ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİ ile ÜRETİLEN POLİPİROL ve POLİPİROL-MANGAN OKSİT FİLMLERİN KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Dilek VATANSEVER

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİ ile ÜRETİLEN POLİPİROL ve POLİPİROL-MANGAN OKSİT FİLMLERİN KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Dilek VATANSEVER
0000-0003-4983-3129

Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU
(Danışman)
0000-0001-5648-3230

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKİMYASAL DEPOZİSYON YÖNTEMİ ile ÜRETİLEN POLİPİROL ve POLİPİROL-MANGAN OKSİT FİLMLERİN KAPASİTİF DAVRANIŞLARININ ARAŞTIRILMASI

Dilek VATANSEVER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

Bu çalışmada polipirol (PPy) ve polipirol-Mangan oksit (PPy-Mn oksit) elektrotların, Ti ve PGE alttabaka üzerine PPy elektropolimerizasyonu yanında Mn-oksitin elektrodepozisyonuyla üretildi ve kapasitif davranışları araştırıldı. Bu özellikler Py monomerinin katkılandığı oksalik asit ve sülfürik asit içindeki derişimi, elektrotların kalınlığı, Mn-oksit elektrodepozisyonu için kullanılan çözeltinin derişimi ve yük yoğunluğuna bağlı olarak incelendi. Elektrotların kapasitif davranışları, çözelti elektrot arayüzünde oluşan tepkimeler, yarı iletken tipi, düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu, Dönüşümlü Voltammetri (CV), Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Mott Schotky (M-S), moleküler yapısı Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), kimyasal yapısı Enerji Ayırmalı X- ışını Spektrometresi (EDX) ile incelendi. Yapılan tüm ölçümler sonucu Ti alttabaka üzerine üretilen elektrotlarda katkılama iyonu kıyaslamasında sülfürik asit ile üretilen elektrotların daha iyi ve verimli olduğu sonucuna varıldı. Py monomer derişimi ve kalınlık parametreleri değişiminde PGE/PPy elektrotların Py monomer derişimi arttıkça elektrot potansiyeli azalır ve daha düşük potansiyellerde PPy kısa zincirler oluşturur. Bu, küçük gözeneklere sahip yoğun ve pürüzsüz (SEM ile görülen) bir yapı oluşturdu. Böylece de spesifik kapasitans değerleri daha yüksek çıkar ve elde edilen diğer tüm sonuçlar bunu doğrular. Elde edilen PGE/PPy elektrotlardan en yüksek kapasitans değeri 695 F/g' dır. PGE/PPyMn oksit elektrotların ise $MnSO_4$ derişimine göre olan seride derişim azaldıkça spesifik kapasitans değerinin arttığı görüldü. Yük yoğunluğunu değiştirdiğimiz seride ise en düşük yük yoğunluğunda en yüksek kapasitans değeri elde edildi. Diğer analizlerde bu sonuçları destekler niteliktedir. Ayrıca PGE/PPy ve PGE/PPy-Mn oksit elektrotları içeren simetrik ve asimetrik süperkapasitör denemeleri yapıldı ve sonucunda LED aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Simetrik ve asimetrik süperkapasitör, polipirol, kalem ucu, mangan oksit
2023, xvi + 131 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTİGATİON OF CAPACİTİVE BEHAVİOR OF POLYPYRROLE AND POLYPYRROLE -MANGANESE OXİDE FİLMS GROWN BY ELECTROCHEMİCAL DEPOSİTİON METHOD

Dilek VATANSEVER

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Mürşide HACIİSMAİLOĞLU

In this study, polypyrrole (PPy) and polypyrrole-Manganese oxide (PPy-Mn oxide) electrodes were produced by electropolymerization of PPy on Ti and PGE substrate as well as by electrodeposition of Mn-oxide and their capacitive behavior was investigated. These properties were investigated depending on the concentration of Py monomer in oxalic acid and sulfuric acid to which it is doped, the thickness of the electrodes, the concentration of the solution used for Mn-oxide electrodeposition, and the charge density. Capacitive behavior of electrodes, reactions occurring at the solution electrode interface, semiconductor type, flat band potential and carrier charge density, Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Mott Schottky (M-S), molecular structure Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), morphological structure was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM), chemical structure was examined by Energy Separation X-ray Spectrometer (EDX). As a result of all measurements, it was concluded that electrodes produced with sulfuric acid were better and more efficient in comparison of doping ions in electrodes produced on Ti substrate. When the Py monomer concentration and thickness parameters change, the electrode potential decreases as the Py monomer concentration of the PGE/PPy electrodes increases and short chains of PPy are formed at lower potentials. This produced a dense and smooth (seen by SEM) structure with small pores. Thus, the specific capacitance values are higher and all other results confirm this. The highest capacitance value from the obtained PGE/PPy electrodes is 695 F/g. It was observed that the specific capacitance value of the PGE/PPy-Mn oxide electrodes increased as the concentration decreased in the series according to the $MnSO_4$ concentration. In the series where we changed the charge density, the highest capacitance value was obtained at the lowest charge density. Other analyzes support these results. In addition, symmetrical and asymmetrical supercapacitors including PGE/PPy and PGE/PPy-Mn oxide electrodes were tested and LED was illuminated as a result.

Key words: Symmetrical and asymmetrical supercapacitor, polypyrrole, pencil graphite electrode, manganese oxide
2023, xvi + 131 pages.

TEŞEKKÜR

Tüm teorik ve deneysel çalışmalarım sırasında her anlamda desteğini hep gösteren danışmanım olan Doç. Dr. Mürşide HACİİSMAİLOĞLU' na tüm emek, değerli katkıları, tecrübeleri ve pozitif düşünceleri için teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ders aşamasında tezin yazılıp bitimine kadar her tür konuda yanımda olup destekleyen Prof. Dr. Mürsel ALPER' e sonsuz teşekkür ederim.

Numunelerin FTIR ölçümleri için bana yardımcı olan Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nden Prof. Dr. Bilgen OSMAN' a teşekkür ederim. SEM-EDX ölçümlerinde yardımcı olan Bursa Teknik Üniversitesi' ne, numunelerin XPSSEM-EDX ölçümleri için Bilkent Unam ' a teşekkür ederim.

YÖK 100/2000 bursu için Yükseköğretim Kurulu' na teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman beni sabırla destekleyen, karşılıksız, koşulsuz, bu zamana kadar düştüğümde kalkmamı sağlayan, her anlamda yanımda olan annem Şükriye VATANSEVER, babam Bayram VATANSEVER ve abim Sinan VATANSEVER' e, akademik anlamda pes etmememi öğütleyip, neşesiyle, enerjisiyle yanımda olan değerli arkadaşlarım Buket EYLEK, Esra KUŞ ve Mine DURMUŞ' a teşekkür ederim.

Dilek VATANSEVER

11/01/2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 2
2.1. İletken polimerler 3
2.2. Metal oksitler 4
2.3. Kalem ucu elektrot (PGE) 6
2.4. Elektrodepozisyon 6
2.5. Süperkapasitörler 10
2.5.1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC) 14
2.5.2. Pseudokapasitörler 16
2.5.3. Hibrit Kapasitörler 17
2.5.4. Enerji ve Güç Yoğunluğu 17
2.5.5. Simetrik ve Asimetrik Süperkapasitörler 19
3. MATERYAL ve YÖNTEM 20
3.1. Çözeltiler ve Elektrotların Hazırlanması 20
3.1.1. Alttabakanın Hazırlanması 20
3.1.2. PPy Elektropolimerizasyonu 20
3.1.3. Mangan Oksitin Elektordepozisyonu 21
3.2. Elektrokimyasal Analiz 21
3.2.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV) 22
3.2.2. Galvanostatik Yükleme-Boşaltma (CD) Tekniği 24
3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 25
3.2.4. Mott-Schottky analizi 27
3.3. Yapısal Analiz 27
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 27
3.3.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 28
3.3.3. X-ışını Difraksiyonu Yöntemi (XRD) 29
3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını (EDX) Analizi 30
3.3.5. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) 32
4. BULGULAR 33
4.1. Giriş 33
4.2. Ti/PPy-Oxa Elektrotlar 33
4.2.1. OXA Çözeltisinden Üretilen Ti/PPy-Oxa Elektrotlar 33
4.2.1.1. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 33
4.2.1.2. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Kapasitif Davranışları 35
4.2.1.3. Ti/PPy-Oxa Elektrotların EIS Sonuçları 41
4.2.1.4. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Mott-Schottky Analizi 47
4.2.1.5. Ti/PPy-Oxa Elektrotların FTIR Spektroskopisi 49

4.2.1.6. Ti/PPy-Oxa Elektrotların XPS Sonuçları 51
4.2.1.7. Ti/PPy-Oxa Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları 52
4.2.2. SULFA Çözeltisinden Üretilen Ti/PPy-Sulfa Elektrotlar 53
4.2.2.1. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 53
4.2.2.2. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Kapasitif Davranışları 54
4.2.2.3. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların EIS Sonuçları 56
4.2.2.4. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Mott-Schottky Analizi 58
4.2.2.5. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların FTIR Spektroskopisi 60
4.2.2.6. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların XPS Analizi 61
4.2.2.7. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları 62
4.3. PGE/PPy Elektrotlar 64
4.3.1. PGE/PPy Elektrotların Üretilmesi 64
4.3.1.1. PGE/PPy Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 65
4.3.1.2. PGE/PPy Elektrotların Kapasitif Davranışları 66
4.3.1.3. PGE/PPy Elektrotların EIS Sonuçları 74
4.3.1.4. PGE/PPy Elektrotların Mott-Schottky Analizleri 78
4.3.1.5. PGE/PPy Elektrotların FTIR Spektroskopisi 81
4.3.1.6. PGE/PPy Elektrotların XPS Analizi Sonuçları 84
4.3.1.7. PGE/PPy Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları 88
4.3.2. PGE/PPy-Mangan oksit Elektrotlar 89
4.3.2.1. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Üretilmesi 89
4.3.2.2. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 90
4.3.2.3. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Kapasitif Davranışları 91
4.3.2.4. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların EIS Sonuçları 96
4.3.2.5. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Mott-Schottky Analizi 100
4.3.2.6. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların FTIR Spektroskopisi 103
4.3.2.7. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların XPS Analizi Sonuçları 105
4.3.2.8. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların SEM ve Haritalama Sonuçları 110
4.4. Süperkapasitör Cihazlar 117
4.4.1. Simetrik Süperkapasitör Cihazlar 117
4.4.1.1. Ti/PPy Simetrik süperkapasitör 117
4.4.1.2. PGE/PPy Simetrik Süperkapasitörler 118
4.4.1.3. PGE/PPy-Mn Oksit Simetrik Süperkapasitörler 119
4.4.2. Asimetrik Süperkapasitör 120
5. SONUÇ…….. 122
KAYNAKLAR 123
ÖZGEÇMİŞ 131

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
mA/cm^2	Miliamper/santimetrekare
mV/s	Milivolt/saniye
A/g	Amper/gram
F/g	Farad/gram
q	Yük
N	Mol sayısı
n	Değerlik elektron sayısı
F	Faraday sabiti
t	Kalınlık
M_a	Atomik kütle
A	Alan
ρ	Yoğunluk
C	Kapasitans
V	Volt
ε_0	Boş alan geçirgenliği
ε_r	Dielektrik sabiti
$E_ç$	Çözelti geçirgenliği
d_H	Helmholtz tabakası kalınlığı
C_c	Çift tabaka kapasitansı
C_d	Difüzyon tabaka kapasitansı
E	Enerji
I	Akım
ν	Tarama hızı
m	Kütle
R	Direnç
w	Frekans
Z	Empedans
ϴ	Faz açısı
N_A	Taşıyıcı yük yoğunluğu
T	Mutlak sıcaklık
K	Boltzmann sabiti
e	Elektron yükü
E_{fb}	Düz bant potansiyeli
cm^{-1}	1/santimetre
D	Kristal boyutu
Ƙ	Şekil faktörü
ʎ	Dalga boyu
M	Molarite
s	Saniye
µm	Mikrometre
Wh/kg	Watt-saat/kilogram
W/kg	Watt/kilogram
kOhm	Kiloohm

Hz	Hertz
C_p	Gözenek kapasitansı
C_f	Elektrot kapasitansı
R_p	Gözenek direnci
R_f	Elektrot direnci
R_s	Çözelti direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
Q_{dl}	Çift katmanlı kapasitansı
C_{dl}	Çift katmanlı kapasitansı
eV	Elektron volt
mC/cm^2	Milicoulomb/santimetrekare

Kısaltmalar	**Açıklama**
CV	Dönüşümlü Voltammetri
M-S	Mott-Schottky
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Difraksiyonu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
EDX	Enerji Ayırmalı X-ışını Spektroskopisi
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler
ÇE	Çalışma elektrodu
YE	Yardımcı elektrot
RE	Referans elektrot
PPy	Polipirol
Mn-oksit	Mangan oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Magan oksite ait Latimer diyagramı ……..	7
Şekil 2.2.	Mangan oksitin Pourbaix diyagramı (Pourbaix 1974) ……..	8
Şekil 2.3.	PPy olıuşum mekanizması (Diaz ve ark. 1982) …….	10
Şekil 2.4.	Kapasitör (Ling ve ark.)…….	12
Şekil 2.5.	Süperkapasitör türleri…….	14
Şekil 2.6.	a) Helmholtz model b) Gauy ve Chapman model c) Stern model (Wiley ve ark. 2006)…….	16
Şekil 3.1.	Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre…….....	21
Şekil 3.2.	a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi b) Bu potansiyele verlen cevap olan akım değişimi (Hibbert 1993) …….....	22
Şekil 3.3.	a) İdeal çift tabaka kapasitörün b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı……...	23
Şekil 3.4.	0,1 M Py monomeri içeren Ti/PPy elektrodun şarj-deşarj davranışı …… ……	25
Şekil 3.5.	Randles devresinin şematik gösterimi (Anonymous 2007)…….	26
Şekil 3.6.	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)……	28
Şekil 3.7.	Bragg yasası……	30
Şekil 3.8.	SEM cihazı …….	31
Şekil 4.1.	a) Py/okzalik asit çözeltisinin çoklu döngü, b) tek döngülü CV eğrisi……..……..	34
Şekil 4.2.	Çeşitli derişimler de OXA çözeltisinden Ti üzerine üretilmiş PPy elektrotlar için potansiyel zaman grafiği……	34
Şekil 4.3.	a) Ti alttabaka için CV grafiği b) spesifik kapasitans-tarama hızı değerleri ……..…….....	35
Şekil 4.4.	(a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 0,7 (l-m) 0,8 ve (n-o) 1,0 M Py içeren Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri ……..……...	36
Şekil 4.5.	(a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 1,0 (l-m) 1,5 ve (n-o) 2,0 µm kalınlıklı Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri (devam) ……..	40
Şekil 4.6.	Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 ve 1,0 M derişimli Ti/PPy-Oxa elektrotlarının Nyquist ve Bode eğrileri ……. ……	42
Şekil 4.7.	OXA çözeltisinden elde edilen Ti/PPy-Oxa elektrotlar için a) CV' den önce b) CV' den sonra eşdeğer devre şemaları ……	43
Şekil 4.8.	Kapasitif davranışın incelendiği CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda Ti/PPy-Oxa elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri……..…….....	46
Şekil 4.9.	CV öncesi ve sonrası a) 0,1, b) 0,5 M-1,0 µm ve c) 1,0 M derişimli d) 0,2 ve e) 0,5 µm kalınlığında Ti/PPy-Oxa elektrotların M-S grafikleri ……..……...	48
Şekil 4.10.	Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 M-1,0 µm, 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden	

	elektropolimerize edilen, 0,2 ve 0,5 µm kalınlıklı Ti/PPy-Oxa elektrotlarının FTIR spektrumları ……	50
Şekil 4.11.	a) 0,2 µm Ti/PPy-Oxa elektrodun XPS analizi, b) C1s, c) N1s ve d) O1s piklerinin XPS konumları……. ……..	51
Şekil 4.12.	a) 0,1 M, b) 0,5 M-1,0 µm, c)1,0 M, d) 0,2 µm ve e) 0,5 µm Ti/PPy elektrotların SEM görüntüleri……	52
Şekil 4.13.	a) Py/sülfürik asit çözeltisinin CV eğrisi b) Çeşitli derişimler de SULFA çözeltisinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için potansiyel zaman grafiği…….……...	54
Şekil 4.14.	(a-b) 0,1 (c-d) 0,5 (e-f) 0,7 ve (g-h) 1,0 M Py içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar CV ve spesifik kapasitans değeri - tarama hızı eğrileri ……...	55
Şekil 4.15.	a) 1,0 M için 1000 çevrimden sonra oluşan kapasitans ve çevrim sayısı eğrisi b) tüm elektrotların Ragone eğrisi c) 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotların 6 A/g' deki GCD grafiği ve spesifik kapasitans değerleri tablosu……	56
Şekil 4.16.	0,1, 0,5 ve 1,0 M derişimli Ti/PPy-Sulfa elektrotlarının Nyquist ve Bode eğrileri ……..……..	58
Şekil 4.17.	CV öncesi ve sonrası a) 0,1 M, b) 0,5 M ve c) 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların M-S grafikleri……..……	59
Şekil 4.18.	Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası a) 0,1 M, b) 0,5 M ve 0,7 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların FTIR spektrumları …….…….	61
Şekil 4.19.	1,0 M Ti/PPy-Sulfa elektrodun a) XPS analizi, b) C1s, c) N1s, d) O1s ve e) S2p piklerinin XPS konumları…….....	62
Şekil 4.20.	a) 0,1, b) 0,5 ve c) 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların SEM görüntüleri ……	63
Şekil 4.21.	1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrodun tüm alan (1) ve küresel tanecik (2) üzerinden EDX sonucu …….……. ……..	63
Şekil 4.22.	a) PGE' nin XRD spektrumu b) Pasivasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi…….……	65
Şekil 4.23.	PGE/PPy elektrotun üretim aşamalarının şematik gösterimi…..…….	65
Şekil 4.24.	Derişimi 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotlar için potansiyel zaman grafiği ……	66
Şekil 4.25.	PGE alttabaka için a) CV ve b) spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri…….	67
Şekil 4.26.	(a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 0,7, (l-m) 0,8 ve (n-o) 1,0 M derişimli PGE/PPy elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri……. ……	68
Şekil 4.27.	(a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 1,0 ve	

(l-m) 1,5 µm kalınlıkta PPy elektrotların CV ve spesifik kapasitans -tarama hızı eğrileri …… 72
Şekil 4.28. 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elektropolimerize edilmiş PGE/PPy elektrodun a) 1000 çevrimden sonra oluşan kapasitans ve çevrim sayısı eğrisi, b) GCD eğrisi, c) Derişim ve kalınlık değişimli tüm elektrotların Ragone eğrisi ……. 74
Şekil 4.29. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilen PPy elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri …….. 76
Şekil 4.30. Kapasitif davranışın incelendiği CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklar da elektropolimerize edilen PPy elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri ……... 77
Şekil 4.31. CV öncesi ve sonrası a) 0,3, b) 0,5, 0,2 µm, c) 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elektropolimerize edilen, d) 0,5, e) 1,0 µm kalınlıklarındaki elektrotların ve f) PGE M-S grafikleri ……..…….. 80
Şekil 4.32. CV öncesi ve sonrasında a) 0,3, b) 0,5 M, 0,2 µm, c) 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden üretilen, d) 0,5 µm, e) 1,0 µm kalınlıklı PGE/PPy elektrotların, f) PGE alttabakanın FTIR spektrumları ……..…… 83
Şekil 4.33. 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde PGE/PPy elektrodunun şarj/deşarjını gösteren şema……. 84
Şekil 4.34. a) XPS survey, b) 1,0 M PPy, c) 1,0 M PPy-CV sonrası, d) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, e) PGE' nin C1s pikleri, f) 1,0 M PPy, g) 1,0 M PPy-CV sonrası, h) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, i) PGE' nin N1s pikleri (devam)…… 87
Şekil 4.35. 0,3 M, 0,5 M-0,2 µm, 1,0 M, 0,5 M - 0.2 µm CV sonrası, 0,5 µm, 1000 çevrimden sonra 1,0 M Py monomer, PGE ve 1,0 µm elektrotlarının SEM görüntüleri…… 89
Şekil 4.36. PGE/PPy-Mn oksit elektrotun üretim aşamalarının şematik gösterimi ……..…… 90
Şekil 4.37. 0,5 M derişiminde $MnSO_4$ çözeltisinin CV eğrisi……...……. 90
Şekil 4.38. (a-b) 0,2, (c-d) 0,5, (e-f) 0,7 ve (g-h) 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri…….…….. 91
Şekil 4.39. a) 0,2 M $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilmiş PGE/PPy-Mn oksit elektrodun 1000 döngü sonunda spesifik kapasitans değerleri b) Ragone eğrisi……..... 92
Şekil 4.40. (a-b) 14, (c-d) 42, (e-f) 70, (g-h) 98 ve (ı-i) 140 mC/cm^2 yük miktarındaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri……... 94
Şekil 4.41. Tüm PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 0,5 A/g' deki GCD eğrisi ve burdan hesaplanan spesifik kapasitans değerleri…….…….. 96
Şekil 4.42. CV öncesi ve sonrası 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$

çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri……. 97
Şekil 4.43. PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için a) CV' den önce ve b) CV' den sonra elde edilen eşdeğer devre şemaları……. 97
Şekil 4.44. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri……. 99
Şekil 4.45. CV öncesi ve sonrası a) 0,2 M, b) 0,5 M-14 mC/cm^2 ve c) 1,0 M derişimli, d) 70 ve e) 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda PGE/PPy-Mn oksit elektrotların M-S grafikleri …… 102
Şekil 4.46. a) 0,2 M, b) 0,5 M, 14 mC/cm^2, c) 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerden üretilen, d) 70 mC/cm^2, e) 100 mC/cm^2, f) 0,2 M derişimli çözeltiden üretilen elektrodun 1000 çevrim sonunda elde edilen FTIR spektrumları ……..…….. 104
Şekil 4.47. 0,2 M, 0,2 M 1000 çevrim, 0,5 M ve 1,0 M PGE/PPy-Mn oksit elektrotların XPS anketi……. 106
Şekil 4.48. 0,2 M PGE/PPy-Mn oksit elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p piklerinin XPS konumları……... 107
Şekil 4.49. 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların XPS analizi……..... 107
Şekil 4.50. 14 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektroduna ait a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p piklerinin XPS konumları……. 108
Şekil 4.51. a) 0,2 M, b) 0,2 M 1000 çevrim, c) 0,5 M – 14 mC/cm^2, d) 1,0 M, e) 70 mC/cm^2 ve f) 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Mn2p spekturumu……..……..... 109
Şekil 4.52. (a) 0,2 M, (b) 0,5 M-14 mC/cm^2, (c) 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrası (d) 1,0 M, (e) 70 mC/cm^2 ve (f) 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrotların SEM görüntüleri……. 110
Şekil 4.53. 0,2 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler……..…….. 111
Şekil 4.54. 0,5 M-14 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler…….……. 112
Şekil 5.55. 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrası PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler……..…… 113
Şekil 4.56. 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler……..…….. 114
Şekil 4.57. 70 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler……..…… 115
Şekil 4.58. 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler……. 116
Şekil 4.59. Simetrik cihazın a) M-S eğrisi, b-c) Nyquist eğrileri,

d) Farklı tarama hızlarında
CV eğrisi ……. 118
Şekil 4.60. Cihazın demo uygulaması. a) Nyquist eğrisi, b) Cihazın farklı tarama hızlarında CV eğrisi, c) Cihazın değişik akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrisi, d) Cihazın dijital resmi …… 119
Şekil 4.61. Simetrik cihazın demo uygulaması a-b) Nyquist eğrileri, c) Farklı tarama hızlarında CV eğrisi, d) Cihazın dijital resmi……..…….. 120
Şekil 4.62. Asimetrik cihazın demo uygulaması a-b) Nyquist eğrileri, c) Farklı tarama hızlarında CV eğrisi, d) Cihazın dijital resmi……. 121

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	PPy içeren elektrotların spesifik kapasitans değerleri …….	4
Çizelge 4.1.	Farklı Py monomer derişimleri içeren OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu ……...	38
Çizelge 4.2.	Farklı kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu……..……	41
Çizelge 4.3.	CV' den önce 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotları için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri…..	44
Çizelge 4.4.	CV' den sonra 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotları için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri……	44
Çizelge 4.5.	CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri …….……..	46
Çizelge 4.6.	CV' den sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri …….	47
Çizelge 4.7.	CV' den önce ve sonra 0,1, 0,5 M-1,0 µm, 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş ve 0,2, 0,5 µm kalınlıklarında Ti/PPy-Oxa elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu……	49
Çizelge 4.8.	Tüm derişim ve kalınlıklarda alınan EDX sonuçları ……	53
Çizelge 4.9.	0,1-1,0 M arası derişimler de Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunluğu ve kapasitans tutma oranları…….	56
Çizelge 4.10.	CV öncesi (Ö) ve CV sonrası (S) 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri…….……	58
Çizelge 4.11.	CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri ile SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu……..	60
Çizelge 4.12.	İki bölge arasındaki % atomik oranlar ……..……...	64
Çizelge 4.13.	Derişimi 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren	

çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları …… 70
Çizelge 4.14. 0,1-1,5 µm kalınlıklarda üretilen PPy elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları……..... 74
Çizelge 4.15. CV öncesi (CV Ö) ve CV sonrası (CV S) 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilmiş ve 0,2, 0,5 ve 1,0 µm PPy elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri……..... 78
Çizelge 4.16. CV' den önce ve sonra 0,3, 0,5 M-0,2 µm ve 1,0 M derişimlerde Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilmiş, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarındaki PGE/PPy elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu……...……. 79
Çizelge 4.17. Elektrotlar ve PGE' nin XPS ile analiz edilen kimyasal içerikler…. 86
Çizelge 4.18. C1s, N1s, S2p ve O1s'nin ayrıştırılmış çekirdek spektrumlarından elde edilen sonuçlar……. 87
Çizelge 4.19. Derişimi 0,2-1,0 M arası değişen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları……. 93
Çizelge 4.20. Yük yoğunluğu 14–140 mC/cm^2 arası değişen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları …….. 95
Çizelge 4.21. CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotların eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri ……... 98
Çizelge 4.22. CV' den sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotların eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri ……... 98
Çizelge 4.23. CV' den önce 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri …….……..... 100
Çizelge 4.24. CV' den sonra 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri…….. 100
Çizelge 4.25. CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu…….……..... 101
Çizelge 4.26. CV' den önce ve sonra 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda PGE/PPy-Mn oksit elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu…….……. 101

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların çok kısa zaman sonra tükenecek olması, giderek artan nüfus yoğunluğuna bağlı enerji ihtiyacı, çevre problemleri, yüksek güç ve enerji yoğunluğu olan enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili araştırma ve çalışmaları arttırmıştır. Günümüzde herhangi bir kimyasal içermeyen doğal enerji üretmek oldukça yaygın hale gelmiştir. Bunlar güneş, rüzgar, jeotermal, biyolojik atıklardan elde edilen temiz ya da yeşil olarak adlandırılan, yenilenebilir ve tükenmeyen enerjilerdir. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, kayıpsız yani ideal sisteme yakın elektrokimyasal bir tepkimenin serbest enerjisini elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir.

Üç çeşit elektrokimyasal enerji depolama sistemi vardır. Bunlar; piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerdir. Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren bir sistemdir. Bir yakıt hücresi, kimyasal bir tepkimeyle elektrik üreten bir cihazdır. Her yakıt hücresinde iki elektrot bulunur; anot (pozitif yüklü) ve katod (negatif yüklü) (O'Hayre ve ark. 2009)' dur. Elektrik üreten tepkimeler bu iki elektrotta gerçekleşir. Her yakıt hücresi aynı zamanda bir elektrottan diğerine elektrik yüklü parçacıkların taşınımını sağlayan bir elektrolite ve elektrotlardaki tepkimeleri hızlandıran bir katalizöre sahiptir (Li 2006). Süperkapasitör iki elektrot ve elektrolitten oluşan, enerjiyi daha kolay ve hızlı bir biçimde depolayan bir elemandır. Daha fazla yük depolama sağlar ve depolanan enerji uzun süre kullanılabilir. Süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek güç yoğunluğu ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olan ve enerji yoğunluğu bakımından klasik kapasitörler (kondansatör) ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Süperkapasitörlerin elektronik cihazlar, hibrit araçlar, enerji depolama elemanları gibi birçok cihazda güç kaynağı olarak kullanımı yaygındır (Jampani ve ark. 2010). Dolayısıyla süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrot malzemesi araştırmaları çok yoğun şekilde yapılmaktadır. Kullanılan ve halen araştırılmaya devam eden en yaygın elektrot malzemeleri karbon içeren yapılar (grafit, grafen, karbon nanoyapılar, …), metal oksitler (mangan-oksit, rutenyum-oksit, nikel-oksit, …) ve iletken polimerler (polipirol, polianilin, politiyofen, …)' dir (Lim ve ark. 2014). Elektrot malzemelerine göre iki çeşit süperkapasitör elde edilir. Bunlar elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC) ve pseudokapasitörlerdir. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler de enerji depolama işlemi

elektrot ve elektrolit arasında elektronik ve iyonik yüklerin ayrılmalarından oluşur. Pseudokapasitörler de ise arayüzey elektronları aktif maddesi içinde Faraday yasalarına göre yük aktarımını gerçekleştiren faradaik tepkimelerden oluşur (Jin ve ark. 2011; Sharma ve ark. 2008).

Bu çalışmada Titanyum (Ti) üzerine farklı katkı iyonu içeren pirol (Py) elektropolimerizasyonu, kalem ucu grafit elektrot (PGE) üzerine de çeşitli şartlarda Py elektropolimerizasyonu ve mangan oksit depozisyonu yapılmıştır. Ti/Polipirol (PPy), PGE/PPy ve PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar üretilmiştir. Tüm elektrotlar için elektrokimyasal, yapısal ve kapasitif özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın öne çıkan yönü; asimetrik ve simetrik süperkapasitörlerin üretilmesi ve üretilen süperkapasitörlerin laboratuvar ortamında test edilerek çalıştırılmasıdır. Ayrıca literatürden ayrışan yönü ise PGE kullanılmasıdır. PGE ucuz ve kolay erişilebilir bir malzeme, yapısı PPy ile uyumludur ve karbon içerikli bir malzeme olduğundan EDLC kapasitif davranış gösterir. Tezin kapsamı Giriş, Kuramsal Temeller ve Kaynak Araştırması, Materyal ve Yöntem, Bulgular ve Sonuç bölümlerinden oluşmaktadır. Giriş bölümünde tezin konusu ve bununla ilgili yapılan analizler, araştırmalar ayrıca tezin bölümleri tanıtılmaktadır. Bölüm 2 de, süperkapasitörler ve çeşitleri, iletken polimerler, geçiş metalleri, elektrokimyanın başlığı içerisinde de, elektrodepozisyon ve elektropolimerizasyon ile ilgili bilgiler paylaşılmıştır. Materyal Yöntem bölümünde elektrotların üretilmesi, Dönüşümlü Voltammetri (CV) tekniği, Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EIS), Mott-Shotky analizinin temel yönleri anlatılmaktadır. Yapısal özellikleri için kullanılan Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Ayırmalı X-ışını (EDX) spektrometresi ve X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) hakkında bilgi verilmektedir. Üretilen Ti/PPy, PGE/PPy ve PGE/ PPy-Mangan oksit elektrotlarının yapılan analizler sonucu ulaşılan veriler ve yorumları Bulgular kısmında verilmiştir. Yapılan çalışmaların kapsamlı bir özeti Sonuç bölümünde anlatılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İletken polimerler

İletken polimerler düşük maliyetli, hafif ve bükülebilir malzemeler oluğundan geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. İletkenlik değerlerinin 10^{-7} S/m' den 10^{5} S/m' ye kadar değişmesi bu potansiyeli daha da genişletmektedir. Örneğin, şarj edilebilir piller ve süperkapasitörler için önemli özellikler olan iletkenlik ve terslenebilir indirgenme yükseltgenme davranışı iletken polimerleri bu uygulama alanı için cazip hale getirir (Dai 2004). 1977 yılında, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, poliasetileni halojenlerin (Cl, Br ve I) buharları ile katkılayarak, 3000 S/m iletkenlik değerine sahip filmler üretmeyi başarmıştır. Bu iletkenlik değeri, katkılanmamış poliasetilenden 10^{11} kat daha büyüktür. Bu tarihten önceki zamanlarda da polimerlerin iletkenlik davranışları üzerine yayınlar bulunsa da Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger yaptıkları çalışma ile bir polimer malzemenin metal kadar iletkenliğe sahip olabiliceğini ispatladılar. Böylece 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü almaya hak kazandılar. En yaygın şekilde üzerinde çalışılan iletken polimerlerden biri polipirol (PPy)' dür. Pirolün (Py) ilk elektrokimyasal polimerizasyonu Bocchi tarafından 1968 yılında gerçekleştirilmiştir (Dall'Olio ve ark. 1968). Bocchi "siyah pirolü" adlı malzemeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde oluşturmuştur. 1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm olan serbest filmler hazırlamıştır (Diaz ve ark. 1979). Dolayısıyla PPy yukarıda da bahsedildiği gibi büyük spesifik kapasitansı, üretim kolaylığı, iyi ortam kararlılığı ve yüksek elektriksel özelliklerine sahip olduğundan bu tez kapsamında kullanıldı. Çizelge 2.1.' de literatür de çalışılan bazı PPy elektrotların kapasitif özelliklerinin incelendiği çözelti, kullanılan yönteme göre spesifik kapasitans değerleri ve tarama hızı/akım yoğunluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. PPy içeren elektrotların spesifik kapasitans değerleri

Elektrot	Çözelti	Spesifik kapasitans (F/g)	Ref.
PPy/GO	1 M $NaNO_3$	249@2 mA/cm^2	(Wang ve ark. 2013)
		201@10mV/s	
G levha/PPy	0,1 mol/L Na_2SO_4	231@1 mV/s	(Cai ve ark. 2011)
G-PPy	2 M H_2SO_4	409@2 mV/s	(Liu ve ark. 2012)
		400@0,3 A/g	
PPy/MWCNT	0,5 M Na_2SO_4	220@2 mV/s	(Su ve Zhitomirsky 2015)
SWNTs/PPy	1 M H_2SO_4	637@2 mV/s	(Dhibar ve ark. 2019)
		802@0,5 A/g	
PPy-CNT	0,5 M H_2SO_4	253@1 A/g	(Kazazi 2019)
PGE/PPy-MTs	0,5 M H_2SO_4	657@5 mV/s	(Mondal ve ark. 2019)
PGE/PPy	1,0 M H_2SO_4	695@2 mV/s	Bu çalışma

2.2. Metal oksitler

Bir oksit, kimyasal formülünde en az bir oksijen atomu ve bir başka element (Hein ve Arena 2007) içeren kimyasal bir bileşiktir. Metal oksitler bu nedenle tipik olarak −2 oksidasyon durumunda bir oksijen anyonu içerir. Metal oksitlerin farklı fiziksel, manyetik, optik, kimyasal özellikleri ve kolay biçimlenebilen şekilleri, çok işlevli davranışları sebebiyle oldukça ön plandadır (Arora ve ark. 2016). Metal oksitler, gerekli enerji miktarı ile uyarıldığında yük taşıyıcıları üretebilme yeteneklerinden kaynaklı olarak çevresel iyileştirme ve elektronik alanında önemli bir konuma sahiptir (Khan ve ark. 2015). Metal oksit nano malzemeleri, nano boyutu ve yarıiletken yapısından dolayı çeşitli alanlarda birçok uygulamaya sahiptir (Ashok ve Rao 2017).

