. *Cellulose* 23(4), 2639-2651.
- Perret, P., Khani, Z., Brousse, T., Bélanger, D., Guay, D., 2011. Carbon/PbO₂ asymmetric electrochemical capacitor based on methanesulfonic acid electrolyte. *Electrochim. Acta* 56(24), 8122-8128.
- Pokhodenko, V., Krylov, V., Kurys, Y.I., 1996. Spectral and electrochemical properties of polyaniline-V₂O₅ composites of the intercalation type. *Theoretical and Experimental Chemistry* 31(6), 301-304.
- Potphode, D.D., Mishra, S.P., Sivaraman, P., Patri, M., 2017. Asymmetric supercapacitor devices based on dendritic conducting polymer and activated carbon. *Electrochim. Acta* 230, 29-38.
- Pujari, R.B., Lokhande, V.C., Kumbhar, V.S., Chodankar, N.R., Lokhande, C.D., 2015. Hexagonal microrods architected MoO₃ thin film for supercapacitor application. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27(4), 3312-3317.
- Qu, R., 2017. Facile Preparation of Layered Ni(OH)₂/Graphene Composite from Expanded Graphite. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8833-8846.
- Raj, C.J., Manikandan, R., Lee, W.G., Cho, W.J., Yu, K.H., Kim, B.C., 2018. Polypyrrole thin film on electrochemically modified graphite surface for mechanically stable and high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta* 283, 1543-1550.
- Ramos, A.M., Pereira, S., Cidade, M.T., Pereira, G., Branquinho, R., Pereira, L., Martins, R., Fortunato, E., 2013. Preparation and characterization of cellulose nanocomposite hydrogels as functional electrolytes. *Solid State Ionics* 242, 26-32.
- Roy, A., Ray, A., Sadhukhan, P., Saha, S., Das, S., 2018. Morphological behaviour, electronic bond formation and electrochemical performance study of V₂O₅-polyaniline composite and its application in asymmetric supercapacitor. *Mater. Res. Bull.* 107, 379-390.
- Rusling, J.F., Suib, S.L., 1994. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 6(12), 922-930.
- Sahay, K., Dwivedi, B., 2009. Supercapacitors Energy Storage System for Power Quality Improvement: An Overview. *J. Electrical Systems* x-x, pp. 1-8.
- Sassin, M.B., Mansour, A.N., Pettigrew, K.A., Rolison, D.R., Long, J.W., 2010. Electroless deposition of conformal nanoscale iron oxide on carbon nanoarchitectures for electrochemical charge storage. *ACS Nano* 4(8), 4505-4514.

- Sawangphruk, M., Pinitsoontorn, S., Limtrakul, J., 2012. Surfactant-assisted electrodeposition and improved electrochemical capacitance of silver-doped manganese oxide pseudocapacitor electrodes. *J. Solid State Electrochem.* 16(8), 2623-2629.
- Sayyah, S.M., Abd El-Rehim, S.S., El-Deeb, M.M., 2003. Electropolymerization of pyrrole and characterization of the obtained polymer films. *J. Appl. Polym. Sci.* 90(7), 1783-1792.
- Seah, M.P., 1984. A Review of the Analysis of Surfaces and Thin-Films by Aes and Xps. *Vacuum* 34(3-4), 463-478.
- Senthilkumar, S.T., Selvan, R.K., Ponpandian, N., Melo, J.S., Lee, Y.S., 2013. Improved performance of electric double layer capacitor using redox additive ($\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$) aqueous electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A* 1(27).
- Sharma, R.K., Rastogi, A.C., Desu, S.B., 2008. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor. *Electrochem. Commun.* 10(2), 268-272.
- Shi, C., Zhitomirsky, I., 2010. Electrodeposition and capacitive behavior of films for electrodes of electrochemical supercapacitors. *Nanoscale Res Lett* 5(3), 518-523.
- Simon, P., Brousse, T., 2017. Supercapacitors Based on Carbon Or Pseudocapacitive Materials. John Wiley & Sons.
- Simon, P., Gogotsi, Y., Dunn, B., 2014. Materials science. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science* 343(6176), 1210-1211.
- Sing, K., 2001. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 187, 3-9.
- Sivaram, H., Selvakumar, D., Alsalmeh, A., Alswieleh, A., Jayavel, R., 2018. Enhanced performance of PbO nanoparticles and PbO-CdO and PbO-ZnO nanocomposites for supercapacitor application. *J. Alloys Compd.* 731, 55-63.
- Sk, M.M., Yue, C.Y., Ghosh, K., Jena, R.K., 2016. Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* 308, 121-140.
- Snook, G.A., Kao, P., Best, A.S., 2011. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J. Power Sources* 196(1), 1-12.
- Song, K., Ni, H., Fan, L.-Z., 2017. Flexible Graphene-Based Composite Films for Supercapacitors with Tunable Areal Capacitance. *Electrochim. Acta* 235, 233-241.
- Song, Y., Xu, J.L., Liu, X.X., 2014. Electrochemical anchoring of dual doping polypyrrole on graphene sheets partially exfoliated from graphite foil for high-performance supercapacitor electrode. *J. Power Sources* 249, 48-58.

- Soumya, M.S., Binitha, G., Praveen, P., Subramanian, K.R.V., Lee, Y.S., Nair, V.S., Sivakumar, N., 2015a. Electrochemical Performance of PbO₂ and PbO₂-CNT Composite Electrodes for Energy Storage Devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15(1), 703-708.
- Soumya, M.S., Binitha, G., Praveen, P., Subramanian, K.R.V., Lee, Y.S., Shantikumar Nair, V., Sivakumar, N., 2015b. Electrochemical performance of PbO₂ and PbO₂-CNT composite electrodes for energy storage devices. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15(1), 703-708.
- Su, L., Gao, L., Du, Q., Hou, L., Ma, Z., Qin, X., Shao, G., 2018. Construction of NiCo₂O₄@MnO₂ nanosheet arrays for high-performance supercapacitor: Highly cross-linked porous heterostructure and worthy electrochemical double-layer capacitance contribution. *J. Alloys Compd.* 749, 900-908.
- Su, W.C., Iroh, J.O., 1998. Effects of electrochemical process parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coatings on steel. *Synth. Met.* 95(3), 159-167.
- Suhasini, Chitharanjan Hegde, A., 2012. Effect of surfactant on high capacitance of galvanostatically deposited MnO₂. *J. Electroanal. Chem.* 676, 35-39.
- Sumboja, A., Foo, C.Y., Yan, J., Yan, C., Gupta, R.K., Lee, P.S., 2012a. Significant electrochemical stability of manganese dioxide/polyaniline coaxial nanowires by self-terminated double surfactant polymerization for pseudocapacitor electrode. *J. Mater. Chem.* 22(45).
- Sumboja, A., Wang, X., Yan, J., Lee, P.S., 2012b. Nanoarchitected current collector for high rate capability of polyaniline based supercapacitor electrode. *Electrochim. Acta* 65, 190-195.
- Sun, W., Mo, Z., 2013. PPy/graphene nanosheets/rare earth ions: A new composite electrode material for supercapacitor. *Materials Science and Engineering: B* 178(8), 527-532.
- Şahin, Y., Pekmez, K., Yıldız, A., 2002. Electropolymerization and in situ sulfonation of aniline in water-acetonitrile mixture containing FSO₃H. *Synth. Met.* 131(1-3), 7-14.
- Teoh, K.H., Lim, C.-S., Liew, C.W., Ramesh, S., 2016. Preparation and performance analysis of barium titanate incorporated in corn starch-based polymer electrolytes for electric double layer capacitor application. *J. Appl. Polym. Sci.* 133(14), n/a-n/a.
- Usman, M., Pan, L.J., Asif, M., Mahmood, Z., Khan, M.A., Fu, X., 2016. Enhanced electrochemical supercapacitor properties with synergistic effect of polyaniline, graphene and Ag₂O. *Appl. Surf. Sci.* 370, 297-305.
- Velayutham, D., Noel, M., 1992. Preparation of a polypyrrole-lead dioxide composite electrode for electroanalytical applications. *Talanta* 39(5), 481-486.
- Velayutham, D., Noel, M., 1993a. Comparative-Evaluation of Electrodeposition of Polypyrrole on Lead-Dioxide-Coated Glassy-Carbon and of Lead Dioxide on Polypyrrole-Coated Glassy-Carbon Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 353(1-2), 101-112.

- Velayutham, D., Noel, M., 1993b. Effect of Additives on the Anodic Codeposition of Lead Dioxide and Polypyrrole. *J. Appl. Electrochem.* 23(9), 922-926.
- Vernon-Parry, K.D., 2000. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* 13(4), 40-44.
- Wachs, I.E., 2013. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. *Dalton Trans.* 42(33), 11762-11769.
- Wan, C., Jiao, Y., Li, J., 2017. Flexible, highly conductive, and free-standing reduced graphene oxide/polypyrrole/cellulose hybrid papers for supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem. A* 5(8), 3819-3831.
- Wang, A.-Y., Chaudhary, M., Lin, T.-W., 2019. Enhancing the stability and capacitance of vanadium oxide nanoribbons/3D-graphene binder-free electrode by using VOSO₄ as redox-active electrolyte. *Chem. Eng. J.* 355, 830-839.
- Wang, A., Zhou, X., Qian, T., Yu, C., Wu, S., Shen, J., 2015a. Supercapacitors based on highly dispersed polypyrrole-reduced graphene oxide composite with a folded surface. *Applied Physics A* 120(2), 693-698.
- Wang, G., Zhang, L., Zhang, J., 2012a. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 41(2), 797-828.
- Wang, J.-G., Yang, Y., Huang, Z.-H., Kang, F., 2012b. Rational synthesis of MnO₂/conducting polypyrrole@carbon nanofiber triaxial nano-cables for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem.* 22(33).
- Wang, J., 2004. *Analytical Electrochemistry*. Wiley.
- Wang, J., Li, X., Du, X., Wang, J., Ma, H., Jing, X., 2016a. Polypyrrole composites with carbon materials for supercapacitors. *Chem. Pap.* 71(2), 293-316.
- Wang, J., Wu, Z., Hu, K., Chen, X., Yin, H., 2015b. High conductivity graphene-like MoS₂/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor. *J. Alloys Compd.* 619, 38-43.
- Wang, L., Chen, L., Yan, B., Wang, C., Zhu, F., Jiang, X., Chao, Y., Yang, G., 2014a. In situ preparation of SnO₂@polyaniline nanocomposites and their synergetic structure for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* 2(22).
- Wang, S.F., Wang, C., Ji, X., 2017. Towards understanding the salt-intercalation exfoliation of graphite into graphene. *Rsc Advances* 7(82), 52252-52260.
- Wang, W., Hao, Q., Lei, W., Xia, X., Wang, X., 2012c. Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *RSC Advances* 2(27).

- Wang, X., Chandrabose, R.S., Jian, Z., Xing, Z., Ji, X., 2016b. A 1.8 V Aqueous Supercapacitor with a Bipolar Assembly of Ion-Exchange Membranes as the Separator. *J. Electrochem. Soc.* 163(9), A1853-A1858.
- Wang, Y.-L., Zhao, Y.-Q., Xu, C.-L., 2011. May 3D nickel foam electrode be the promising choice for supercapacitors? *J. Solid State Electrochem.* 16(3), 829-834.
- Wang, Y., Lei, Y., Li, J., Gu, L., Yuan, H., Xiao, D., 2014b. Synthesis of 3D-nanonet hollow structured Co₃O₄ for high capacity supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(9), 6739-6747.
- Wang, Y., Song, Y., Xia, Y., 2016c. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* 45(21), 5925-5950.
- Weast, R.C., Astle, M.J., Beyer, W.H., 1988. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press Boca Raton, FL.
- Wei, H., He, C., Liu, J., Gu, H., Wang, Y., Yan, X., Guo, J., Ding, D., Shen, N.Z., Wang, X., Wei, S., Guo, Z., 2015. Electropolymerized polypyrrole nanocomposites with cobalt oxide coated on carbon paper for electrochemical energy storage. *Polymer* 67, 192-199.
- Xia, X., Zhang, Y., Chao, D., Guan, C., Zhang, Y., Li, L., Ge, X., Bacho, I.M., Tu, J., Fan, H.J., 2014. Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. *Nanoscale* 6(10), 5008-5048.
- Xiang, D., Liu, X., Dong, X., 2017. A facile synthetic method and electrochemical performances of nickel oxide/carbon fibers composites. *J. Mater. Sci.*
- Xiao, X., Wang, Y., Chen, G., Wang, L., Wang, Y., 2017. Mn₃O₄/activated carbon composites with enhanced electrochemical performances for electrochemical capacitors. *J. Alloys Compd.* 703, 163-173.
- Xu, Y., Wang, J., Sun, W., Wang, S., 2006. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites. *J. Power Sources* 159(1), 370-373.
- Xue, W., Shen, H., Sun, Y., Jia, G., Huang, B., Wang, J., 2018. Performance of PbO₂ on the basis of porous graphite/Pb conductive substrates for hybrid supercapacitors. *Micro and Nano Letters* 13(1), 122-126.
- Yakuphanoglu, F., Aydin, M.E., 2007. Effects of polymerization medium on electrical conductivity and optical properties of organic semiconductor-based polypyrrole. *Polym. Eng. Sci.* 47(7), 1016-1020.
- Yamaura, M., Hagiwara, T., Iwata, K., 1988. Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole film by stretching: Counter ion effect. *Synth. Met.* 26(3), 209-224.
- Yang, J., Lan, T., Liu, J., Song, Y., Wei, M., 2013. Supercapacitor electrode of hollow spherical V₂O₅ with a high pseudocapacitance in aqueous solution. *Electrochim. Acta* 105, 489-495.

- Yang, Q., Bi, R., Yung, K.-c., Pecht, M., 2017. Electrochemically reduced graphene oxides/nanostructured iron oxides as binder-free electrodes for supercapacitors. *Electrochim. Acta* 231, 125-134.
- Ye, Z., Li, T., Ma, G., Peng, X., Zhao, J., 2017. Morphology controlled MnO₂ electrodeposited on carbon fiber paper for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources* 351, 51-57.
- Yu, M., Li, J., Wang, L., 2017. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption. *Chem. Eng. J.* 310, 300-306.
- Yu, N., Gao, L., 2009. Electrodeposited PbO₂ thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor. *Electrochem. Commun.* 11(1), 220-222.
- Yu, N., Gao, L., Zhao, S., Wang, Z., 2009. Electrodeposited PbO₂ thin film as positive electrode in PbO₂/AC hybrid capacitor. *Electrochim. Acta* 54(14), 3835-3841.
- Yu, P., Lowe, S.E., Simon, G.P., Zhong, Y.L., 2015. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20(5-6), 329-338.
- Yue, J., Gu, X., Chen, L., Wang, N., Jiang, X., Xu, H., Yang, J., Qian, Y., 2014. General synthesis of hollow MnO₂, Mn₃O₄ and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2(41), 17421-17426.
- Yuen, S.-N., Choi, S.-M., Phillips, D.L., Ma, C.-Y., 2009. Raman and FTIR spectroscopic study of carboxymethylated non-starch polysaccharides. *Food Chem.* 114(3), 1091-1098.
- Zang, J.F., Bao, S.J., Li, C.M., Bian, H.J., Cui, X.Q., Bao, Q.L., Sun, C.Q., Guo, J., Lian, K.R., 2008. Well-aligned cone-shaped nanostructure of polypyrrole/RuO₂ and its electrochemical supercapacitor. *J. Phys. Chem. C* 112(38), 14843-14847.
- Zeybek, B., Özçiçek Pekmez, N., Kılıç, E., 2011. Electrochemical synthesis of bilayer coatings of poly(N-methylaniline) and polypyrrole on mild steel and their corrosion protection performances. *Electrochim. Acta* 56(25), 9277-9286.
- Zhang, G., Kong, M., Yao, Y., Long, L., Yan, M., Liao, X., Yin, G., Huang, Z., Asiri, A.M., Sun, X., 2017. One-pot synthesis of gamma-MnS/reduced graphene oxide with enhanced performance for aqueous asymmetric supercapacitors. *Nanotechnology* 28(6), 065402.
- Zhang, J., Kong, L.-B., Li, H., Luo, Y.-C., Kang, L., 2010a. Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Sci.* 45(7), 1947-1954.
- Zhang, L., Jung, J., Zhang, J., 2015. Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications. CRC Press.
- Zhang, S., Peng, C., Ng, K.C., Chen, G.Z., 2010b. Nanocomposites of manganese oxides and carbon nanotubes for aqueous supercapacitor stacks. *Electrochim. Acta* 55(25), 7447-7453.

- Zhang, W., Lin, H., Kong, H., Lu, H., Yang, Z., Liu, T., 2014. High energy density PbO₂/activated carbon asymmetric electrochemical capacitor based on lead dioxide electrode with three-dimensional porous titanium substrate. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(30), 17153-17161.
- Zhang, W., Qu, Y.H., Gao, L.J., 2012. Performance of PbO₂/activated carbon hybrid supercapacitor with carbon foam substrate. *Chin. Chem. Lett.* 23(5), 623-626.
- Zhang, Y., Xu, Y.L., Zhu, J.B., Li, L., Du, X.F., Sun, X.F., 2018. Electrochemically exfoliated high-yield graphene in ambient temperature molten salts and its application for flexible solid-state supercapacitors. *Carbon* 127, 392-403.
- Zheng, L.P., Wang, Y., Wang, X.Y., Wang, X.Y., An, H.F., Yi, L.H., 2010. The effects of surface modification on the supercapacitive behaviors of carbon derived from calcium carbide. *J. Mater. Sci.* 45(22), 6030-6037.
- Zhou, C., Zhang, Y., Li, Y., Liu, J., 2013a. Construction of high-capacitance 3D CoO@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. *Nano Lett.* 13(5), 2078-2085.
- Zhou, H., Yan, Z., Yang, X., Lv, J., Kang, L., Liu, Z.-H., 2016. RGO/MnO₂/polypyrrole ternary film electrode for supercapacitor. *Mater. Chem. Phys.* 177, 40-47.
- Zhou, M., Heinze, J., 1999. Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of "Water Effect" in Acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry B* 103(40), 8451-8457.
- Zhou, M., Tang, J., Cheng, Q., Xu, G.J., Cui, P., Qin, L.C., 2013b. Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode. *Chem. Phys. Lett.* 572, 61-65.
- Zhou, W., Liu, J., Chen, T., Tan, K.S., Jia, X., Luo, Z., Cong, C., Yang, H., Li, C.M., Yu, T., 2011. Fabrication of Co₃O₄-reduced graphene oxide scrolls for high-performance supercapacitor electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(32), 14462-14465.
- Zhou, X., Chen, X., He, T., Bi, Q., Sun, L., Liu, Z., 2017. Fabrication of polypyrrole/vanadium oxide nanotube composite with enhanced electrochemical performance as cathode in rechargeable batteries. *Appl. Surf. Sci.* 405, 146-151.
- Zhou, X., Peng, C., Chen, G.Z., 2012. 20 V stack of aqueous supercapacitors with carbon (-), titanium bipolar plates and CNT-polypyrrole composite (+). *AIChE J.* 58(3), 974-983.
- Zhou, Y., Xie, Y., 2017. Capacitive performance of ruthenium-coordinated polypyrrole. *New J. Chem.* 41(18), 10312-10323.
- Zobaa, A.F., 2013. Energy storage-technologies and applications.
- Zuo, X., Zhang, Y., Si, L., Zhou, B., Zhao, B., Zhu, L., Jiang, X., 2016. One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor. *J. Alloys Compd.* 688, 140-148.