Metal oksitler, güneş pilleri, çevresel iyileştirme, biyolojik kullanım, nanoelektronik cihazlar, fotovoltaik uygulamalar, sensörler ve temiz enerji üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır (Khan ve ark. 2015). Enerji alanında en yaygın kullanılan metal oksitler

rutenyum oksit (Zang ve ark. 2008), manganez oksit (Brousse ve ark. 2015), nikel oksit (Edison ve ark. 2018), kobalt oksit (Pal ve ark. 2018), vanadyum oksit (Roy ve ark. 2018), demir oksittir (Eeu ve ark. 2013). Biz de çalışmamızda Mangan oksit kullandığımızdan Mn ve oksitleri hakkında daha detaylı bilgi verilecektir.

Mangan cevherleri eski zamanlarda çanak çömlek yüzeylerinin kahverengi olarak sırlanmasında kullanılmaktaydı. 1770 yılında cevherlerin içerisinde yeni bir metalin yer aldığı fikri ortaya çıkmış ve 17.yy' ın ortalarında Alman kimyacı Johan Glauber MnO_2' den, laboratuvarlarda fazla kullanım alanı bulan permanganat (MnO_4^-) üretmiştir. Dolayısıyla manganın ilk tek başına bulunan bileşiği üretilmiş oldu. İsveçli bilim adamı Carl Wilhelm Schele 18.yy ortalarında mangan oksitten klor üretim basamaklarını oluşturmuştur. Fakat Schele ve diğer kimyacılar bu zamana kadar manganı saf halde üretememişlerdir. Aynı yüzyıl içerisinde 1774 yılında Johan Gottlieb Gahn manganın dioksitli bileşiğini karbon ile indirgeme yolu ile saf olmayan mangan örneği üretmeyi başarmıştır. 19.yy' ın başlarında ise (1816) mangan ilavesinin çeliğin üzerine etkileri araştırılmaya başlanmış ve mangan ilavesi ile kırılgan olmayan sert demir elde edilmiştir. MnO_2 ilk olarak Leclanche' nin 1868 yılında geliştirdiği kuru pil sisteminde birincil katod bileşeni olarak kullanılmıştır. 1990'ların başında ise en yaygın kullanılan mangan bileşiği MnO_2 olmuş ve günümüzdeki önemi de çoğalarak devam etmektedir (Habashi 1997). Mangan oksit gibi indirgenme-yükseltgenme özelliği gösteren metal oksitler teorik spesifik kapasitans değerleri yüksek olduğundan pseudokapasitörler için oldukça gözde malzemelerdir (Lim ve ark. 2014). Atom numarası 25, moleküler ağırlığı 54,93 g/mol' dür. Yoğunluğu 7,21 g/cm^3, ergime noktasi 1246 °C, kaynama noktası 2061 °C' dır. Hacim merkezli kübik yapıda olup örgü sabiti a=0,891 nm olarak verilir (Wolfram 2021). Manganın daha kararlı yapıya dönüştüğü ayrışma tepkimeleri sırasıyla denklem (2.1), (2.2) ve (2.3)'de verilmiştir.

$$2\ Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+} \quad (2.1)$$

$$2\ Mn^{5+} \longrightarrow Mn^{+4} + Mn^{6+} \quad (2.2)$$

$$3\ Mn^{6+} \longrightarrow Mn^{4+} + 2\ Mn^{7+} \quad (2.3)$$

Hidrojen, mangan ile hidrür oluşturacak şekilde tepkimeye girmez fakat yine de mangan içerisinde bir miktar çözünürlüğü vardır. Bilhassa yüksek sıcaklıklarda manganın oksijene maruz kalması sonucu mangan oksitler oluşur.

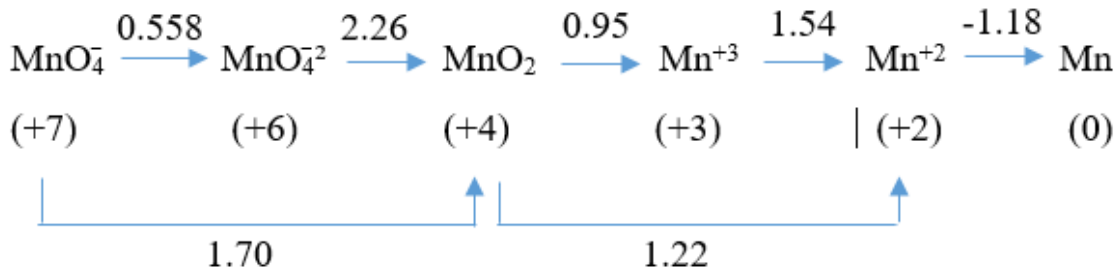
2.3. Kalem ucu elektrot (PGE)

1950’ lerin başından itibaren PGE, çalışma elektrotu olarak tercih edilir (Jadon ve ark. 2017). 1997' nin sonlarında ise ucuz, kolay ulaşılabilir ve yenilenebilir elektrot olarak tanımlanmıştır. Temelde, kil partiküllerinin çeşitli alt tabakalar üzerine katılmasıyla üretilen, hafif güç uygulayarak pul pul dökülme yapan bir nano kompozittir. Bu uçlar "grafit takviye karbonu" olarak tanımlanır ve doğal grafitin (% 75-80) organik bağlayıcı (% 13) ve mil yağı (% 8) ile karıştırılmasıyla hazırlanır. Yukarıda hazırlanan grafit karışımı çubuk şeklinde sıkıştırılıp, 100–300 ° C sıcaklıkta kurutularak ve ardından 1000 ° C sıcaklıkta ısıtılır. Bu genel işlem, deformasyonu önlemek için belli şartlarda tepkimeye girmeyen bir gaz atmosferi altında yürütülür (Hatamluyia ve ark. 2018). Küçük boyutlu, yüksek iletkenliğe sahip kurşun kalem uçları, çok sayıda grafit parçacıklarıyla örülmüş çok sayıda grafen katmanından oluşur. Avrupa geleneğine göre, Harf Ölçeği H (sertlik) ve B (siyahlık) harfleri kalemlerin üzerine yazılmış, 9H' den (en sert) 8B' ye (en yumuşak) kadar sertlik veya siyahlık derecesinin göstergesidir. B tipi uçlar büyük miktarda grafit içerir ve daha yumuşaktır. Daha sert H tipi uçlarda büyük miktarda kurşun bulunur. Kil, iyon değişimi ve yapısal özellikler üzerinde önemli etkiye sahipken, vizkozite dereceside PGE’ lerin düzensizlik ve yüzey özelliklerini etkilemektedir (Annu ve ark. 2020). Elektrokimyasal olarak reaksiyona girme kolaylığı, iyi yapılandırılmış adsorpsiyon özellikleri, geniş potansiyel penceresi, yüksek kaliteli mekanik sertlik ve ucuz oluşu, PGE’ yi gözde bir çalışma elektrodu haline getirir (Orzaria ve ark. 2018).

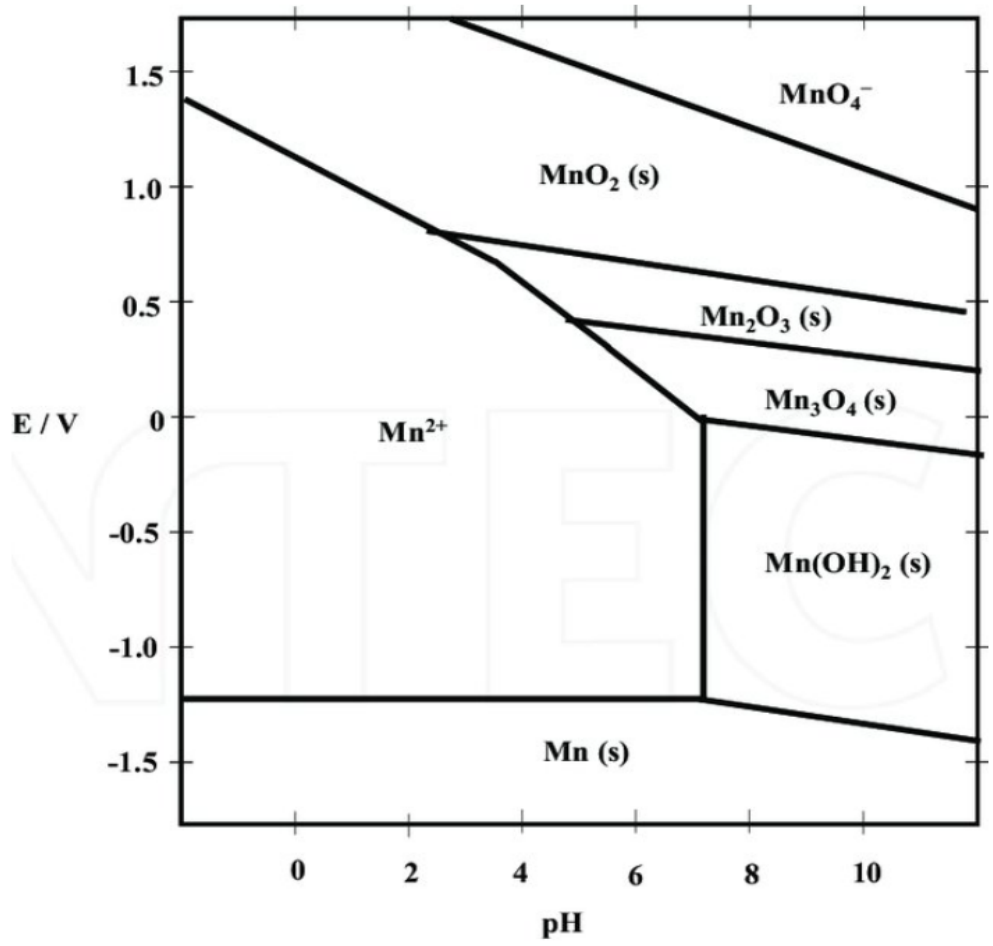
2.4. Elektrodepozisyon

Elektrokimya, elektrokimyasal hücre içinde elektrolit ve metal ara yüzeyinde gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimelerini araştıran bir bilim dalıdır. Serbest iyonlar içeren ve elektriksel iletkenlik sağlayan çözeltilere elektrolit denir. Elektolitler, kuvvetli ve zayıf olmak üzere iki çeşittir. Kuvvetli elektrolitlerde; çözünecek maddenin neredeyse tümü iyonlarına ayrışır. Zayıf elektrolitlerde ise çözünecek maddenin bir kısmı iyonlarına

ayrışır. Elekrokimyasal depozisyon genelde üç basamakta gerçekleşir. Bunlar iyonik hareketler, elektron transferi ve birleşmedir. İyon hareketi uygulanan potansiyel etkisiyle difüzyon oluşumu veya ısı akışı yönündeki harekettir. Elektron transferi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları esnasında oluşur. Birleşme ise serbest elektronların katod üzerinde bir noktada birikmesidir. Elektrodepozisyonun olduğu bir elektrokimyasal hücre, üçlü bir elektrot sisteminden oluşuyor ise, anot yardımcı elektrot (YE), katot çalışma elektrotu (ÇE) ve referans elektrot (RE) dan meydana gelir. Elektrokimyasal hücreler, metalik iletkenlerdekine benzer olarak yük akışına karşı direnç gösterirler. Bu direnci azaltmak için hücre içine yerleştirme yapılırken, referans elektrot (RE) olabildiğince, ÇE'ye yakın bir konuma yerleştirilir. Elektrokimyasal hücrenin bağlı olduğu potentiostat, ÇE ve YE arasındaki potansiyelin değişimi ve kontrolü için kullanılır (Alper 1995; Kılıç ve ark. 1998). Metal ve metal oksitlerin elektrokimyasal yöntem ile üretilmesine elektrodepozisyon yöntemi denmektedir. Bir metalin elektrodepozisyonu için, metal iyonları içeren elektrokimyasal hücrenin katodunda metallerin indirgenmesi gerekir. Metal oksit depozisyonu uygulanan potansiyel veya akım tarafından yönlendirilen elektrot ile elektrolit içindeki elektrokimyasal olarak tüm aktif türler (reaktanlar) arasındaki elektron transferini kapsar. Reaktanlar ya katottan elektron alarak indirgenebilir ya da anoda elektron vererek oksitlenebilirler. Sonrasın da ara ürünler nihai metal oksidi oluşturmak için hidroliz ve yoğuşma gibi kimyasal reaksiyonlara girer. Şekil 2.1.' de Mangan oksit için yükseltgenme potansiyellerini veren Latimer diyagramı verildi. Sulu bir elektrokimyasal sistemin kararlı olası fazlarının verildiği Pourbaix diyagramıda (potansiyel-pH) Şekil 2.2.' de sunuldu.



Şekil 2.1. Mangan oksite ait Latimer diyagramı



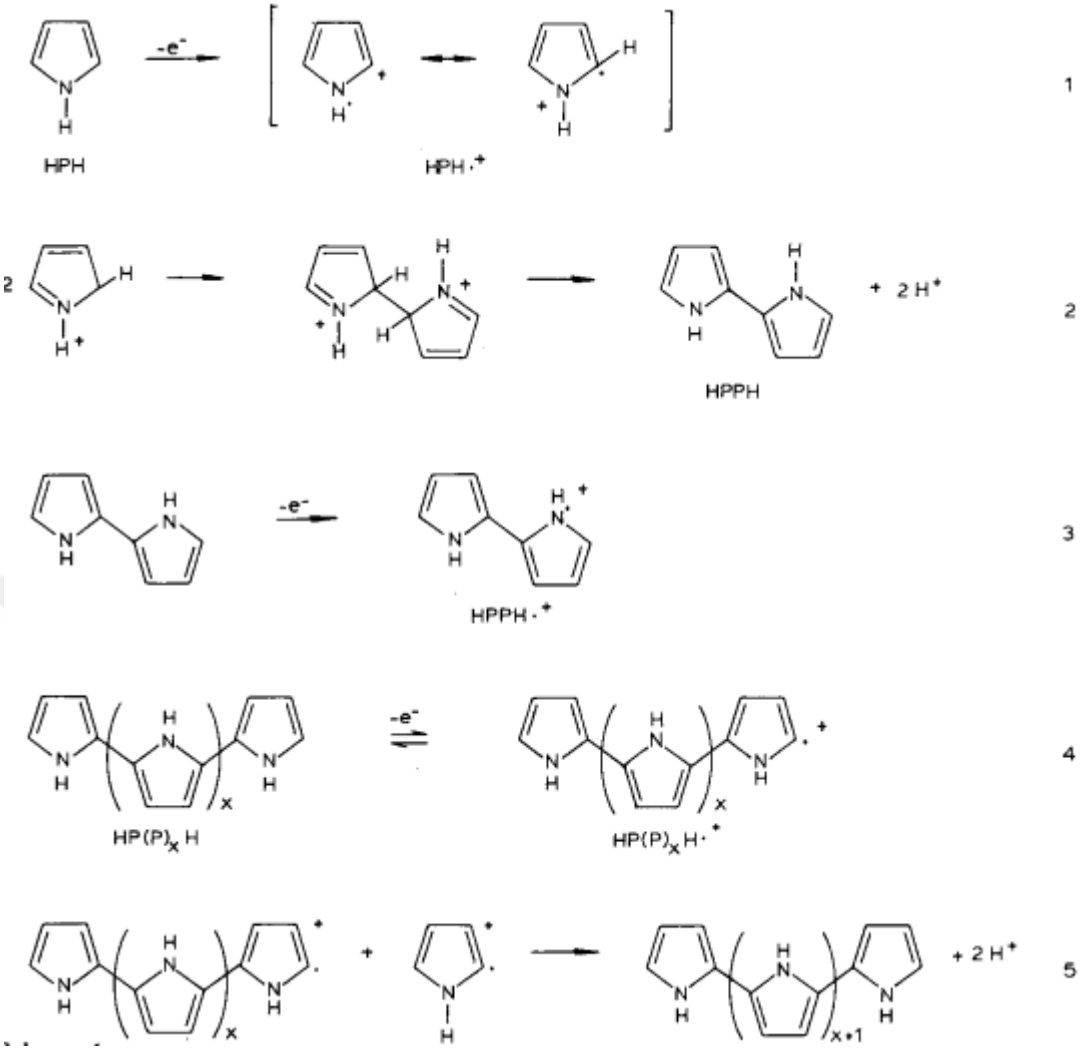
Şekil 2.2. Mangan oksitin Pourbaix diyagramı (Pourbaix 1974)

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile üretilmesine elektropolimerizasyon adı verilir. İlk defa elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi 1900 yılında Szarvasy tarafından yapıldı (Selçuk 2010). Rambold' un metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu 1947' de doktora tezinde ele alana kadar elektrokimyasal polimerizasyon ile ilgili kayda değer bir çalışma yapılamamıştır. Bu zamandan sonra 1950-70 yılları arasında bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. İletken polimerlerin ön planda olduğu ilk önemli araştırma 1970' lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen katkılamayla arttırmayı başardı (Selçuk 2010). Elektropolimerizasyon monomer, monomere uyumlu çözücü ve katkılayıcı madde içeren bir çözelti ile 3 elektrotlu hücre kullanarak gerçekleştirilir. Polimerizasyon Ç.E.' na pozitif potansiyel uygulanmasıyla çözeltiden akım geçirilerek oluşur. Bunun için potansiyostatik, galvanostatik ve dönüşümlü voltammetri metotları kullanılabilir.

Polimerler için istenilen ince film kalınlığı eşitlik 2.1' den elde edilir. Burdan q yük miktarı ve M_{Py} monomer kütlesi, M_d katkı yani doping iyonunun kütlesini, A filmin yüzey alanını, ρ depozit edilen monomerin yoğunluğunu, F Faraday sabitini ve y katyon merkezini temsil eder.

$$t = \frac{q(M_{Py} + 0.25M_d)}{\rho AF(2+y)} \tag{2.1}$$

Elektropolimerizasyon yani Py monomerinden PPy polimeri oluşumu Şekil 2.3.' de verildi. Bu mekanizmada, pirol (Py) aktivasyonu birkaç aşamada, elektrot yakınında katyonca zengin radikal bir çözelti oluşturan monomerden elektron transferi yoluyla gerçekleşir. Transfer olan elektron yerine katkılama iyonu geçer. Pirolün oksidasyonunu ve dimerizasyonunu, ardından dimerin aromatizasyonunu ve oksidasyonunu içerir. 4 ve 5. polimerizasyon reaksiyonunun, reaksiyona giren 2 elektron/pirol molekülünü içerdiği ve elde edilen polimerin, kullanılan elektrolit anyonuna bağlı olarak pirol birimi başına 0,25 ila 0,33 katyon merkezi ile oksitlenmiş durumda üretildiği gösterilmiştir.



Şekil 2.3. PPy oluşum mekanizması (Diaz 1981,Diaz ve ark. 1982)

2.5. Süperkapasitörler

Kapasitör dielektrik madde ile ayrılmış iki elektrottan oluşur. Gerilim verildiğinde elektrotların yüzeyinde zıt yükler birikir. Dielektrik madde ile ayrı tutulan elektrotlar sayesinde yük depolanması gerçekleşir. Bir kapasitörün temel hali Şekil 2.4.'de gösterilmiştir. Kapasitörler, elektrik alan sayesinde elektrik enerjisi depolamayı sağlayan devre elemanlarıdır. Kapasitörler devrelerde veya denklemlerde C harfi ile gösterilir ve birimi de Farad (F)' dır. Şekil 2.4.' de görüldüğü gibi verilen gerilim başına plakalarda biriken yük miktarı kapasitans olarak tanımlanır. Kapasitörün sahip olduğu kapasitans değeri Eşitlik 2.2 ile verilir.

$$C = \frac{Q}{V} \tag{2.2}$$

Bu denklemde Q (Coulomb) plakaların arasındaki elektrik yükünü, V (Volt) ise plakalar arasında oluşan gerilimi yansıtmaktadır. Plakaların yüzey alanı A, kalınlığı t olan iki paralel plakadan ve elektriksel geçirgenliği ε olan bir dielektrik malzemeden oluşan bir kondansatörün voltaj değeri (V) aşağıda verilen Eşitlik 2.3 ile hesaplanır.

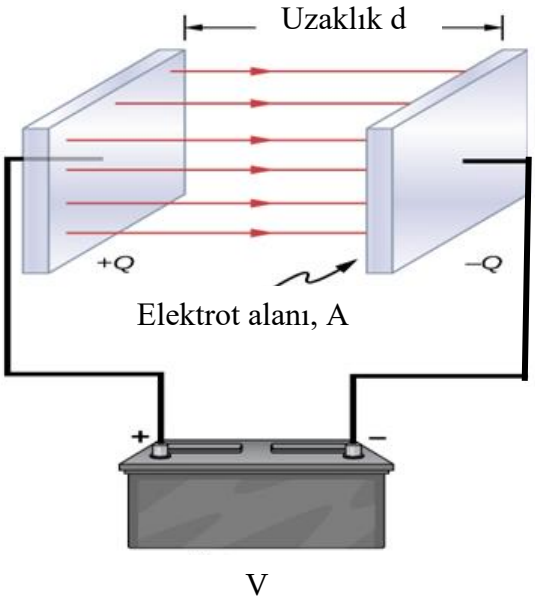
$$V = \frac{Qt}{\epsilon A} \tag{2.3}$$

Böylece kapasitans değerini hesaplamak için Eşitlik 2.4 kullanılır.

$$C = \frac{\varepsilon A}{t} \tag{2.4}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \tag{2.5}$$

Eşitlik 2.5' deki ε_0 boşluğun geçirgenliğini, ε_r ise plakaların arasındaki malzemenin dielektrik sabitini temsil eder. Eşitlik 2.4 ve Eşitlik 2.5' den kapasitörün kapasitans değerinin, plakaların yüzey alanına, dielektrik malzemenin elektriksel geçirgenliğine ve dielektrik malzemenin kalınlığına bağlı olduğu söylenebilir. 'Süperkapasitör' teriminin tarihi 18. yüzyılda Leyden kavanozlarının Leyden Üniversitesinde üretilmesiyle başlamıştır. Gümüş ve ince bir folyo ile kaplanmış Leyden kavanozları elektrik enerjisi üreten kaynak olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1957 yılında elektrik mühendislerinden oluşan bir grup elektrikli çift katmanlı kapasitör etkisini gözenekli karbon elektrot kullanılan cihazda deneysel araştırmalar yaparken farkına varmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda enerjinin karbon gözeneklerinde depolandığını ve çok yüksek kapasitans değerler gösterdiğini hesaplamışlardır. 1957 yılında General Electric şirketinden araştırmacı H.I. Becker tarafından (ABD - 2.800.616 numaralı patent) kapasitörde enerji depolanması için elektrostatik çekim olması gerektiği düşüncesi paylaşılmıştır. 1978 yılında ise NEC (Nippon Electric Company) bilgisayar belleğini korumak için yedek güç sağlamak için yaptığı araştırmada 'süperkapasitör' terimini kullandı. Süperkapasitörlerin diğer adı da ultra kapasitörlerdir (Conway 1999).



Şekil 2.4. Kapasitör (Ling ve ark. 2020)

Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörler ve piller arasındaki boşluğu gideren yüksek güç ve uzun çevrim ömrü ile ön plana çıkmaktadır (Moniruzzaman ve ark. 2016). Genelde pillerle birlikte kullanılan süperkapasitörler, enerjinin aniden kesilmesinden korunmak için aynı zamanda yüksek güç kapasitesine sahip geçici enerji depolama cihazları olarak kullanılabilirler (Zhang ve ark. 2009; Li ve Cheng 2005). Süperkapasitörler enerji depolamak içi iki tür işleyişe sahiptir. Bunlar:

Faradaik olmayan işleyiş: Yük birikimi elektrolit-elektrot ara yüzeyinde yer alan tüm yüklü iyonların elektroda difüzyon yoluyla taşınarak elektrik çift tabakada yük depolanmasıyla meydana gelir. Bu Faraday yasalarına uymayan yani faradaik olmayan işleyişi temsil eden bir süreçtir (Conway 1999).

Faradaik işleyiş: Yük aktarımı, Faraday'ın elektrot potansiyelini içeren kanununa göre bir elektron yer değiştirmesi ile meydana gelir. Bir elektrotta elektrokimyasal tepkimeler sonucu biriken madde miktarı, Faraday yasalarına göre elektrokimyasal hücreden geçen pozitif, negatif yük miktarı ve maddelerin eşdeğer kütleleri ile doğru orantılıdır. Enerji depolaması dolaylı bir yol izler. Batarya ile aynı süreçleri içerir (Conway 1999).

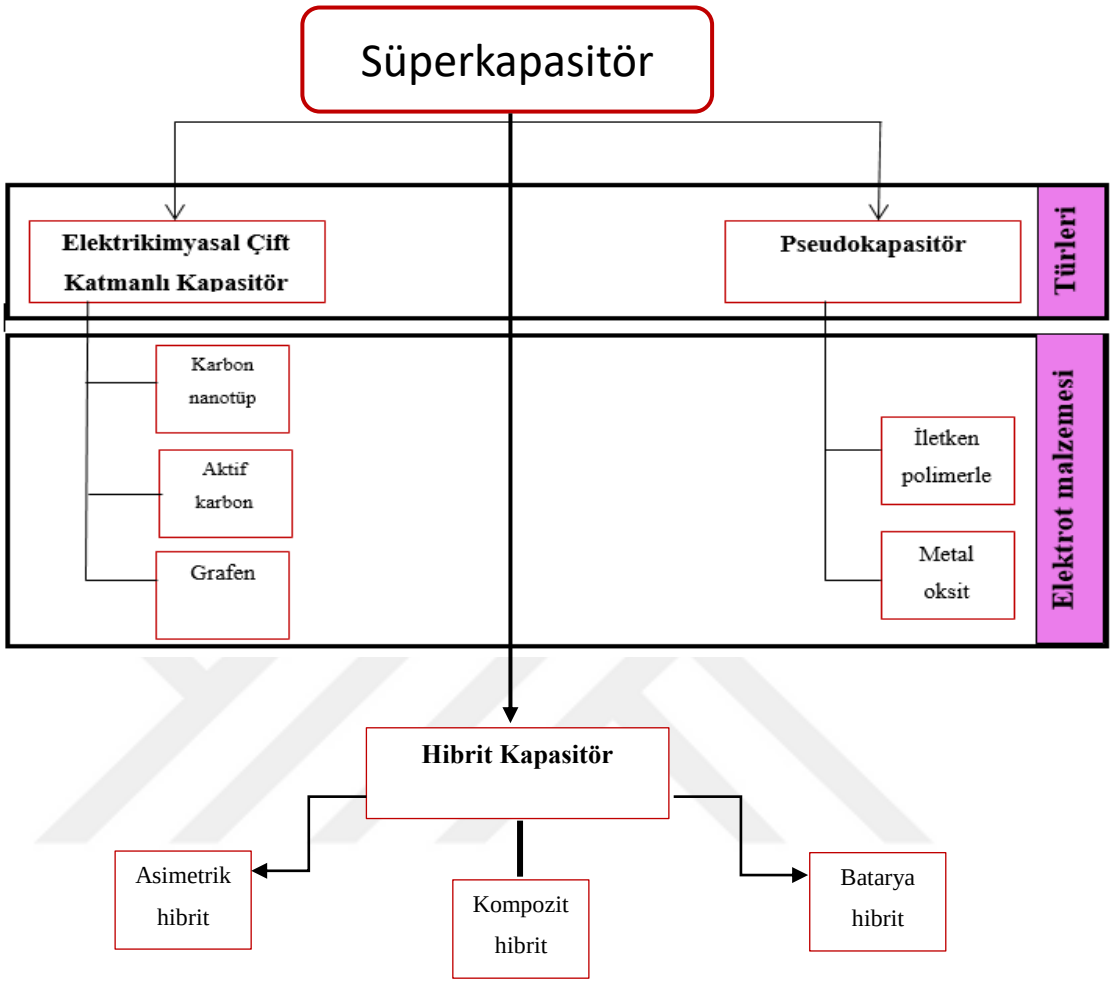
Kapasitörler bataryaya kıyasla iyi güç yoğunluğu ve döngü ömrüne sahip, ayrıca kendine has şarj deşarj eğrileri olması nedeniyle daha ilgi çekicidir (Kate ve ark. 2018). Süperkapasitör; bir elektrolit, akım toplayıcı, ayırıcı ve elektrotların bir araya gelmesiyle meydana gelir. Dolayısıyla süperkapasitörler de kullanılmak üzere istenen özelliklerde elektrot malzemesi araştırılmaktadır. Süperkapasitör için kullanılacak olan elektrot malzemesinin sahip olması istenen özellikleri yüksek spesifik kapasitans değeri, iyi korozyon direnci, iyi elektrokimyasal davranış, yüksek yüzey alanı aralığı (1>2000 m^2 /g), kontrollü gözenek yapısı, uyumluluk ve işlenebilirlik, yüksek iletkenlik, yüksek sıcaklık koruma kararlılığı ve düşük maliyete sahip olmasıdır (Lokhande ve ark. 2011). Elektrot yapımında karbon, metal oksit ve iletken polimerler oldukça ön plandadır (Lim ve ark. 2014). Düşük direnç ve yüksek özgül kapasitansları nedeniyle elektrot malzemesi olarak metal oksitler tercih edilir. İletken polimerlerin (Polipirol) elektrot olarak kullanılması durumunda ise yükü depolamak ve boşaltmak için indirgenme-yükseltgenme işlemi gerçekleşir (Sharma ve Bhatti 2010). Manganez oksit (MnO_2), Nikel oksit (NiO), kalay oksit (SnO_2), iridyum oksit (IrO_2), rutenyum oksit (RuO_2), kobalt oksit (Co_3O_4), demir oksit (Fe_2O_3), tungsten oksit (WO_3) ve bakır oksit (CuO) gibi geçiş metali oksitlerin kapasitif özellikleri araştırılmıştır (Patake ve ark. 2009; Wei ve ark. 2011; Yan ve ark. 2012). Bu metal oksitler arasından rutenyum oksitin en aktif elektrot malzemesi olduğu bilinmekte fakat maliyet etkin bir malzeme olmadığından kullanımı sınırlıdır (Moniuzzaman ve ark. 2016).

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmasına göre üçe ayrılır. Şekil 2.6. ile verildiği gibi sınıflandırılır:

1-Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EDLC)

2-Hibrit Kapasitörler

3-Pseudokapasitörler



Şekil 2.5. Süperkapasitör türleri

2.5.1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin geçmişi Helmholtz' un kolloidal heterojen karışımlar konusundaki araştırmalarına dayanmaktadır (Helmholtz 1853). Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, Bölüm 2.5.' de anlatılan geleneksel kapasitörlerle oldukça benzer özelliklere sahiptirler. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler de enerji depolanması elektrot ve elektrolit arasında elektronik ve iyonik yüklerin ayrılmalarından oluşur (Jin ve ark. 2011; Sharma ve ark. 2008). Böylece faradaik olmayan süreç gerçekleşir. Elektrotların yüzey alanı arttırılıp ve aralarındaki uzaklık azaltıldığında birleştirilen ikili tabaka, EDLC' lerin daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlar. Elektrot ve elektrolit arasındaki sınır boyunca hiçbir yük hareketi oluşmaz (Wang

ve ark. 2012). Helmholtz modeli, EDLC' yi elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde iki ayrı zıt yük tabakasının meydana geldiği temel kapasitör olarak kabul eder. Bu yüzden, pozitif yüklü tarafta, elektroda potansiyel verildiğinde yüzeyde bir anyon tabakası meydana gelir. Helmholtz katmanının kapasitansı Eşitlik 2.6 ile verilir.

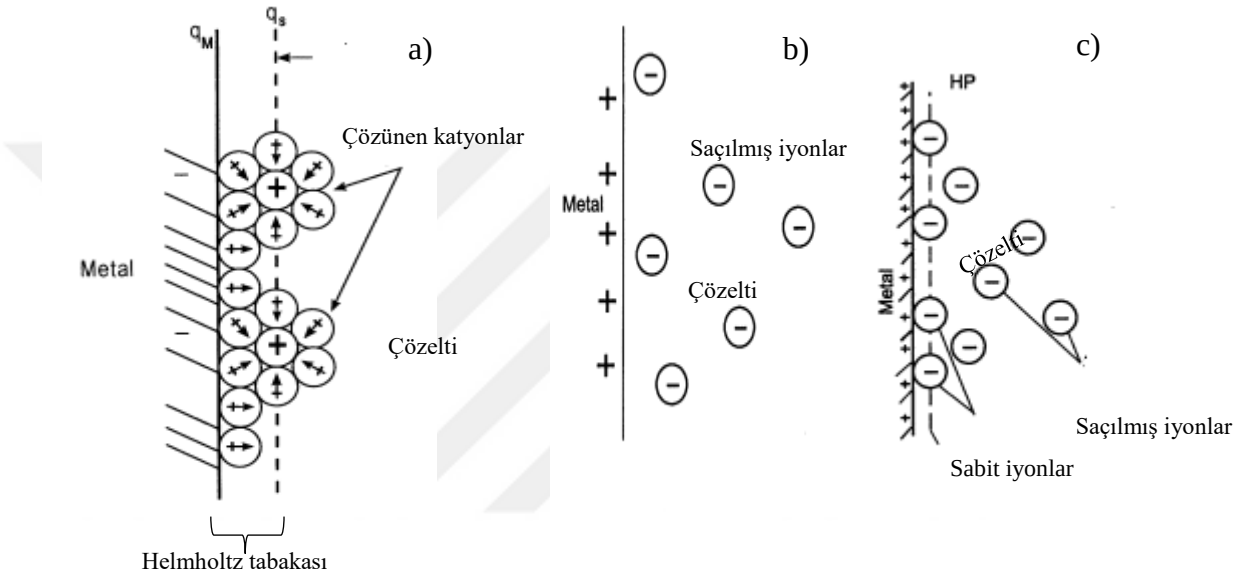
$$C_H = \frac{E_ç}{d_H} \tag{2.6}$$

Bu denklemde $E_ç$ elektrolit çözeltinin geçirgenliği, d_H ise Helmholtz tabakasının kalınlığını temsil eder. Helmholtz modelinin eksik tarafları; yüzeye tutunma olasılığını, iyonların difüzyon ile taşınması, elektrot ile çözücü dipol momentleri arasındaki etkileşimi göz ardı etmesidir (Yang 2013). Daha sonra Şekil 2.7. a) ve b)' de görüldüğü gibi Helmholtz modeli Gouy ve Chapman tarafından yenilenerek, elektrik potansiyelinin azalmasını sağlayan iyon tabakası olduğunu savundu. Gouy ve Chapman modelinin eksik yanı ise iyonların ve moleküllerin boyutlarını hesaba katmadığından, yüzey kapasitansı ile yüzey potansiyeli arasındaki ilişki, özellikle yüksek yüzey potansiyellerinde doğru ifade edilememesidir. Bu eksikliği gidermek için Sterrn (Şekil 2.7. c), şarj alanını iki parçaya bölen Helmholtz, Gouy ve Chapman teorilerini bir araya getirerek yeni bir model meydana getirdi. Bu modele göre, Gauy ve Chapman bulduğu elektrolit iyonlarının ve dağınık tabakanın emilmesini sağlayan, kompakt katman ismini verdiği katmanın bulunmasıdır (Conway 1999). Dolayısıyla toplam kapasitans değeri Eşitlik 2.7 ile verilen denklemden hesaplanır.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_c} + \frac{1}{C_d} \tag{2.7}$$

Bu denklemde C toplam kapasitans, C_c kompakt çift tabaka kapasitansı ve C_d ise difüzyon tabakasının sahip olduğu kapasitansı ifade eder. Elektrikli çift katmanlı teori, bir elektrotun elektrolit ile temas eden yüzey alanı daha geniş olursa ve bu sayede elektrot üzerine daha büyük miktarda yük absorbe edilirse, bir süperkapasitör daha yüksek spesifik kapasitans değeri sağlayabilir. Dolayısıyla daha geniş yüzey alanına sahip ve gözenekli iletken materyaller (örneğin polimerler), daha ideal elektrot elde etmek için tercih edilir. Elektrottaki gözeneklerin her birinin geleneksel bir paralel elektrotlu kapasitör gibi davrandığını düşünmek mümkündür (Okamura 1996). Aslında, her sınıf

süperkapasitörün uygulaması açısından kendine özgü olumlu ve olumsuz yönleri vardır. Bu kapasitörlerin kuvvetli yönü; uzun çevrim ömrüne sahip olması (fiziksel yük transferi gerçekleştiği için) zayıf tarafı ise düşük özgül kapasitans, enerji ve güç yoğunluğudur (Kate ve ark. 2018). Elektrikli çift katmanlı kapasitörler de elektrodun elektrostatik yük depolama mekanizması, şarj-deşarj döngüsü sırasında çok yüksek bir denge mevcuttur. Bununla birlikte, bu tür elektrotlar, düşük spesifik kapasitansa yol açan yalnızca sınırlı yükler depolar (Wang ve ark. 2012).



Şekil 2.6. a) Helmholtz model b) Gauy ve Chapman model c) Stern model (Wiley ve ark. 2006)

2.5.2. Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler, arayüzey elektronları aktif maddesi içinde faradaik tepkimelerden oluşur (Jin ve ark. 2011; Sharma ve ark. 2008). Pseudokapasitör elektrotu için ideal bir aday olan polipirol (PPy), büyük spesifik kapasitansı (An ve ark. 2010), üretim kolaylığı, iyi ortam kararlılığı (Ryu ve ark. 2004) ve yüksek elektriksel özellikleri (Yoon ve ark. 1999) nedeniyle dikkat çekmekte, tercih edilmektedir. Rutenyum oksit ve mangan oksit gibi indirgenme-yükseltgenme özelliği gösteren metal oksitler pseudokapasitörler için son zamanlarda çok araştırılan ve ümit verici malzemelerdir (Lim ve ark. 2014). Sulu rutenyum oksit yoğun olarak incelenmiştir ve kapasitans değeri asidik elektrolitte 720 F/ g olarak hesaplanmıştır, ancak bu maddenin dezavantajı yüksek üretim maliyeti ve toksik niteliği (Liu ve ark. 2009) olsa da, bu dezavantajları aşmak için araştırmacılar diğer

maliyet etkin ve yeşil elektrot malzemelerini araştırmaya yönelmişlerdir. Buna paralel olarak, mangan oksit elektrokimyasal davranışı, iyi elektrokimyasal performansı nedeniyle yoğun bir araştırma konusudur (Chen ve ark. 2010; Yang ve ark. 2011). Süperkapasitör elektrotları için çok sayıda malzeme türü araştırıldı. Özünde, her sınıf süperkapasitör uygulaması açısından kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahiptir.

2.5.3. Hibrit Kapasitörler

Elektriksel çift katmanlı kapasitörler ve pseudokapasitörlere ilaveten hibrit kapasitör diye adlandırılan özel bir kapasitör türü mevcuttur. Bu kapasitör türünde, faradik elektrot (enerji kaynağı olarak) ile elektrostatik kapasitör hücresindeki (güç kaynağı olarak) diğer kapasitif elektrot birleştirilir (Simon ve Gogotsi 2009). Daha somut bir örnekle hibrit sistemde, bir batarya veya metal oksit elektrot gibi (bir enerji kaynağı olarak iletken polimer seçilmesi) ve bir kapasitör elektrot gibi (bir güç kaynağı olarak karbon nanotüp ya da grafen oksit seçilmesi) bir araya getirilir (Zhou ve ark. 2013; El-Kady ve ark. 2015). Hibrit kapasitörler, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güvenilirlik, büyük anot kapasitesi, yüksek güç yoğunluğu ve düşük kendiliğinden boşalma gibi özellikleri sayesinde yüksek hücre kapasitesine sahiptir (Kate ve ark. 2018).

Hibrit süperkapasitörler elektrot yerleşim kombinasyonuna bağlı olarak asimetrik hibritler, kompozit hibritler ve batarya tipi hibritler olarak üç çeşide ayrılan süperkapasitörlerdir.

Süperkapasitörlerde kullanılmak üzere üretilmiş karbon, iletken polimer ve metal-oksit içeren elektrot çalışmalarından bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Karaca ve ark., Co-Oksit, Ni-Oksit, Mn-Oksit ve Fe-Oksit nanoparçacıklarını içeren PPy kompozit yapıları grafit yüzey üzerine galvanostatik yöntem kullanılarak sentezledi. Burada alttabaka olarak kullanılan grafit tabakaları arasına her bir oksitin metali interkalasyon yoluyla yerleştirildi. En yüksek spesifik kapasitans değeri Mn esaslı kompozit (463 F/g) için kaydedilirken, en düşük kapasitans değeri Fe bazlı (311 F/ g) için kaydedildi. PPy / Metal oksit kompozitlerinin kapasitif davranışlarını belirlemek için ölçümler yapılırken, 10 mg /cm^2 aktif maddeye sahip iki elektrot içeren simetrik ve

asimetrik süperkapasitör konfigürasyonları kullanıldı. 0,5 A/g 'de 0,29 kW/kg ve 15,0 Wh/kg sağlayan PPy / MnOx / Na-CMC kompozitli simetrik süperkapasitör başlangıçtakine göre, güç ve enerji yoğunluklarının % 62' sini 2,5 A/g' de koruduğu gözlendi (Karaca ve ark. 2019). PPy' nin anodik biriktirme yöntemi kullanılarak Au alttabaka üzerinde büyütüldü. Ayrıca, ultra ince bir RuO_2 tabakası ile kaplanmış 3 boyutlu, dizili, nanotübüller, bir süperkapasitör oluşturmak için üretildi. Yalnızca elektrot malzemesindeki elektrolitlerin difüzyon direncini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda elektrokimyasal aktivitesini de yükseltir. RuO_2/WACNP' nin spesifik kapasitansı 302 F/g, -0,2 ila 0,7 V potansiyel aralığında 0,5 mA/cm^{-2} uygulanan akım yoğunluğu ile şarj-deşarj yöntemiyle ölçülür, ve ticari karbon malzemelerden 2-3 kat daha büyüktür. RuO2/WACNP elektrotunun iyi stabilitesi, mikro süperkapasitör cihazlarındaki uygulamalar için öne çıkmıştır (Zang ve ark. 2008). Ni köpüğü üzerinde oldukça sıralı NiOx nanoparçacıklar sentezi için basit ve kullanışlı bir elektrokimyasal yaklaşım açıklanmaktadır. Elektro-sentezlenmiş NiOx nanoparçacıklar, CV sonuçlarından 5 mV/s tarama hızında 219 C/g (60,7 mAh/g) maksimum spesifik kapasite değerine sahip olduğu bulunmuştur (Edison ve ark. 2018). 6 M KOH ve 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltilerindeki gözenekli karbonlar ve SnO_2/Co_3O_4@C kompozit elektrot malzemesine dayanan süperkapasitörlerin elektrokimyasal davranışlarını karşılaştırmak için döngüsel voltammetri, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada ise 6 M KOH ve 1 M Na_2SO_4 elektrolit çözeltilerindeki gözenekli karbonlar ve SnO_2/Co_3O_4@C kompozit elektrot malzemesine dayanan süperkapasitörlerin 2 mV/s' deki CV eğrilerinden spesifik kapasitansı belirlenir. 6 M KOH ve 1 M Na_2SO_4' te sırasıyla 177,1 ve 112,76 F/g olması, GCD çalışmalarından elde edilen değerler ile uyumludur (Pal ve ark. 2018).

2.5.4. Enerji ve Güç Yoğunluğu

Günlük hayatta kapasitörlerin sahip olduğu enerji ve güç yoğunluğu parametreleri de önemlidir. Enerji yoğunluğu birimi WattSaat/Kilogram (Wh/kg) olan birim kütle başına enerji miktarı demektir. Güç yoğunluğu ise birim kütle başına güç miktarı olarak ifade edilir ve birimi Watt/kilogram (W/kg)' dır. Bir kondansatörde depolanan enerji (E) Eşitlik 2.8' den hesaplanır. Enerji yoğunluğu formülünde C hesaplanan kapasitans değeri V potansiyel olarak verildi.

$$E = \frac{1}{2}CV^2 = \frac{Q^2}{2C} \tag{2.8}$$

Eşitlik 2.8' den enerji yoğunluğunun maksimum değeri; kapasitans ve voltajın maksimum olduğu değerler kullanılarak hesaplanır. Teorik maksimum enerji yoğunluğu ideal bir EDLC' de geçerli olan bu hesaplama ile bulunur (Conway 1999).

Güç formülündeki E hesaplanan enerji yoğunluğudur. Güç yoğunluğunu hesaplarken kondansatörü deşarj etmek için gereken süreyi (∂t) belirlemek gerekir. Eşitlik 2.9 ile güç yoğunluğu hesaplanabilir.

$$P = \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{1}{2}EI \tag{2.9}$$

2.5.5. Simetrik ve Asimetrik Süperkapasitörler

Cihaz yapımı genelde üretilen iki elektrodun polivinil alkol (PVA) içeren jel elektrolit ile kaplanarak kurutulması, elektrotların pozitif ve negatif uçları oluşturularak bir araya gelmesiyle oluşur. Simetrik süperkapasitörlerin pozitif ve negatif elektrotları aynı malzemeden oluşur. Asimetrik süperkapasitörde ise, pozitif elektrotun gerçek bir pseudokapasitif metal oksit elektrota ve negatif elektrotun bir EDLC aktif karbon elektrotuna dayanır. Asimetrik süperkapasitörler, yüksek kapasitif davranışı gösterirken geniş çalışma potansiyelleri sayesinde de yüksek performanslı süperkapasitörler için çok tercih edilen bir adaydır. Ayrıca, iyi bir çevrim kararlılığına sahiptirler (Asaithambi ve ark. 2021; Abdah ve ark. 2019; Huang ve ark. 2016; Jiang ve ark. 2020). Bilindiği kadarıyla piyasada bu tür asimetrik elektrotlara sahip ticari olarak sunulan süperkapasitörler bulunmamaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çözeltiler ve Elektrotların Hazırlanması

PPy ve PPy/Mn-oksit elektrotlar, iletken alttabakalar üzerine elektrodepozisyonla büyütüldü. İlk aşamada PPy elektrotların elektropolimerizasyonu için Py (C_4H_5N) monomeri ile okzalik asit ($C_2H_2O_4.2H_2O$) veya sülfürik asit (H_2SO_4) içeren çözeltiler hazırlandı. PPy/Mangan oksit elektrotlar için çeşitli şartlarda mangan sülfat ($MnSO_4$) içeren çözeltiler hazırlandı. Üretilen elektrotların kapasitif davranışını araştırmak amaçlı sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Bu adımlar aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

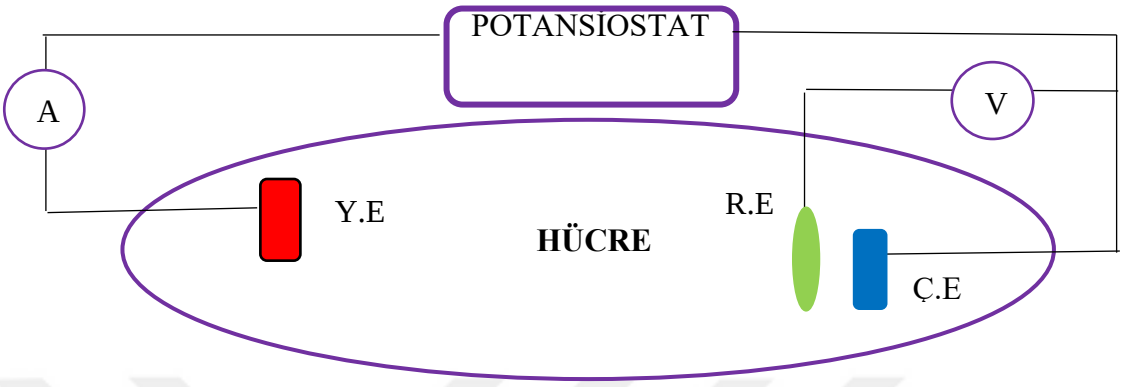
3.1.1. Alttabakanın Hazırlanması

Bu çalışmada alttabaka olarak titanyum (Ti) ve 0,9 mm Mikro marka (2B) kalem ucu kullanıldı. Ti alttabaka ilk olarak zımpara ile mekaniksel olarak temizlendi, sonrasında saf su ile yıkandı ve kurulama kağıdı ile kurulandı. Depozisyon yapılacak alanı hariç olmak üzere elektriksel olarak yalıtkan özel bir bantla kaplandı. Bantlama işlemi yapılırken Ti' un çalışma elektrotuna bağlanabilmesi için arka yüzeyine bakır tel tutturuldu. Kalem ucu elektrotun (PGE) 2,5 cm uzunluğundaki silindirik alanına kaplama yapıldı. Alttabakalar son kez sudan geçirilerek pasivasyon işlemi için %10' luk H_2SO_4 çözeltisi içine kondu. Pasivasyon işlemi alttabakayı polimerizasyona hazır hale getirmek için yapılır. Bu işlem CV ile birkaç döngü halinde gerçekleştirilirken, alttabakanın bir miktar geri çözünme yapması durumunda belli bir döngü sayısından sonra bu ortadan kalkar. Böylece alttabaka hazır hale gelmiş olur.

3.1.2. PPy Elektropolimerizasyonu

Elektrotların üretildiği üç elektrotlu sistemin şematik diyagramı, Şekil 3.1.' de verildi. Bu sistem hem depozisyon ve hem de elektropolimerizasyon için kullanıldı. Elektrokimyasal hücre içinde çalışma elektrotu (Ç.E.) Ti alttabaka veya uç, yardımcı elektrot (Y.E.) platin levha veya grafit ve referans elektrot (R.E.) olarak doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) mevcuttur. R.E. sistemde homojen bir potansiyel ve akım dağılımını sağlayabilmek için Y.E.' nin olabildiğince uzağında ve tam karşısına yerleştirildi. Potansiyel düşmesini engellemek için R.E, Ç.E' nin olabildiğince yakınına

koyuldu. Eşitlik (2.1)' e göre istenen kalınlık için hesaplanan yük miktarı bilgisayara girilerek istenen kalınlığa ulaşıldığında deneyin durması sağlandı. PPy elektrotların kalınlığı 0,1 ile 2,0 µm arasında değiştirildi.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

Tabaka kalınlıkları % 100 akım verimliliği göz önüne alınarak hesaplandı. Bu kalınlıklara beklenen (nominal) tabaka kalınlıkları denir. Fakat akım verimliliği; depozisyon sırasında potansiyel ve ara ürün oluşumu gibi istenmeyen olaylar için de kullanıldığı için düşer. Dolayısıyla gerçek tabaka kalınlıkları, nominal tabaka kalınlıkları ile akım verimliliğinin çarpımından hesaplanabilir.

3.1.3. Mangan Oksitin Elektordepozisyonu

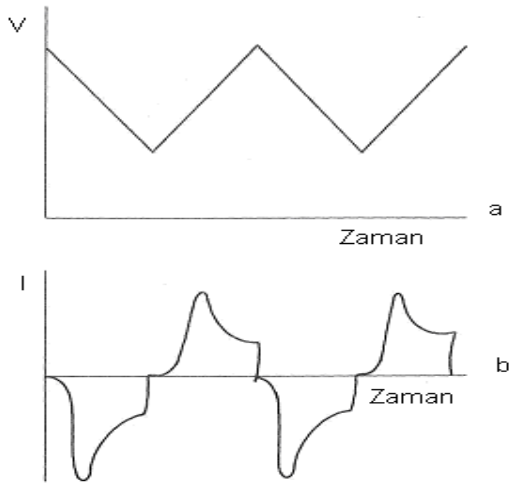
Mangan oksitin depozisyonu için PGE üzerine büyütülmüş PPy elektrotlar bir alttabaka olarak kullanıldı. İki seri halinde PPy/Mn oksit elektrotlar üretildi. İlk seride elektrotların elektrodepozisyon için çözelti derişimleri 0,2, 0,5, 0,7 ve 1,0 M olarak belirlendi. İkinci seride ise yük yoğunluğu 14, 42, 70, 98 ve 140 mC/cm^2 olan PPy/Mn oksitin depozisyonu 0,5 M mangan sülfat çözeltisi, 0,9 V depozisyon potansiyeli ile PPy alttabaka üzerine üretildi.

3.2. Elektrokimyasal Analiz

Süperkapasitörlerin kapasitif davranışları Dönüşümlü Voltammetri (CV) ve Galvanostatik Yükleme-Boşaltma (CD) teknikleri ile incelendi. Film-çözelti arayüzeyleri Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Mott-Schottky analizleri ile araştırıldı.

3.2.1. Dönüşümlü Voltammetri (CV)

Voltammetri, çözeltinin ve elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu için kullanılır ve çözeltinin akımı, derişimi, potansiyeli arasındaki ilişkinin araştırılmasında kullanılır. CV, elektroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak sistemin verdiği cevap olan akımın ölçülmesine dayanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde durağan bir çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasına doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir (Pekmez 1992; Şahin 2000). Gerilim ilk olarak belli bir değere kadar artar, daha sonra başlangıç değerine yine doğrusal olarak geri döner. Bu işlem istenen sayı kadar tekrar edilebilir. CV' de çalışma elektroduna uygulanan gerilim şekli ve verilen cevap eğrileri Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. a) Dönüşümlü voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi b) Bu potansiyele verilen cevap olan akım değişimi (Hibbert 1993)

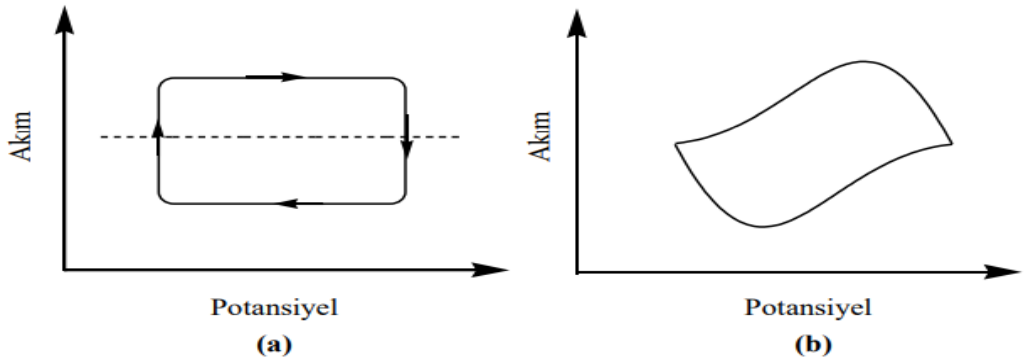
Şekil 3.2.a' da dönüşümlü voltammogram için uygulanan potansiyel biçimi ve Şekil 3.2.b' de potansiyele karşılık gelen akım değişimi verilmiştir. Bu şekilde meydana gelen akım potansiyel grafiklerine voltammogram veya CV eğrisi denir. CV tekniğinde depozisyon ve geri çözünme potansiyelleri, limit akım bölgeleri voltammogramlardan elde edilir. Bir elektrokimyasal hücreye denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanacak olursa, elektrokimyasal hücrede meydana gelen tepkime tekrar denge haline dönmek ister. Eğer bu potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyele ulaştıktan sonra

yine doğrusal azalacak şekilde tersine çevrilirse buna dönüşümlü voltametri tekniği denir. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir (Carlierz ve ark. 2005). Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinirliğni, elektrot reaksiyonunu izleyen bir çözelti reaksiyonunun olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı yapıda olup olmadığını, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamamızı sağlar. CV yöntemi elektrot sisteminin elektrokimyasal kapasitansı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Elektrodun kapasitansı aşağıdaki eşitlik 3.1 ve 3.2 ile tanımlanabilir:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} = \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}} \tag{3.1}$$

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \tag{3.2}$$

Yukarıdaki eşitlikte; Q yükü, t zamanı, V potansiyeli, I ise akımı göstermektedir. Eşitlikteki ΔV/Δt tarama hızı olduğundan kapasitans ortalama akımın tarama hızına bölünmesi ile elde edilir (He ve ark. 2004).



Şekil 3.3. a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı

İdeal EDLCs' in Şekil 3.3. a)'da gösterildiği gibi dikdörtgen biçiminde bir dönüşümlü voltamogram vermesi gerekmektedir. Enerji depolama süreci elektrostatiktir ve akım

gerilimden bağımsızdır. Gerilim taraması ters yöne döndüğünde ise akım hemen değişmektedir. Fakat pseudokapasitörlerde dönüşümlü voltamogramın şekli dikdörtgen biçiminden sapmaktadır (Şekil 3.3. (b)). Faradayik reaksiyonlar sonucunda tersinir redoks pikleri oluşmaktadır ve akım potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Frackowiak ve Beguin 2001). Bu çalışmada CV yöntemi hem kapasitans hesaplaması hem de kullanılan çözeltilerin karakterizasyonu için kullanıldı. CV eğrilerinden yola çıkarak ve eşitlik 3.3' den yararlanılarak hem Ti hem de elektrotların kapasitans değerleri hesaplandı.

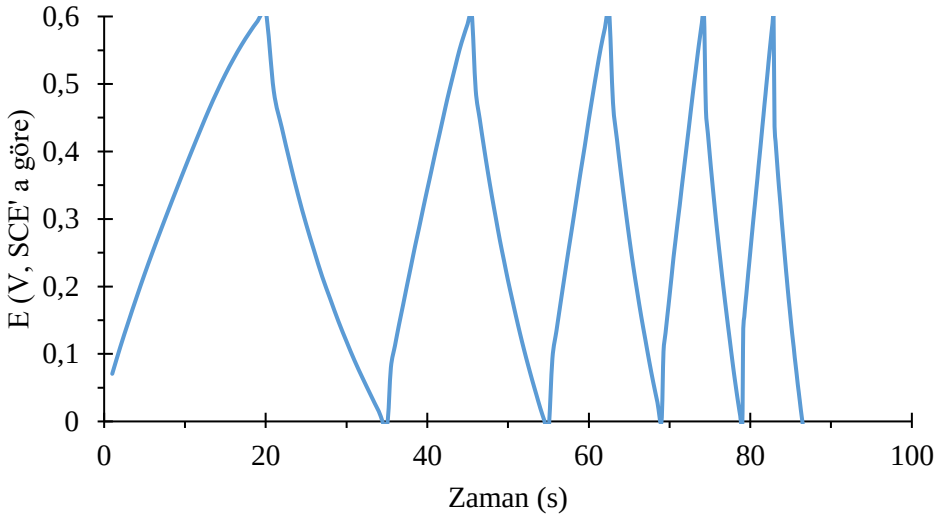
$$C = \frac{\int I dv}{2 \times v \times m \times \Delta V} \tag{3.3}$$

Eşitlik 3.3' de I akım, ΔV potansiyel aralığı, v tarama hızı, m kütle (Faraday yasası) değerlerini ifade etmektedir.

3.2.2. Galvanostatik Yükleme-Boşaltma (CD) Tekniği

GCD yöntemi, CV yöntemine ek olarak kapasitansı ölçmek için kullanılan alternatif bir yöntemdir. GCD tekniği sabit bir akım yoğunluğu (örnek; A/g, mA/mg) uygulanır ve zamana göre tepki potansiyelini ölçer. Genel olarak, çalışma elektrotu önceden belirlenen bir potansiyele yüklenir ve daha sonra boşaltma işlemi, süresi kapasitansı değerlendirmek için izlenir.

İdeal olmayan bir süperkapasitörün; 0,1 M Py monomeri içeren çözeltiden üretilen elektrodun şarj esnasındaki gerilim-zaman davranışı, deşarj esnasındaki gerilim-zaman davranışının ayna görüntüsüdür (Şekil 3.4). Deşarj esnasında ideal olmayan süperkapasitörlerde başlangıçta potansiyel doğrusal olarak azalmaz. Böylece IR düşmeleri gerçekleşir. Bu değerler hazırlanan elektrot malzemelerinin iç direncinin düşük olduğunu kanıtlamaktadır (Song ve ark. 2019). Bu direnç düşüşünden sonra doğrusal olarak ilerlemektedir.



Şekil 3.4. 0,1 M Py monomeri içeren Ti/PPy elektrodun şarj-deşarj davranışı

Eşitlik 3.4' de C malzemenin spesifik kapasitansı, toplam deşarj süresi Δt, uygulanan akım I ve ΔV deşarj aşamasındaki potansiyel farktır.

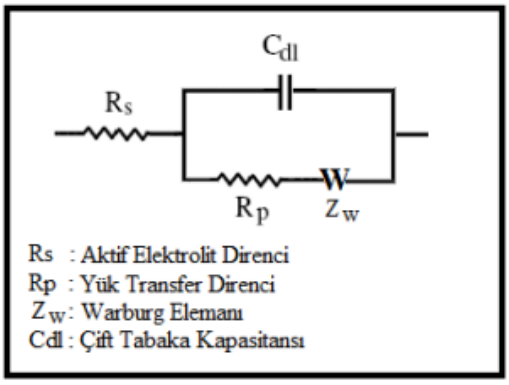
$$C = \frac{\Delta(t)(I)}{\Delta V} \tag{3.4}$$

3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal ölçümlerde son yıllarda temel rol oynamaktadır. Herhangi bir devrede toplam direnç empedans olarak adlandırılır. Bu yöntemde değişimler yeterince küçük olduğunda cevabın doğrusal olması avantajdır (Bard ve Faulkner 2001). Temel olarak yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişiklikler sebebiyle değişen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Empedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olduğundan empedans ve direnç benzerdir. Farkları ise; direnç AC ve DC devrelerde mevcut ve sabittir, empedans ise frekansa bağlı değişir ve faz açısı vardır. Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üçlü elektrot sisteminde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar; çözelti direnci R_s, çift tabaka kapasitansı C_{dl} ve empedans çeşitleri Z_{sanal} ve $Z_{gerçek}$ değerleridir.

Sonuçlar Nyquist ve Bode grafikleri ile verilir. Nyquist grafiği belli frekans aralığında empedansın sanal ve gerçek değerlerinden oluşan eğridir. Genellikle eksen üzerinde uzanan yarım daire şeklindeki bir bölgeyi ve ardından çizgisel artan değerleri içerir. Çizgisel kısım genellikle yük difüzyonuna (Warburg katsayısı) atfedilir. Ancak her çizgisel artış böyle olmayabilir. Yarı dairesel kısım, elektron transferiyle sınırlı sürece karşılık gelen daha yüksek frekanslarda görülür ve çapının başlangıç noktası (R_s) çözelti direnci olarak tanımlanır. Elektrot ve elektrolit arasındaki elektron transfer kinetiğini kontrol eden parametre yük transfer direnci (R_{ct}) olarak tanımlanır. Çapın bitiş noktası ile R_s arası fark alınarak R_{ct} değeri hesaplanır. Bode grafiği ise faz açısı ve seçilen frekans aralığının logaritmik halinden oluşan bir eğridir.

Bu kapasitif ve rezistif bileşenler arasındaki faz açısı sadece dirençten oluşan sistemlerde 0 º, sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90 º olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır (Bard ve Faulkner 2001). Elektrokimyasal empedans spektroskopisinin en basit devresi Randles devresidir. Çözelti direnci, bir çift tabaka kapasitörü, bir yük transfer veya polarizasyon direncine ve Warburg elemanı adı verilen spesifik bir elektrokimyasal difüzyon elemanına sahiptir. Şekil 3.5' de bu eş değer devre şeması görülmektedir.



Şekil 3.5. Randles devresinin şematik gösterimi (Anonymous 2007)

Bu tez kapsamında tüm elektrotların kapasitif davranış ölçümlerinin elektrot yapısında değişikliğe sebep olup olmadığını anlamak için EIS ölçümleri hem CV' den önce (elektrotlar üretildikten hemen sonra) hem de CV' den sonra (kapasitif davranışı incelendikten sonra) alındı.

3.2.4. Mott-Schottky analizi

Kapasitans ölçümüne dayalı Mott-Schottky analizi, yarı iletken polimerik elektrotların iyonik özelliklerini araştırmak için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Pirvu ve ark. 2011). Literatürde açıklandığı gibi, gerçek katkı iyonu yoğunluğu için makul bir tahmin sağlar (Rammelt ve ark. 1999).

Katkılı PPy elektrotların yarı iletken tipini, düz bant potansiyelini (E_{fb}), taşıyıcı yük yoğunluğunu (N_A) ve bunlar arasındaki ilişkiyi belirlemek için M-S ölçümleri kullanıldı. İletkenlik tipi M-S grafiğinin eğimine bakılarak tanımlanabilir, ($1/C^2$ ' ye karşı V grafiği); pozitif eğim, n-tipi bir yarı iletken davranışını gösterirken, negatif eğim, p-tipi bir yarı iletken davranışı gösterir (Zhang ve Wang 2012). Ölçümler, 10 mV' lik genlik ile 20 kHz' lik bir frekans değerinde gerçekleştirildi. $1/C^2$ değerlerinin potansiyele bağlı grafiği çizildi. Bu tez kapsamında üretilen elektrotlar, p-tipi yarı iletkenler olduğunu kanıtlayan negatif eğimler gösterdi. Eşitlik 3.3' deki - $2/\mathcal{E}\varepsilon_0 eN_A$ değerinden ve eğimden yola çıkarak bir p-tipi yarı iletkenin taşıyıcı yük yoğunluğu (N_A) değeri hesaplandı. $1/C^2 = 0$' daki kesişme noktasından düz bant potansiyeli (E_{fb}) elde edildi.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{N_A e \varepsilon \varepsilon_0}\left[\left(E - E_{fb}\right) - \frac{KT}{e}\right] \tag{3.3}$$

Denklem (3.3)' de C, arayüzey kapasitansı, $\mathcal{E}$, PPy'nin dielektrik sabiti (10 (Pirvu ve ark. 2011) olarak alınır), ε_0 boşluğun geçirgenliğidir. N_A, PPy' deki taşıyıcı yük yoğunluğudur (katkı iyonu seviyesi). E uygulanan potansiyel, E_{fb} düz bant potansiyeli, T mutlak sıcaklık (298K), K Boltzmann sabiti ve e elektron yüküdür. Bu tez kapsamında tüm elektrotların kapasitif davranış ölçümlerinin elektrot yapısında değişikliğe sebep olup olmadığını anlamak için M-S ölçümleri hem CV' den önce (elektrotlar üretildikten hemen sonra) hem de CV' den sonra (kapasitif davranışı incelendikten sonra) alındı.