7. EKLER

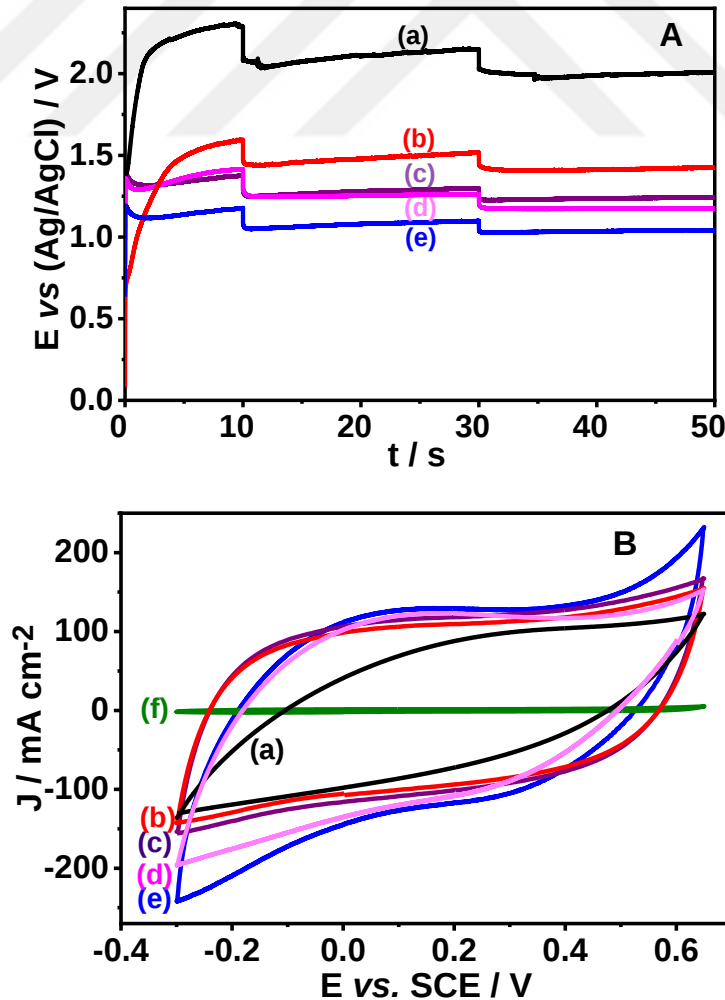
EK 1

EK 1.1. KOMPOZİTLERİN SENTEZİ

KG/PPy/PbO_x Kompozitinin Galvanostatik Sentezi ve Katkılarının Etkisi

Şekil 1.A.(a) Py, TBABF₄, H₂O ve HBF₄, (PPy) (b) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O ve Pb(BF₄)₂, (PPy/PbO_x, TX100 içermeyen) (c) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O, TX100 ve Pb(BF₄)₂, (PPy/PbO_x), (d) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O, TX100, Pb(BF₄)₂ ve CMC (PPy/ PbO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltilerinde KG üzerine ve (e) Py, TBABF₄, H₂O, HBF₄, Pb(BF₄)₂ ve CMC (PPy/ PbO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltisinde Pb-int.KG üzerine kaplamaların sentezleri boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($C_{Py} = 125$ mM, $C_{TBABF_4} = 125$ mM, $C_{HBF_4} = 125$ mM, $C_{Pb(BF_4)_2} = 50$ mM, $C_{H_2O} = 50$ mM, $C_{TX100} = 125$ mM, $C_{CMC} = 0.5$ mg mL⁻¹)

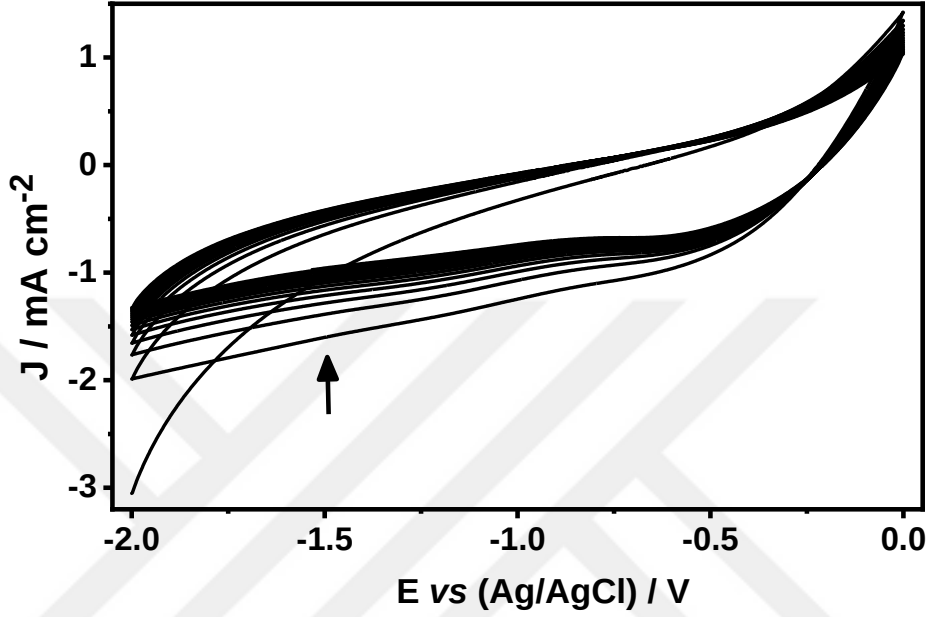
B. Şekil 1.A da gösterilen sırayla (a-e) kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) ve (f) kaplanmamış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, $v = 100$ mV s⁻¹



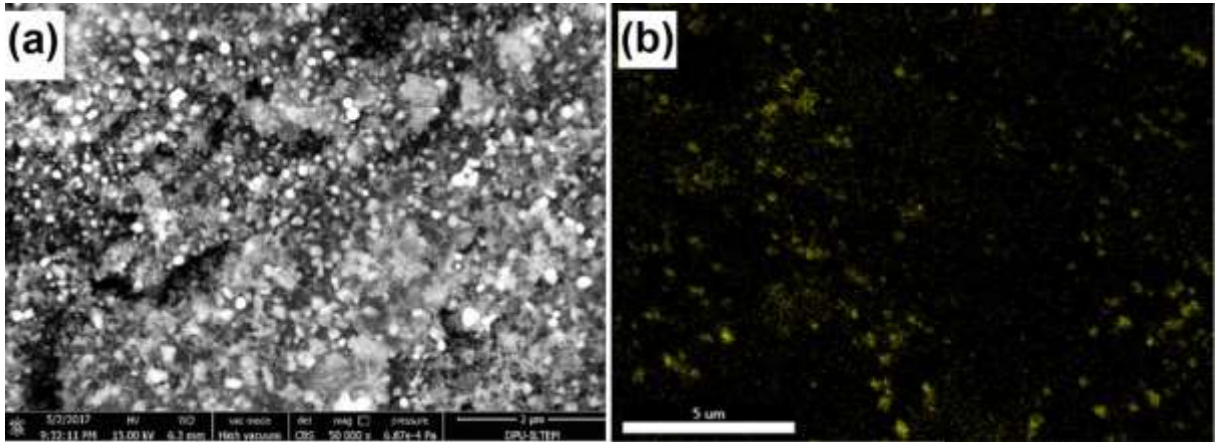
Çizelge 1. Katkılar kullanılarak optimum koşullar altında 4.0 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış ve kaplanmamış KG nin $100 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s)) değerleri, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Sentez çözeltisi (Kaplamlar)	$C_m / F \text{ g}^{-1} (C_s / \text{mF cm}^{-2})$
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + H ₂ O (KG/PPy)	249 (1.00)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + H ₂ O + <u>Pb(BF₄)₂</u> (KG/PPy/PbO (TX100 süz))	278 (1.11)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + <u>TX100</u> (KG/PPy/PbO _x)	292 (1.17)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + TX100 + <u>CMC</u> (KG/PPy/PbO _x /CMC)	322 (1.29)
Py + TBABF ₄ + HBF ₄ + H ₂ O + Pb(BF ₄) ₂ + TX100 + CMC (<u>Pb-int.KG</u> /PPy/PbO _x /CMC)	332 (1.33)
KG	22 (0.09)
$c_{\text{Py}} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{TBABF}_4} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{HBF}_4} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mM}$, $c_{\text{Pb(BF}_4)_2} = 50 \text{ mM}$, $c_{\text{TX100}} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{CMC}} = 0.50 \text{ mg mL}^{-1}$	

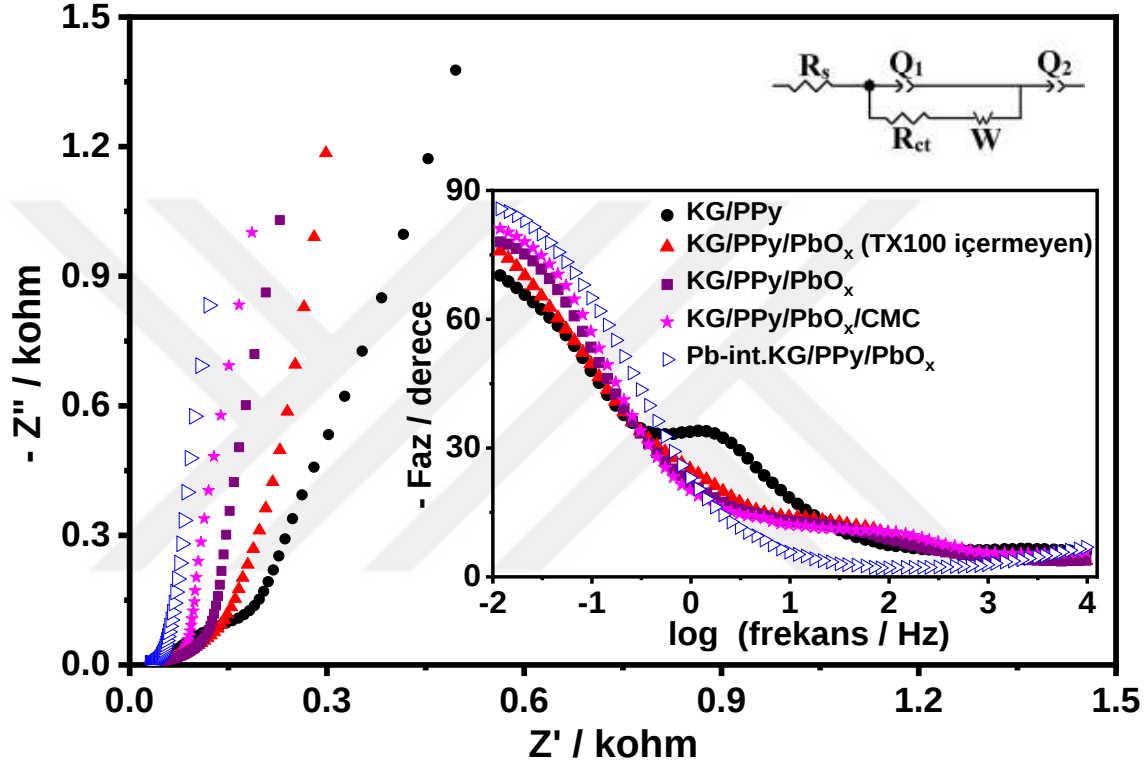
Şekil 2. Grafit Elektrodun Kurşun ile İnterkalasyonu: Polimerizasyon çözeltisinde 0.0 ve -2.0 V arasında 50 döngü tarama esnasında kaydedilen çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. (Sentez çözeltisi: $c_{\text{Py}} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{HBF}_4} = 25 \text{ mM}$, $c_{\text{Pb}(\text{BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $c_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mM}$)



Şekil 3. Grafit Elektrodun Kurşun ile İnterkalasyonu: (a) Pb-int.KG yüzeyin SEM-BSE görüntüsü ve (b) Pb-int.KG yüzeyin Pb-EDX haritalaması.



Şekil 4. KG/PPy/PbO_x/CMC Sentezine Katkıların ve İnterkalasyonun Etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi: KG/PPy homopolimerinin, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO_x, KG/PPy/PbO_x/CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC elektrotlarının (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (Bode eğrileri ve eşdeğer devre (R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂) şekil içinde gösterilmiştir).



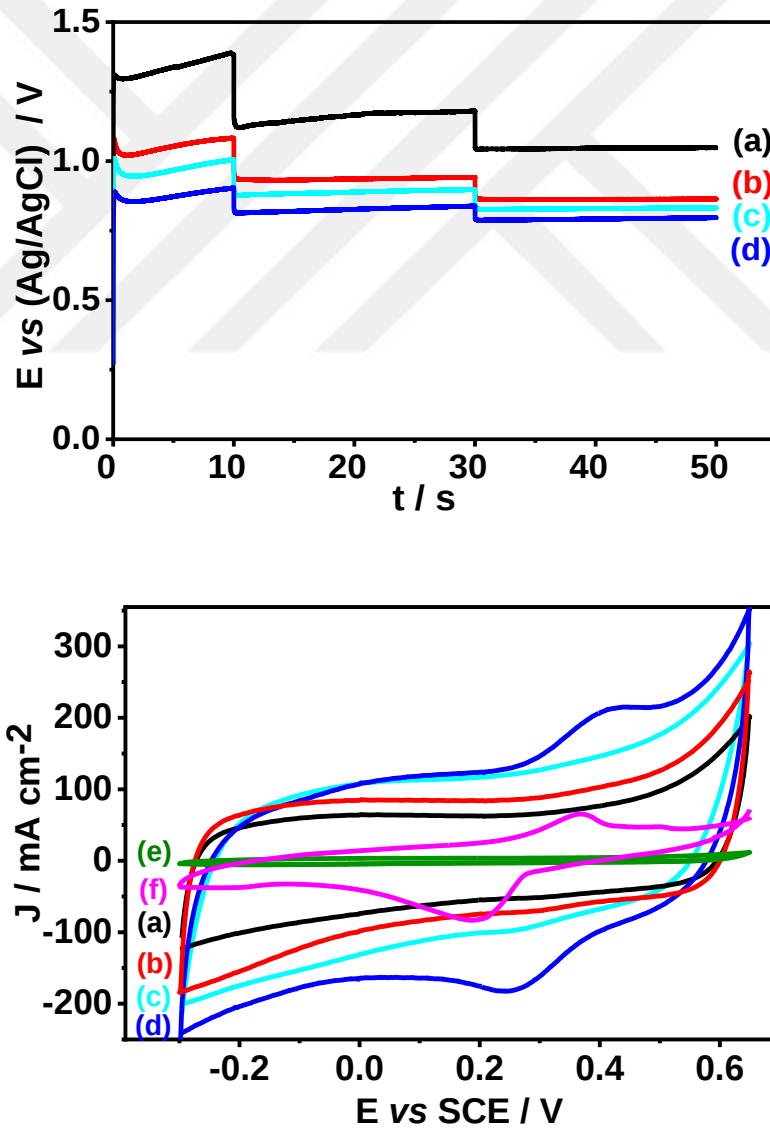
Çizelge 2. KG/PPy, KG/PPy/PbO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/PbO_x, KG/PPy/PbO_x/CMC ve Pb-int.KG/PPy/PbO_x/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 4) R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂ devresi ile çıkan parametrelere ait sonuçlar. Herbir karşılaştırmada χ^2 değerleri 2×10^{-3} den düşüktür.