3.3. Yapısal Analiz

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR Fourier dönüşümü ile geçirgenliğe karşı dalga sayısını ölçen bir tekniktir. FTIR spektroskopisi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılıp, katı, sıvı, gaz halindeki organik bileşiklerin yapısındaki bulunan fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu,

bağlanma yerleri ve yapının aromatik olup olmadığını anlamamızı sağlar (Smith 2011; Margaris 2014). Elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga arasındaki bölgeyi (450 – 4000 cm^{-1}) kapsayan kızılötesi spektroskopisi ile elektrotların spektroskopik incelemeleri yapılır.



Şekil 3.6. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Bu tez çalışması kapsamında elektrotların FTIR ölçümleri Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya bölümünde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 cihazında alınmıştır (Şekil 3.6.). Bu tez kapsamında tüm elektrotların kapasitif davranış ölçümlerinin elektrot yapısında değişikliğe sebep olup olmadığını anlamak için FTIR ölçümleri hem CV' den önce (elektrotlar üretildikten hemen sonra) hem de CV' den sonra (kapasitif davranışı incelendikten sonra) alındı.

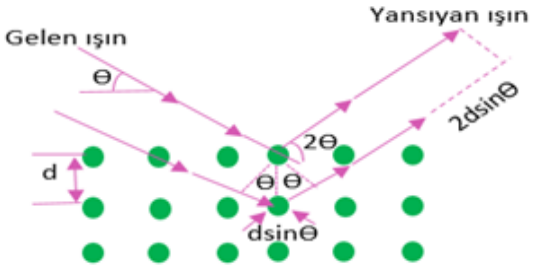
3.3.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzey filmlerinin kimyasal ve elementel analizini araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Herhangi bir elementel veya moleküler madde üzerine, hızlandırılmış bir X-ışını gönderildiğinde, çekirdeğine yakın olan tabakasından elektron fırlar. Fırlayan fotoelektronun enerjisi kendisini oluşturan elektronun veya X-ışını fotonunun enerjisine bağlı olarak değişir. Bu fotoelektronların enerjisinin belirlenmesi bu yöntemin ana adımıdır. Fotoelektronların enerjisi bağ elektronlarının durumuna bağlıdır. Bağ elektronları çekirdeğin etkin yükünü bir miktar

değiştirmesi sebebiyle K ve L tabakasındaki elektronlar üzerindeki çekim kuvvetine de etki eder. Atomun çekirdek yükü sayısı fotoelektronların kinetik enerjisi ile ters orantılıdır. Bu özellik sayesinde XPS analizinde elemente ait çeşitlerden hangisi olduğu anlaşılır. Yani birden fazla yükseltgenme basamağında bulunabilen, örneğin Mn^{+2}, Mn^{+3} elementlerin yükseltgenme durumlarının sayısının belirlenmesini sağlar. Sonuç olarak XPS analizi katı yüzeylerdeki ince filmlerin, yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı ve değişim miktarını, kütlesel veya hacimsel oranları yorumlamamızı sağlar (Uslu 2019).
Malzeme yapısındaki elementlerin bağ enerjileri, bağ yapıları ve kimyasal ortam hakkında bilgi verir. XPS analizi, doping verimliliğini, bir malzemenin oksidasyon durumunu, bir katkı maddesi ve/veya alttabaka elemanını yorumlamamıza olanak tanır (Atanasoska ve ark. 1992; Lim ve ark. 1999; Teo ve ark. 2010). Tüm elektrotlarının yüzey bileşiminin XPS karakterizasyonu, Thermo Scientific K-Alpha XPS cihazı ile yapıldı. X-ışını kaynağı olarak 1486,7 eV foton enerjisine sahip monokromatik Al K_a X-ışınları seçildi.

3.3.3. X-ışını Difraksiyonu Yöntemi (XRD)

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız bir yöntemdir. XRD çok az miktardaki numunelerin dahi analizinin yapımını gerçekleştirir. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir anlamda parmak izi gibi o kristali yansıtır. Toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapısının yanı sıra, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler belirlenebilir. Aynı zamanda, içerdiği fazları bilmediğimiz numunelerin analizi sonucunda, elde edilen sonuçların ilgili veri tabanı ile karşılaştırılması sayesinde, numunenin içerdiği fazlar belirlenebilir (Skoog ve ark. 2007). X-ışını difraksiyonu, monokromatik X-ışınlarının ve kristalinin yapıcı etkileşimine dayanan bir yöntemdir. Bu X-ışınları bir katot ışın tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek üzere filtrelenir, konsantre hale getirilip ve numuneye yönlendirilir. Koşullar Bragg Yasasını ($n\lambda = 2d \sin\theta$) karşılar. Burada, λ X-ışınının dalga boyu, d kristaldeki tabakalar arasındaki mesafe, θ bir ışın demetinin kristale çarptığı açı, n ise bir tam sayıdır (http://www.atum.itu.edu.tr).



Şekil 3.7. Bragg yasası

Nanoparçacık kristalinin ortalama boyutu Debye Scherrer eşitliği (3.4)' den bulunabilir:

(3.4)

$$D = \frac{K\lambda}{COS\Theta}$$

Burada, D kristal boyutunu, Ƙ şekil faktörünü (K~ 0,89 alınır), ʎ (ʎ=15418 Å) X-ışınının dalga boyunu, Ɵ kırınımın Bragg açısını temsil eder.

3.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını (EDX) Analizi

Malzemelerin morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) ile belirlenip elde edilen sonuçlara göre yorumlanır. Manfred Von Ardenne tarafından geliştirilmiştir. SEM' de geri saçılma elektronları, ikincil elektronlar, X-ışını, auger elektronları ve katodlüminesans etki ortaya çıkar ve bu elektronlar dedektörler sayesinde tespit edilir ve bir sinyale çevrilerek ekrana yansıtılır (Chandler 2003). Oldukça küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ile malzemelerin yapıları hakkında bilgi edinilir. Bu elektronlar yüksek enerjiye ulaştığından çözünürlüğü de yüksek olur. Bu sebeple ayırma gücü yüksektir. İletken olan malzemeler SEM' de (Şekil 3.8.) incelenebilir ancak iletken olmayanlarda bir iletkenle kaplanarak incelenebilir.



Şekil 3.8. SEM cihazı

Görüntüsü alınacak malzeme üzerine yüksek enerjili elektron demeti gönderilerek yüzey taranır. Bu elektron demeti malzeme yüzeyindeki elektronlar ya da atomlarla çarpıştığında bazı elektronlarda geri saçılmalar meydana gelir. Bu geri saçılmalarda yüzey atomları ve elektronlar arasında; elastik olmayan etkileşimlerle geri saçılma elektronları, Auger elektronları, Xışını floresans elektronları, ikincil elektronları oluşabilir. Tüm bu elektronlar toplanarak sinyale çevrilip, katot tüpüne görüntü olarak yansıtılır. Genellikle yüzeyden yayılan ikincil elektronlar kullanılarak yapılan ölçüm şekli benimsenmiştir. Yörünge elektronları ile girişimler yaparak yörüngesinden atılan ya da enerjisi azalan demet elektronları malzemenin yüzeyinde toplanır. Bunlara ikincil elektron denir. SEM ile yapılan ölçümler de vakum sistemi kullanılır, çünkü elektron demeti gaz dolu ortamda üretilemez ve korunamaz. Ölçüm alınacak numune yüzeyleri iletkenliği sağlaması için AuPd (altın-paladyum) ile kaplandı. 300X, 500X, 1000X, 3000X (çap ölçümü), 5000X ve 10.000X büyütmelerde, 10 kV' lik hızlandırma voltajında analizler yapıldı. Bu tez kapsamında elektrotların SEM analizleri Bursa Teknik Üniversitesi'nde bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

Malzemeden yayınlanan X-ışınları SEM' e ilave edilmiş bir enerji dağılım X-ışını dedektörü (EDX) ile dedekte edilir. Bir malzemeye gönderilen yüksek hızlı bir elektron demeti ile o malzeme içinde bulunan her element kendine özgü bir X-ışını yayınlar.

Malzemeden yayınlanan X-ışınlarının analiz edilerek malzemeyi oluşturan elementlerin % oranlarını belirlemek için yapılır. Bu tez kapsamında uygun görülen elektrotların kapasitif davranış ölçümlerinin elektrot yapısında değişikliğe sebep olup olmadığını anlamak için SEM ölçümleri hem CV' den önce (elektrotlar üretildikten hemen sonra) hem de CV' den sonra (kapasitif davranışı incelendikten sonra) alındı.

3.3.5. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)

Kimyasal elementlerin bir malzeme içinde ne kadar olduğunun belirlenmesi için gaz halindeki serbest atomların ışık soğurmasından yararlanan bir yöntemdir. AAS serbest metalik iyonların ışığı soğurması üzerine dayanır ve bir elementin analiz edilen numunedeki derişiminin belirlenmesi için kullanılır. Kullanılan cihazın dalga boyu 279,5 nm, yarık aralığı 1,0 nm, lamba akımı 12 mA (%80), zemin düzeltmesi döteryum, alev tipi C_2H_2 ve alev yüksekliği 14,2 mm' dir. Analizler Thermo Elementel 100 AAS Flame cihazı ile Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya bölümünde yapıldı.

4. BULGULAR

4.1. Giriş

PPy elektropolimerizasyonunu 0,1-1,0 M arası değişen derişim ve 0,1-2,0 µm arası kalınlıklarda gerçekleştirildi. PPy-Mn oksit elektrotlar için de Bölüm 3.1.3' te verilen çözeltiler kullanılıp farklı derişim ve yük yoğunluklarında üretim yapıldı. Bu tez kapsamında da Bölüm 2' de de anlatıldığı gibi eşitlik 2.1' de t farklı kalınlıklar seçilerek, ρ=1,5 g/cm, A_{Ti}=0,36 cm², A_{PGE}=0,716 cm², F=96500 C/mol, y=0,25, M_{Py}= 67,09 g/mol, M_d katkı iyonu kütlesi (ona göre değişiklik gösterir) şeklinde yerine konuldu ve yük miktarı hesaplandı. PPy ve PPy-Mangan oksit elektrotlar üretildikten sonra kapasitif davranışları araştırmak için ise 0,5 M Na_2SO_4 (M_a = 142,04 g/mol), 1,0 M H_2SO_4 (M_a = 98,08 g/mol) çözeltileri hazırlandı. Bölüm 3.2 ' de bahsedilen üç yöntemle kapasitans değerleri, Bölüm 2.5.4' de anlatıldığı gibi enerji ve güç yoğunlukları hesaplandı.

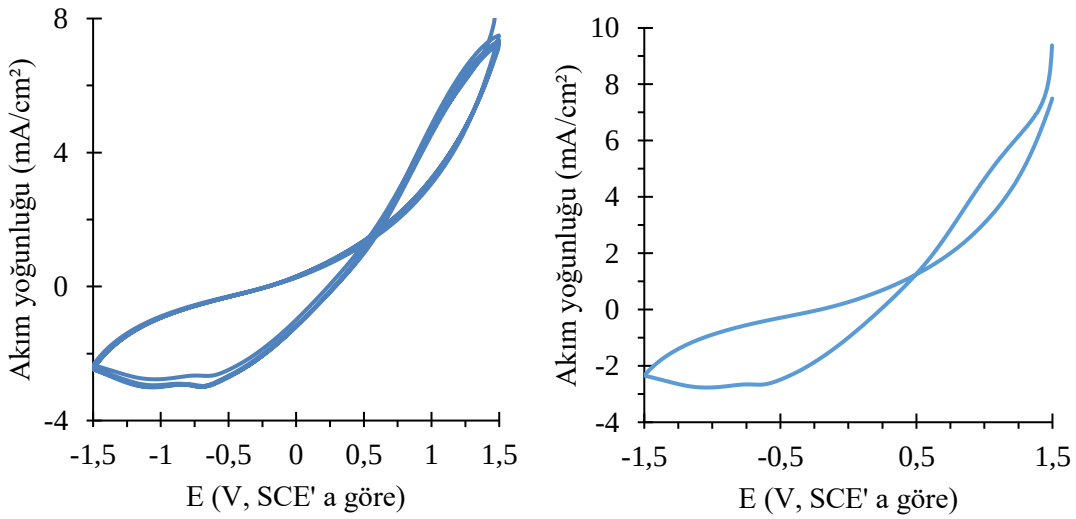
4.2. Ti/PPy-Oxa Elektrotlar

4.2.1. OXA Çözeltisinden Üretilen Ti/PPy-Oxa Elektrotlar

Ti üzerine 2 ayrı seri olarak PPy elektrotlar üretildi. Elektropolimerizasyon esnasında yardımcı elektrot olarak platin, referans elektrot (RE) olarak doymuş kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE) kullanıldı. İlk olarak 0,5 M sülfürik asit derişimi sabit tutulup Py monomer derişimi 0,1-1,0 M arası değiştirilerek hazırlanan çözeltilerden Py elektropolmerizasyonu gerçekleştirildi. İkinci seri de Ti/PPy-Oxa elektrotların kalınlıkları değiştirildi.

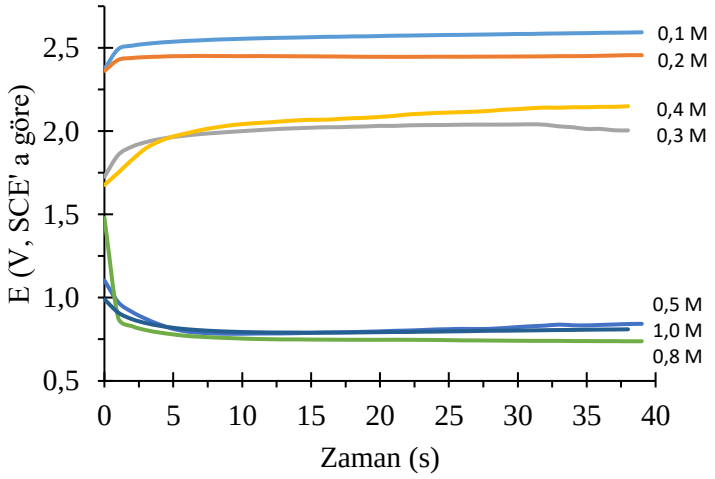
4.2.1.1. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Tez çalışmaları sırasında Ti/PPy-Oxa elektrotlar üretmek için kullanılan polimer çözeltisinin elektrokimyasal özellikleri CV tekniği ile incelendi. Şekil 4.1. a' da 0,5 M Py ve 0,5 M okzalik asit ile yapılan çözelti için CV eğrisi verildi. Ayrıca daha anlaşılır olması için tek bir döngü halindeki CV eğrisi paylaşıldı (Şekil 4.1. b). Voltammogramları elde etmek amacıyla potansiyel taraması 50 mV/s hızla, SCE' a göre +1,5 V ile -1,5 V aralığında platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.1.' de, 1,5 V' dan başlayarak akımın azaldığı (değiştiği) dolayısıyla elektropolimerizasyon işleminin gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.1. a) Py/okzalik asit çözeltisinin çoklu döngü, b) tek döngülü CV eğrisi

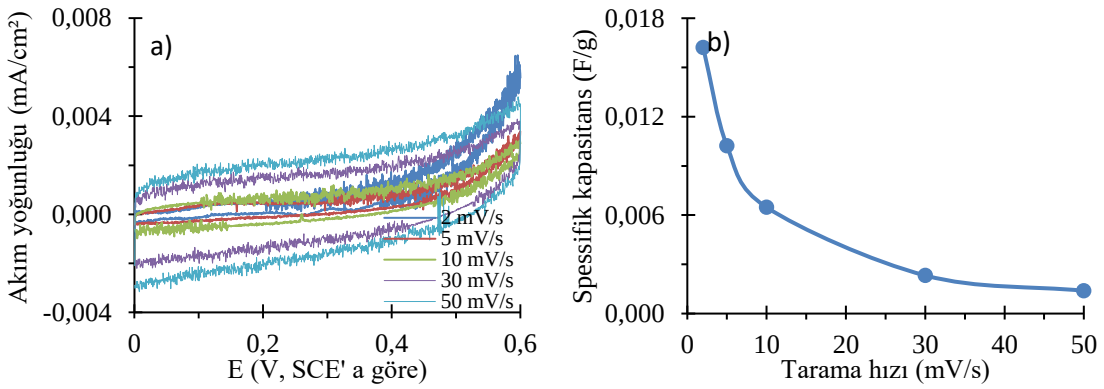
Üretilen PPy için potansiyel zaman eğrilerinden büyüme süreçleri incelendi. Şekil 4.2' de 0,1-1,0 M arası Py monomeri içeren OXA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrotların elektropolimerizasyonu sırasında oluşan potansiyel zaman grafiği verildi. PPy elektropolimerizasyonunda derişim arttıkça 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda potansiyel azalmıştır (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Çeşitli derişimler de OXA çözeltisinden Ti üzerine üretilmiş PPy elektrotlar için potansiyel zaman grafiği

4.2.1.2. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Kapasitif Davranışları

Elektrotların kapasitans değerleri, 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde, 0/0,6 V (SCE'a göre) potansiyel aralığında, 5 devir halinde CV tekniği ile yapıldı. Her devir için tarama hızları, 2,5,10,30 ile 50 mV/s olarak değiştirildi. Ölçümler, Ti alttabaka üzerinde alındığından alttabakanın elektrotların kapasitans değerleri üzerine etkisini belirlemek için kaplamasız Ti için de benzer CV eğrisi elde edildi. Her bir numune için en düşük ve en yüksek tarama hızlarında hesaplanan kapasitans değerleri arasındaki fark kullanılarak yüzde kapasitans tutma oranı da belirlendi ve grafiklerin sağ üst köşelerine yazıldı. Kapasitans değerleri bulunan numuneler için enerji ve güç yoğunluğu hesabı eşitlik 2.9 ve 2.10' da yazılmış formüller ile yapıldı. Şekil 4.3.' de pasivasyon işlemi yapılmış Ti alttabakanın kapasitif davranışı görülmektedir. Görüldüğü gibi alttabakanın kapasitans değeri mF/g mertebesindedir ve Ti/PPy-Oxa elektrotlar ile elde edilen kapasitans değerine katkısı ihmal edilebilir düzeydedir.



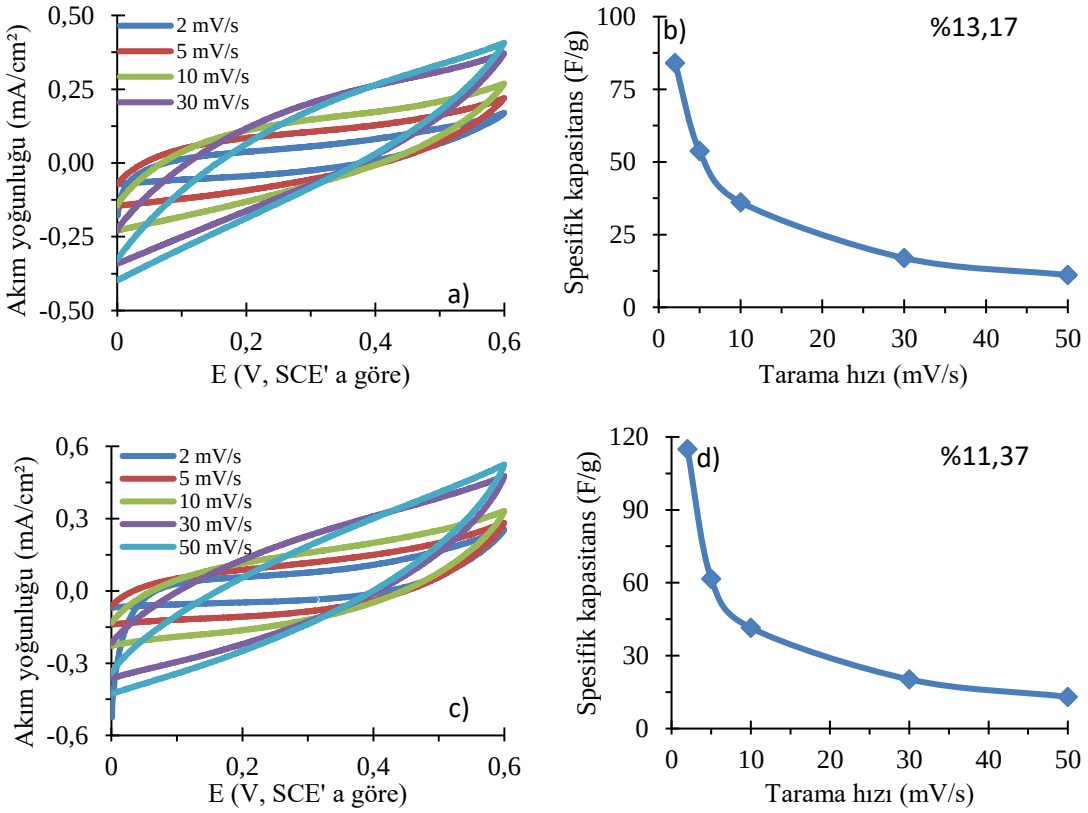
Şekil 4.3. a) Ti alttabaka için CV grafiği b) spesifik kapasitans-tarama hızı değerleri

Şekil 4.4.' de çeşitli derişimlerde 1,0 µm kalınlıklı PPy elektrodun 0/0,6 V arasında farklı tarama hızlarında CV, yanlarında da spesifik kapasitans değerleri grafiği ve grafiklerin sağ taraflarında ise kapasitans tutma oranları verildi. 2 mV/s tarama hızındaki enerji ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.1.' de paylaşıldı.

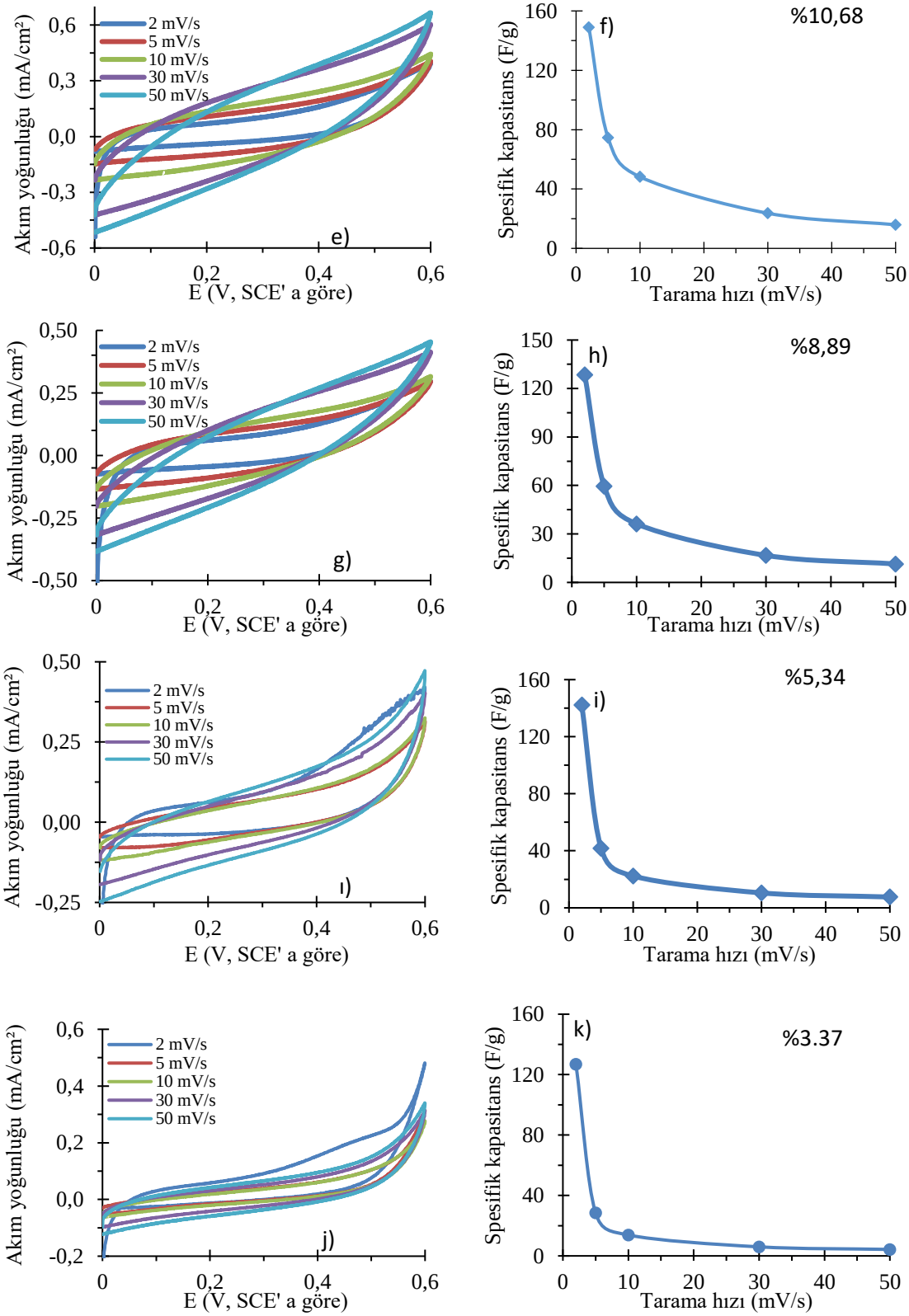
Şekil 4.4.' de görüldüğü gibi en yüksek kapasitans değeri 206,38 F/g ile 1,0 M Py monomeri içeren elektroda aittir. Aynı zamanda derişimleri 0,1 ile 1,0 M arası değişen

elektrotların 2 mV/s' de (2.9 ve 2.10) nolu eşitlikle hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu değerleri görülmektedir. Enerji ve güç yoğunluğunun derişim arttıkça arttığı görüldü. 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 µm kalınlıklarında Py polimerizasyonu için elde edilen CV, 2, 5, 10, 30 ve 50 mV/s tarama hızlarında hesaplanan spesifik kapasitans grafikleri ve grafiklerin sağ tarafında kapasitans tutma oranları verildi (Şekil 4.5.).

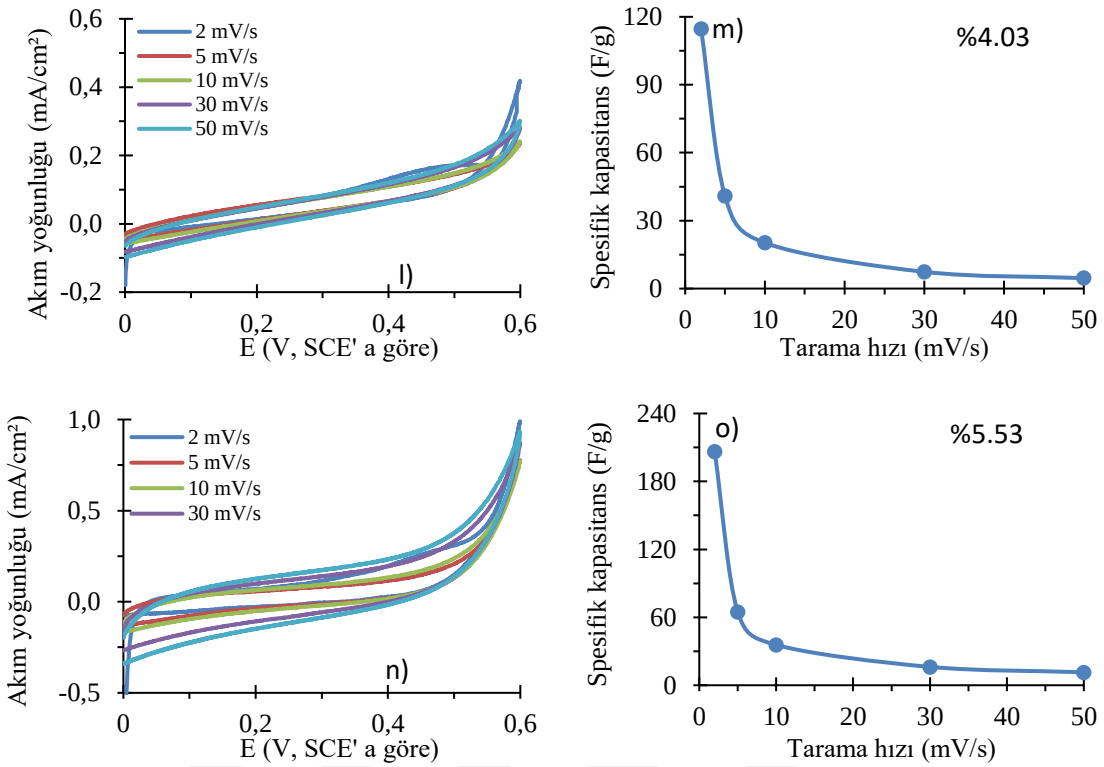
Değişen polimer tabaka kalınlıklarına göre spesifik kapasitans değerleri tarama hızı eğrileri verildi (Şekil 4.5). En yüksek spesifik kapasitans 288,63 F/g değeri ile 0,2 µm kalınklı elektroda aittir. Kapasitans tutma oranı ise % 18 civarındadır. Hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu değerleri Çizelge 4.2.' de verildi.



Şekil 4.4. (a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 0,7 (l-m) 0,8 and (n-o) 1,0 M Py içeren Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri



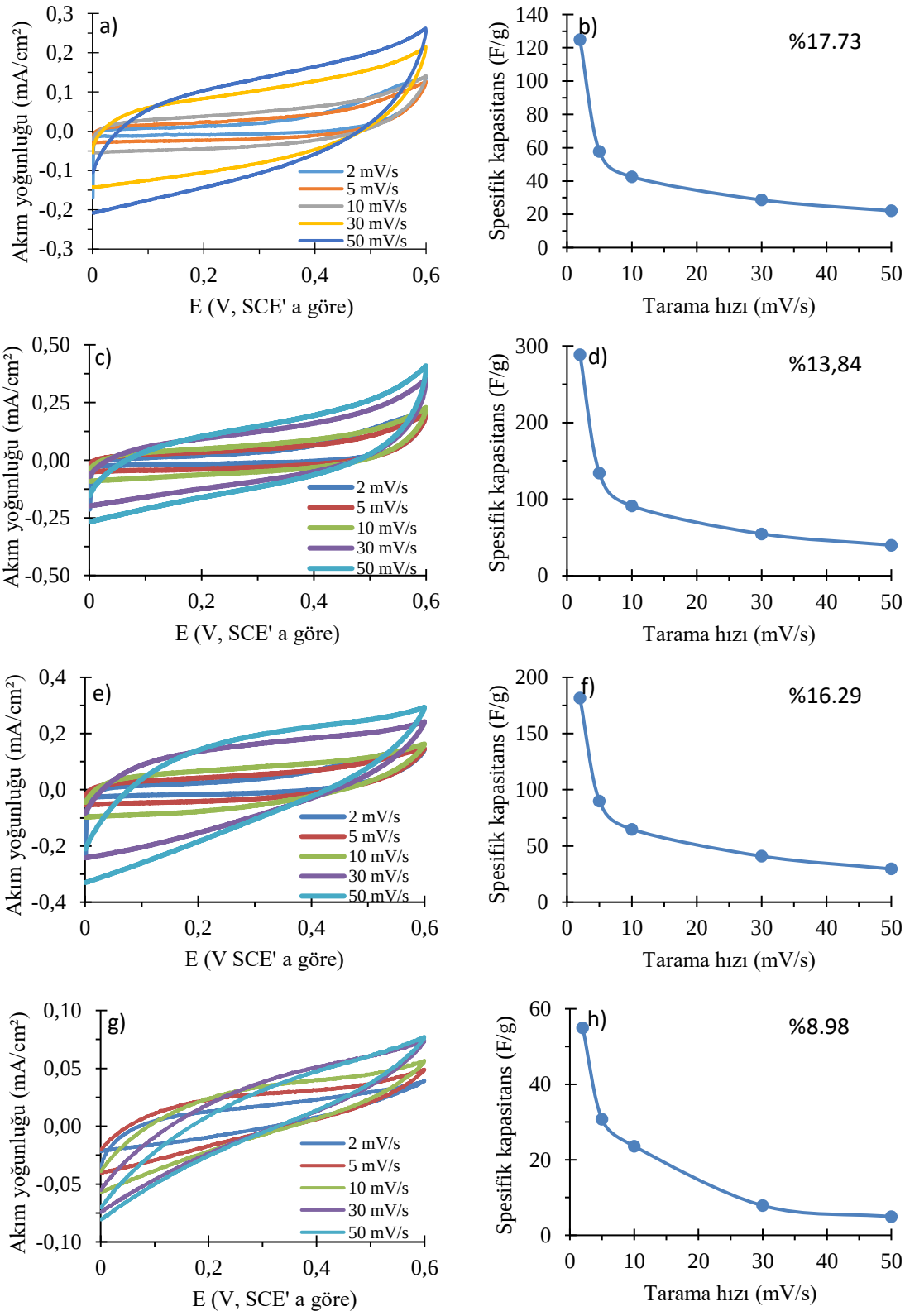
Şekil 4.4. (a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 0,7 (l-m) 0,8 and (n-o) 1,0 M Py içeren Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri (devam)



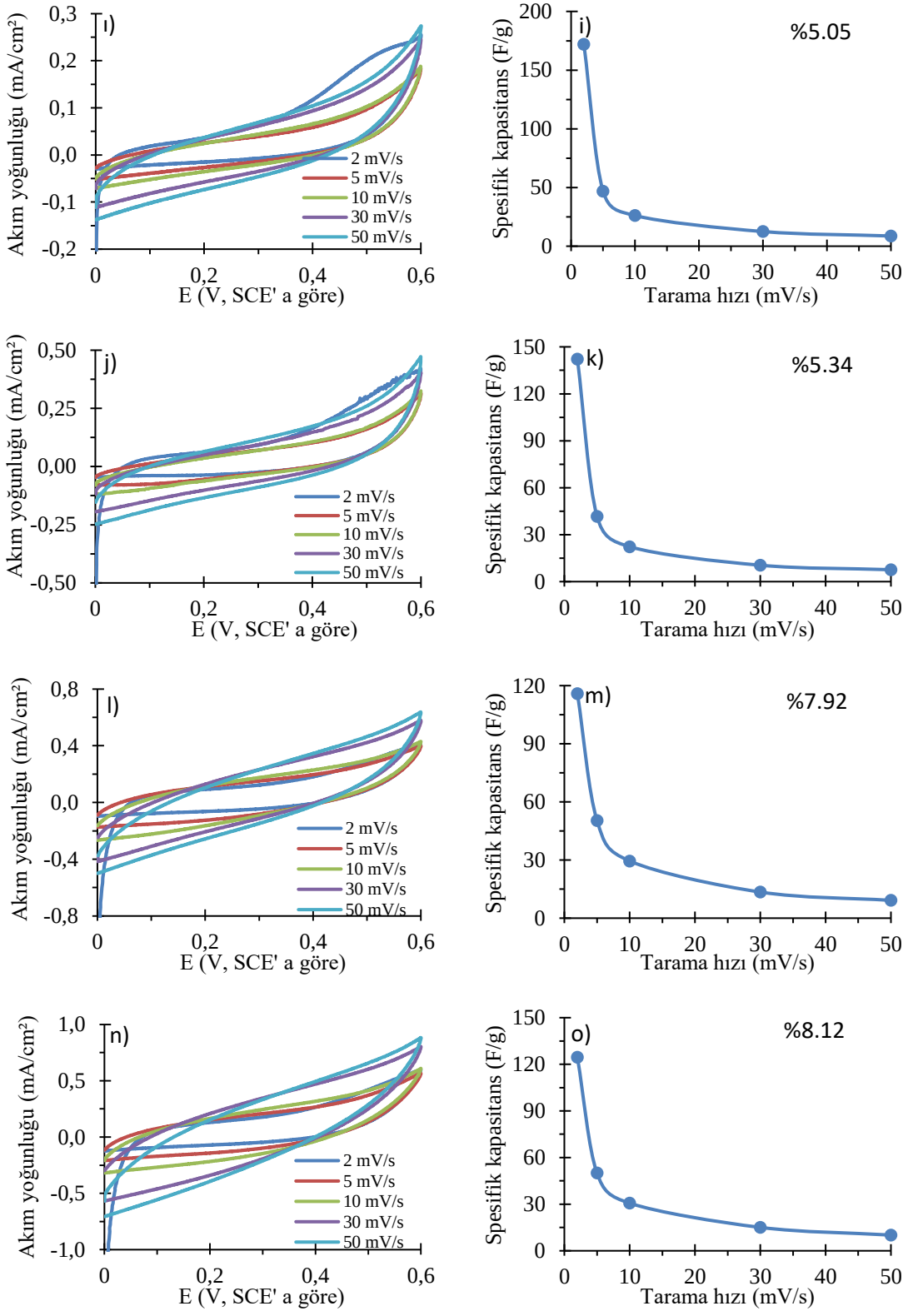
Şekil 4.4. (a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 0,7 (l-m) 0,8 and (n-o) 1,0 M Py içeren Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri (devam)

Çizelge 4.1. Farklı Py monomer derişimleri içeren OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu

Py derişim (M)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)
0,1	4,20	98,92
0,2	5,75	135,34
0,3	7,45	175,42
0,4	6,43	151,33
0,5	7,11	167,50
0,7	6,34	149,37
0,8	5,75	135,00
1,0	10,32	243,00



Şekil 4.5. (a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 1,0 (l-m) 1,5 ve (n-o) 2,0 µm kalınlıklı Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri



Şekil 4.5. (a-b) 0,1 (c-d) 0,2 (e-f) 0,3 (g-h) 0,4 (ı-i) 0,5 (j-k) 1,0 (l-m) 1,5 ve (n-o) 2,0 µm kalınlıklı Ti/PPy-Oxa elektrotların CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri (devam)

Çizelge 4.2. Farklı kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu

PPy kalınlık (µm)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)
0,1	6,25	149,84
0,2	14,44	339,83
0,3	9,08	213,75
0,5	8,60	202,50
1,0	7,11	167,50
1,5	5,80	136,50
2,0	6,22	146,50

4.2.1.3. Ti/PPy-Oxa Elektrotların EIS Sonuçları

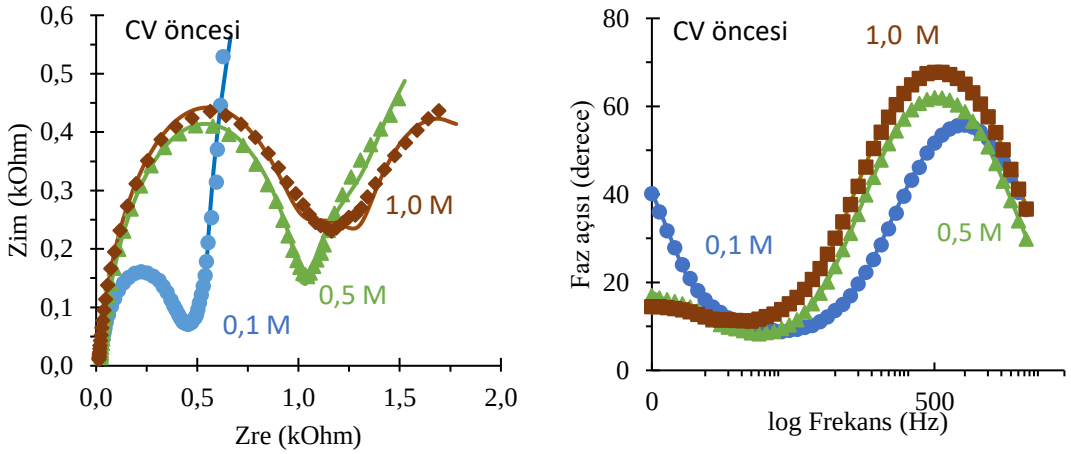
EIS, süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin belli frekansa karşı tepkisini karakterize eden temel bir yöntemdir (Bolata ve ark. 2018). Bu yöntem, elektrot ile elektrolit arasında gerçekleşen kimyasal olayların elektronik devreye benzetimi ve herbir devre elemanının yorumlanmasıdır.

PPy elektrotların arayüzlerinde meydana gelen reaksiyonları anlamak için EIS ölçümleri, açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential, OCP)' nde 10^{-1} ile 10^{4} Hz frekans aralığın da 10 mV genlik potansiyeli ile yapıldı. Elektrotlar için CV sonrası ölçümlerin daha anlaşılır olması açısından Nyquist eğrileri ve içerisine yakınlaştırılmış hali ile birlikte verildi.

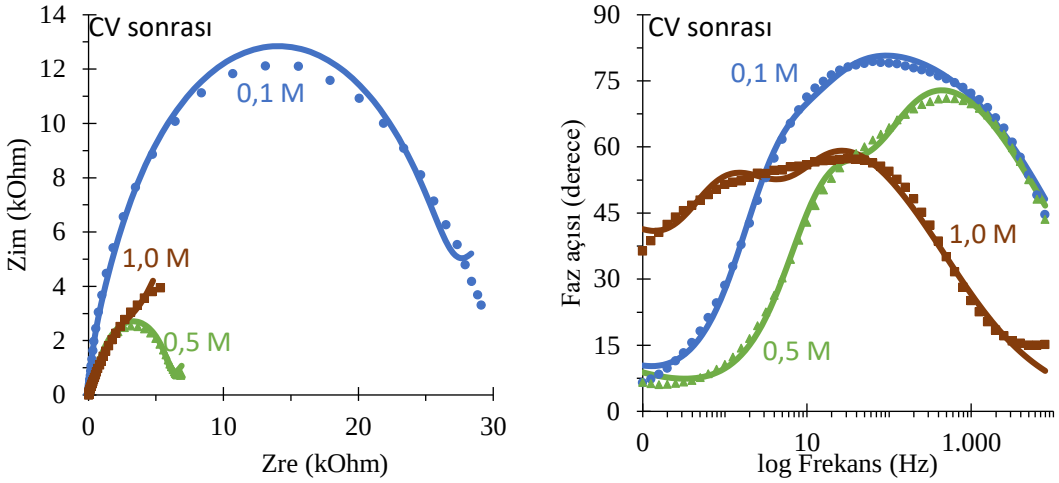
EIS eğrilerinden yola çıkılarak, ZSimpWin 3.60 programı kullanılarak bir eşdeğer devre simülasyonu ile arayüz bağlantısının modellemesi yapıldı (bkz. Şekil 4.6., Şekil 4.7., Şekil 4.8., Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6). Deneysel ve simüle edilmiş veriler arasında iyi bir eşleşme gözlemlendi. Düz çizgi hesaplanan değerleri, noktalı eğriler ise ölçülen değerleri gösterdi. χ^2 değeri 10^{-3}' ten küçük bulundu ve parametrelerin tahmini standart sapması kabul edilebilir bir uyumu yansıttı. Herbir seri için CV' den önce ve sonra elde edilen uygun devre şemaları verildi.

Şekil 4.6’ de 0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M Py monomeri derişimine sahip OXA çözeltilerinden üretilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde CV’ den önce ve sonra alınmış EIS ölçümleri ile elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri gösterildi. CV’ den önce yapılan ölçümlerde Bode eğrileride, 10–800 Hz frekans aralığında bir tepe noktası gözlemlendi. Bu tepe noktası, herbir numuneye ait faz açısına karşılık gelir ve numunenin bu aralıkta kapasitif davranışa sahip olduğunun göstergesidir. Faz açısı büyüklüğü, frekans dağılımı nedeniyle 0,1 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrot için 56°, 0,5 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrot için 62 ° ve 1,0 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrotta 67,7° (Şekil 4.6) çıktı (CV öncesi). Ayrıca, daha düşük frekanslara doğru küçük bir kayma gözlemlendi. Bu, daha yüksek taşıyıcı hareketliliğinden kaynaklanarak yük aktarımının direnci azalttığı şeklinde yorumlanabilir.

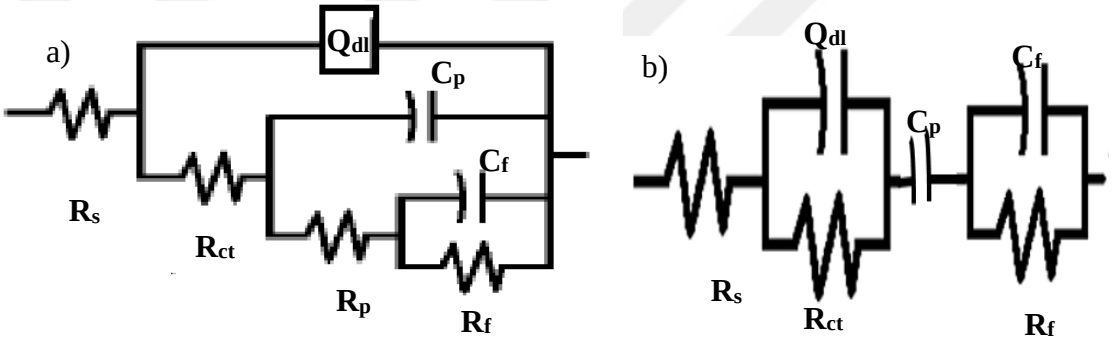
Şekil 4.7.’ de OXA çözeltisinden elde edilen Ti/PPy-Oxa elektrotlar için (a) CV’ den önce ve (b) CV’ den sonra alınan EIS sonuçlarının fit edildiği eşdeğer devre şeması çizildi. Buna göre R_s: çözelti direnci, R_{ct}: yük transfer direnci, Q_{dl}: çift katmanlı kapasitans, R_p: gözenek direnci, R_f: elektrot direnci, C_p: gözenek kapasitansı, C_f: elektrot kapasitansı olarak tanımlandı.



Şekil 4.6. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 ve 1,0 M derişimli Ti/PPy-Oxa elektrotlarının Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.6. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 ve 1,0 M derişimli Ti/PPy-Oxa elektrotlarının Nyquist ve Bode eğrileri (devam)



Şekil 4.7. OXA çözeltisinden elde edilen Ti/PPy-Oxa elektrotlar için a) CV' den önce b) CV' den sonra eşdeğer devre şemaları

CV sonrasında 0,1 M, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden üretilmiş PPy elektrotların sanal ve gerçek empedans değerleri arttı. Faz açısı büyüklüğü, 0,1 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrot için 80,7° (mükemmel kapasitörün değerine 90° yakındır), 0,5 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrot için 71° ve 1,0 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrotta 57,2° oldu (CV sonrası). Dolayısıyla CV öncesi ve sonrası faz açısı değerlerinden yola çıkarak 0,1 ve 0,5 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrodun kapasitör davranışına yaklaştığı söylenebilir. 1,0 M Py monomeri içeren Ti/PPy-Oxa elektrotların ise direnç davranışına yaklaşıp kapasitör davranışından uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.3' de CV öncesi için eşdeğer devre elemanlarının değerleri verildi. R_s değerleri 0,1 M için en yüksek iken 0,5 ve 1,0 M birbirine yakın çıktı. Q_{dl} polimerlerin genel

yapısının gözenekli olması nedeni ile faz elemanı olarak alındı. Ancak n değerinin 0,9‘ a yakın olması gerekli çift katmanlı yapının kurulduğunu gösterdi. C_p değeri 1,0 M derişimindeki elektrotta en düşük olup bu R_p değerininde en yüksek oluşu ile bağdaştırılabilir. Çünkü direnç ne kadar yüksekse iletkenlik düşüktür. Dolayısıyla por kapasitansının yüksek olmasıyla açıklanabilir. 0,5 M Py monomeri içeren **OXA** çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrodun C_f elektrot kapasitansı diğerlerine kıyasla yüksek çıktı. Derişim arttıkça R_f azaldı.

Çizelge 4.4’ de CV sonrası için eşdeğer devre elemanlarının değerleri verildi. R_s çözelti direnci ve C_f elektrot direnci değerleri 0,1 ve 0,5 M derişiminde birbirine yakın, 1,0 M derişimli elektrotta ise en yüksek olduğu görüldü. n değerleri 0,50 civarında değişti. Bu da homojenliğin bozulduğunu gösterdi. CV’ den sonra bulunan R_{ct} değeri 0,5 M’ da en yüksek değeri aldı. C_p değeri diğerlerinde hemen hemen aynıyken 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltisinden üretilmiş elektrotta yüksek çıktığı gözlendi. CV öncesi ve sonrası kıyaslandığında C_p ve R_s 1,0 M’ da artarken diğerlerinde azaldı. R_{ct} tüm elektrotlarda artış gösterdi. C_f tüm elektrotlarda azaldı. R_f 0,1 M’ da artarken diğerlerinde azaldı. Q_{dl} CV öncesine göre hepsinde artış gösterdi.

Çizelge 4.3. CV' den önce 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotları için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

	R(Q(R(C(R(CR)))))									
	O.C. (V)	**χ^2 (x10^{-4})**	**R_s (Ohm)**	**Q_{dl} (mF)**	**n**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**	**C_f (mF)**	**R_f (kOhm)**
0,1 M	0,142	4,29	14,94	0,0080	0,82	0,43	0,58	0,15	2,19	2,56
0,5 M	0,011	6,29	11,64	0,0071	0,88	0,34	0,60	0,21	2,86	1,78
1,0 M	0,008	3,10	11,90	0,0070	0,87	1,07	0,25	0,33	1,63	0,70

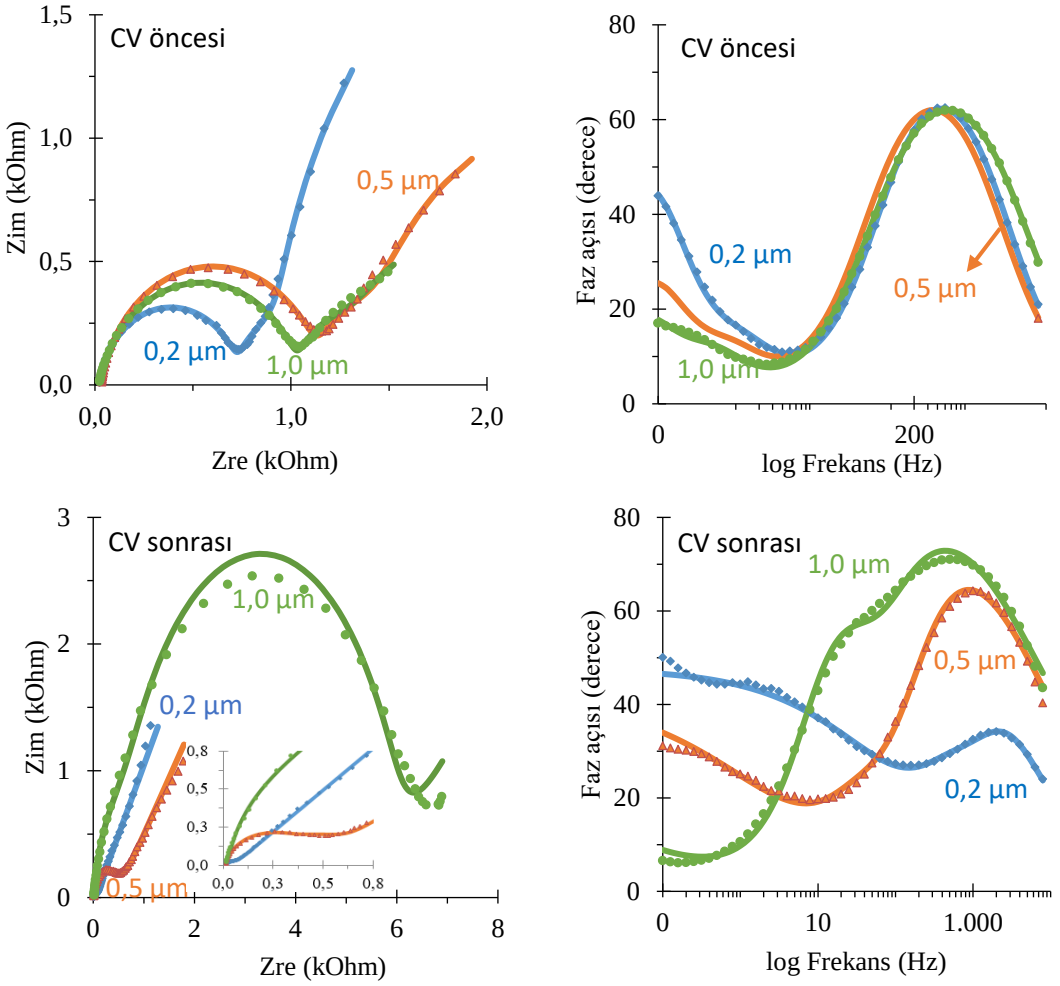
Çizelge 4.4. CV' den sonra 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotları için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

	R(CR)(Q)(CR)								
	O.C. (V)	**χ^2 (x10^{-3})**	**R_s (Ohm)**	**Q_{dl} (mF)**	**n**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**C_f (mF)**	**R_f (kOhm)**
0,1 M	0,204	1,46	7,34	0,24	0,54	1,24	0,009	0,0034	23,8
0,5 M	0,164	1,36	7,30	0,73	0,41	4,99	0,004	0,0030	0,5
1,0 M	0,045	2,36	24,10	0,28	0,60	1,92	0,187	0,0723	0,2

Şekil 4.8. 0,1-1,0 µm arası kalınlıklarda 0,5 M Py monomeri ve 0,5 M okzalik asit içeren OXA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrotların 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri verildi. CV öncesi 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarındaki elektrotlar için faz açıları sırasıyla 61, 61,5 ve 62º çıktı. CV sonrası ise 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarındaki elektrotlar için faz açıları sırasıyla 43, 64 ve 73° olduğu görüldü. 1,0 µm kalınlığındaki elektrot kapasitör davranışına yaklaşırken 0,2 ve 0,5 µm kalınlıklarındaki elektrotlar direnç davranışına yaklaştı. Böylece devre elemanlarında C_{dl} değil Q_{dl} parametresi bulunduğundan direnç davranışına daha yakın olduğu sonucu çıkarıldı. CV sonrasında 0,2 µm kalınlığındaki Ti/PPy-Oxa elektrodun gerçek ve sanal empedans değerleri azalırken 1,0 µm kalınlığındaki elektrotta arttı. 0,5 µm kalınlığına sahip elektrotta ise gerçek empedans azalırken sanal empedans değerinin arttığı görüldü. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6, CV' den önce ve sonra üretilen Ti/PPy-Oxa elektrotları için eşdeğer devre parametrelerinin değerleri verildi.

CV öncesi Çizelge 4.5’ de Ti/PPy-Oxa elektrotların kalınlığı arttıkça, gözenek kapasitansı C_p ve çift katman kapasitansı Q_{dl} arttı. R_s ve R_{ct} değerleri 0,5 µm kalınlıklı elektrot için en yüksek çıktı. Kalınlık arttıkça C_f elektrot kapasitansı artarken R_f azaldı.

CV sonrası alınan EIS ölçümünde pozitif potansiyelde çözelti içindeki iyonlar yeniden katkılanır (Çizelge 4.6.). Bu nedenle, R_f arttıkça C_f azaldı. Katkı iyon artışı elektrot yüzeyinde kalıcı hale gelir. Bu şekilde elektrot yüzeyindeki yük hareketi sınırlandırılmış olur. n değerlerindeki azalma elektrot yapısının bozulduğunu yani gözenekli yapının ve kapasitans özelliğinin kısmen ortadan kalktığını gösterdi. C_p tüm numuneler için azaldı. Q_{dl} değeri 0,7 mF civarında iken ve R_{ct} değerinin arttığı görüldü. R_s değeri 0,5 ve 1,0 µm kalınlıktaki elektrotlarda CV sonrasında azaldı, 0,2 µm kalınlığındaki elektrotta ise arttı.



Şekil 4.8. Kapasitif davranışın incelendiği CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda Ti/PPy-Oxa elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri

Çizelge 4.5. CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

	R(Q(R(C(R(CR)))))									
	O.C. (V)	**χ^2 (x10^{-4})**	**R_s (Ohm)**	**Q_{dl} (mF)**	**n**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**	**C_f (mF)**	**R_f (kOhm)**
0,2 µ	0,080	3,03	13,38	0,004	0,92	1,04	0,33	0,74	0,68	5,61
0,5 µ	0,102	2,37	33,34	0,005	0,89	1,13	0,43	0,62	1,19	1,78
1,0 µ	0,011	6,29	11,64	0,007	0,87	0,34	0,60	0,21	2,86	0,86

Çizelge 4.6. CV' den sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarda OXA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Oxa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

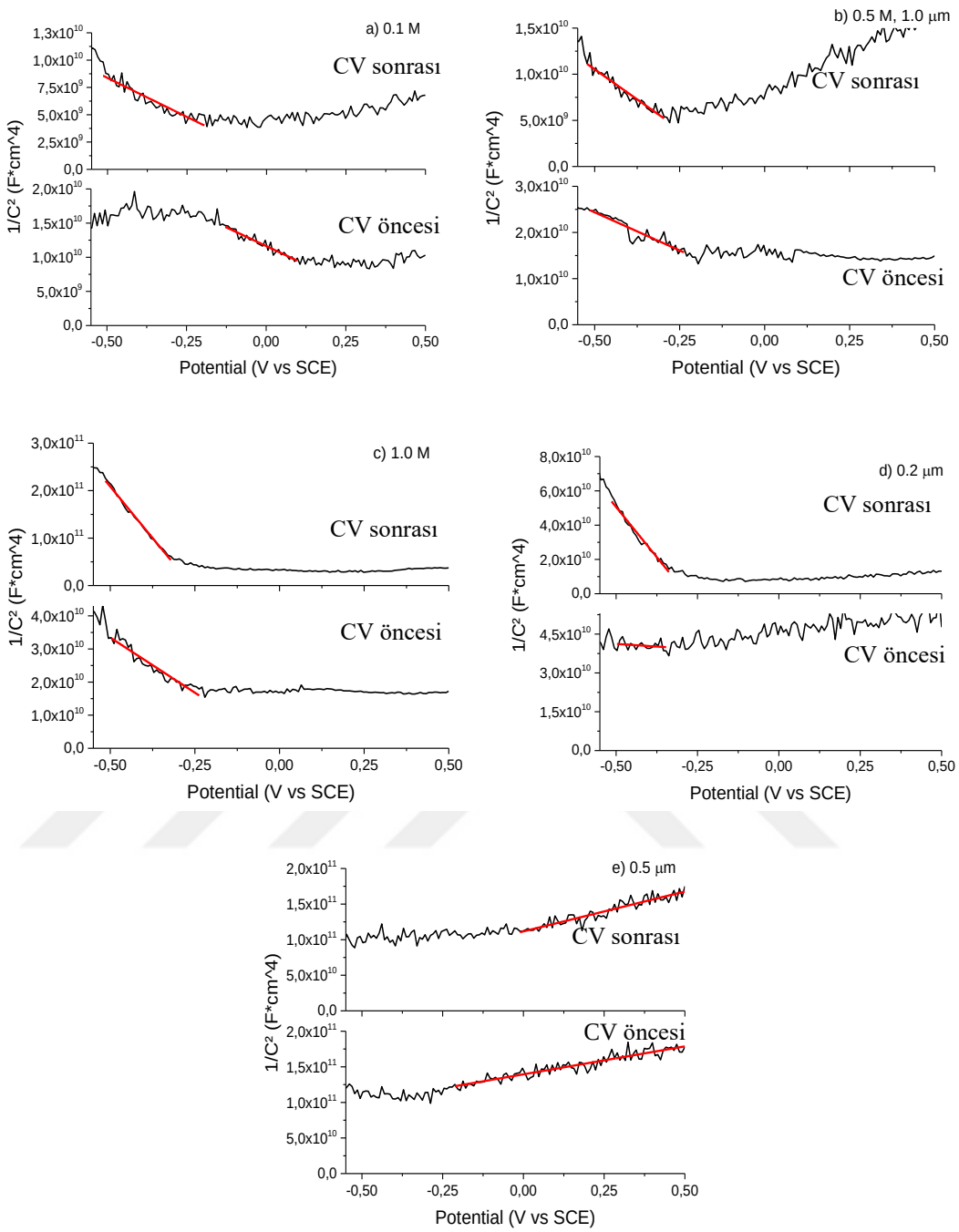
			R(CR)(Q)(CR)						
	O.C. (V)	**χ^2 ($x10^{-4}$)**	**R_s (Ohm)**	**Q_{dl} (mF)**	**n**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**C_f (mF)**	**R_f (kOhm)**
0,2 µ	0,143	5,64	13,71	0,70	0,52	0,01	0,005	0,023	0,017
0,5 µ	0,205	8,00	6,97	0,68	0,46	0,13	0,044	0,002	0,305
1,0 µ	0,164	0,13	7,30	0,73	0,41	4,99	0,004	0,003	0,589

4.2.1.4. Ti/PPy-Oxa Elektrotların Mott-Schottky Analizi

Ölçümler, 10mV' lik genlik ile 20 kHz' lik bir frekans değerinde gerçekleştirildi. $1/C^2$ değerlerinin potansiyele bağlı grafiği çizildi. Görüldüğü gibi, numuneler, bu Ti/PPy-Oxa elektrotlarının derişim değişimli olanlarda arayüzeydeki p-tipi iyon yükü fazla iken, kalınlık değişimli elektrotlarda n tipi iyon yükü fazla olduğu görüldü.

Ti/PPy-Oxa elektrotlar 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri ve okzalik asit derişimi içeren çözeltilerden elektropolimerize edildi. M-S grafiklerinin eğiminden Bölüm 3.2.4' de verilen (3.3) nolu eşitliğe göre hesaplanan yarı iletkenlerin taşıyıcı yük yoğunluğu ve x- eksenini kestiği noktalardan bulunan düz bant potansiyelleri verildi (Çizelge 4.8). Bu seride, 0,3, 0,5 M-1,0 µm ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş ve 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarına sahip Ti/PPy-Oxa elektrotları için sonuçlar verildi.

M-S ölçümleri -0,55/0,50 V potansiyel aralığında, 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde alınarak Şekil 4.9.' da sunuldu. CV' den önce ve sonra Py monomeri derişiminin değiştirildiği OXA çözeltilerinden üretilen elektrotlar için taşıyıcı yük yoğunluğu 0,1 ve 0,5 M derişimli elektrotlarda değişmezken 1,0 M da azaldı (Çizelge 4.7). Düz bant potansiyeli 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden üretilen elektrotlar için azaldı. Düz bant potansiyeli tüm kalınlıklarındaki elektrotlarda azaldı. Taşıyıcı yük yoğunluğunda 0,1 ve 0,5 M derişimlerdeki elektrotlarda değişime olmazken 1,0 M için azaldı. 0,2 µm kalınlığındaki elektrotta taşıyıcı yük yoğunluğu azalırken, 0,5 µm ve 1,0 µm kalınlığındaki elektrotta önemli bir değişme gözlenmedi.