Kaplama	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	W / Ω s ^{-1/2} cm ⁻²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{toplam} Ω cm ²
KG/PPy	0.89	0.19	2.01	0.01853	0.48	2.90
KG/PPy/PbO _x (TX100 içermeyen)	0.82	0.28	1.62	0.00614	0.51	2.44
KG/PPy/PbO _x	0.84	0.38	1.39	0.00046	0.53	2.23
KG/PPy/PbO _x /CMC	0.89	0.57	0.62	0.00029	0.57	1.51
Pb-int.KG/PPy/PbO _x /CMC	0.80	1.44	0.37	0.00028	0.64	1.17

KG/PPy/Ag-Ag₂O Kompozitinin Galvanostatik Sentezi ve Katkılarının Etkisi

Şekil 5.A. (a) Py, TBABF₄ ve HBF₄ (KG/PPy), (b) Py, TBABF₄, HBF₄ ve AgBF₄ (KG/PPy/Ag-Ag₂O), (c) Py, TBABF₄, HBF₄, AgBF₄ ve CMC (KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC) içeren asetonitril çözeltilerinde KG üzerine ve (d) Py, TBABF₄, HBF₄, AgBF₄ ve CMC (Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC) içeren asetonitril çözeltilerinde Ag-int.KG üzerine kaplamaların sentezleri boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($C_{Py} = 125$ mM, $C_{TBABF_4} = 125$ mM, $C_{HBF_4} = 125$ mM, $C_{AgBF_4} = 50$ mM, $C_{H_2O} = 50$ mM, $C_{CMC} = 0.5$ mg mL⁻¹)

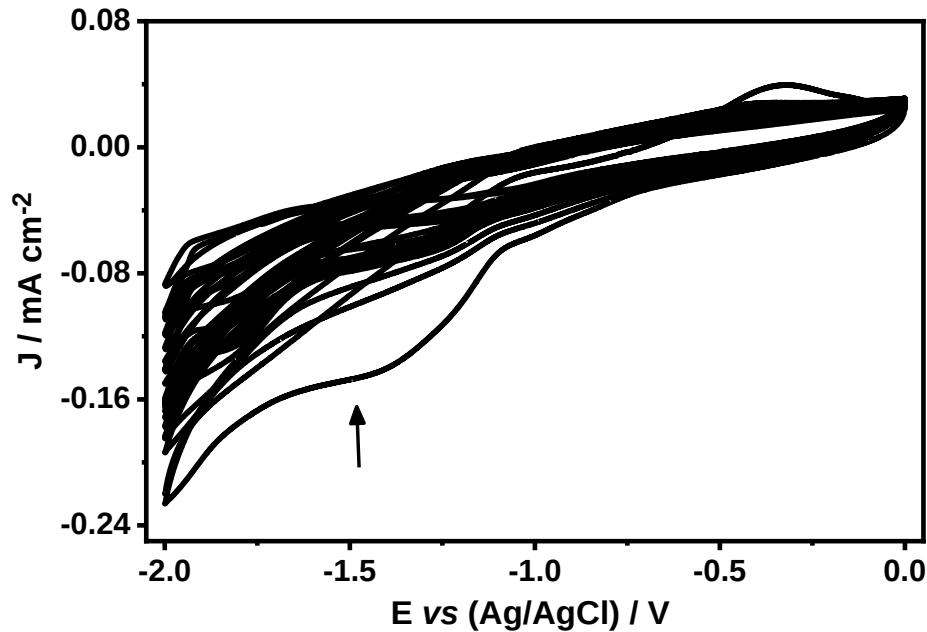
B. Şekil 5.A da gösterilen sırayla (a-d) kaplamalarının (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde), (e) Ag-int.KG ve (f) kaplanmamış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, $v = 100$ mV s⁻¹.



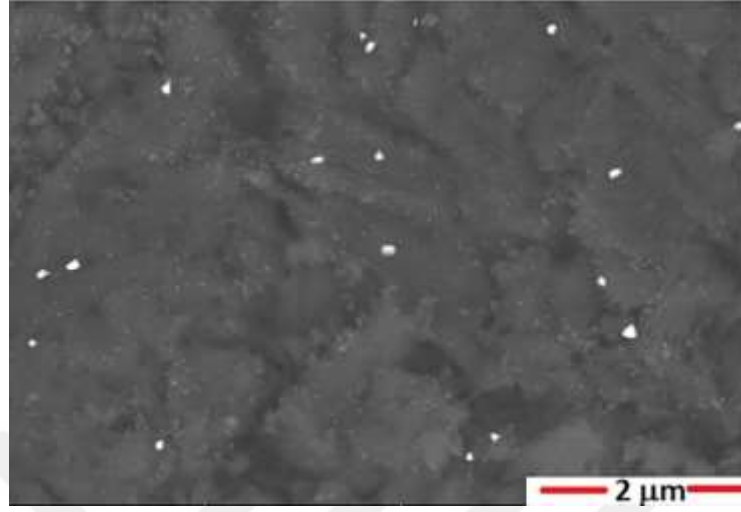
Çizelge 3. Katkılar kullanılarak optimum koşullar altında 4.0 mg cm^{-2} kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış ve kaplanmamış KG nin $100 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s)) değerleri, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Sentez Çözeltisi (Kaplamlar)	$C_m / \text{F g}^{-1}$ ($C_s / \text{mF cm}^{-2}$)
Py + TBABF ₄ + H ₂ O + HBF ₄ + <u>AgBF₄</u> (KG/PPy/Ag-Ag ₂ O)	$C_{\text{AgBF}_4} / \text{M}$ - 0.050 188 (0.75) 313 (1.25)
Py + TBABF ₄ + AgBF ₄ + H ₂ O + HBF ₄ + <u>CMC</u> (KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC)	$C_{\text{CMC}} / \text{mg mL}^{-1}$ 0.5 375 (1.50)
Py + TBABF ₄ + AgBF ₄ + H ₂ O + HBF ₄ + CMC + <u>Ag-int.</u> (Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC)	Ag-int. 438 (1.75)
Ag-int.KG	94 (0.38)
KG	22 (0.09)
$C_{\text{Py}} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{TBABF}_4} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{AgBF}_4} = 50 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mM}$, $C_{\text{HBF}_4} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$	

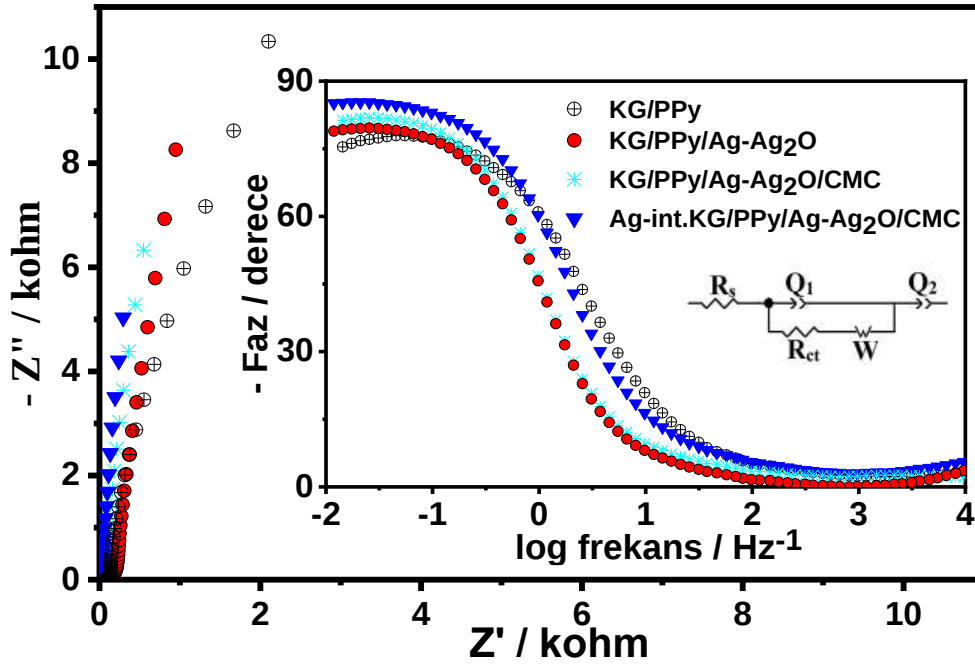
Şekil 6. Grafit Elektrodun Gümüş ile İnterkalasyonu: Polimerizasyon çözeltisinde 0.0 V ve -2.0 V arasında 50 döngü tarama ile KG yüzeyinin interkalasyonu esnasında kaydedilen çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. (Sentez çözeltisi: $C_{\text{Py}} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{TBABF}_4} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{HBF}_4} = 125 \text{ mM}$, $C_{\text{Ag}(\text{BF}_4)_2} = 50 \text{ mM}$, $C_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ mM}$)



Şekil 7. Ag-int.KG yüzeyinin SEM-BSE görüntüsü



Şekil 8. KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC sentezine katkılarının ve interkalasyonun etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile incelenmesi: KG/PPy, KG/PPy/Ag-Ag₂O, KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC ve Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC elektrotlarının (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist eğrileri. (Bode eğrileri ve eşdeğer devre (R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂) şekil içinde gösterilmiştir).



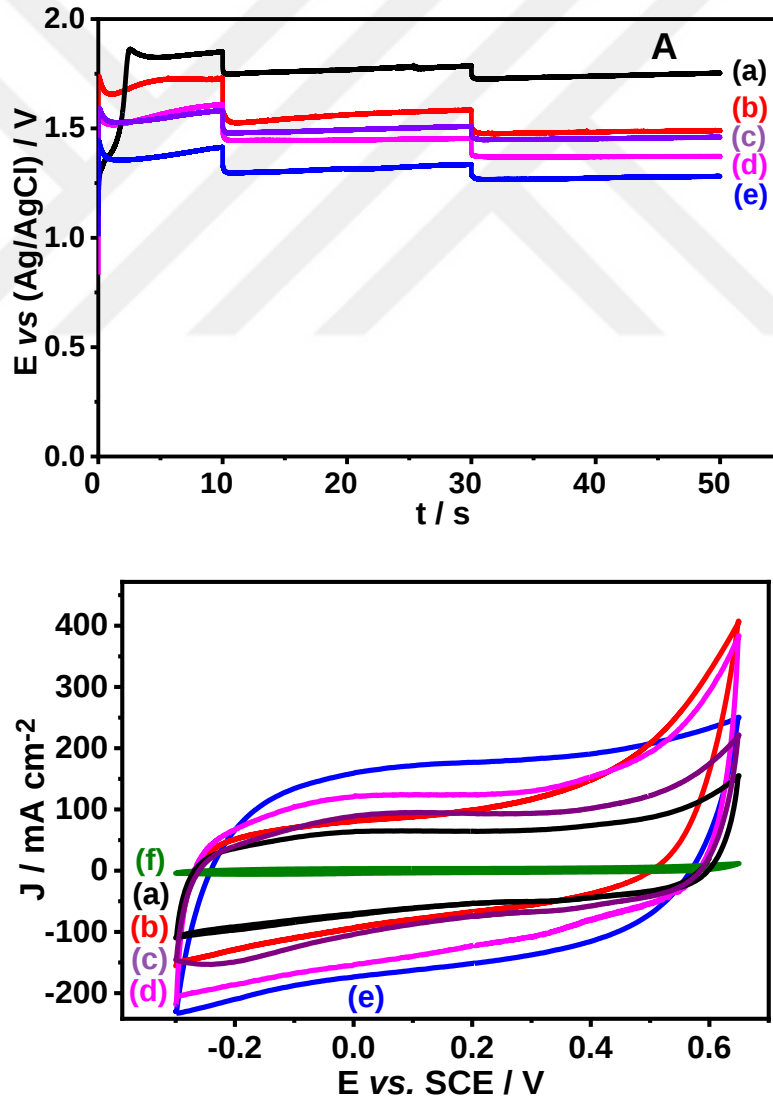
Çizelge 4. KG/PPy, KG/PPy/Ag-Ag₂O, KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC ve Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 8) R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçları. Herbir çakıştırmada χ^2 değerleri 2x10⁻³den düşüktür.

Kaplamalar	R _s (Ω cm ²)	Q ₁ (F cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	W (Ω /s ^{1/2} cm ⁻²)	Q ₂ (F cm ⁻²)	R _{toplam} (Ω cm ²)
KG/PPy	0.89	0.19	2.01	0.0185	0.48	2.90
KG/PPy/Ag-Ag ₂ O	0.94	0.23	1.75	0.0178	0.52	2.71
KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC	0.96	0.26	1.64	0.0165	0.56	2.60
Ag-int.KG/PPy/Ag-Ag ₂ O/CMC	1.02	0.28	1.56	0.0154	0.61	2.58

KG/PPy/MnOx Kompozitinin Galvanostatik Sentezi ve Katkılarının Etkisi

Şekil 9A. (a) Py, TBABF₄, H₂O ve HBF₄, (KG/PPy) (b) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O ve Mn(BF₄)₂, (PPy/MnO_x, TX100 içermeyen) (c) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O, TX100 ve Mn(BF₄)₂, (PPy/MnO_x), (d) Py, TBABF₄, HBF₄, H₂O, TX100, Mn(BF₄)₂ ve CMC (PPy/ MnO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltisinde KG üzerine ve (e) Py, TBABF₄, H₂O, HBF₄, Mn(BF₄)₂ ve CMC (PPy/MnO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltisinde Mn-int.KG üzerine kaplamaların sentezi boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($c_{Py} = 125$ mM, $c_{TBABF_4} = 125$ mM, $c_{HBF_4} = 125$ mM, $c_{Mn(BF_4)_2} = 50$ mM, $c_{H_2O} = 50$ mM, $c_{TX100} = 125$ mM, $c_{CMC} = 0.5$ mg mL⁻¹)

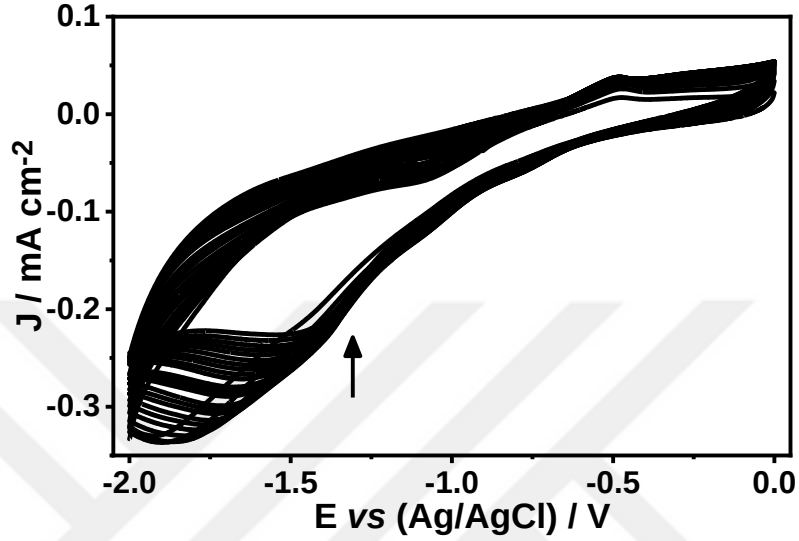
(B) Şekil 9.A da gösterilen sırayla (a-e) kaplamaların (4.0 mg cm⁻² yüklemesinde) ve (f) kaplanmamış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, $v = 100$ mV s⁻¹.



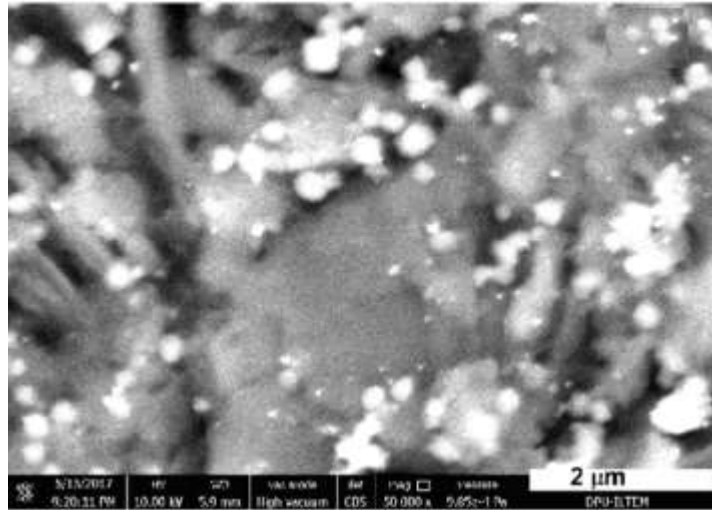
Çizelge 5. Katkıların çeşitli derişimleri kullanılarak optimum koşullar altında 4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde galvanostatik olarak kaplanmış KG nin 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alınan **dönüşümlü voltamogramlarından** elde edilen spesifik kapasitans (C_m) (ve alan kapasitans (C_s) değerleri.

Sentez Çözeltisi (Kaplamalar)		C _m / F g ⁻¹ (C _s / mF cm ⁻²)
Py + TBABF ₄ + H ₂ O + HBF ₄ + <u>Mn(BF₄)₂</u> (KG/PPy/MnO _x (TX100 içermeyen))	c Mn(BF ₄) ₂ / mM ---- 25 50 75	249 (1.00) 268 (1.07) 292 (1.17) 287 (1.15)
Py + TBABF ₄ + Mn(BF ₄) ₂ + H ₂ O + HBF ₄ + <u>TX100</u> (KG/PPy/MnO _x)	c TX100 / mM ---- 75 125 175	292 (1.17) 305 (1.22) 319 (1.28) 309 (1.24)
Py + TBABF ₄ + Mn(BF ₄) ₂ + H ₂ O + HBF ₄ + TX100 + <u>CMC</u> (KG/PPy/MnO _x /CMC)	c CMC / mg mL ⁻¹ ---- 0.5	319 (1.28) 329 (1.32)
Py + TBABF ₄ + Mn(BF ₄) ₂ + H ₂ O + HBF ₄ + TX100 + CMC + <u>Mn-int.</u> (Mn-int.KG/PPy/MnO _x /CMC)	--- Mn-int.	329 (1.32) 343 (1.37)
KG		22 (0.09)
c _{Py} =125 mM, c _{TBABF₄} =125 mM, c _{Mn(BF₄)₂} =50 mM, c _{H₂O} =50 mM, c _{TX100} =125 mM, c _{HBF₄} =125 mM, c _{CMC} =0.5 mg mL ⁻¹		

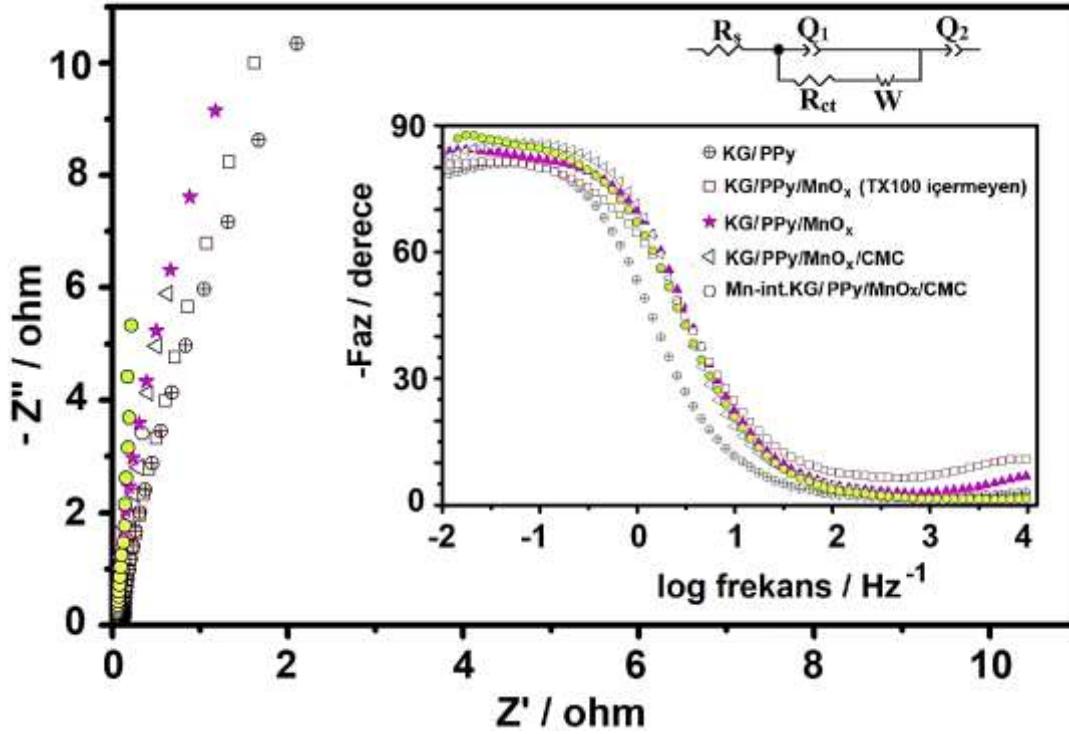
Şekil 10. Grafit Elektrodun Mangan ile İnterkalasyonu: polimerizasyon çözeltisinde 0.0 ve -2.0 V arasında 50 döngü tarama esnasında kaydedilen çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. (Sentez çözeltisi: $c_{\text{Py}} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{TBABF}_4} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{HBF}_4} = 125 \text{ mM}$, $c_{\text{Mn}(\text{BF}_4)_2} = 50 \text{ mM}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ Mm}$, $c_{\text{CMC}} = 0.5 \text{ mg mL}^{-1}$)



Şekil 11. Mn-int.KG yüzeyinin SEM-BSE görüntüsü



Şekil 12. PPy/MnO_x/CMC sentezine katkıların ve interkalasyonun etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile incelenmesi: KG/PPy, KG/PPy/MnO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/MnO_x, KG/PPy/MnO_x/CMC ve Mn-int.KG/PPy/MnO_x/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist eğrileri (Bode eğrileri ve eşdeğer devre ($R_s(Q_1(R_{ct}W))Q_2$) şekil içinde gösterilmiştir).