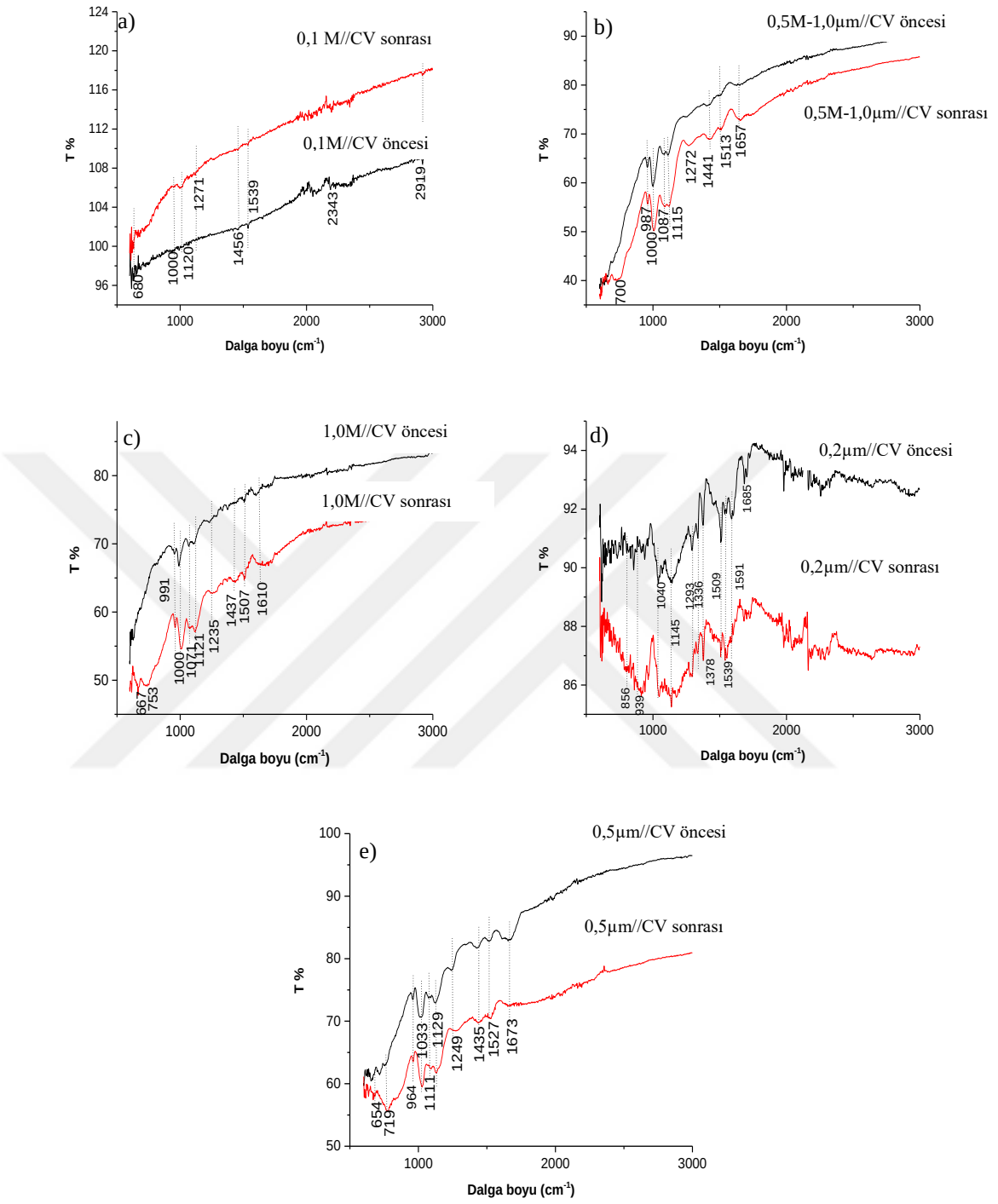
Şekil 4.9. CV öncesi ve sonrası a) 0,1, b) 0,5 M-1,0 µm ve c) 1,0 M derişimli d) 0,2 ve e) 0,5 µm kalınlığında Ti/PPy-Oxa elektrotların M-S grafikleri

Çizelge 4.7. CV' den önce ve sonra 0,1, 0,5 M-1,0 µm, 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş ve 0,2, 0,5 µm kalınlıklarında Ti/PPy-Oxa elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu

			E_{fb} (V vs SCE)	N_A (1/cm^3)
Derişim	**0,1 M**	CV öncesi	0,524	3,16E+20
		CV sonrası	-0,315	1,25E+20
	0,5 M, 1,0 µm	CV öncesi	0,234	2,13E+20
		CV sonrası	-0,201	1,81E+20
	1,0 M	CV öncesi	-0,050	8,87E+19
		CV sonrası	-0,258	8,11E+18
Kalınlık	**0,2 µm**	CV öncesi	1,718	3,71E+20
		CV sonrası	-0,369	1,55E+19
	0,5 µm	CV öncesi	-1,772	8,99E+19
		CV sonrası	-0,995	6,33E+19

4.2.1.5. Ti/PPy-Oxa Elektrotların FTIR Spektroskopisi

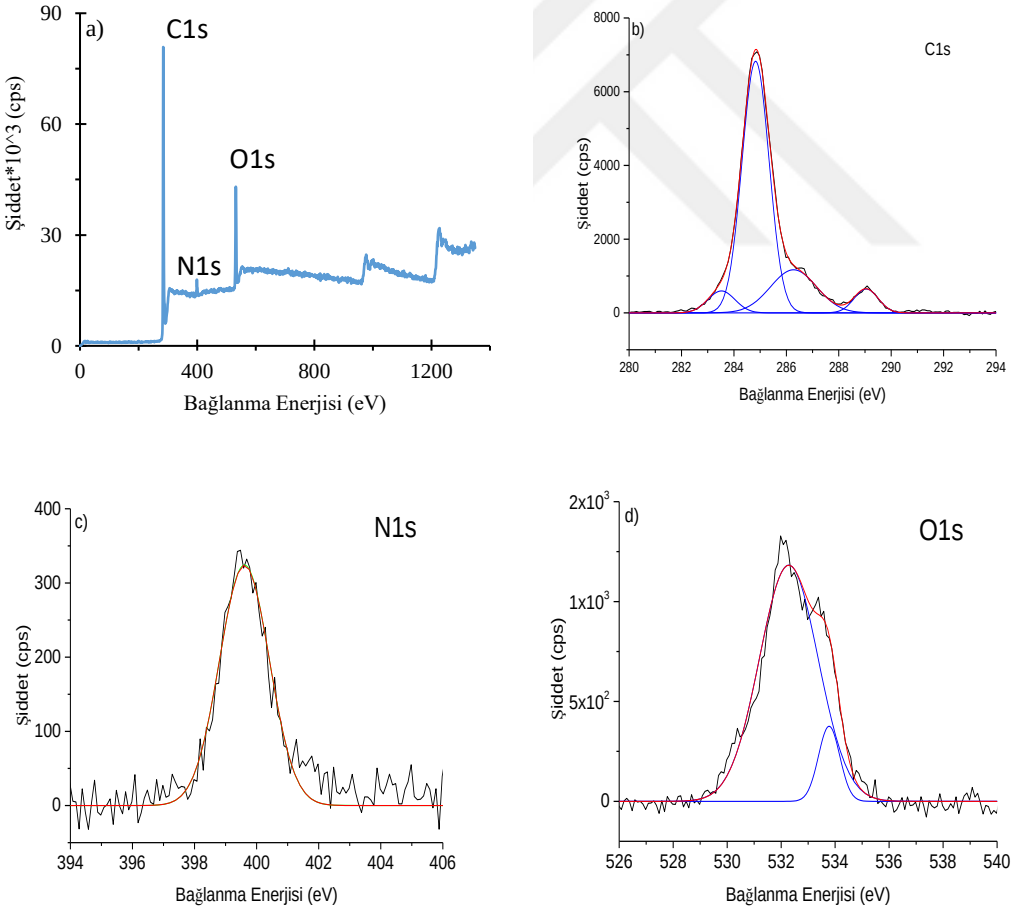
Yapısal karakterizasyon FTIR ölçümleri ile araştırıldı. Şekil 4.10.' da 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrotların FTIR spektrumu verildi. Bazı pikler kaybolurken diğerlerinin değiştiği görüldü. Ti/PPy-Oxa elektrotlarda karakteristik pikler elde edildi. Elektrotların kapasitif davranışlarını inceledikten sonra geçirgenlikleri azaldı. Pik yoğunluklarında değişme gözlenmedi. Hatta bazı pikler (özellikle 900 cm-1 'den küçük olanlar) daha belirgin hale geldi. 0,1 ve 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrot için katkı iyonuna karşılık gelen pik, CV' den sonra kayboldu. Kalınlık değişimi ile FTIR spektrumlarında önemli bir değişiklik gözlenmedi (Şekil 4.10). 960 ve 910 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H molekül dışı bükülmeye aittir. 1240 ve 1050 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları, C-H molekül içi bükülmeye karşılık gelir. 1130 cm^{-1} civarındaki pik, C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1560, 1450 ve 1330 cm^{-1} civarındaki pikler C=C, C-C ve C-N gerilmelerini temsil eder (Davidson ve Turner 1995). 1085 cm^{-1} civarında oluşan tepe noktası, C-C ve/veya C-O-C gerilmelerini temsil eder.



Şekil 4.10. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 M-1,0 µm, 1,0 M Py monomeri içeren OXA çözeltilerinden elektropolimerize edilen, 0,2 ve 0,5 µm kalınlıklı Ti/PPy-Oxa elektrotlarının FTIR spektrumları

4.2.1.6. Ti/PPy-Oxa Elektrotların XPS Sonuçları

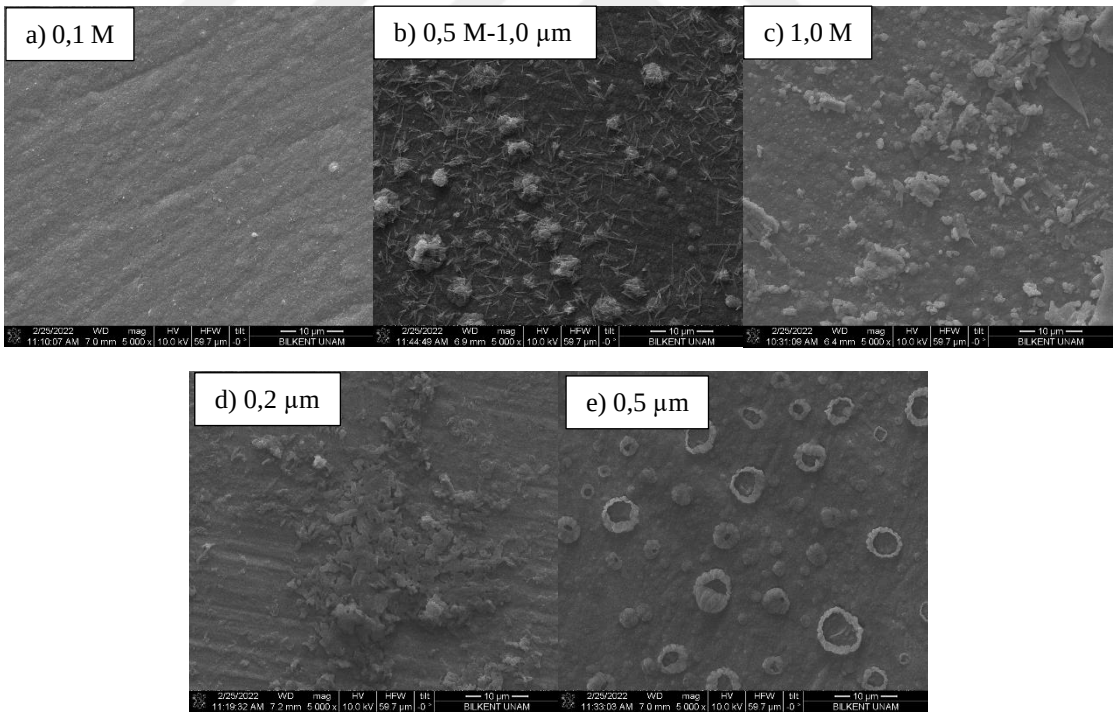
En yüksek spesifik kapasitans değeri elde edilen elektrot olan 0,2 µm kalınlıklı OXA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Oxa elektrodun a) XPS analizi, b) C1s, c) N1s ve d) O1s piklerinin XPS konumları Şekil 4.11.' de verildi. XPS grafiklerinde 283,5 ve 284,5 eV' deki pikler karbonun α ve β tipleridir. Bu pozisyonlarda PPy yapısındaki α karbonları~ 283,5 eV civarı ve 284,5 eV' deki pik ise düzensiz karbonları temsil eder (Pfluger ve ark. 1984). 289,1 eV' deki tepe noktası ise O-C=O bağına atfedilir. 286,3 eV enerjili tepe C-O-C bağını dolayısıyla oksalik asitten gelen karbonları yansıtıyor olabilir. Nötr N (-NH-) temsil eden 399,6 eV' deki oldukça net pik N1s' ye aittir (Poh ve ark. 2013). 532,4 eV' de oluşan tepe noktası ise oksalik asit yapısındaki oksijene ve 534 eV civarı oluşan tepe noktası elektrot yüzeyinin bir miktar oksitlenmiş olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.11. a) 0,2 µm Ti/PPy-Oxa elektrodun XPS analizi, b) C1s, c) N1s ve d) O1s piklerinin XPS konumları

4.2.1.7. Ti/PPy-Oxa Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları

Tüm Ti/PPy-Oxa elektrotlar için yüzey yapısı incelemeleri ve kimyasal analizleri SEM ve ona ilave montajlanmış EDX ile yapıldı. SEM ve EDX analizleri için elektrot yüzeyleri altın (Au) paladyum (Pd) ile kaplandı. 5000X büyütmede elde edilen 0,1 M, 0,5 M-1,0 µm, 1,0 M, 0,2 µm ve 0,5 µm elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.12.' de verildi. Py derişimi değişen OXA çözeltisinden elde edilen elektrotların derişimi arttıkça yüzeyde küresel tanecikler ve düzgün olmayan adalar şeklinde bir yapıya sahip olduğu görüldü. Elektrot kalınlığı arttıkça ise yüzeyde çanaklaşan yapı gözlendi. Çizelge 4.8' da SEM görüntüleri verilen her numune için elemental analiz yapılarak EDX sayesinde bunların ağırlıkça % değerleri verildi. Görüldüğü gibi derişim değişken numunelerde her elementin ağrlıkça % oranları birbirine yakınken, kalınlık değişken numunelerde ise kalınlık artışı madde miktarı artışı olarak yorumlanabileceğinden genel olarak kalınlık arttıkça % oranların arttığı görüldü.



Şekil 4.12. a) 0,1 M, b) 0,5 M-1,0 µm, c)1,0 M, d) 0,2 µm ve e) 0,5 µm Ti/PPy elektrotların SEM görüntüleri

Çizelge 4.8. Tüm derişim ve kalınlıklarda alınan EDX sonuçları

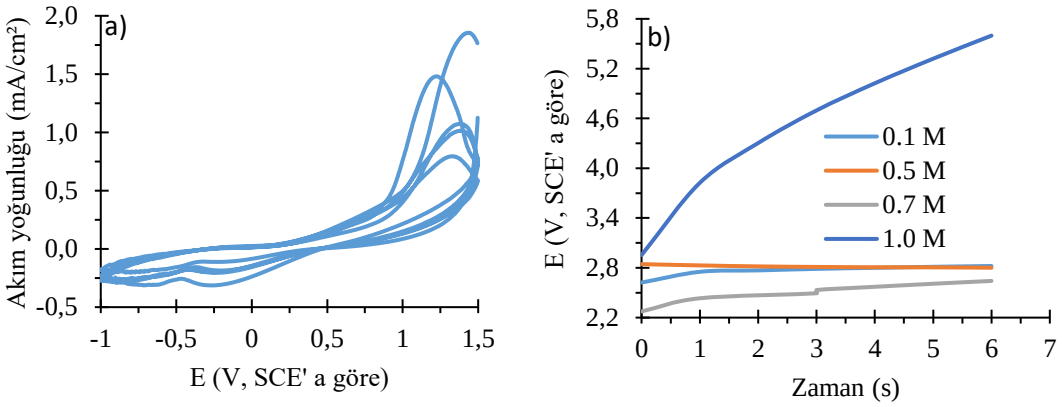
	Atomik %					
	C	**N**	**O**	**Au**	**Pd**	**Ti**
0,1 M	40,95	9,19	16,30	0,31	0,34	32,91
0,5 M-1,0 µm	46,08	8,77	17,22	0,17	0,25	27,50
1,0 M	35,25	10,65	26,22	0,25	0,26	27,37
0,2 µm	21,73	15,93	17,86	0,37	0,57	43,34
0,5 µm	33,19	10,39	20,29	0,48	0,48	35,16

4.2.2. SULFA Çözeltisinden Üretilen Ti/PPy-Sulfa Elektrotlar

Py monomer derişimi 0,1-1,0 M arası değiştirilerek 0,5 M sülfürik asit sabit tutularak hazırlanan SULFA çözeltisinden üretilen elektrotların elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi.

4.2.2.1. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

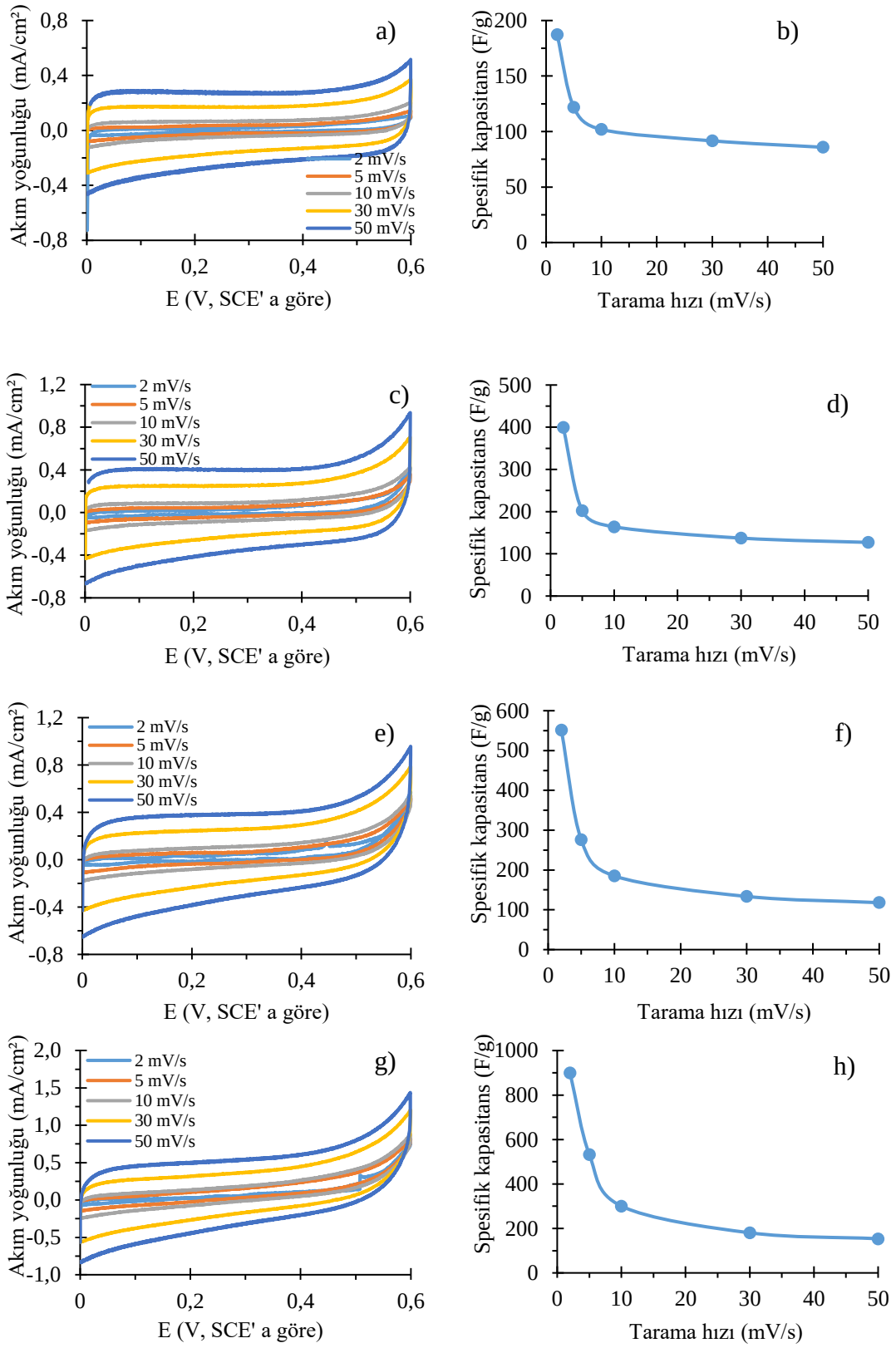
Şekil 4.13. (a)' da 0,5 M Py monomeri, 0,5 M sülfürik asitle yapılan çözelti için CV eğrisi verildi. CV eğrisinde potansiyel taraması 50 mV/s hızla, SCE' a göre +1,5 V ile -1,0 V arasında, platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.13. (a)' da, anodik bölgede +1,25 V' da akım artışı (değişimi) oldu. Dolayısıyla Py monomeri elektropolimerizasyonunun gerçekleştiğini gösterdi. Katodik bölgede ise 0,25 V civarında geniş bir pik görüldü. 0,1-1,0 M arası Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların elektropolimerizasyonu sırasında oluşan potansiyel zaman grafiğinden büyüme süreçleri incelendi (Şekil 4.13. b)). PPy elektropolimerizasyonunda potansiyel 2,2 ile 3,0 V arası değişti.



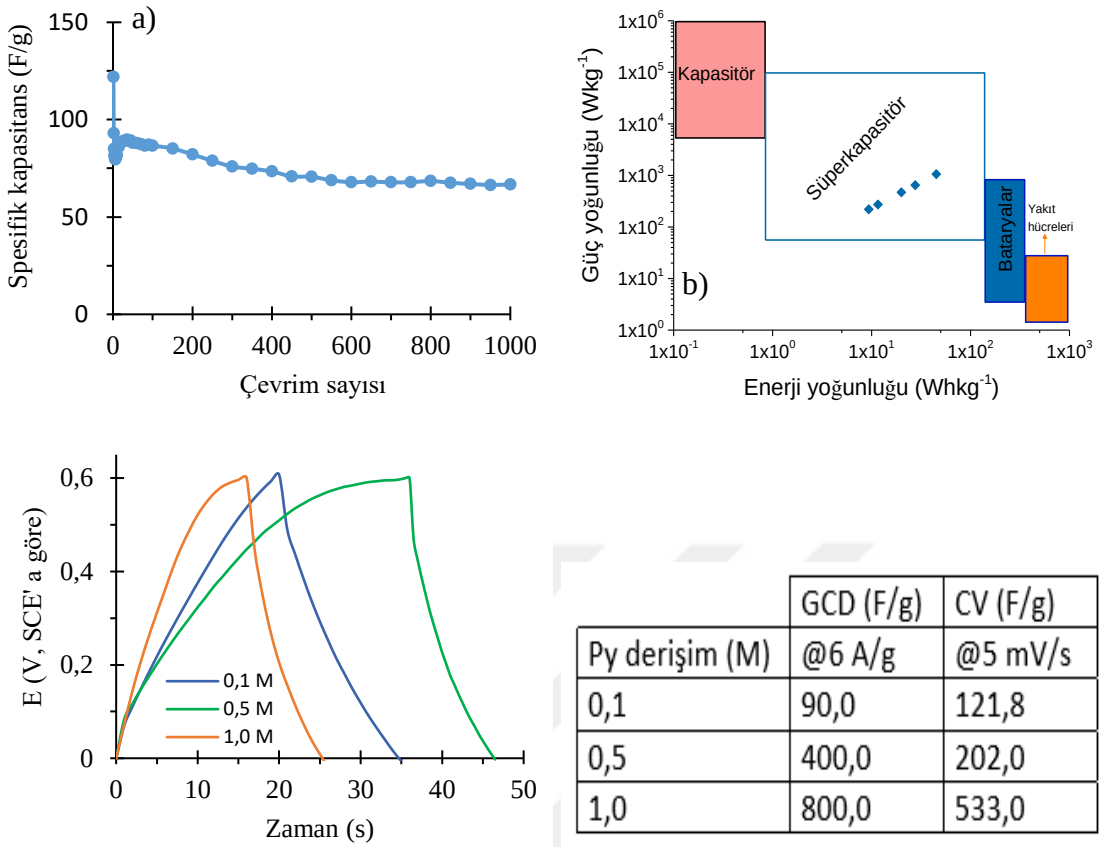
Şekil 4.13. a) Py/sülfürik asit çözeltisinin CV eğrisi b) Çeşitli derişimler de SULFA çözeltisinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için potansiyel zaman grafiği

4.2.2.2. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Kapasitif Davranışları

0,1-1,0 M arası derişimlerde Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen 0,2 µm kalınlıklı Ti/PPy-Sulfa elektrotların 1,0 M H_2SO_4 içinde elde edilen CV grafikleri ve spesifik kapasitans tarama hızı eğrileri Şekil 4.14.' de verildi. Enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları sunuldu (Çizelge 4.9.). 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrodun spesifik kapasitansı 900 F/g değeri ile en yüksek değer olup, diğer yandan spesifik kapasitansı bu serinin en düşük değeri 190 F/g ile 0,1 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektroda ait olup kapasitans tutma oranı % 45 olarak bulundu. Şekil 4.15. a' da en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip 1,0 M Py monomer derişimli elektrot için 1000 çevrim sonunda elde edilen kapasitans eğrisi, c)' de 6 A/g akım yoğunluğunda 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomer derişimli elektrotlar için GCD grafiği, ayrıca yanında GCD ve CV ile hesaplanan kapasitans değerlerini içeren tablo verildi. Yapılan hesaplama sonucu 50 mV/s tarama hızında 1000 çevrimden sonra spesifik kapasitans değerini ~%55 koruduğu görüldü. GCD grafiğinden ve CV' den hesaplanan kapasitans değerleri birbiriyle uyumludur. Şekil 4.15. b' de derişim değişimli tüm elektrotların Ragone eğrisinde süperkapasitör kısmına geldiği görüldü.



Şekil 4.14. (a-b) 0,1 (c-d) 0,5 (e-f) 0,7 ve (g-h) 1,0 M Py içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar CV ve spesifik kapasitans değeri-tarama hızı eğrileri



Py derişim (M)	GCD (F/g) @6 A/g	CV (F/g) @5 mV/s
0,1	90,0	121,8
0,5	400,0	202,0
1,0	800,0	533,0

Şekil 4.15. a) 1,0 M için 1000 çevrimden sonra oluşan kapasitans ve çevrim sayısı eğrisi b) tüm elektrotların Ragone eğrisi c) 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotların 6 A/g' deki GCD grafiği ve spesifik kapasitans değerleri tablosu

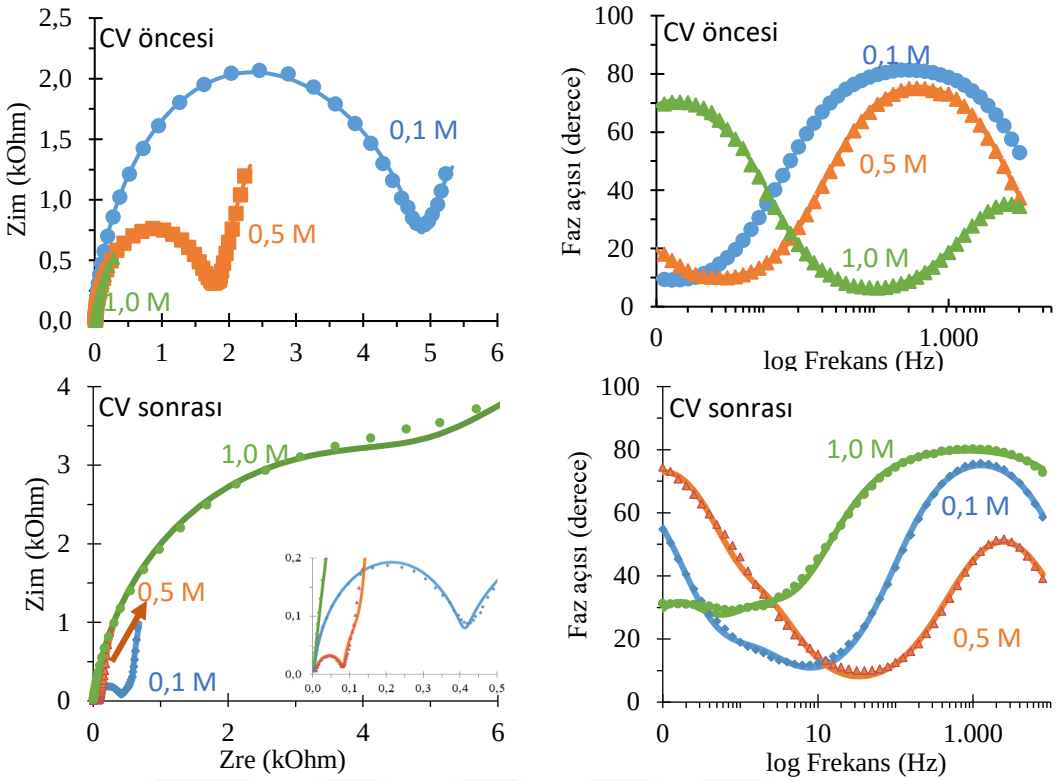
Çizelge 4.9. 0,1-1,0 M arası derişimler de Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunluğu ve kapasitans tutma oranları

Py derişim (M)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)	Kapasitans tutma oranı (%)
0,1	9,36	220,37	45,84
0,5	19,99	470,34	31,82
0,7	27,57	648,89	21,40
1,0	45,01	1059,04	17,09

4.2.2.3. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların EIS Sonuçları

SULFA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotlar içinse CV öncesi ve sonrasında bulunan eşdeğer devrenin değişmediği ve Şekil 4.7. (a)' daki ile aynı olduğu görüldü. Bu

sebeple SULFA çözeltisinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için tekrar eşdeğer devre verilmedi. Eşdeğer devre parametreleri R_s: çözelti direnci, R_{ct}: yük transfer direnci, Q_{dl}: çift katmanlı kapasitans, R_p: gözenek direnci, R_f: elektrot direnci, C_p: gözenek kapasitansı, C_f: elektrot kapasitansı olarak tanımlandı. 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen elektrotların 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan EIS sonuçları verildi. CV' den önce 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilmiş elektrotların faz açıları sırasıyla 81,1, 74,3 ve 69,3º olduğu görüldü. CV' den sonra ise faz açıları sırasıyla 75,4, 70,7 ve 80° oldu (Şekil 4.16.). CV öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında 0,1 ve 0,5 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilmiş elektrotların direnç, 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş elektrodun ise kapasitif davranışa yaklaştığı görüldü. CV sonrasında 0,1 M ve 0,5 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotların gerçek ve sanal empedans değerleri azaldı. 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrodun gerçek ve sanal empedans değerinin arttığı görüldü. Ayrıca CV sonrasında Nyquist eğrisinin daha anlaşılır olması için yakınlaştırlmış hali küçültülmüş olarak verildi. Çizelge 4.10' da CV öncesi ve sonrası, üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin değerleri verildi. CV öncesinde derişim arttıkça C_p gözenek kapasitansınında arttığı, C_f elektrot kapasitansının, Q_{dl}, R_{ct} ve R_p değerlerinin ise azaldığı görüldü. CV öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında C_f değeri 0,1 ve 0,5 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilmiş elektrotlarda değişmez iken, 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş elektrotta azaldı. R_f elektrot direncinin derişim arttıkça arttığı görüldü. C_p gözenek kapasitansı 0,1 ve 0,5 M derişimli elektrotlarda artarken, derişimi 1,0 M olan elektrotta azaldı. Buna bağlı olarak R_p değeri 0,1 ve 0,5 M derişimli elektrotlarda azalırken 1,0 M derişimli elektrotta ise arttı. R_s değeri CV sonrasında tüm elektrotlarda azaldı. Q_{dl} çift katmanlı kapasitans, derişimi 0,5 ve 1,0 M olan elektrotlarda artarken 0,1 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilmiş elektrotta azaldı. n değerlerinde çok fazla değişme gözlenmedi.



Şekil 4.16. 0,1, 0,5 ve 1,0 M derişimli Ti/PPy-Sulfa elektrotlarının Nyquist ve Bode eğrileri

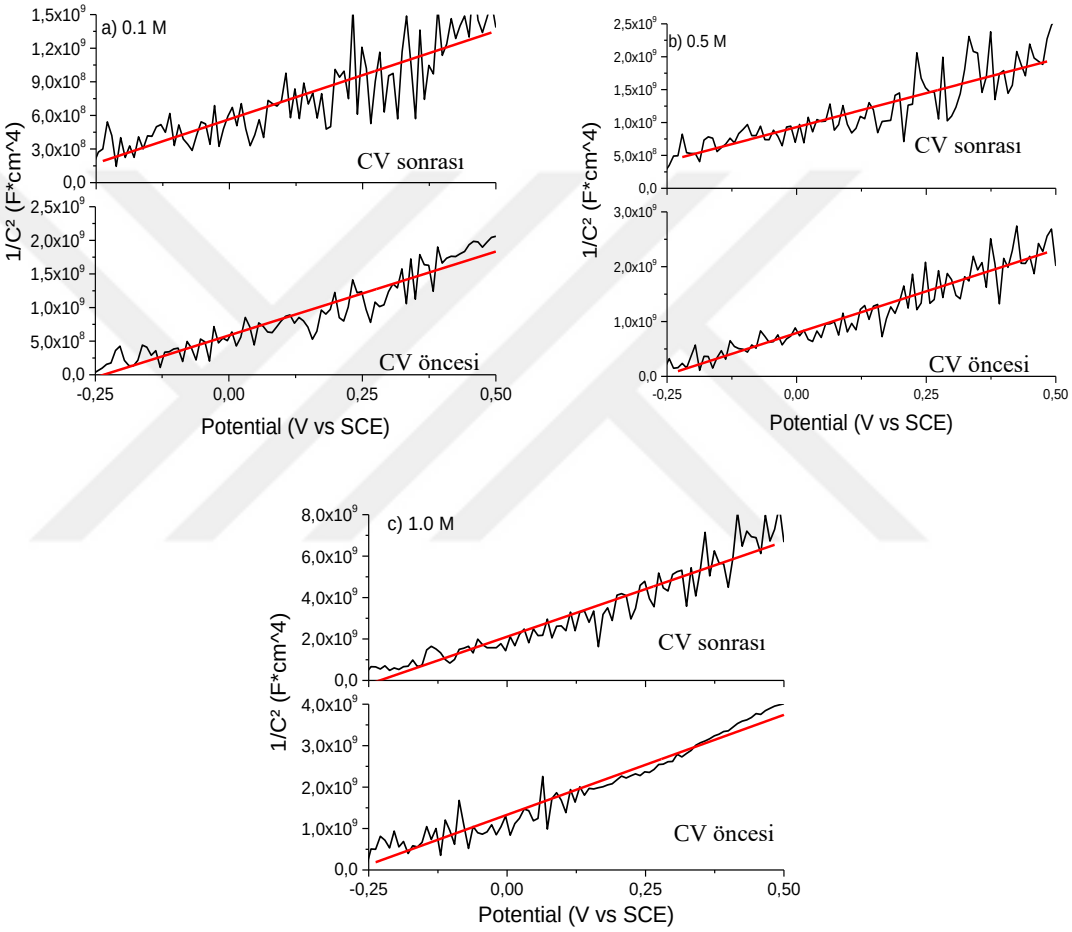
Çizelge 4.10. CV öncesi (Ö) ve CV sonrası (S) 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

		R(Q(R(C(R(CR)))))									
		O.C. (V)	χ^2 (x10^{-4})	R_s (Ohm)	Q_{dl} (mF)	n	R_{ct} (kOhm)	C_p (mF)	R_p (kOhm)	C_f (mF)	R_f (kOhm)
0,1M	CV Ö	0,077	0,93	4,26	0,006	0,94	4,42	0,10	0,63	1,14	3,34
	CV S	0,165	5,56	3,13	0,005	0,94	0,42	0,48	0,33	1,16	9,23
	CV Ö	0,128	3,01	9,58	0,005	0,93	1,71	0,33	0,43	0,87	4,15
0,5M	CV S	0,134	0,14	6,27	0,009	0,88	0,79	0,82	0,21	0,88	5,90
	CV Ö	0,025	8,02	3.51	0,0002	0,83	0,02	1,62	0,22	0,87	1,14
1,0M	CV S	0,163	6,91	2,27	0,003	0,90	7,00	0,02	6,97	0,09	16,91

4.2.2.4. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların Mott-Schottky Analizi

M-S ölçümlerinin 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınması sonucu bulunan grafikler -0,25/-0,5 V potansiyel aralığında Şekil 4.17.' de verildi. Bu elektrotlar içinde kalınlık değişimli

Ti/PPy-Oxa elektrotlara benzer şekilde arayüzeydeki n tipi iyon yüklerinin fazla olduğu görüldü. Bu seride, 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilmiş Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için sonuçlar verildi. CV' den önce ve sonra elde edilen M-S grafikleri karşılaştırıldığında düz bant potansiyelinde 0,1 ve 0,5 M elektrotlar için azalış, 1,0 M elektrotta ise artış gözlendi. Taşıyıcı yük yoğunluğunda ise göze çarpan bir değişim olmadı (Çizelge 4.11.).



Şekil 4.17. CV öncesi ve sonrası a) 0,1 M, b) 0,5 M ve c) 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların M-S grafikleri

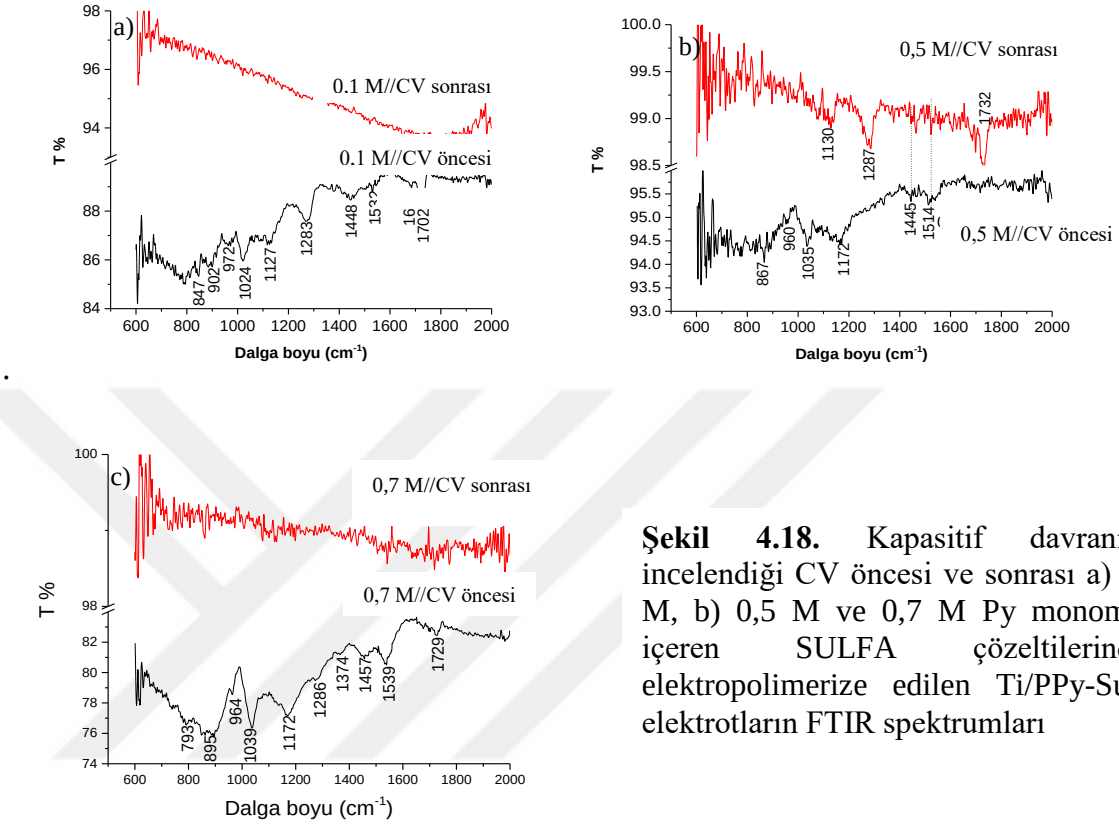
Çizelge 4.11. CV öncesi ve sonrası 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri ile SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu

	Düz bant potansiyeli (E_{fb},V vs SCE)		Taşıyıcı yük yoğunluğu (N_A, 1/cm^3)	
Py derişimi (M)	*CV önce*	*CV sonra*	*CV önce*	*CV sonra*
0,1	-0,237	-0,362	2,88E+21	4,53E+21
0,5	-0,260	-0,450	2,32E+21	3,42E+21
1,0	-0,276	-0,229	2,92E+21	1,54E+21

4.2.2.5. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların FTIR Spektroskopisi

0,1, 0,5 ve 0,7 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotlar için karakteristik pikler elde edildi. Elektrot kalınlığı 0,2 µm olduğundan, pik yoğunlukları OXA çözeltisinden üretilen elektrotlardan daha zayıf olduğu gözlendi (Şekil 4.18.). 1,0 M derişimli Ti/PPy-Sulfa elektrot için pik görülemedi. Kapasitif davranışlar belirlendikten sonra elektrotlar için anlamlı bir pik elde edilemedi. SULFA çözeltisinde üretilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların % 20' den fazla yük tutma özelliğine sahip olduğu belirlendi. Dolayısıyla piklerin tespit edilememesi, elektrottaki aşırı yükten kaynaklanıyor olabilir. Polimerler de I_{1580}/I_{1460} piklerinin şiddet oranları delokalizasyonun (hareketliliğinin) boyutuyla ters orantılıdır. Polimerleri sentezlemek için kullanılan tepkimeye girenlerin derişimi azaldıkça şiddet oranı artar. Bu, konjugasyon uzunluğunun derişim ile arttığını gösterir (Tian ve Zerbi, 1990). Yani şiddet oranı arttıkça konjugasyon uzunluğu azalır. Bu şiddeti hesaplayacak kadar belirgin pikler (Şekil 4.18.) olmasada bu şekilde bir yorum yapılabilir. Dolayısıyla kısa zincir uzunluğu oluşur. Böylece polimer yapısında daha fazla boşluk oluşur. Spesifik kapasitansın derişim artışı ile ile artması buna bağlanabilir. 960 ve 900 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H molekül dışı bükülmeye aittir. 1280 ve 1030 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları, C-H molekül içi bükülmeye karşılık gelir. 1130 cm^{-1} civarındaki pik, C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1560, 1450 ve 1330 cm^{-1} civarındaki pikler C=C, C-C ve C-N gerilmelerini temsil eder (Davidson ve Turner 1995). 1085 cm^{-1} civarında oluşan tepe noktası, C-C ve/veya C-O-C gerilmelerini temsil eder. HSO_4^-/ SO_4^{-2} katkı iyonunun karakteristik pikleri, PPy yapısında oluşan pikler (Li ve ark. 2019) ile benzer bir konumda

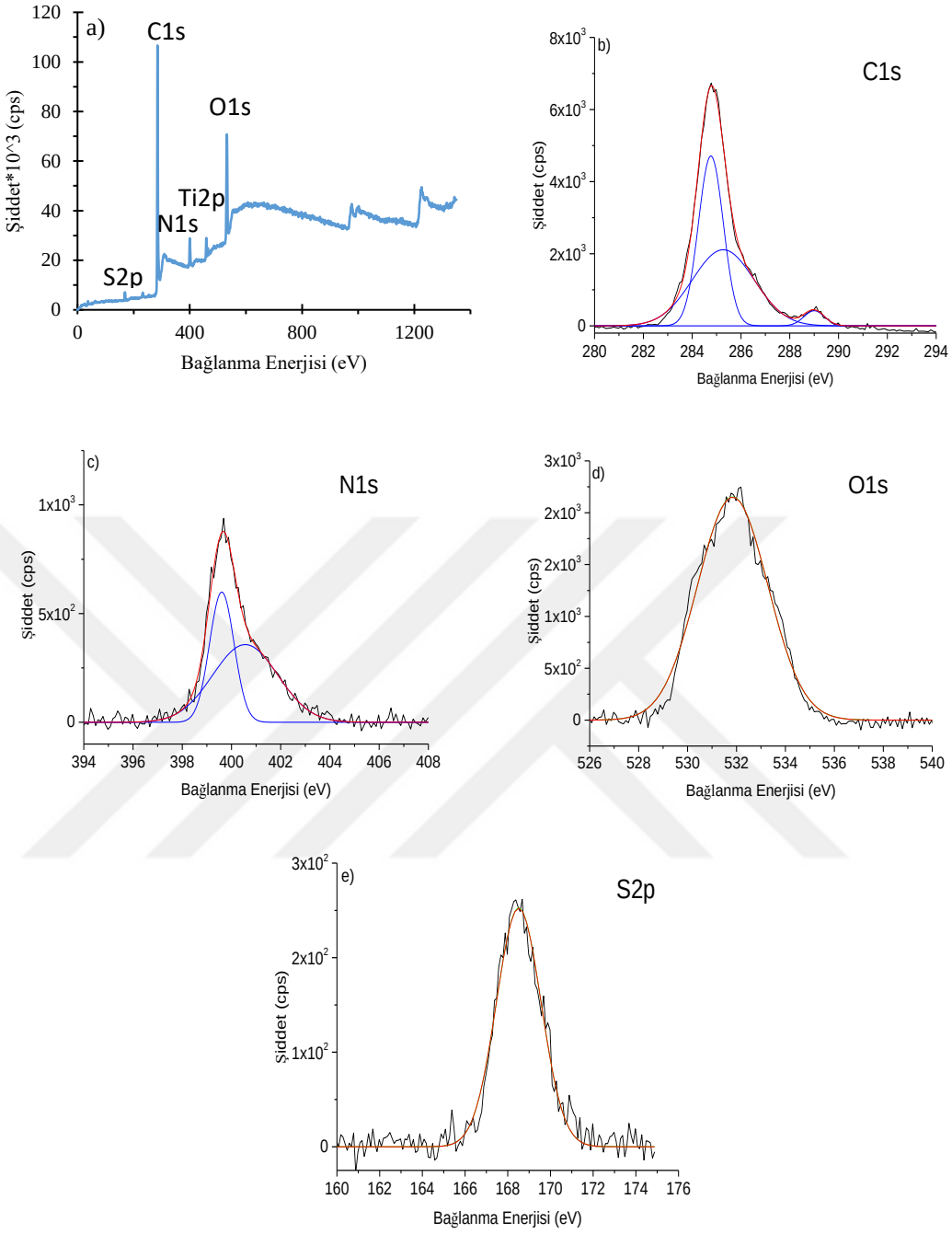
oluşması nedeniyle ayırt edilemez. 1600 ile 1730 cm^{-1} civarlarında oluşan pikler ise katkı iyonunu yansıtır.



Şekil 4.18. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası a) 0,1 M, b) 0,5 M ve 0,7 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların FTIR spektrumları

4.2.2.6. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların XPS Analizi

Şekil 4.19.' da 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden üretilen, en yüksek spesifik kapasitans değeri 900 F/g civarında olan elektrodun XPS analizi paylaşıldı. PPy için C1s 284,6 eV merkezli bir tepe noktasında elde edildi. Bu α ve/veya β karbonlarının varlığını yansıtıyor olabilir. 285,0 ve 289,0 eV civarında merkezlenen tepeler, düzensiz tipteki karbonları temsil edebilir. N1s spektrumu içinse nötr N (-NH-) ve N-oksidi temsil eden 399,6 ve 405,5 eV' deki pikler bulundu (Poh ve ark. 2013). O1s çekirdek seviyesi 531,8 eV' de görülen tepe noktasında olup C-O bağlarından kaynaklanır. 168,5 eV' de oluşan S2p tepe noktası katkı iyonundan kaynaklıdır.

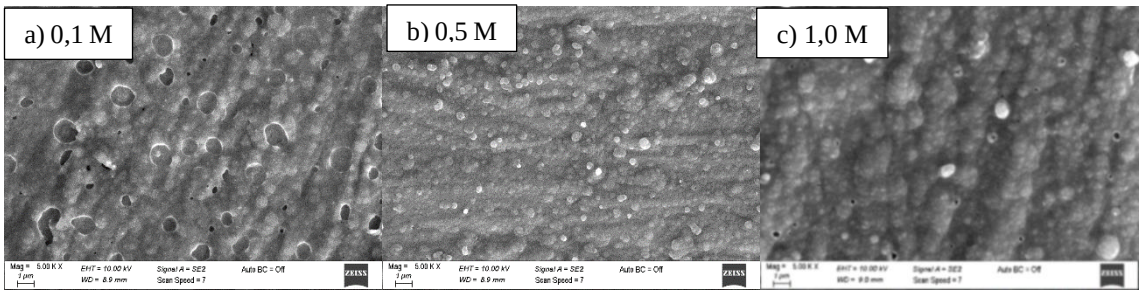


Şekil 4.19. 1,0 M Ti/PPy-Sulfa elektrodun a) XPS analizi, b) C1s, c) N1s, d) O1s ve e) S2p piklerinin XPS konumları

4.2.2.7. Ti/PPy-Sulfa Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları

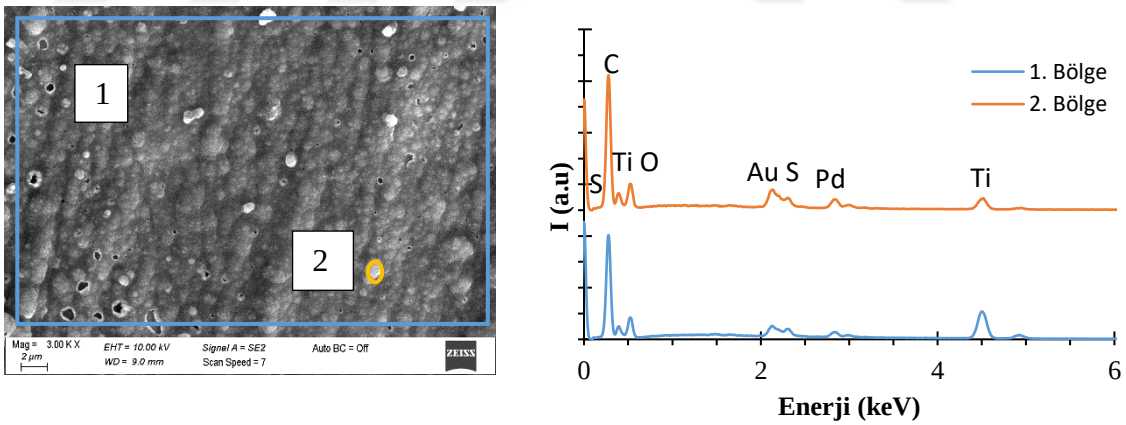
0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen elektrotların SEM görüntüleri sunuldu. Elektrotların yüzeyleri altın (Au) paladyum (Pd) ile kaplandı. Sonrasında 5000X büyütmede 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren SULFA

çözeltilerinden üretilen elektrotların SEM görüntüleri verildi (Şekil 4.20). Derişim arrtıkça küresel tanecikler bir arada kümeleşmiş bir yapıya dönüştü.



Şekil 4.20. a) 0,1, b) 0,5 ve c) 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrotların SEM görüntüleri

Yapılan EDX ölçümlerinin tümü 3000X büyütmede alındı. En yüksek spesifik kapasitansa sahip olan 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrodun tüm alan (1) ve küresel tanecik (2) üzerinden EDX grafikleri paylaşıldı (Şekil 4.21). Beklendiği gibi küre üzerinde yani 2. bölgedeki pikler daha belirgindir. Ayrıca bunu desteklemek amaçlı Çizelge 4.12' de atomik % oranları verildi.



Şekil 4.21. 1,0 M Py monomeri içeren SULFA çözeltisinden elektropolimerize edilen Ti/PPy-Sulfa elektrodun tüm alan (1) ve küresel tanecik (2) üzerinden EDX sonucu

Çizelge 4.12. İki bölge arasındaki % atomik oranlar

	1. Bölge % atomik ağırlığı	2. Bölge % atomik ağırlığı
C	45,90	45,34
O	22,32	19,11
S	0,33	2,78
N	9,29	14,58
Ti	21,89	12,95
Au	0,28	2,09
Pd	0,00	3,15

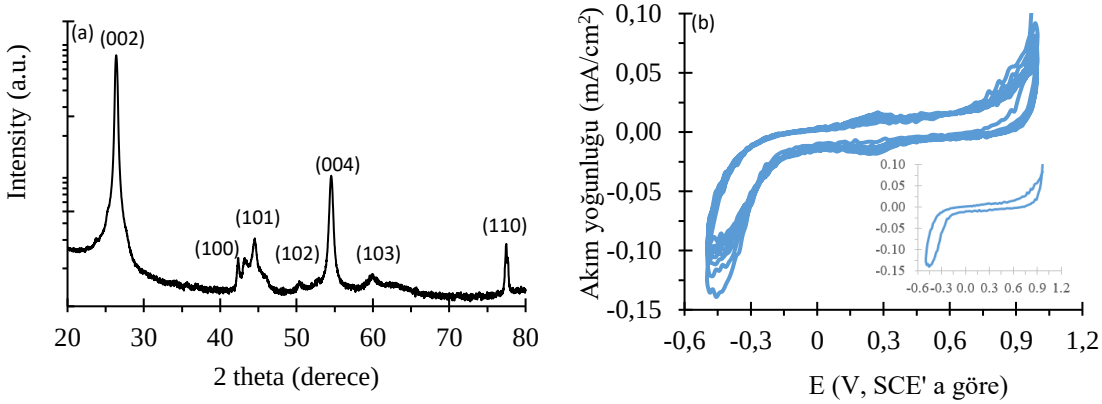
4.3. PGE/PPy Elektrotlar

4.3.1. PGE/PPy Elektrotların Üretilmesi

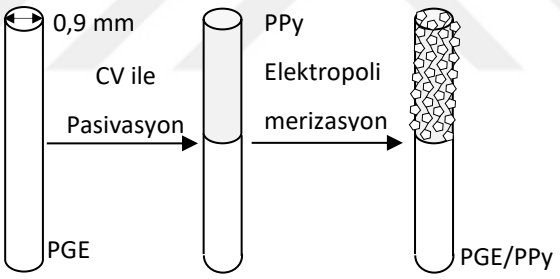
Bu çalışmada alttabaka olarak Mikro marka (2B) Ø=0,9 mm kalem ucu grafit kullanıldı. PGE yapısının tayininde XRD analizi kullanıldı (Şekil 4.22. a)). PGE altıgen kapalı paketli (hcp) yapıda kristalleşir. PGE üzerinde elektropolimerize edilen PPy tabakasının amorf yapısı, güçlü hcp pikleri PPy amorf tümseğinin 25° civarında tespit edilmesini engellediği için gözlemlenemedi. Bu sebeple sadece PGE alttabakanın XRD spektrumu verildi. PGE' ye pasivasyon işlemi uygulanarak alttabakalar depozisyona hazır hale getirildi. 0,716 cm^{2}' lik alan %10 sülfürik asit içeren çözelti içinde olacak şekilde PGE beher içine yerleştirildi. Yardımcı elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrottan oluşan üç elektrotlu sistemde pasivasyon işlemi yapıldı. Şekil 4.22. b)' de görüldüğü gibi CV ile potansiyel değeri +1,0/-0,5 V (SCE' ye göre) aralığın da 50 mV/s hız ile 10 devir tarandı. CV eğrisinin içinde 1 devir tarandığında elde edilen CV eğrisi daha anlaşılır olması açısından küçültülerek verildi. 1. devirde anodik tarafta görülen yüksek akım geçişi PGE' nin bir miktar geri çözünmesi olarak yorumlanabilir. 2. devirde bu akım değeri 7 kat azalarak 3. devirden sonra hemen hemen sabitlendi. Bu durum, yüzeye PPy'ün daha iyi tutunmasını sağlayacak bir oksit tabakasının oluştuğunu gösterdi. Bu işlemden sonra PGE pasivasyon çözeltisi içinden çıkarılarak saf su ile yıkanıp hızlıca elektropolimerizasyon çözeltisi içine yerleştirildi.

Elektropolimerizasyon esnasında yukarıda bahsedilen pasivasyonun yapıldığı hücrenin aynısı kullanıldı. PPy elektrotlar PGE alttabaka üzerine Py monomeri derişimi ve

kalınlıkları değiştirilerek 2 ayrı seri şeklinde üretildi. PGE/PPy elektrotların üretiminin şematik gösterimi Şekil 4.23.' de verildi. 1. seride, farklı derişimli Py monomeri içeren çözeltiler içinde, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri uygulanarak 0,2 µm kalınlığında PPy elektrotlar elde edildi. 2. Seride ise 0,5 M Py monomeri ve 0,5 M sülfürik asitten oluşan çözeltiden 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0 ve 1,5 µm kalınlıkların da elektrotlar üretildi.



Şekil 4.22. a) PGE' nin XRD spektrumu b) Pasivasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi

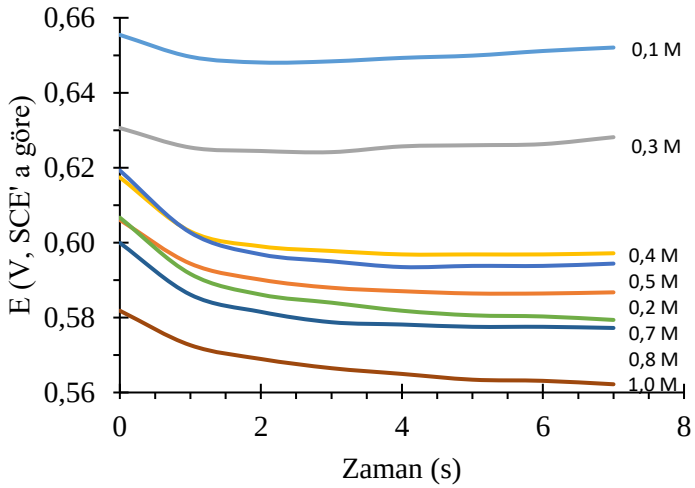


Şekil 4.23. PGE/PPy elektrotun üretim aşamalarının şematik gösterimi

4.3.1.1. PGE/PPy Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen PPy elektrotlar için potansiyel zaman eğrilerinden büyüme süreçleri incelendi. Şekil 4.24.' de derişimi 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotların potansiyel zaman eğrileri verildi. PPy elektrotların elektropolimerizasyonu sırasında başlangıç potansiyel değerlerinin yakın olduğu görüldü. Her monomer derişimi için, başlangıçtan bir saniye sonra potansiyel biraz azalıp ve sonrasında hemen hemen sabit kaldı. Monomer derişimi arttıkça elektrot potansiyeli 0,65' ten 0,55 V' a düştü. Ölçülen bu düşük potansiyel değerleri, PGE' nin %50 kil ve oksijen içeriğinden (XPS' ye göre) kaynaklanıyor olabilir. Ancak potansiyel değerleri monomer

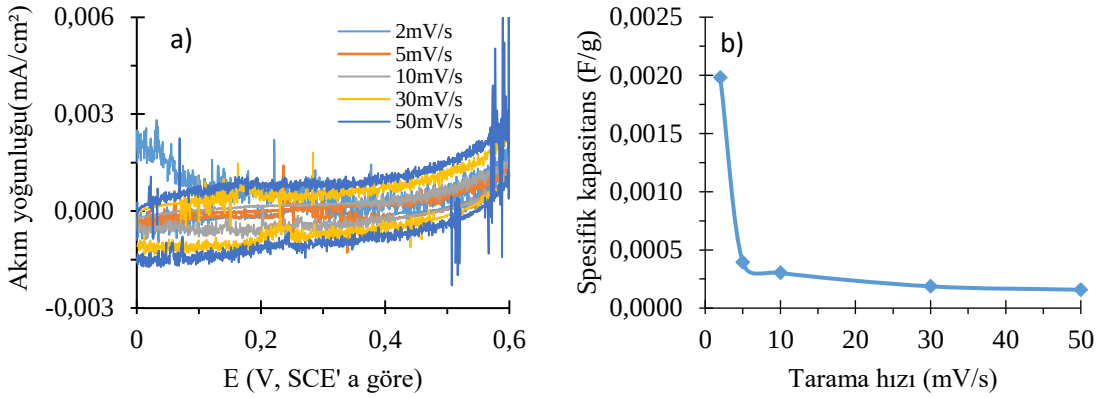
ve polimer oksidasyonu aralığına denk geldiğinden bu beklenen bir sonuçtur. Oksidasyon potansiyelinin azalmasının kısa zincir uzunluğuna ve elektrokimyasal aktivitede bir artışa neden olduğu bulundu (Wang ve ark. 1987; Hulser ve ark. 1990). Elde edilen sonuçlara göre Py monomer derişiminin artması yüksek bir elektrokimyasal aktiviteye ve dolayısıyla elektrot potansiyelinde bir azalmayı sağlar. Bu elektrokimyasal aktivite PPy elektrotları kısa zincirler halinde büyümeyi sürdürdüğünün kanıtıdır (Bufon ve ark. 2005).



Şekil 4.24. Derişimi 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotlar için potansiyel zaman grafiği

4.3.1.2. PGE/PPy Elektrotların Kapasitif Davranışları

Elektrotların kapasitans değerleri, 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde, 0/0,6 V (SCE' a göre) potansiyel aralığın da, 5 devir halinde CV tekniği ile yapıldı. Her devir için tarama hızları, 2, 5, 10, 30 ile 50 mV/s olarak değiştirildi. Ölçümler, PGE alttabaka üzerinde alındığından alttabakanın elektrotların kapasitans değerleri üzerine etkisini belirlemek için kaplamasız PGE için de CV eğrisi elde edildi. PGE yüzeyinin %10' luk sülfürik asit içerisinde pasivasyon işlemi ardından elde edilen CV eğrisi ve spesifik kapasitans değerleri verildi (Şekil 4.25.). Hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ihmal edilebilir seviyede çıktı.

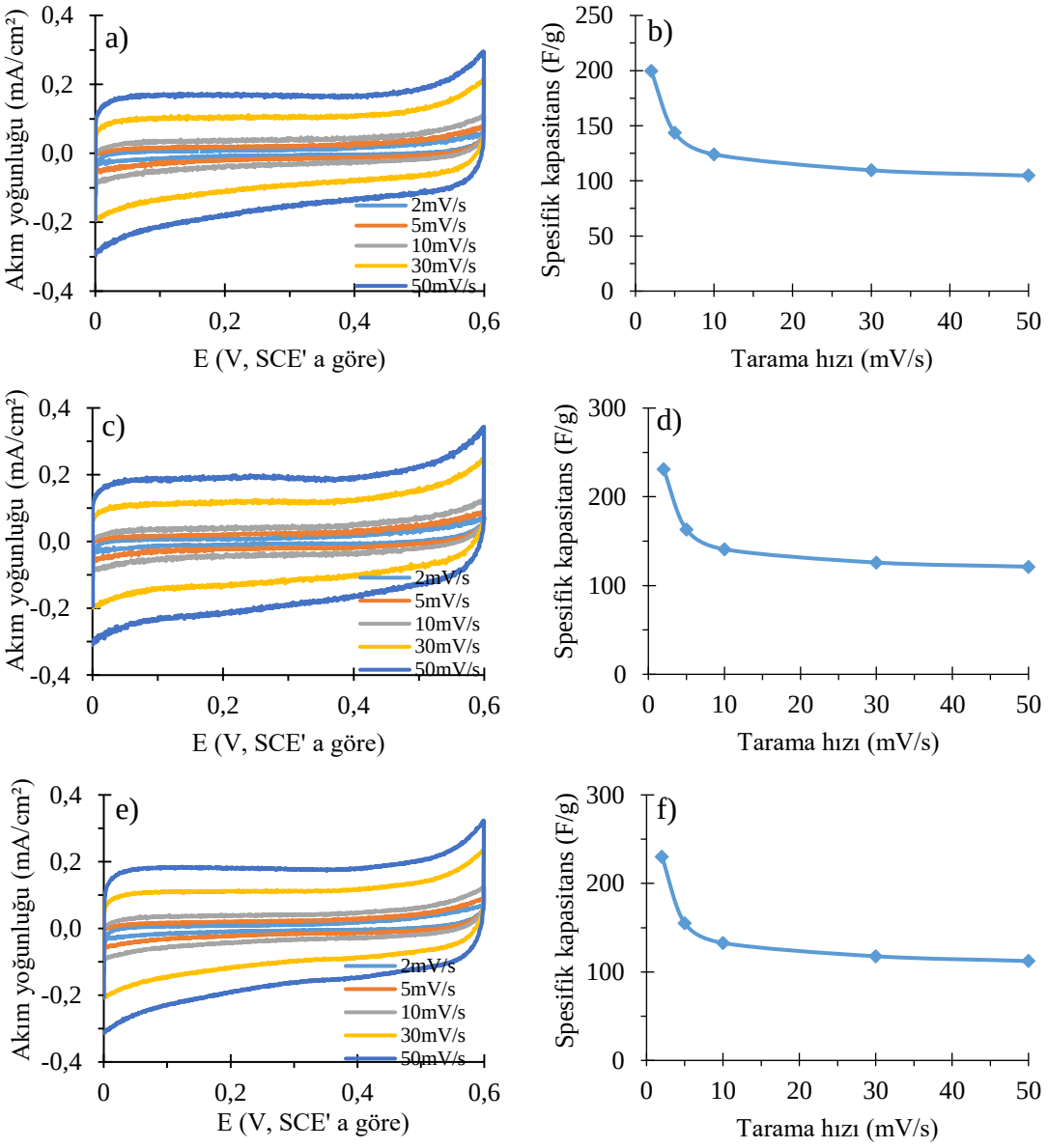


Şekil 4.25. PGE alttabaka için a) CV ve b) spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri

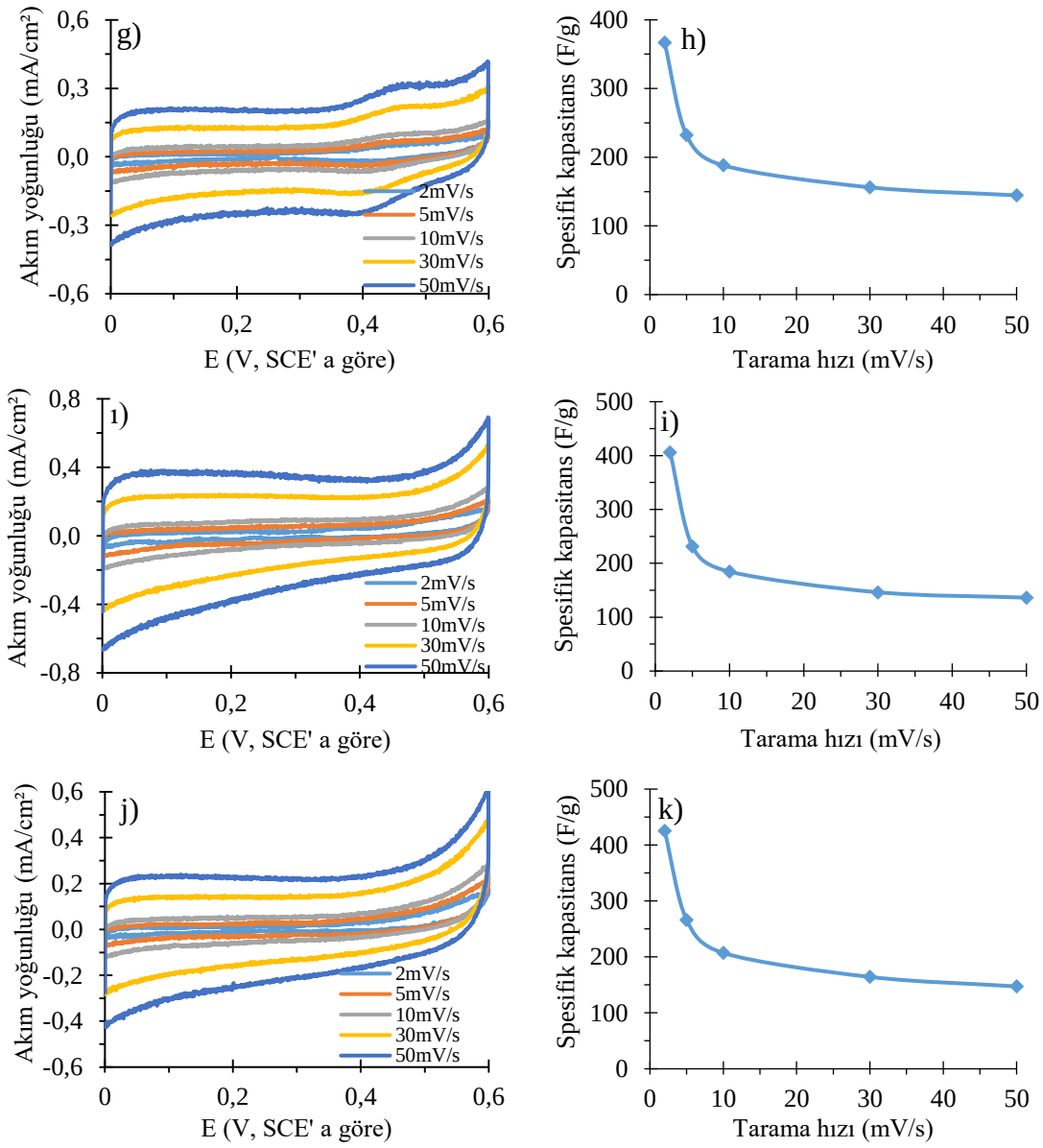
0,2 µm kalınlıktaki 0,1, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotların CV eğrisi ve spesifik kapasitans – tarama hızı grafiği verildi (Şekil 4.26.). Enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları hesaplanmış ve 2 mV / s tarama hızındaki değerler Çizelge 4.13' de sunuldu. Şekil 4.26.' dan görülebileceği gibi en yüksek kapasitans değeri 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elde edilen PPy elektroda ait olup 695,12 F/g bulundu. En düşük kapasitans değeri ise % 52 civarındaki kapasitans tutma oranı ile 0,1 M Py monomeri içeren çözeltiden elde edilen PPy elektrot için 199,70 F/g olarak hesaplandı. Py monomerinin derişimi arttıkça kapasitans değerininde arttığı görüldü. PPy' nin aromatik halkaları ve düzlemsel tabakalar arasında güçlü bir π-π istifleme etkileşimi yoluyla, PPy elektrotlarının kendi üzerinde elektropolimerizasyonunu sağlayan silindirik şekilli PGE toplam spesifik kapasitansı destekleyen bir katkı gösterir. Bu Bölüm 4.2.2.2' de anlatılan aynı koşullarda Ti alttabaka üzerine elektropolimerize edilen PPy elektrotları için hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin daha düşük oluşu ile kanıtlandı.