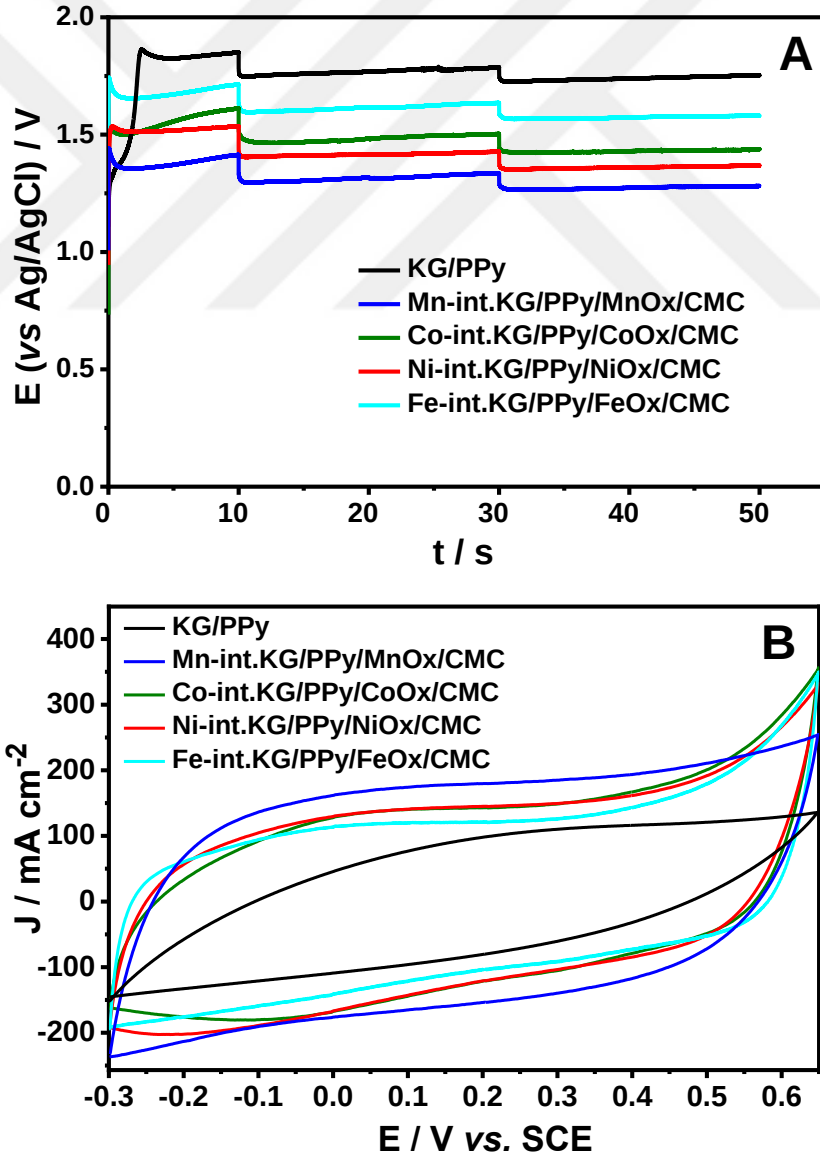
Çizelge 6. KG/PPy, PPy/MnO_x (TX100 içermeyen), KG/PPy/MnO_x, KG/PPy/MnO_x/CMC ve Mn-int.KG/PPy/MnO_x/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 12) $R_s(Q_1(R_{ct}W))Q_2$ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar. Herbir çakıştırmada χ^2 değerleri 2×10^{-3} den düşüktür.

Kaplama	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$Q_1 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$W / \Omega \text{ s}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$	$Q_2 / \text{F cm}^{-2}$	$R_{\text{toplam}} / \Omega \text{ cm}^2$
KG/PPy	0.89	0.19	2.01	0.0185	0.48	2.90
KG/PPy/MnO _x (TX100 içermeyen)	0.92	0.22	1.95	0.0182	0.49	2.87
KG/PPy/MnO _x (KG)	0.91	0.22	1.83	0.0175	0.52	2.74
KG/PPy/MnO _x /CMC (KG)	0.93	0.24	1.75	0.0169	0.53	2.68
Mn-int.KG/PPy/MnO _x /CMC	0.89	0.25	1.74	0.0152	0.55	2.63

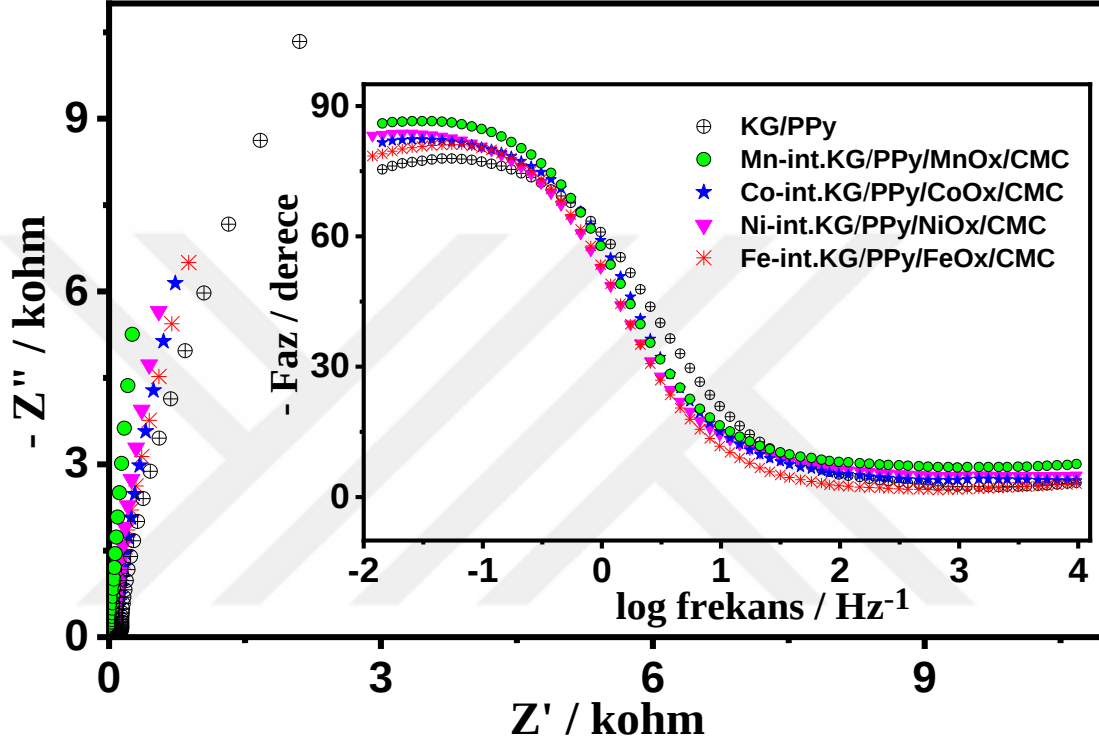
PPy/MnO_x/CMC, PPy/CoO_x/CMC, PPy/NiO_x/CMC ve PPy/FeO_x/CMC Kompozit Sentezlerinin Karşılaştırılması

Şekil 13.A. (a) Py, TBABF₄, HBF₄ (KG/PPy) içeren asetonitril çözeltisinde, (b) Py, TBABF₄, HBF₄, Mn(BF₄)₂ ve CMC (Mn-int.KG/PPy/MnO_x/CMC), (c) Py, TBABF₄, HBF₄, Co(BF₄)₂ ve CMC (Co-int.KG/PPy/CoO_x/CMC), (d) Py, TBABF₄, HBF₄, Ni(BF₄)₂ ve CMC (Ni-int.KG/PPy/NiO_x/CMC) ve (e) Py, TBABF₄, HBF₄, Fe(BF₄)₂ ve CMC (Fe-int.KG/PPy/FeO_x/CMC) içeren asetonitril çözeltilerinde kaplamaların sentezleri boyunca kaydedilen kronopotansiyometrik eğriler. ($c_{Py} = 125$ mM, $c_{TBABF_4} = 125$ mM, $c_{HBF_4} = 125$ mM, $c_{M(BF_4)_2} = 50$ mM, $c_{H_2O} = 50$ mM, $c_{TX100} = 125$ mM, $c_{CMC} = 0.5$ mg mL⁻¹)

B. Şekil 13.A da gösterilen sırayla (a-e) kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları, $v = 100$ mV s⁻¹.



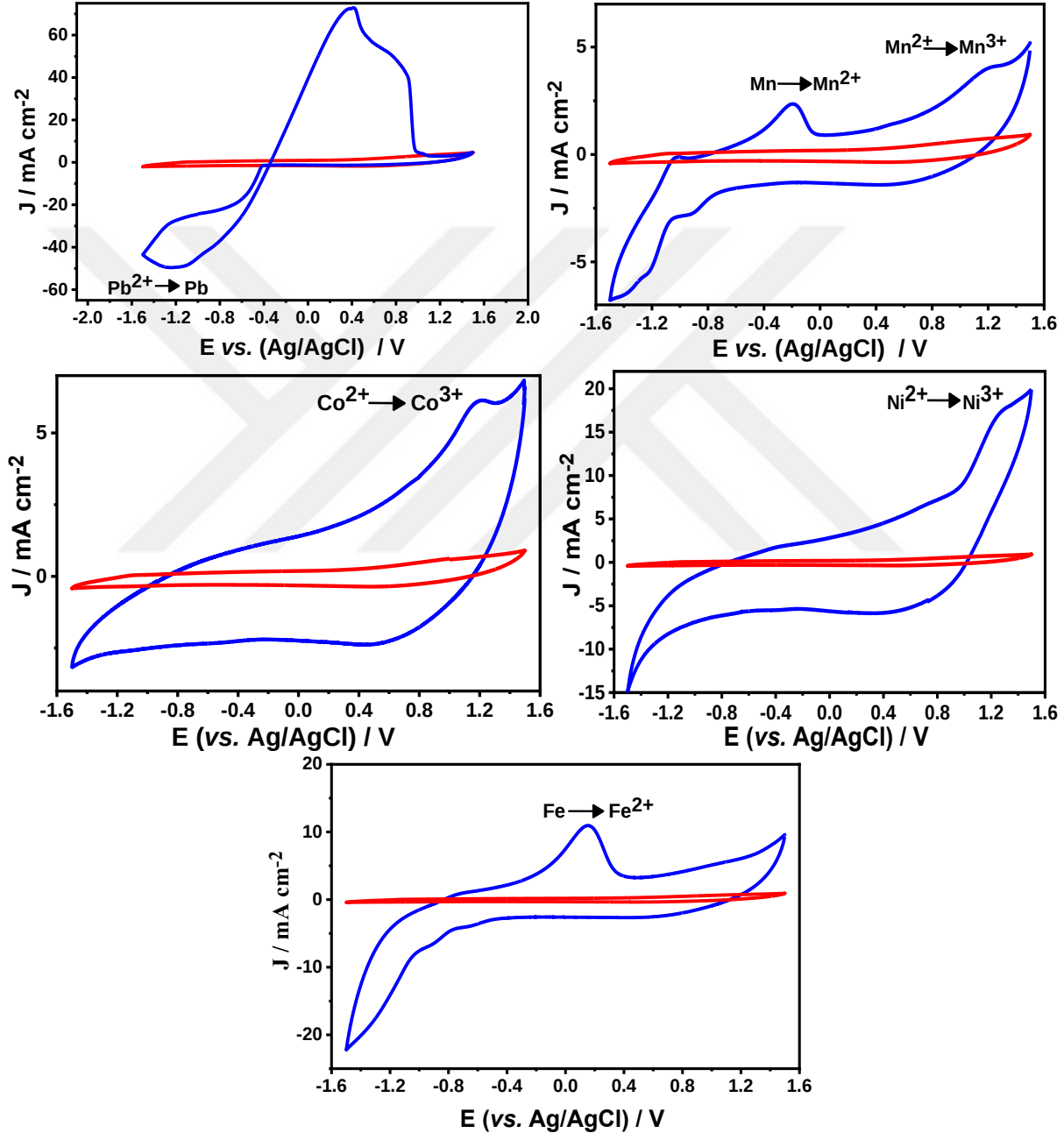
Şekil 14. PPy/MnO_x, PPy/CoO_x, PPy/NiO_x ve PPy/FeO_x sentezine katkıların ve interkalasyonun etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile incelenmesi: KG/PPy ve kendi metalleri ile int. KG yüzeyinde PPy/MnO_x/CMC, PPy/NiO_x/CMC, PPy/CoO_x/CMC ve PPy/FeO_x/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (Bode eğrileri ve eşdeğer devre (R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂) şekil içinde gösterilmiştir).



Çizelge 7. KG/PPy ve Mn-int.KG/PPy/MnO_x/CMC, Ni-int.KG/PPy/NiO_x/CMC, Co-int.KG/PPy/CoO_x/CMC ve Fe-int.KG/PPy/FeO_x/CMC kaplamaların (4.0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen EIS eğrilerinin (Şekil 14) R_s(Q₁(R_{ct}W))Q₂ devresi ile çakışan parametrelere ait sonuçlar. Herbir çakıştırmada χ^2 değerleri 2x10⁻³ den düşüktür.

Kaplamalar	R _s / Ω cm ²	Q ₁ / F cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	W / Ω s ^{-1/2} cm ⁻²	Q ₂ / F cm ⁻²	R _{total} Ω cm ²
KG/PPy	0.89	0.19	2.01	0.0185	0.48	2.90
Mn-int.KG/PPy/MnO _x /CMC	0.89	0.25	1.74	0.0152	0.55	2.63
Co-int.KG/PPy/CoO _x /CMC	0.82	0.22	1.84	0.0167	0.54	2.66
Ni-int.KG/PPy/NiO _x /CMC	0.84	0.21	1.81	0.0176	0.52	2.65
Fe-int.KG/PPy/FeO _x /CMC	0.88	0.23	1.87	0.0185	0.49	2.75

Şekil 15. Metal Tuzu İçeren asetonitril ortamında KG nin elektrokimyasal davranışları: H_2O , TBABF_4 ve **(a)** $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, **(b)** $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2$, **(c)** $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, **(d)** $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$, **(e)** $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ içeren asetonitril çözeltisinde KG nin dönüşümlü voltamogramı, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($C_{\text{TBABF}_4} = 25 \text{ mM}$, $C_{\text{M}(\text{BF}_4)_2} = 10 \text{ mM}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mM}$). Kırmızı ile gösterilen voltamogramlar metal tuzlarını içermeyen boş çözelti davranışlarıdır.

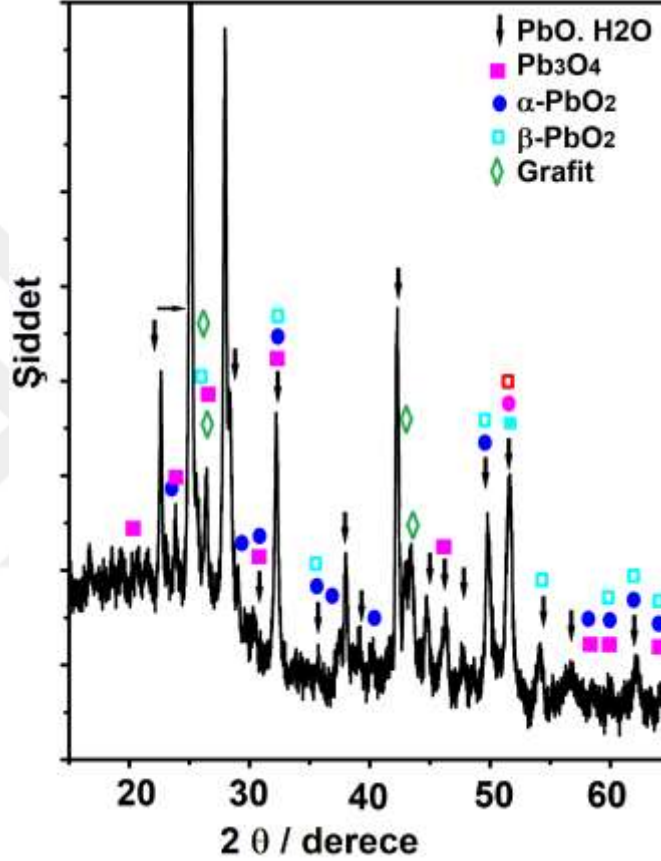


-0.60 ve -1.50 V arasında görülen geniş pik Pb^{2+} in Pb a indirgenmesi ile ilişkilendirilebilir. -0.10 V da ki pik Mn dan Mn^{2+} ya ve 1.15 V da ki pik Mn^{2+} dan Mn^{3+} ya atfedilebilir. 1.20 V, 1.25 V ve 0.15 V civarındaki tersinmez pikler ise sırasıyla Co^{2+} , Ni^{2+} ve Fe den Co^{3+} , Ni^{3+} ve Fe^{2+} yükseltgenmesi ile ilişkilendirilebilir. 1.3 V dan yüksek potansiyellerde de Fe^{2+} , Fe^{3+} e yükseltgenmektedir.

EK 1.2. ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYONU

METAL-İNT. ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYONU

Şekil 16. Pb-int.grafit levha elektrodunun karakterizasyonu: Pb-int.grafit levha elektrodunun H_2O ve $TBABF_4$ içeren asetonitril çözeltisinde 1.6 V da elektrolizi yapıldıktan sonra alınan XRD spektrumu.



Grafit (2θ): 24°, 43°

PbO.H₂O (2θ): 22.7°, 25.2°, 26.5°, 30.5°, 32.2°, 35.6°, 46.31°, 51.75°, 54.21° (ICDD PDF No: 00-022-1134)

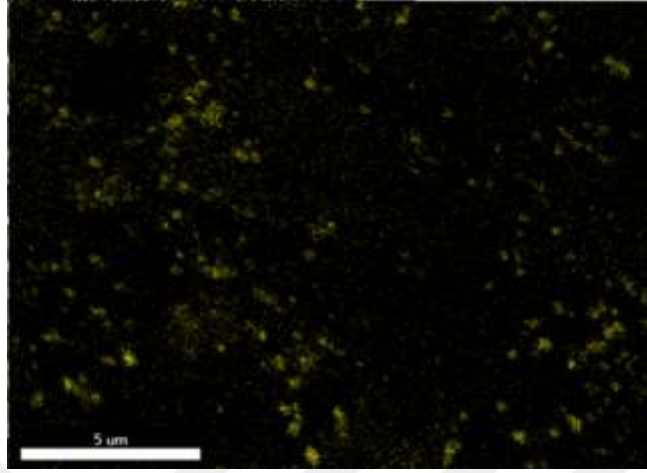
Pb₃O₄ (2θ): 20.6°, 23.9°, 26.45°, 30.41°, 32.29°, 46.3°, 51.6°, 58.4°, 60.0°, 64.2° (ICDD PDF No: 03-065-2851)

α-PbO₂ (2θ): 23.2°, 28.5°, 30.1°, 32.2°, 35.8°, 37.5°, 40.2°, 49.8°, 51.5°, 58.6°, 59.9°, 62.1°, 64.3° (ICDD PDF No: 04-005-4748)

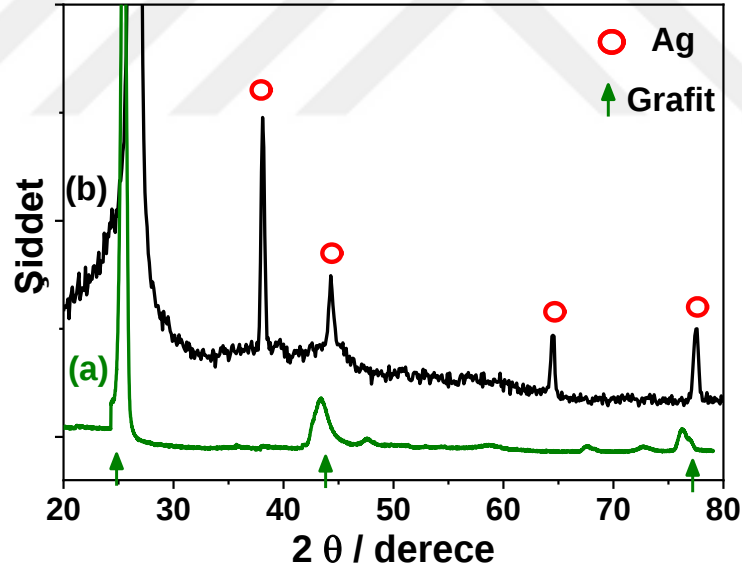
β-PbO₂ (2θ): 25.8°, 32.3°, 35.8°, 50.0°, 51.6°, 54.1°, 58.5°, 62.3°, 64.3° (ICDD PDF No: 04-005-4491)

Buna göre interkalasyon yoluyla grafit yüzeyinde bulunan kurşun türlerinin, kaplamanın galvanostatik sentezi boyunca kurşun oksit türlerine ($PbO.H_2O$, Pb_3O_4 (minium), α - ve β - PbO_2) dönüşmektedir.

Şekil 17. Pb-int. yüzeyin Pb-EDX haritalaması



Şekil 18. Ag-int.grafit levha elektrodun karakterizasyonu: 1.6 V da elektrolizi yapılmaksızın doğrudan Ag-int.grafit levha yüzeyinin XRD spektrumu



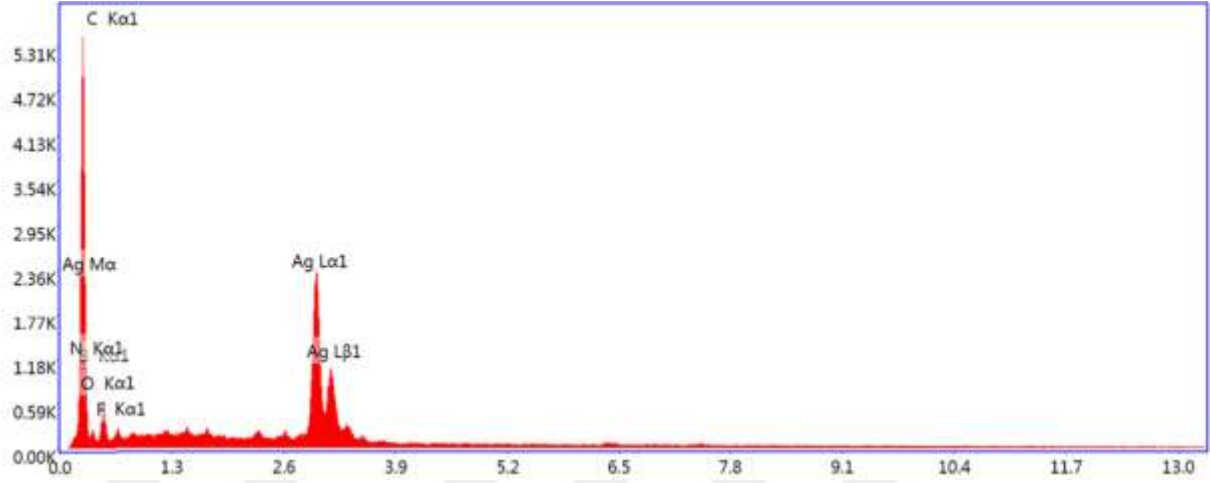
Grafit (2θ): 24°, 43°

Ag (2θ): 38.1°, 44.1°, 64.5°, 77.4° (ICDD PDF No: 01-071-3762)

1.6 V da elektroliz yapılmaksızın doğrudan Ag-int.grafit levhanın XRD paternine göre yüzeyde sadece Ag metali bulunmaktadır.

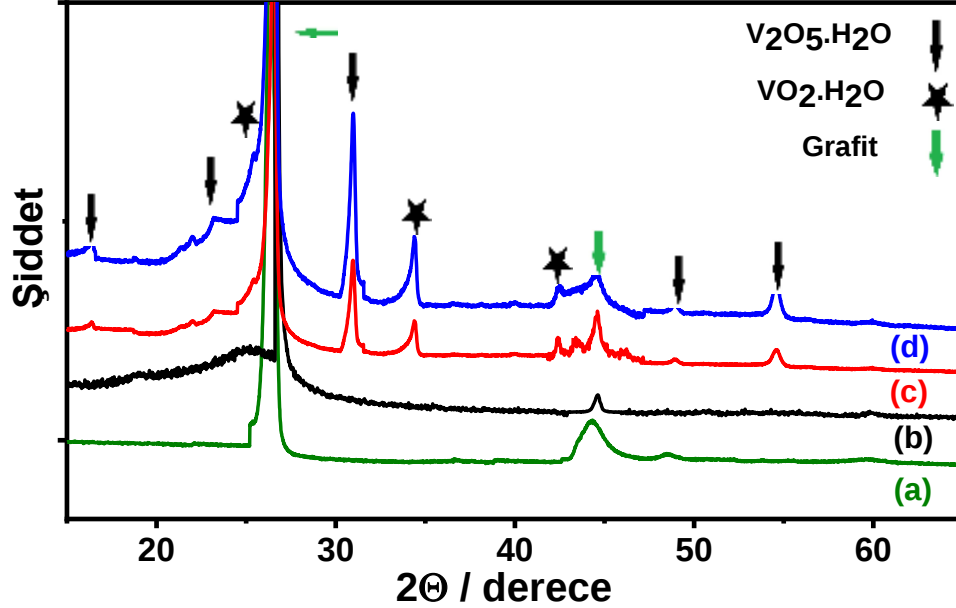
Bu yüzey üzerine PPy/Ag-Ag₂O/CMC kompozitinin galvanostatik sentezi esnasında Ag metalinin bir kısmı Ag₂O e dönüşmekte ve sonuçta kapalamada Ag ve Ag₂O bulunmaktadır.

Şekil 19. Ag-int. KG yüzeyin BSE görüntüsündeki parlak kısmın SEM-EDX nokta analizi



PPy/METAL OKSİT KAPLI ELEKTROTLARIN KARAKTERİZASYONU

Şekil 20. PPy/VO_x/CMC kaplamanın XRD ile karakterizasyonu: (a) Kaplanmamış grafit levha elektrodun: grafit levha yüzeyinde (b) PPy ve (c) PPy/VO_x/CMC kaplamaların, (d) V-int.grafit levha/PPy/VO_x/CMC kompozitinin XRD spektrumları.

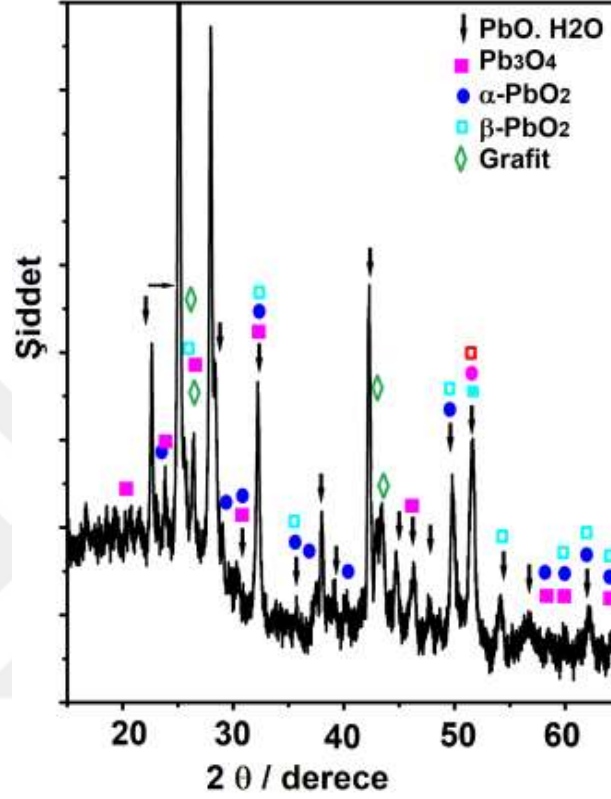


Grafit (2θ): 24°, 43°

V₂O₅.2H₂O (2θ): 16.2°, 23.4°, 30.9°, 48.9°, 54.5° (ICDD PDF 00-018-1445)

VO₂.H₂O (2θ): 24.9°, 34.3°, 42.6° (ICDD PDF 00-018-1445)

Şekil 21. PPy/PbO_x/CMC kaplamanın XRD ile karakterizasyonu: **(a)** Kaplanmamış grafit levha elektrodun: grafit levha yüzeyinde **(b)** PPy ve **(c)** PPy/PbO_x/CMC kaplamaların, **(d)** Pb-int.grafit levha/PPy/PbO_x/CMC kompozitinin XRD spektrumları.



Grafit (2θ): 24°, 43°

PbO.H₂O (2θ): 22.7°, 25.2°, 26.5°, 30.5°, 32.2°, 35.6°, 46.31°, 51.75°, 54.21° (ICDD PDF No: 00-022-1134)

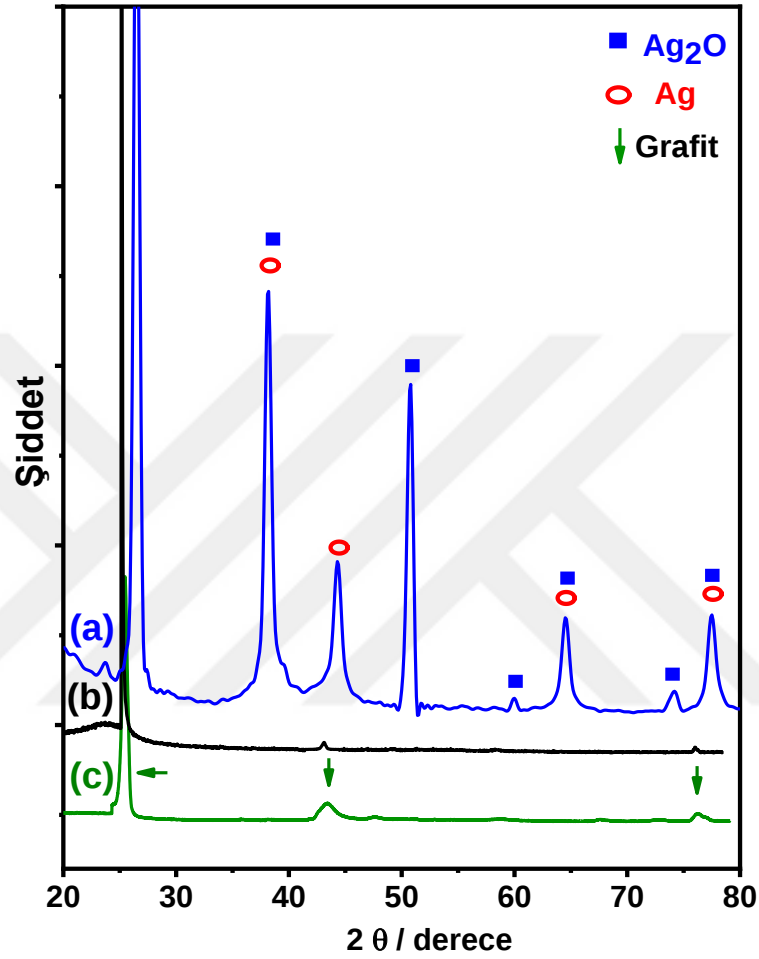
Pb₃O₄ (2θ): 20.6°, 23.9°, 26.45°, 30.41°, 32.29°, 46.3°, 51.6°, 58.4°, 60.0°, 64.2° (ICDD PDF No: 03-065-2851)

α-PbO₂ (2θ): 23.2°, 28.5°, 30.1°, 32.2°, 35.8°, 37.5°, 40.2°, 49.8°, 51.5°, 58.6°, 59.9°, 62.1°, 64.3° (ICDD PDF No: 04-005-4748)

β-PbO₂ (2θ): 25.8°, 32.3°, 35.8°, 50.0°, 51.6°, 54.1°, 58.5°, 62.3°, 64.3° (ICDD PDF No: 04-005-4491)

PPy/PbO_x/CMC kompozitinin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi boyunca Pb ve/veya Pb²⁺ iyonları su varlığında daha yüksek değerlikli formlarına yükseltgenerek kurşun oksitler oluşturmaktadır.

Şekil 22. PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamanın XRD ile karakterizasyonu: **(a)** Kaplanmamış grafit levha elektrodun, **(b)** grafit levha/PPy ve **(c)** Ag-int.grafit levha/PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamaların XRD spektrumları.

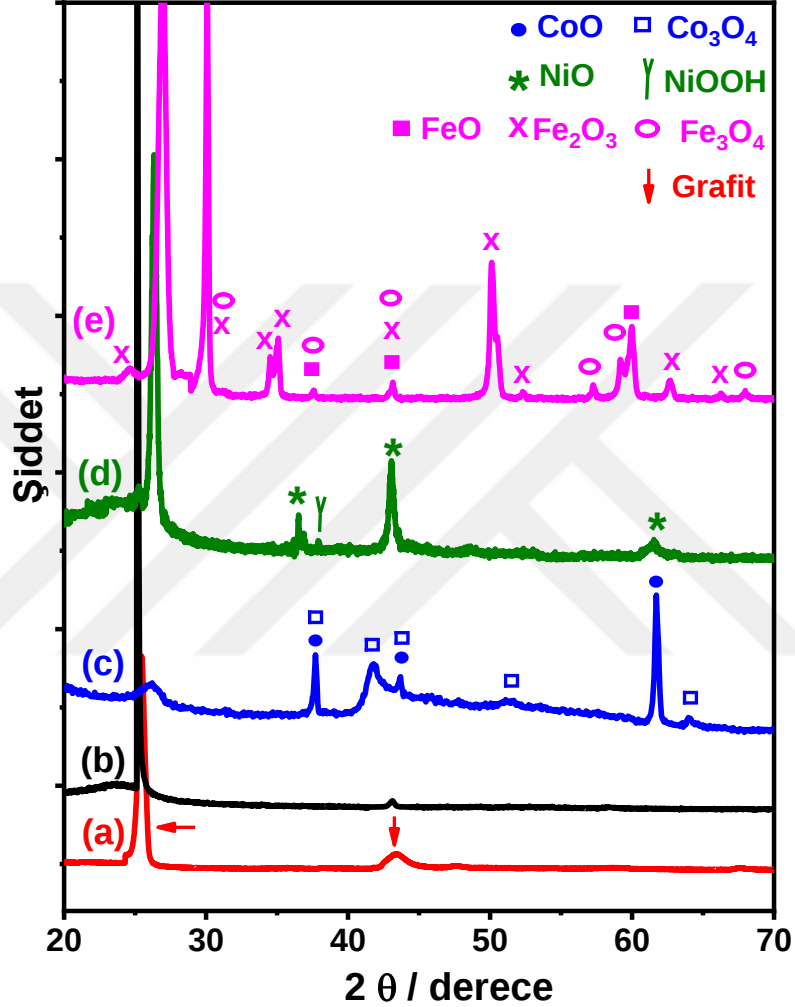


Grafit (2 θ): 24°, 43°

Ag (2 θ): 38.2°, 44.2°, 64.4°, 77.3° (ICDD PDF No: 01-071-3762)

Ag₂O (2 θ): 38.2°, 50.8°, 60.0°, 64.4°, 74.0°, 77.3° (ICDD PDF No: 00-019-1155)

Şekil 23. Diğer kompozit kaplamaların XRD ile karakterizasyonu: **(a)** Kaplanmamış grafit levha elektrodun, **(b)** grafit levha yüzeyinde PPy, **(c)** Co-int.grafit levha/PPy/CoO_x/CMC, **(d)** Ni-int.grafit levha/PPy/NiO_x/CMC ve **(e)** Fe-int.grafit levha/PPy/FeO_x/CMC kaplamaların XRD spektrumları.



Grafit(2θ): 24°, 43°

CoO (2θ): 43.7°, 37.7°, 61.8° (ICDD PDF No: 00-009-0402)

Co₃O₄ (2θ): 37.7°, 41.9°, 43.7°, 51.2°, 61.8°, 64.0° (ICDD PDF No: 00-009-0418)

NiO (2θ): 36.6°, 43.2°, 61.5° (ICDD PDF No: 00-004-0835)

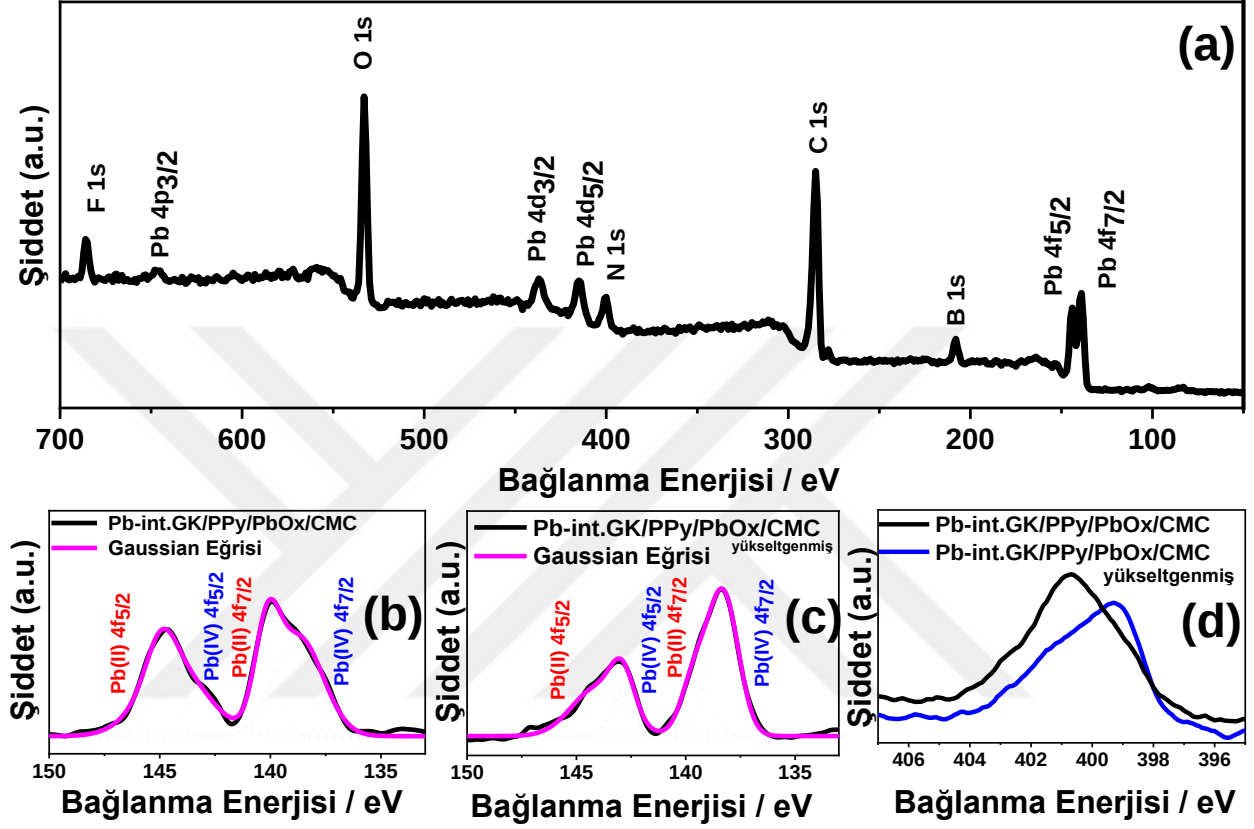
NiOOH (2θ): 37.8° (ICDD PDF No: 00-014-0481)

FeO (2θ): 37.7°, 43.1°, 60.1° (ICDD PDF No: 04-002-8344)

Fe₂O₃ (2θ): 24.6°, 30.3°, 34.5°, 35.1°, 43.1°, 50.1°, 52.2°, 62.7°, 66.3° (ICDD PDF No: 00-001-1053)

Fe₃O₄ (2θ): 30.0°, 37.5°, 43.1°, 57.2°, 59.1°, 67.9° (ICDD PDF No: 00-026-1136)

Şekil 24. PPy/PbO_x/CMC kaplamanın XPS ile karakterizasyonu: Pb-int. GK yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kompozitinin (a) tam taraması (b) Pb 4f kısmi taraması ve yükseltgenmiş kompozitin (c) Pb 4f ve (d) N 1s kısmi taraması

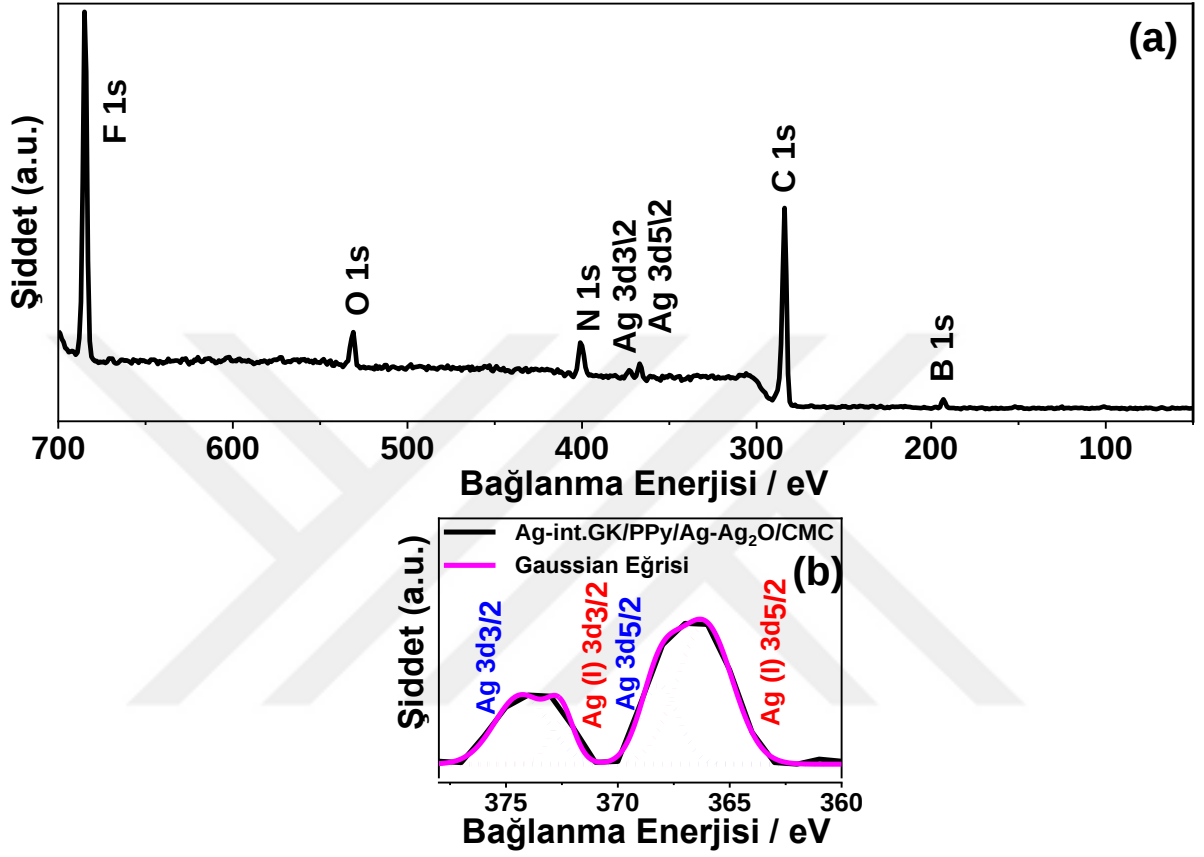


Pb(II): 140.2 eV (4f_{7/2}), 144.9 eV (4f_{5/2})

Pb(IV): 138.7 eV (4f_{7/2}), 144.3 eV (4f_{5/2})

XPS tam tarama verilerine göre, kurşuna ait piklerin yanında PPy e ait C, N, O, F ve B pikleri bulunmaktadır. Kısmi taramada ise kompozit içindeki türlerin Pb²⁺ ve Pb⁴⁺ (PbO ve PbO₂) olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu kompozit TBABF₄ içeren asetonitril içinde 1.6 V da yükseltgendğinde Pb⁴⁺ ün (4f) ve imin N unun (1s) (yükseltgenmiş pirol halkalarının artması yüzünden) pik şiddetleri artmıştır.

Şekil 25. Ag-int. GK yüzeyinde PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamanın XPS ile karakterizasyonu: Ag-int.GK yüzeyindeki PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamanın (a) tam taraması (b) Ag 3d kısmi taraması.

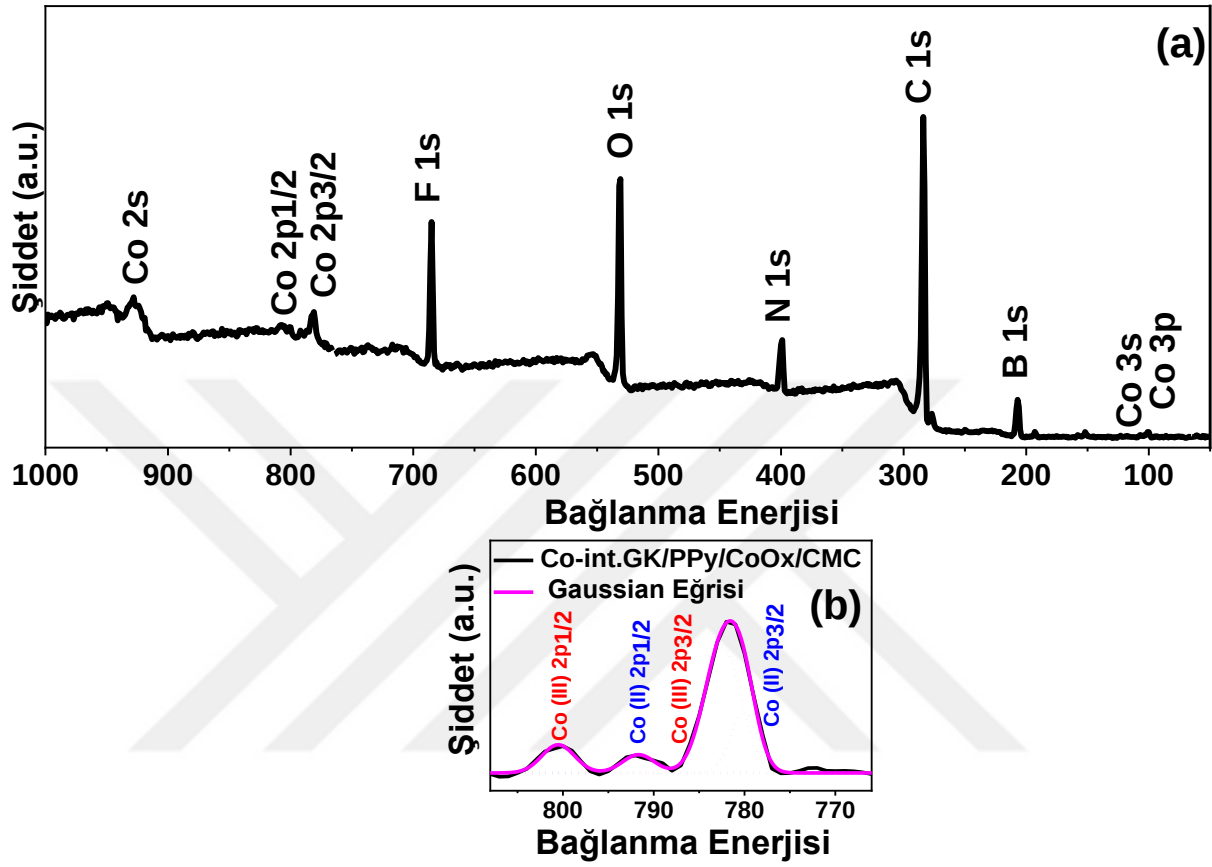


Ag: 368.3 eV (3d_{5/2}), 374.7 eV (3d_{3/2})

Ag(I): 366.1 (3d_{5/2}), 372.7 eV (3d_{3/2})

Kısmi taramaya göre kompozit içindeki türler Ag ve Ag⁺ (Ag ve Ag₂O) dır.

Şekil 26. PPy/CoO_x/CMC kaplamanın XPS ile karakterizasyonu: Co-int. GK yüzeyindeki PPy/CoO_x/CMC kaplamanın (a) tam taraması (b) Co 2p kısmi taraması.

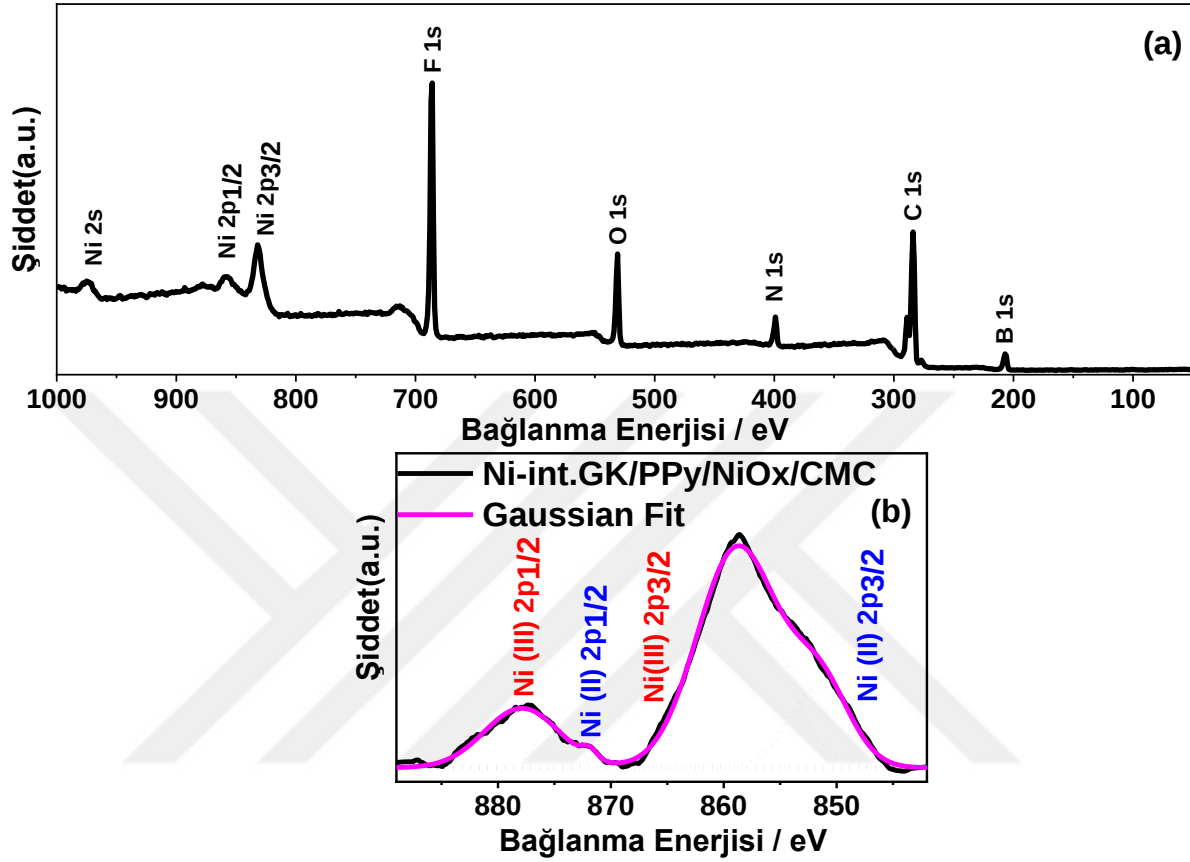


Co(II): 791 eV (2p_{1/2}), 780 eV, (2p_{3/2})

Co(III): 800 eV (2p_{1/2}), 782 eV (2p_{3/2})

Kısmi taramaya göre kompozit içindeki türler Co²⁺ ve Co³⁺ (CoO ve Co₂O₃) dir.

Şekil 27. PPy/NiO_x/CMC kaplamanın XPS ile karakterizasyonu: Ni-int.GK yüzeyindeki PPy/NiO_x/CMC kaplamanın (a) tam taraması (b) Ni 2p kısmi taraması.

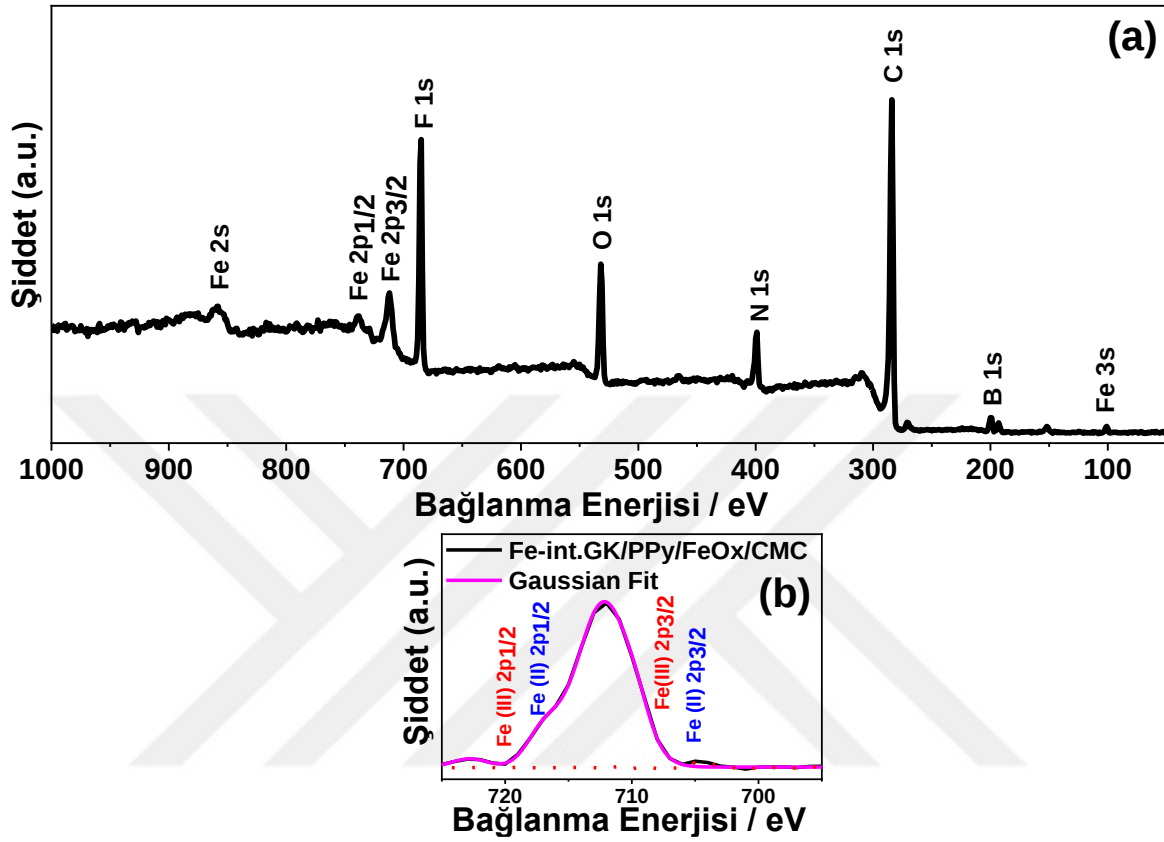


Ni(II): 871 eV (2p_{1/2}), 851 eV (2p_{3/2})

Ni(III): 877 eV (2p_{1/2}), 858 eV (2p_{3/2})

Kısmi taramaya göre kompozit içindeki türler Ni²⁺ ve Ni³⁺ (NiO ve NiOOH) dir.

Şekil 28. PPy/FeO_x/CMC kaplamanın XPS ile karakterizasyonu: Fe-int.GK yüzeyindeki PPy/FeO_x/CMC kaplamanın (a) tam taraması (b) Fe 2p kısmi taraması.



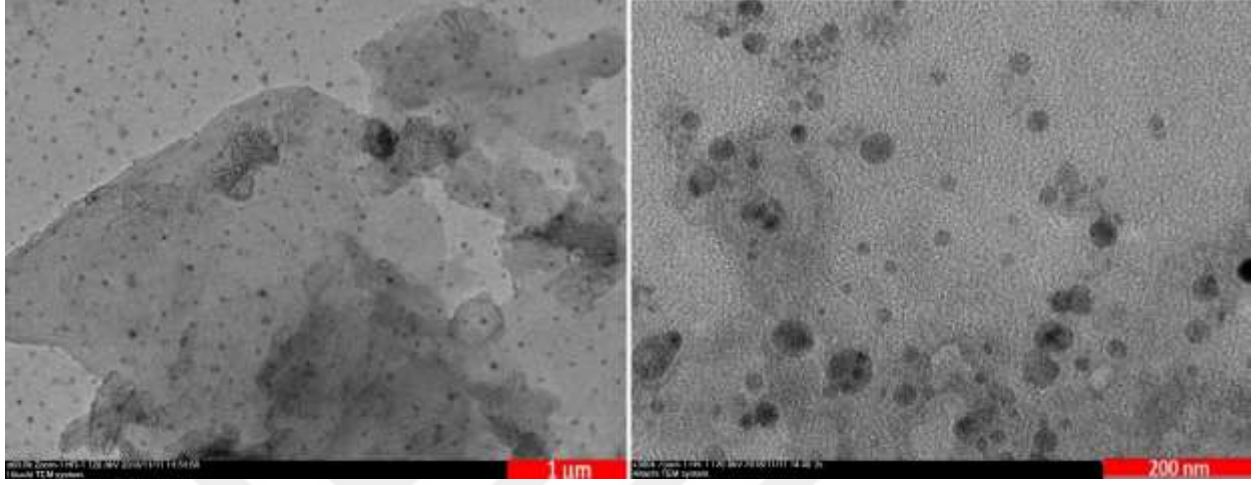
Fe(II): 717 eV (2p_{1/2}), 709 eV (2p_{3/2})

Fe(III): 722 eV (2p_{1/2}), 712 eV (2p_{3/2})

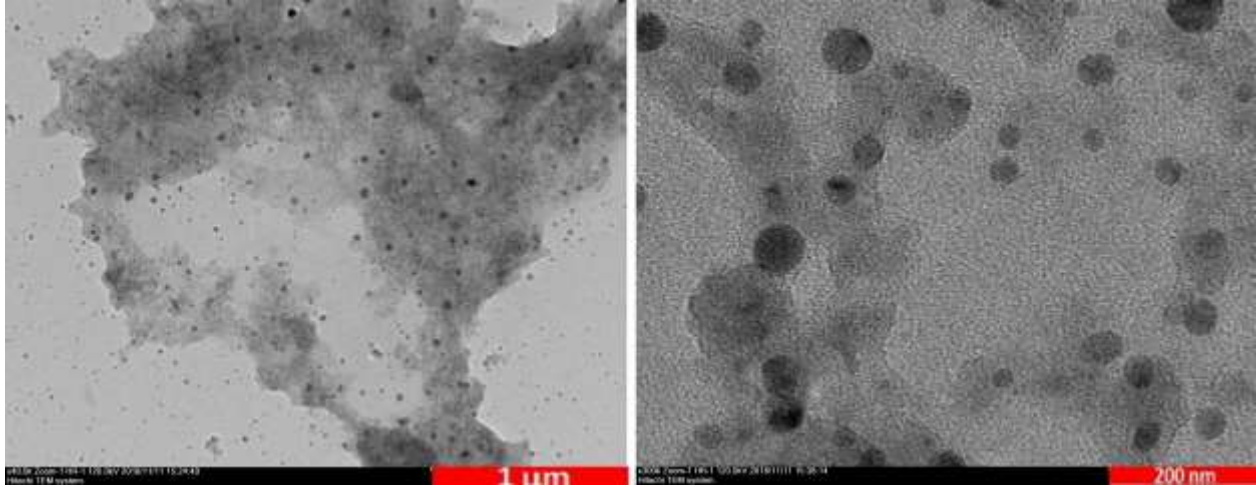
Kısmi taramaya göre kompozit içindeki türler Fe²⁺ ve Fe³⁺ (FeO ve Fe₂O₃) dir.

Şekil 29. Co-int.GK/PPy/CoO_x/CMC, Ni-int.GK/PPy/NiO_x/CMC, Fe-int.GK/PPy/FeO_x/CMC kaplamalarının TEM görüntüleri.

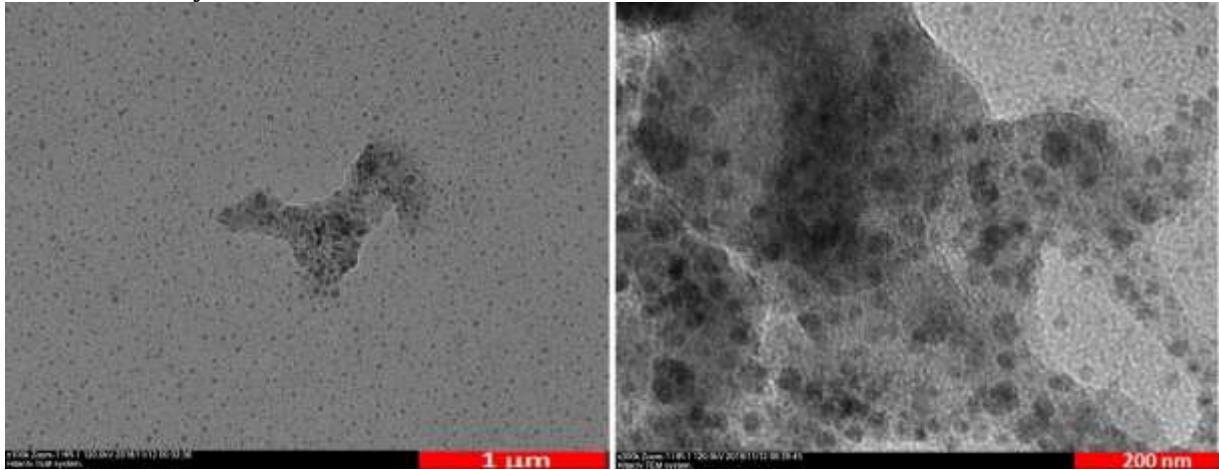
Co-int.GK/PPy/CoO_x/CMC



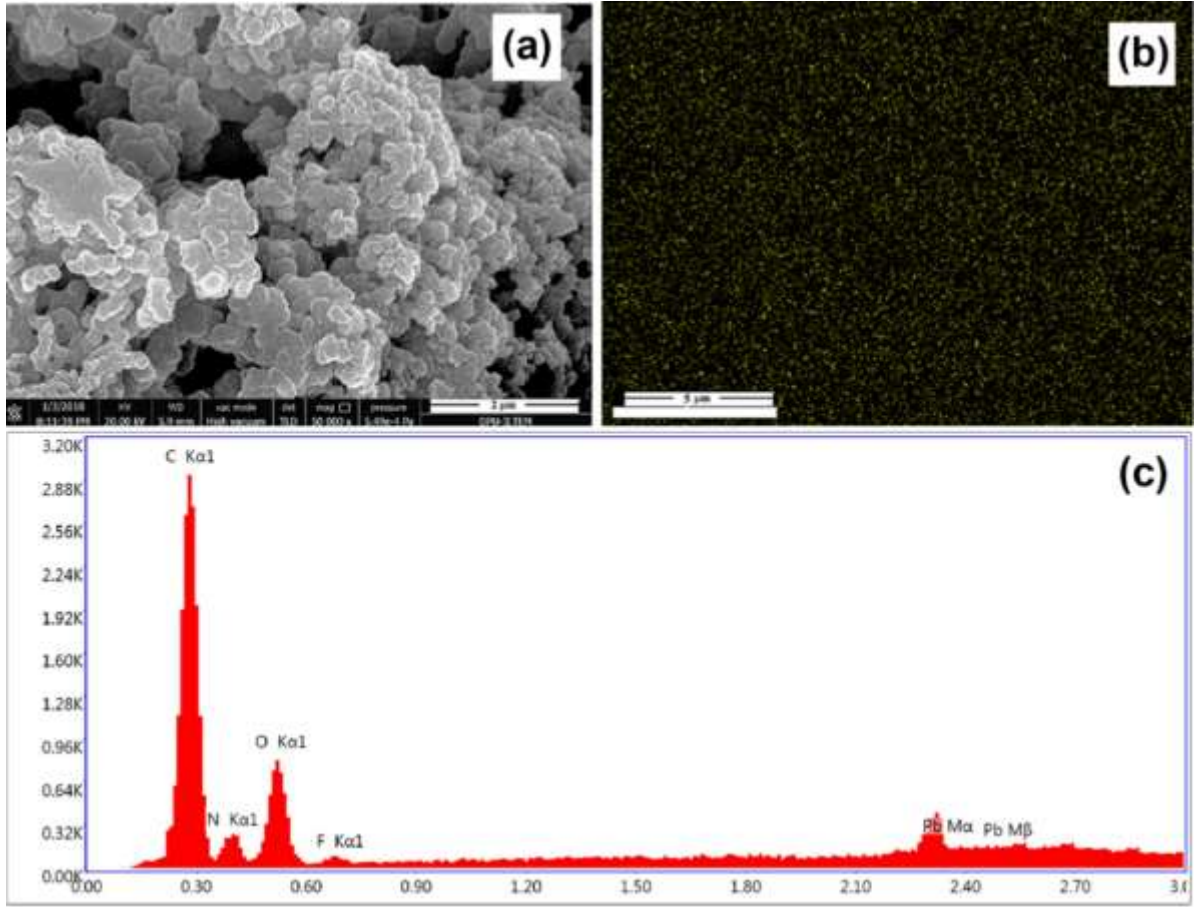
Ni-int.GK/PPy/NiO_x/CMC



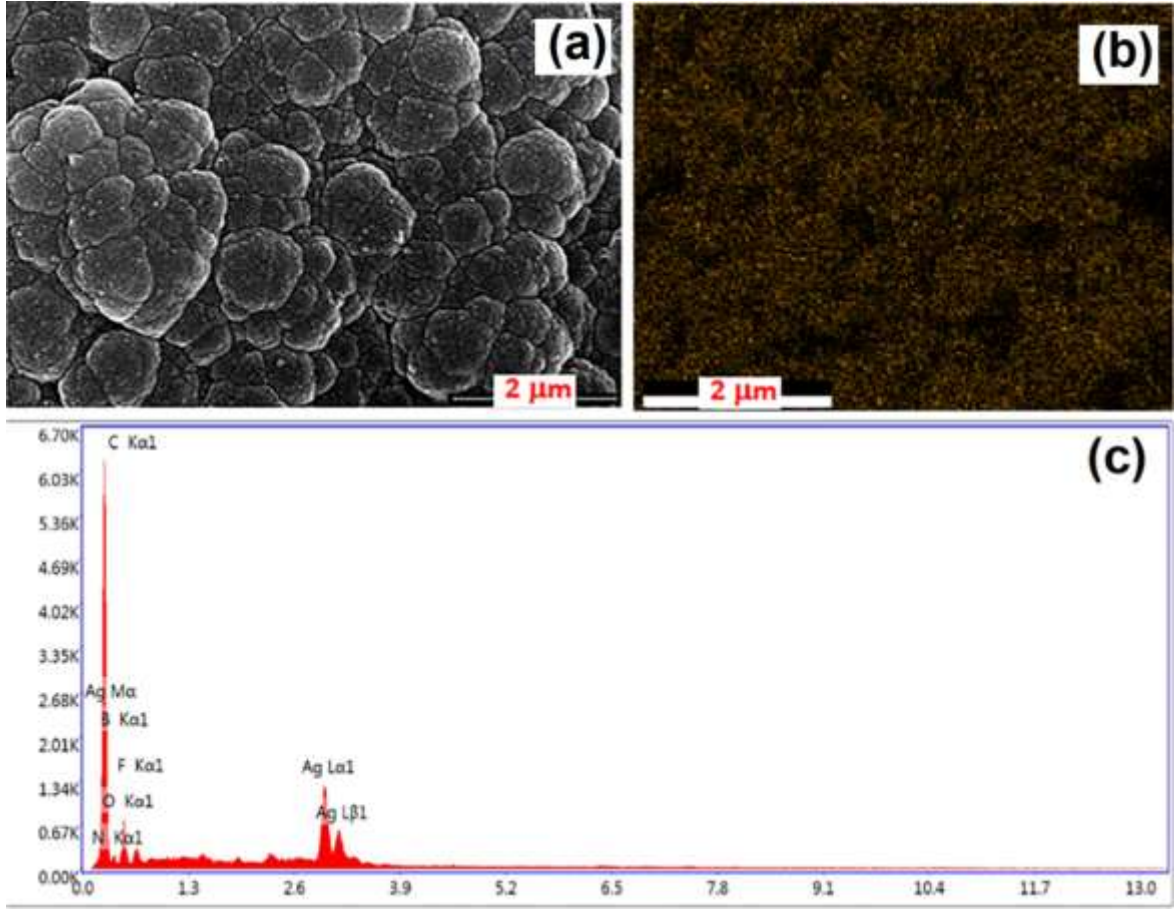
Fe-int.GK/PPy/FeO_x/CMC



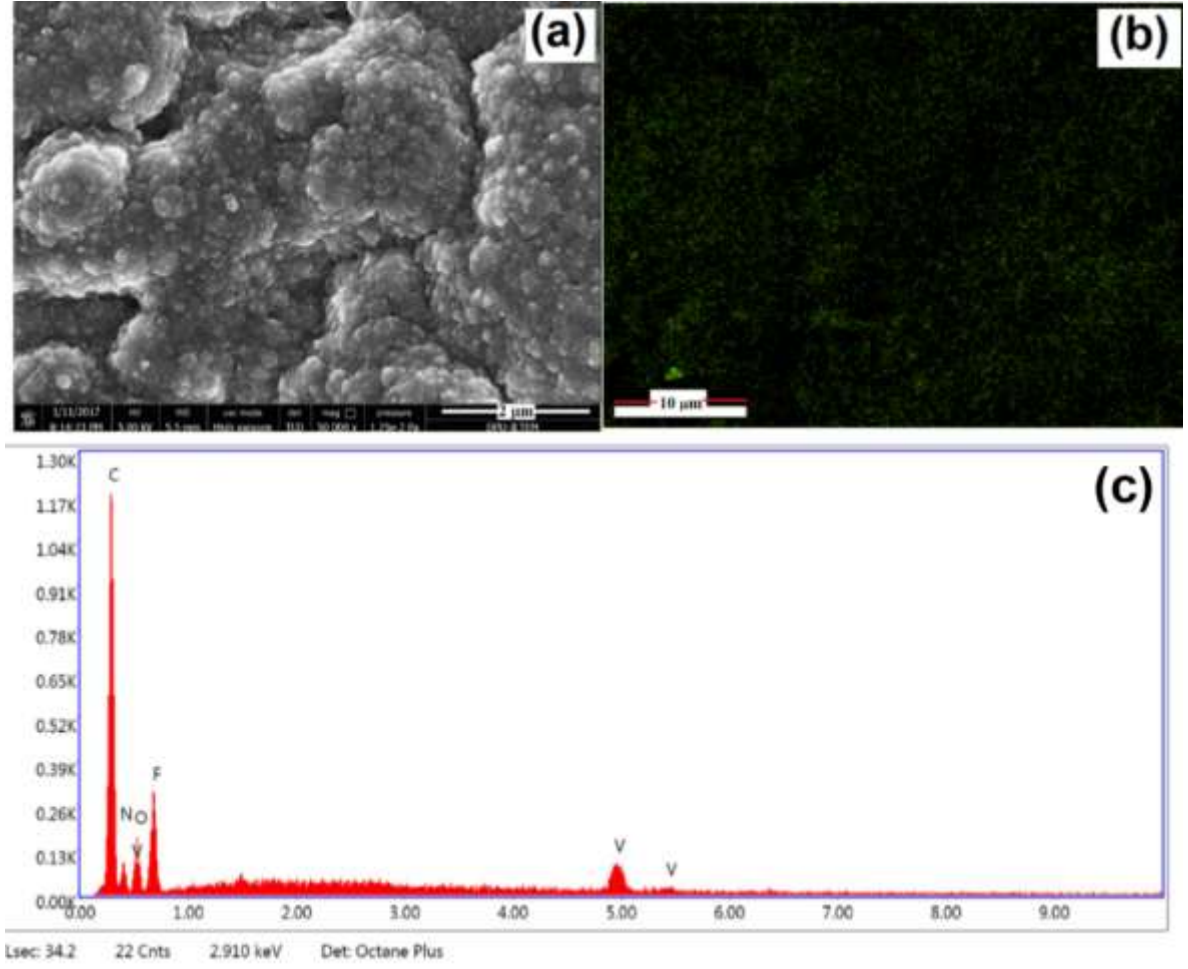
Şekil 30. Pb-int.KG yüzeyindeki PPy/PbO_x/CMC kaplamanın **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** Pb-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



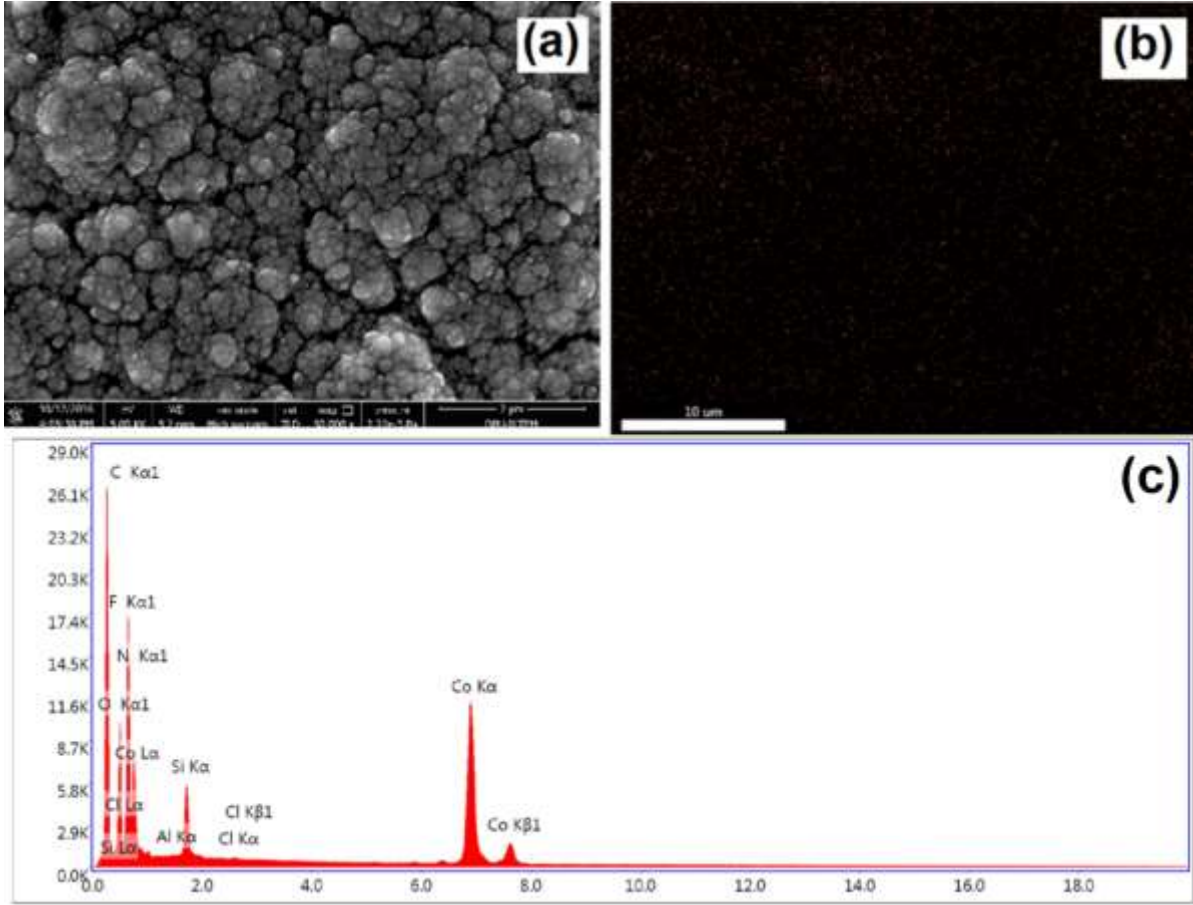
Şekil 31. Ag-int.KG yüzeyindeki PPy/Ag-Ag₂O/CMC kaplamanın **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** Ag-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



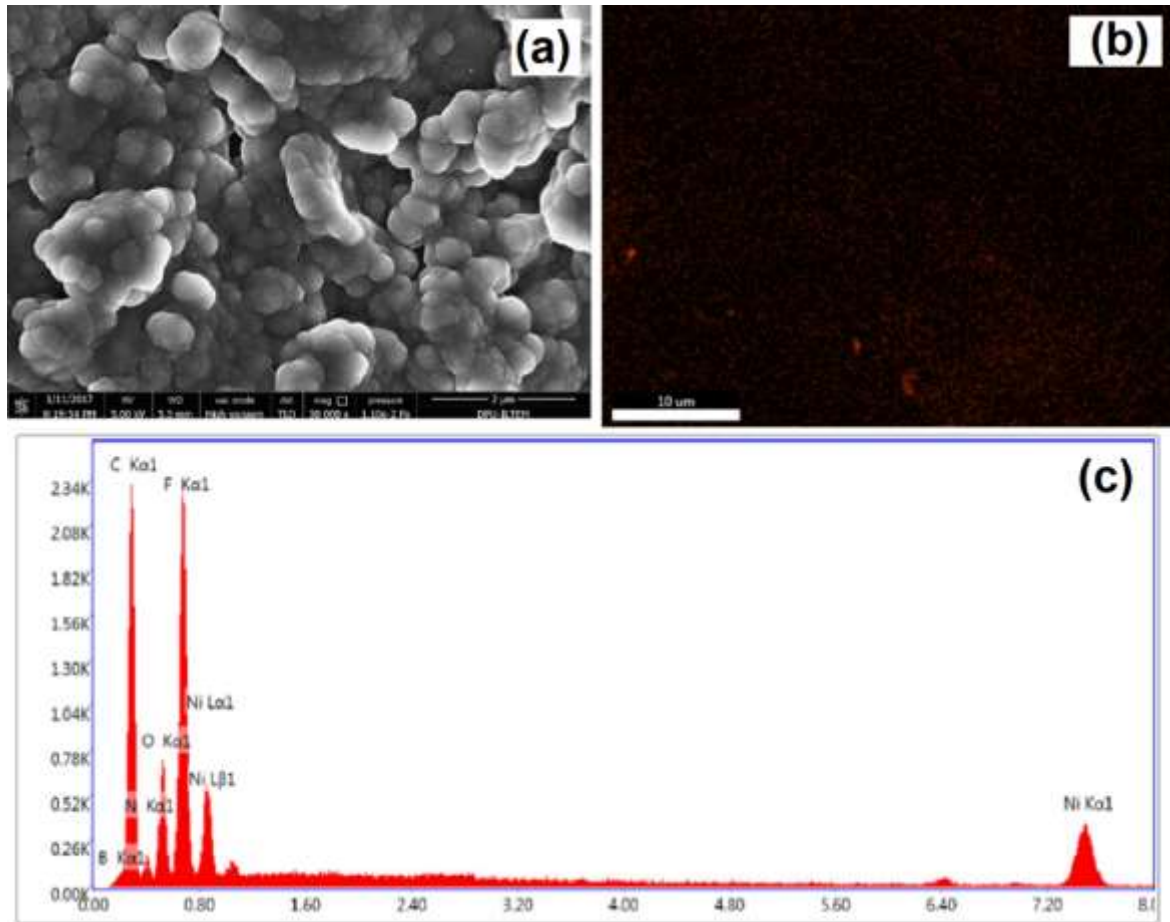
Şekil 32. V-int.KG yüzeyindeki PPy/VO_x/CMC kaplamanın **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** V-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



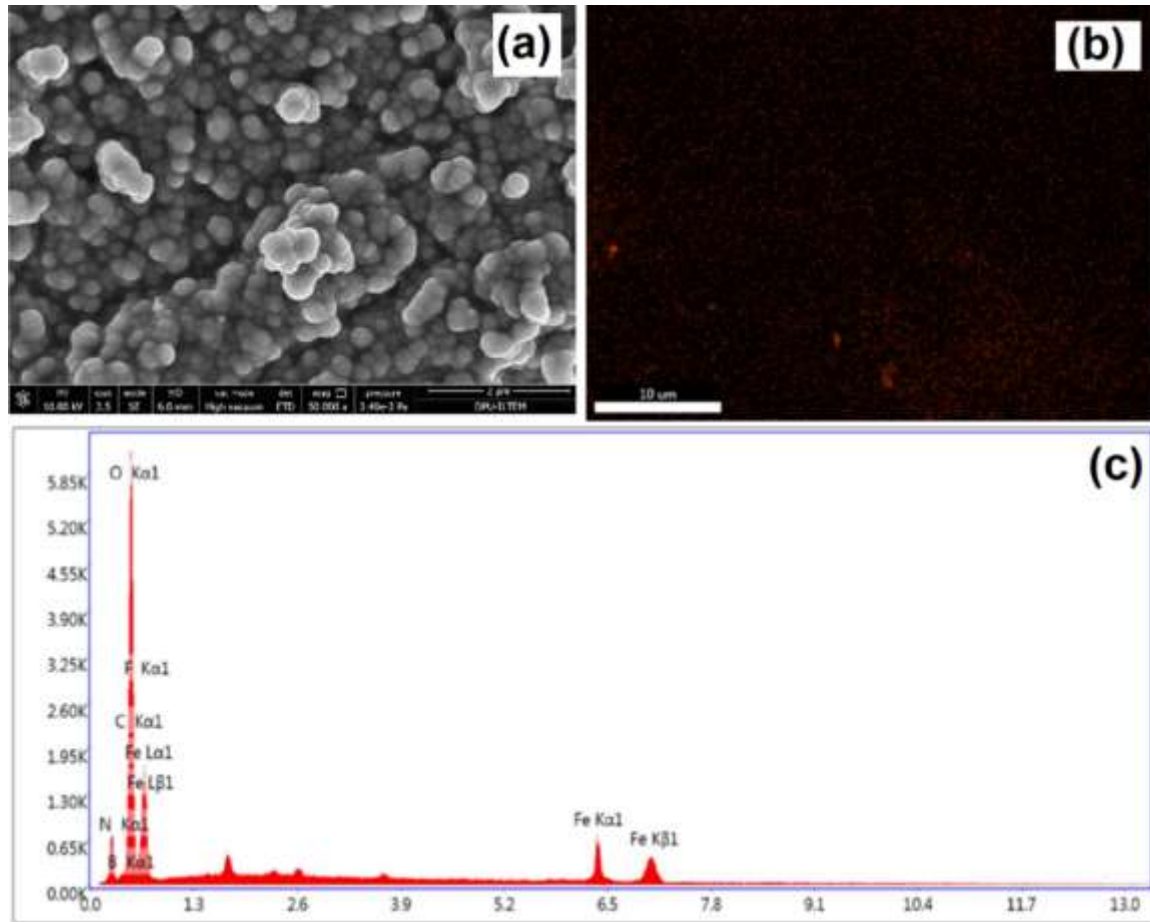
Şekil 33. Co-int.KG yüzeyindeki PPy/CoO_x/CMC kaplamanının **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** Co-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



Şekil 34. Ni-int.KG yüzeyindeki PPy/NiO_x/CMC kaplamanın **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** Ni-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



Şekil 35. Fe-int.KG yüzeyindeki PPy/FeO_x/CMC kaplamanın **(a)** SEM görüntüsü, **(b)** Fe-EDX haritalaması ve **(c)** EDX alan spektrumu



EK 2 – TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Bu tez çalışması ve ilgili yayınlar **TÜBİTAK ARDEB 1001** – Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı “KBAG 117Z340” numaralı “Enerji Depolanması için Elektrokimyasal Olarak Elde Edilen İletken Polimer-Metal Oksit Kompozit Elektrot Malzemeleri Kullanılarak Süperkapasitör Hazırlanması” isimli projeye desteklenmiştir.

1. Karaca E., Pekmez N.Ö., Pekmez K., Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 273: 379-391, 2018
2. Karaca E., Gokcen, D., Pekmez N.Ö., Pekmez K., One-step electrosynthesis of polypyrrole/PbOx composite in acetonitrile as supercapacitor electrode material, **Synthetic Metals**, 247: 255-267, 2019
3. Karaca E., Gokcen, D., Pekmez N.Ö., Pekmez K., Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications, **Electrochimica Acta**, 305, 502-513, 2019
4. Karaca E., Gokcen, D., Pekmez N.Ö., Pekmez K., Galvanostatic synthesis of Nanostructured Ag-Ag₂O dispersed PPy Composite on Graphite Electrode for Supercapacitor Applications, **International Journal of Energy Research**, under review.

EK 3 – TEZDEN TÜRETİLMİŞ BİLDİRİLER

1. Karaca E, Pekmez Özçiçek N., Pekmez K., “Galvanostatic Deposition of Polypyrrole-Cobalt Perchlorate on pencil graphite electrode in the presence of graphene for Electrochemical Supercapacitor”, **3rd Emerging 2D Materials & Graphene Conference from Laboratory to Industry 2016**, İstanbul, Turkey, October 2016, Oral Presentation.
2. Karaca E., Pekmez Özçiçek N., Pekmez K., Galvanostatic deposition of polypyrrole on pencil graphite electrode in the presence of vanadyl tetrafluoroborate and Triton-x100 for electrochemical supercapacitor, **5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors**, Jena, Germany, 10-14 July 2017 Poster Presentation.
3. Karaca E., Pekmez Özçiçek N., Pekmez K., Electrodeposition of polypyrrole containing manganous ions in acetonitrile solution on pencil graphite electrode for electrochemical supercapacitor, **5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors**, Jena, Germany, 10-14 July 2017, Poster Presentation.
4. Karaca E., Pekmez Özçiçek N., Pekmez K., “The Synthesis and Supercapacitor Applications of Polypyrrole-Nickel Oxide Composite on Carbon Electrode”, **VII. Polymer Science & Technology Congress with International Participation**, Eskişehir, Turkey, September 2018, Oral Presentation.
5. Karaca E., Pekmez Özçiçek N., Pekmez K., Electrodeposition of polypyrrole containing silver oxide on carbon electrode in acetonitrile for electrochemical supercapacitors, Nevşehir, **International Materials Science and Nanotechnology For Next Generation conference (MSNG2018)**, Cappadocia, Turkey, October 2018, Oral Presentation.
6. Karaca E., Gokcen, D., Pekmez N.Ö., Pekmez K., One-step electrosynthesis of polypyrrole/PbOx composite in acetonitrile as supercapacitor electrode material, **Electrochemistry Conference 2019**, İstanbul, Turkey, September 2019, Poster Presentation, kabul edildi.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:10/06/ 2019

Tez Başlığı / Konusu: Süperkapasitör Enerji Depolama Uygulamaları için Nano-Boyutlu Metal Oksit İçeren Polipirol Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektrokimyasal Sentezi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 142 sayfalık kısmına ilişkin 10 / 06 / 2019 tarihinde ~~sağım~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8. 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Erhan KARACA
Öğrenci No: N13140380
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Doktora
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

17.06.2019
Erhan Karaca

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Erhan KARACA
Doğum yeri : Ankara
Doğum tarihi : 1989
Medeni hali : Bekar
Yazışma adresi : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Analitik
Kimya Ana Bilim Dalı Beytepe Ankara Türkiye 06800
Telefon : +90 312 297 79 69
Elektronik posta adresi : erhankaraca@hacettepe.edu.tr
Yabancı dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü / Ankara
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü / Ankara
Doktora : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü / Ankara

İş Tecrübesi

2013-2013: Ar-Ge Personeli (Halk Enerji)

2013-2018: Uzman (Dumlupınar Üniversitesi-İLTEM Merkezi Araştırma Laboratuvarı)

2018 - : Öğretim Görevlisi (Hacettepe Üniversitesi-Fen Fakültesi-Kimya Bölümü)