Görüldüğü gibi derişim arttıkça kapasitans tutma oranı %55' ten %30' a düşmektedir. Bu sonuç, artan derişim ile zincir uzunluğunun kısalması şeklinde yorumlanabilir. Kısa zincirler arasında oluşan küçük gözenekler, iyonların yüklenmesi için daha geniş bir alan sağlayabilir ancak bu iyonların boşalması esnasında dışlanmalarını engelleyecekleri için bu gözeneklerde sabit kalmalarına neden olabilir. Bu sabit kalma yeni yüklenen iyonlara daha küçük alanlar açabilir (Wang ve ark. 2014) ve bu sayede 1,0 M monomer içeren çözeltide elektropolimerize edilen PPy elektrot 50 mV/s tarama hızında 1000 döngüden

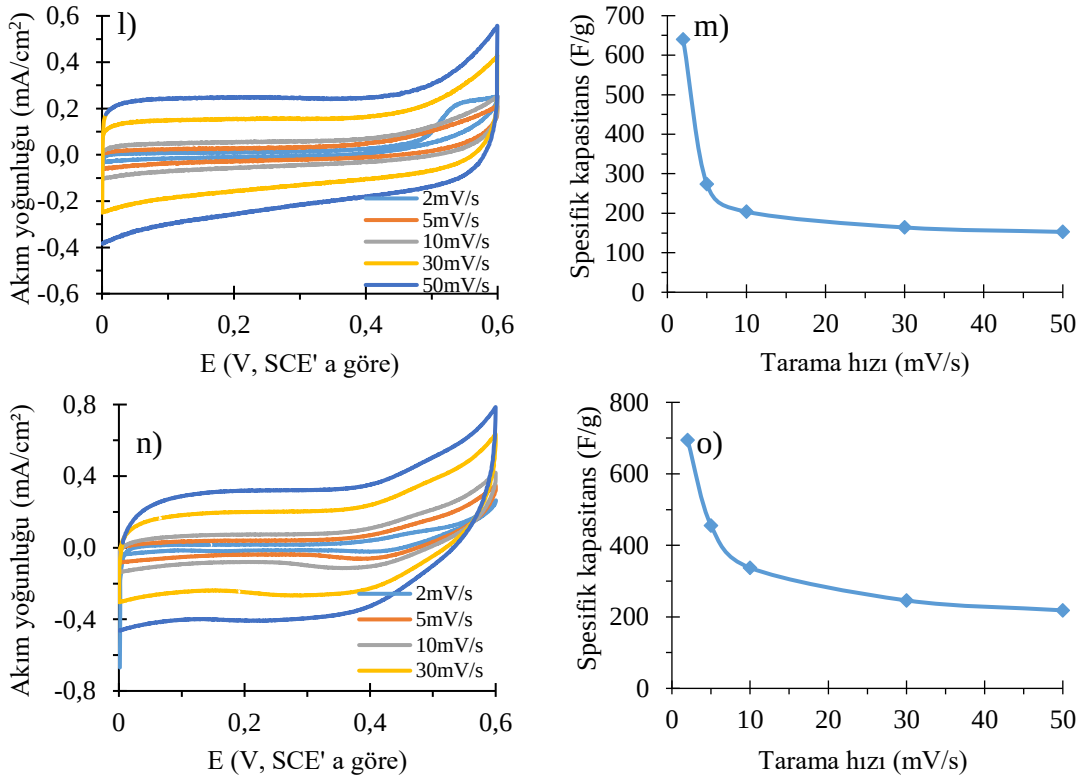
sonra hesaplanan spesifik kapasitans değerinin başlangıçtakine göre %77' sini koruduğu şeklinde yorumlanır (Şekil 4.28. (a)).



Şekil 4.26. (a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 0,7, (l-m) 0,8 ve (n-o) 1,0 M derişimli PGE/PPy elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri



Şekil 4.26. (a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 0,7, (l-m) 0,8 ve (n-o) 1,0 M derişimli PGE/PPy elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri (devam)



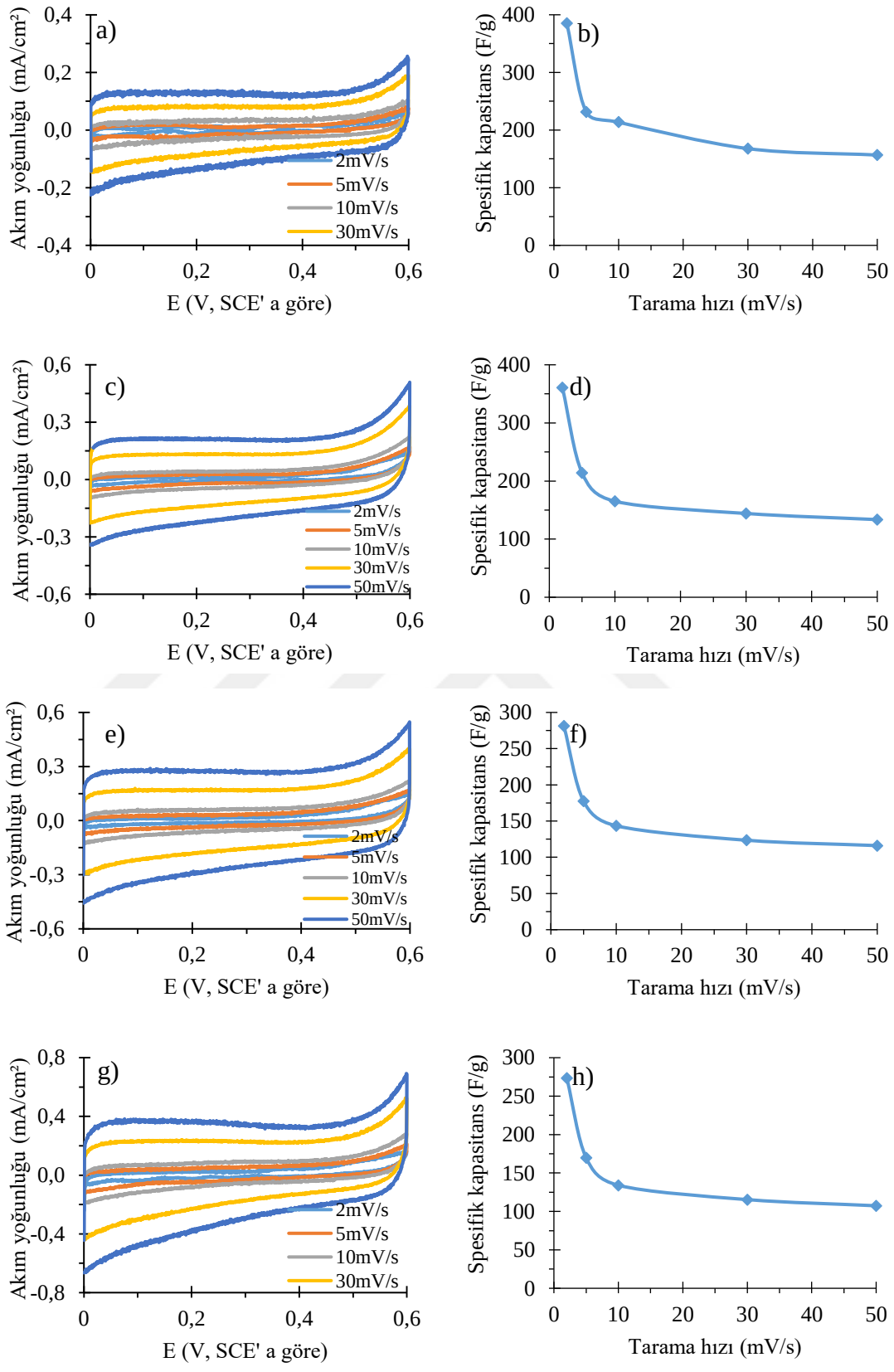
Şekil 4.26. (a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 0,7, (l-m) 0,8 ve (n-o) 1,0 M derişimli PGE/PPy elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri (devam)

Çizelge 4.13. Derişimi 0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları

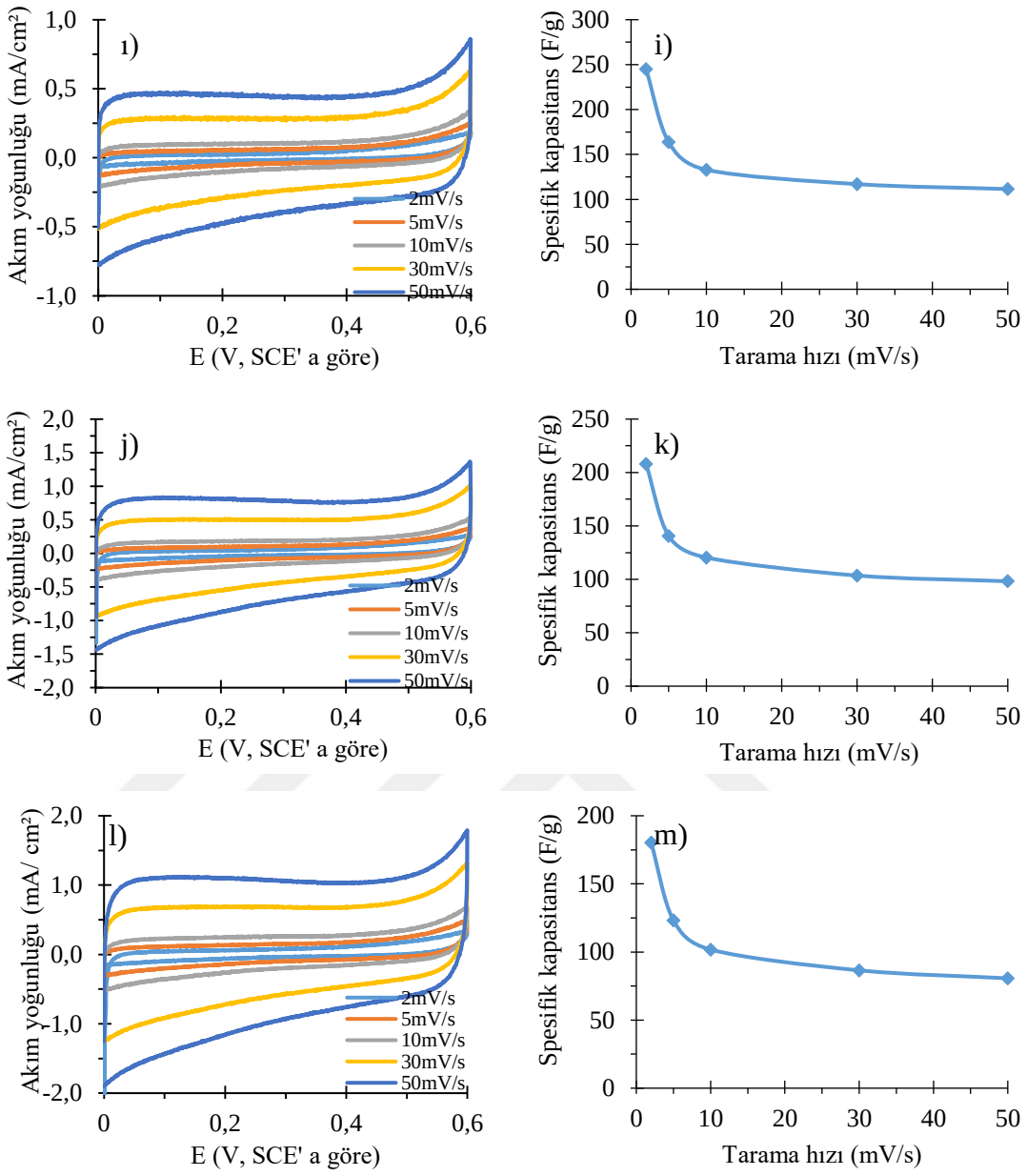
Py derişimi (M)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)	Kapasitans tutma oranı (%)
0,1	14,23	334,83	52,43
0,2	16,46	387,48	52,45
0,3	16,41	386,16	48,76
0,4	26,13	614,85	39,41
0,5	28,93	680,81	33,55
0,7	30,32	713,44	34,62
0,8	89,81	2113,25	23,86
1,0	108,80	2560,19	31,39

0,1-1,5 µm kalınlıklarında 0,5 M Py monomeri ve 0,5 M sülfürik asit içeren çözeltiden üretilen PPy elektrotların 0/0,6 V potansiyel aralığında CV eğrisi ve spesifik kapasitans -

tarama hızı grafiği verildi (Şekil 4.27.). Enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları hesaplanmış ve 2 mV / s tarama hızındaki değerler Çizelge 4.14' de gösterildi. Şekil 4.27.' den görülebileceği gibi, en yüksek kapasitans değeri 385,35 F/g ile 0,1 μm kalınlığındaki PPy elektroda ait çıktı. Kalınlık arttıkça spesifik kapasitans değeri azaldı. Kalınlık artışının daha fazla yük depolama alanı sağladığı varsayılabilir, ancak PPy doğal yapısı gereği yapısal düzensizliğinin bir sonucu oluşan gözeneklerin PPy zincirleri (SEM tarafından) tarafından doldurulduğu görülmektedir (Kanazawa ve ark. 1980) ve bu nedenle yük depolaması azalabilir. Ayrıca GCD yöntemi ile 0,1 A/g' de 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elektropolimerize edilmiş PGE/PPy elektrodun kapasitans değeri hesaplanarak 605 F/g bulundu. Bu sonuç CV yönteminden hespalanan 695 F/g ile uyumlu bir sonuçtur (Şekil 4.28. b)). Diğer akım yoğunluğu ve tarama hızlarındada bu uyumun varlığı Şekil 4.28. b' de grafik içine verilen küçültülmüş ikinci bir garfik ile verildi. Kırmızı ve mavi noktalar, sırasıyla monomer derişim varyasyonunu ve kalınlığı temsil eder. Tüm enerji ve güç yoğunluğu değerleri Ragone grafiğinde süperkapasitör alanında bulundu (Şekil 4.28. c)).



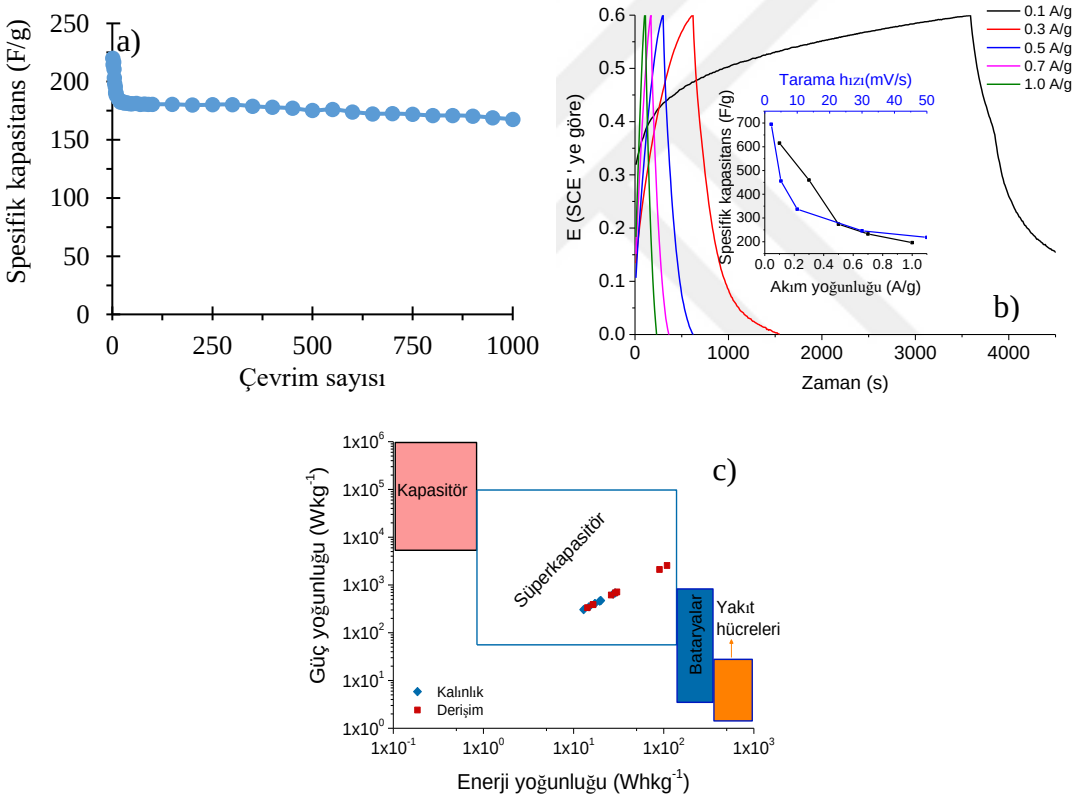
Şekil 4.27. (a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 1,0 ve (l-m) 1,5 µm kalınlıkta PPy elektrotların CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri



Şekil 4.27. (a-b) 0,1, (c-d) 0,2, (e-f) 0,3, (g-h) 0,4, (ı-i) 0,5, (j-k) 1,0 ve (l-m) 1,5 µm kalınlıkta PPy elektrotların CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri (devam)

Çizelge 4.14. 0,1-1,5 µm kalınlıklarda üretilen PPy elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları

PPy kalınlık (µm)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)	Kapaitans tutma oranı (%)
0,1	27,46	646,11	40,65
0,2	25,69	604,62	37,04
0,3	20,04	471,58	41,27
0,4	19,50	458,64	39,25
0,5	17,25	410,43	45,56
1,0	14,82	348,78	47,20
1,5	12,92	304,18	47,62



Şekil 4.28. 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elektropolimerize edilmiş PGE/PPy elektrodun a) 1000 çevrimden sonra oluşan kapasitans ve çevrim sayısı eğrisi, b) GCD eğrisi, c) Derişim ve kalınlık değişimli tüm elektrotların Ragone eğrisi

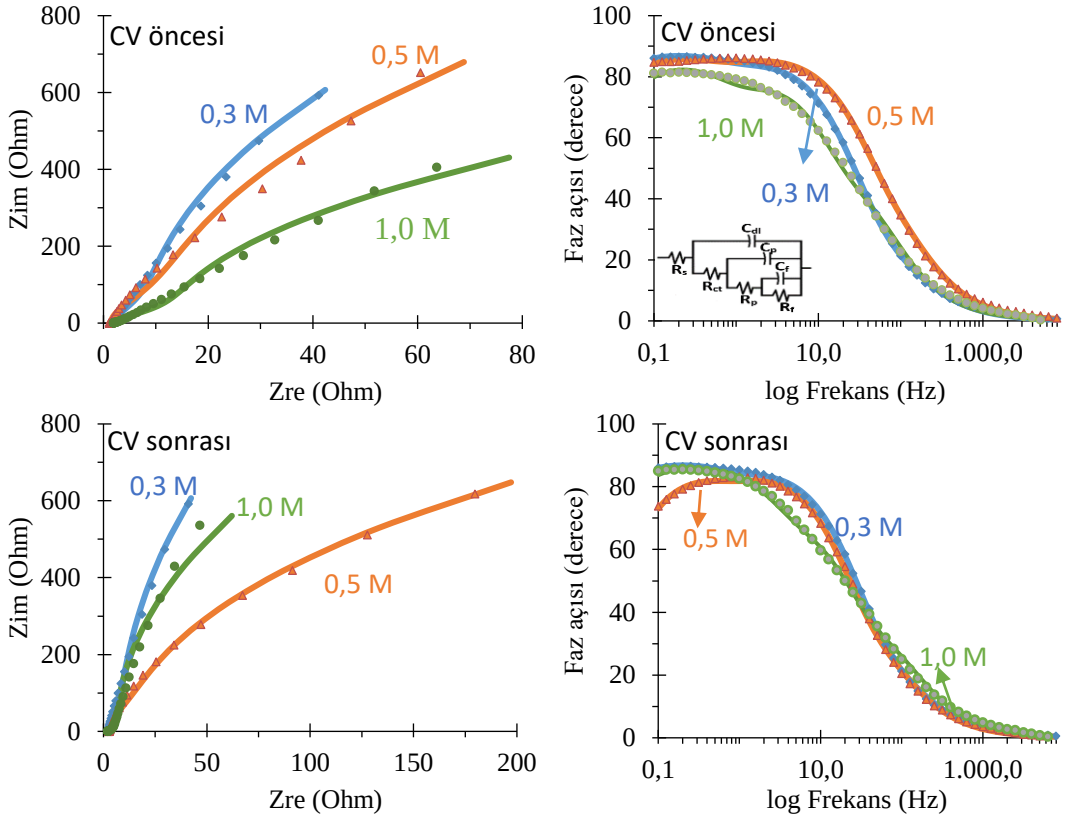
4.3.1.3. PGE/PPy Elektrotların EIS Sonuçları

EIS ölçümleri 1,0 M H_2SO_4 içinde PGE/PPy elektrotlarından elde edildi. Bölüm 4.2‘ de EIS sonuçları kısmında eşdeğer devre şeması verilmişti (Şekil 4.7. a)). Eşdeğer devre

parametreleri R_s: çözelti direnci, R_{ct}: yük transfer direnci, C_{dl}: çift katmanlı kapasitans, R_p: gözenek direnci, R_f: elektrot direnci, C_p: gözenek kapasitansı, C_f: elektrot kapasitansı olarak tanımlandı. Şekil 4.29. ve Şekil 4.30.' da grafiklerden görülebileceği gibi, çok düşük yük aktarım direncinin göstergesi olan, yüksek frekans bölgesinde hiçbir yarım daire olmadığı görüldü. İlk olarak 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotlar için EIS sonuçları CV öncesi ve sonrası olarak verildi. CV' den önce 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerinden elde edilen PPy elektrotlar sırasıyla faz açıları 86,4, 85,3 ve 81º olduğu görüldü (Şekil 4.29.). CV sonrasında ise sırasıyla faz açıları 83,1, 83,6 ve 85,5º sırasıyla çıktı. 0,3 ve 0,5 M derişimli PPy elektrotlarda kayda değer değişiklik olmasada, 1,0 M derişimli PPy elektrotta kapasitans davranışına doğru gidiş gözlendi.

CV sonrasında 0,3 M Py monomeri içeren çözeltiden üretilen PPy elektrotların gerçek empedansı azalırken sanal empedans arttı. 1,0 M derişimli PPy elektrotların gerçek empedansı artarken sanal empedans değeri azaldı. Derişimi 0,5 M olan elektrotta ise gerçek empedans değeri azaldı, sanal empedans çok değişmedi.

Çizelge 4.15' de 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerinden üretilen PPy elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin değerlerinden de görüldüğü gibi χ^2 değerleri 10^{-4} civarında çıktı. OC potansiyeli, EIS ölçümlerinden önce başlangıç potansiyel koşullarını anlamak, yorumlamak için incelendi ve birbirlerinden çok farklı değildi (Çizelge 4.15). Fakat CV ölçümlerinden sonra daha pozitif değerlere kaydıkları görüldü. Bu da iyonların PPy katmanındaki lokalizasyonunun bir sonucu olabilir. R_s' deki farklılıklar elektrotların içsel direncinden kaynaklanıyor olabilir. CV ölçümlerinden sonra, bazı iyon/iyon çiftlerinin PPy katmanındaki yerleşimine bağlı olarak yapısal değişiklikler nedeniyle R_s değişir. C_{dl} ve R_{ct} değerleri, monomer derişimine bağlı olarak düzgün bir değişim göstermedi. En düşük değerler, 1,0 M derişimli PPy elektrotta görüldü. Bu, pürüzsüz bir yüzeye sahip bir elektrot oluştuğunu işaret eder.

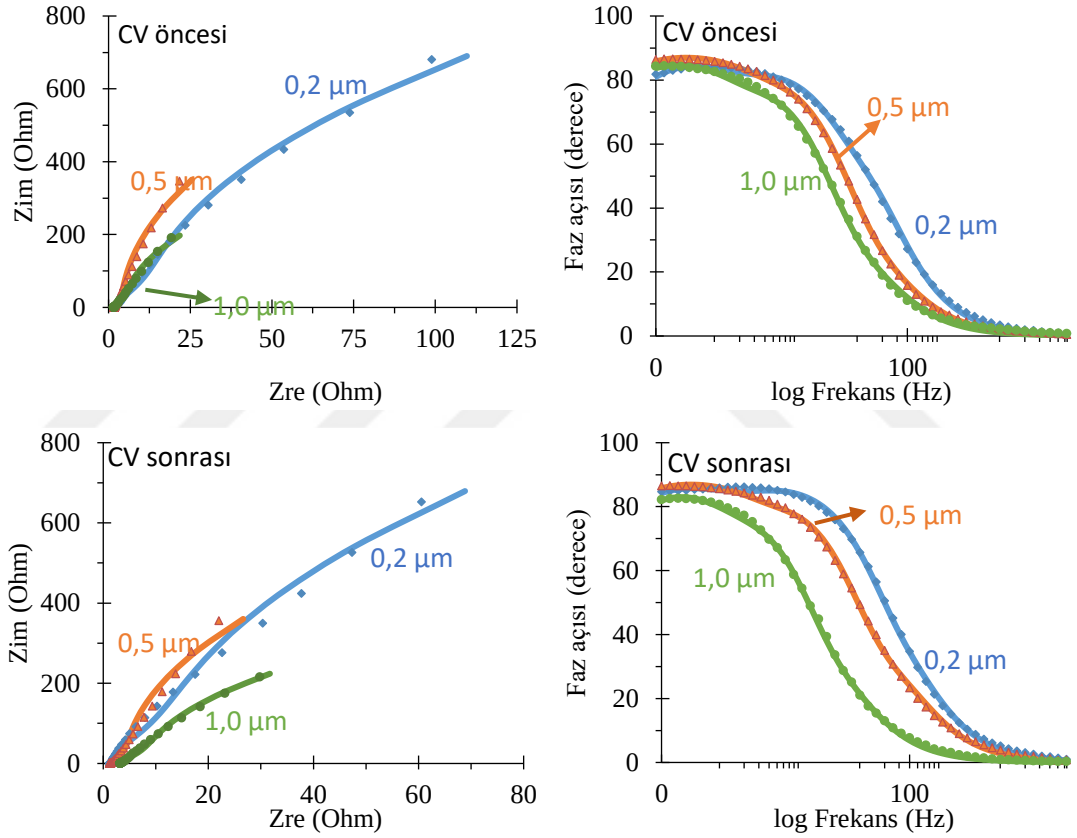


Şekil 4.29. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilen PPy elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri

İkinci olarak da 0,5 M Py monomer ve 0,5 M H_2SO_4 içeren çözeltiden 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarında üretilen PPy elektrotlar için EIS sonuçları verildi (Şekil 4.30.). CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarında üretilen PPy elektrotlar için sırasıyla faz açıları 85,3, 86,3 ve 83,1°, CV' den sonra ise sırasıyla faz açıları 83,6, 86 ve 82,3º olduğu görüldü. Böylece CV öncesi ve sonrası kıyaslandığında faz açısı değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmedi. CV sonrasında 0,2 µm kalınlıktaki PPy elektrodun gerçek empedansı azalırken sanal empedans değeri değişmedi. 0,5 µm kalınlığndaki elektrotta çok fazla bir değişim gözlenmedi. 1,0 µm kalınlıklı elektrotta ise gerçek ve sanal empedans değeri arttı.

CV öncesi ve sonrası için eşdeğer devre elemanlarının değerleri de Çizelge 4.15' de verildi. Kalınlık arttıkça yüzey pürüzlülüğünün artışı nedeniyle C_{dl} artar ve R_{ct} azaldı. C_p, R_p, C_f ve R_f değerleri birbirleriyle ve gözeneklerdeki yük yoğunluğuyla ilişkili kabul edilir. Beklendiği gibi gözeneklerdeki daha yüksek yük yoğunluğunun bir sonucu olarak

daha yüksek C_p ve yük hareketliliği olasılığı gözlendi. Artan yük hareketliliği R_p' nin azalmasına neden oldu. Ayrıca yük yoğunluğu arttışının bu yüklerin PPy zinciri ile temas ve etkileşim olasılığını arttırdığı söylenebilir. Bu temas (kapasitans) ve etkileşim (yerleşim) sırasıyla C_f ve R_f' yi etkiler. Bu sebeple CV sonrasının öncesine oranları incelendi. Dolayısıyla CV' den sonra C_f (rC_f)' nin CV' den öncekine oranı yüksek olduğunda ve CV' den sonra R_f' nin (rR_f) CV' den öncekine oranı düşük olduğunda yüksek spesifik kapasitans değeri hesaplandı. Bu çalışmanın en yüksek spesifik kapasitansı için (1,0 M PPy için 695 F/g), rC_f= 1,40 ve rR_f=0,50 bulundu.



Şekil 4.30. Kapasitif davranışın incelendiği CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklar da elektropolimerize edilen PPy elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri

Çizelge 4.15. CV öncesi (CV Ö) ve CV sonrası (CV S) 0,3, 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilmiş ve 0,2, 0,5 ve 1,0 µm PPy elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

			O.C. (V)	χ^2 (x10^{-4})	R_s (Ohm)	C_{dl} (mF)	R_{ct} (Ohm)	C_p (mF)	R_p (Ohm)	C_f (mF)	R_f (kOhm)
Py derişim	0,3 M	CV Ö	0,132	3,7	3,85	1,33	6,37	0,87	61,95	0,67	6,50
		CV S	0,158	2,8	1,89	1,54	2,27	0,78	527,2	0,31	10,50
	0,5 M, 0,2 µm	CV Ö	-0,116	4,2	2,55	1,26	4,40	0,69	518,0	0,48	1,97
		CV S	0,161	4,3	1,17	1,48	3,38	0,57	687,5	0,33	7,50
	1,0 M	CV Ö	0,067	7,0	2,16	1,06	3,98	1,05	44,30	0,69	5,65
		CV S	0,151	9,9	1,99	1,58	6,55	1,14	156,4	0,97	2,81
Kalınlık	0,5 µm	CV Ö	0,120	2,5	1,65	2,74	2,33	1,24	142,7	0,57	5,63
		CV S	0,214	4,5	1,20	2,13	2,01	1,65	131,5	0,64	5,72
	1,0 µm	CV Ö	0,160	5,2	1,60	4,17	2,04	2,38	90,03	1,56	2,26
		CV S	0,171	2,5	3,23	3,97	5,59	1,99	162,5	1,25	2,00

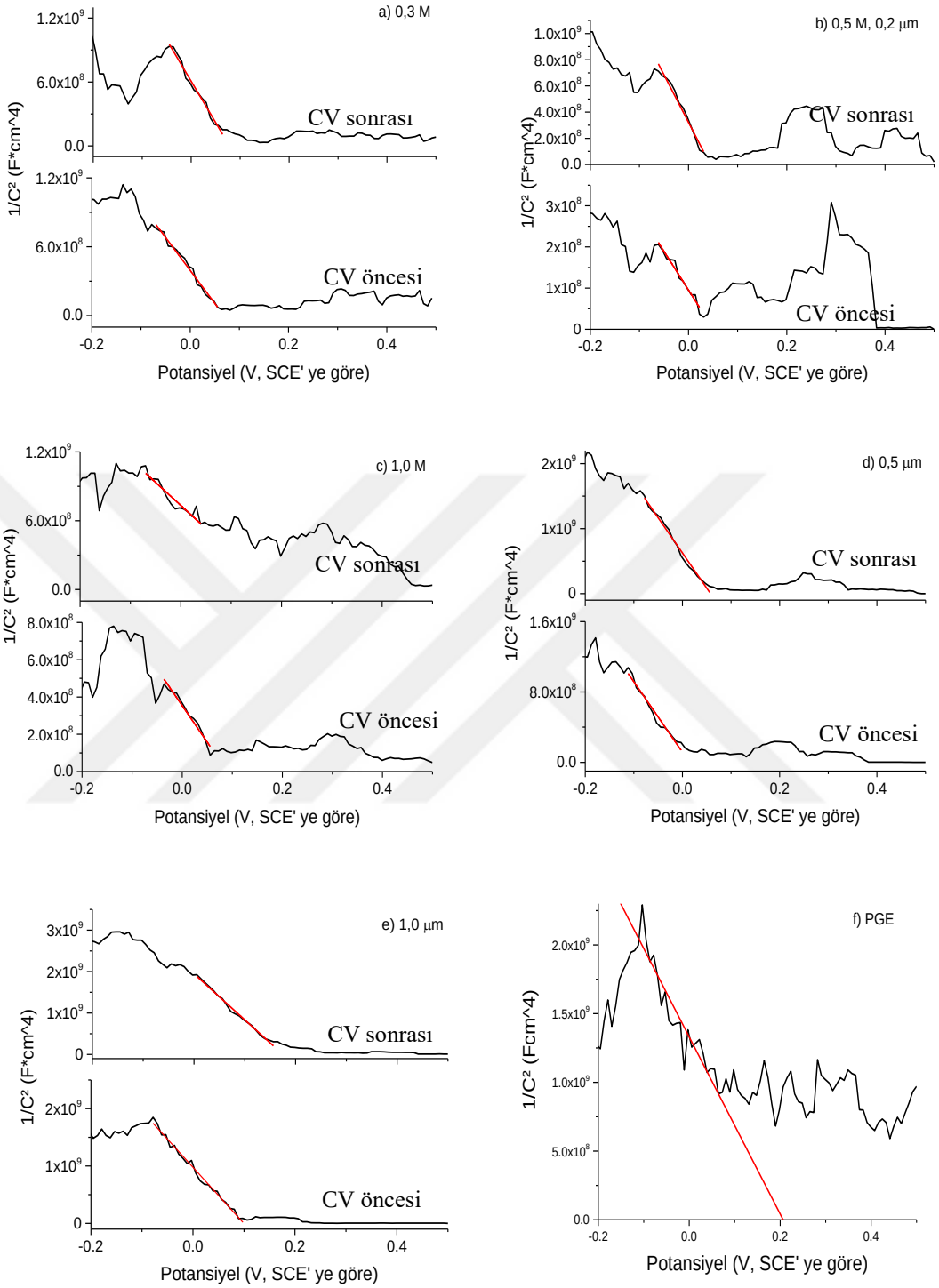
4.3.1.4. PGE/PPy Elektrotların Mott-Schottky Analizleri

CV' den önce ve sonrası için a) 0,3 M, b) 0,5 M-0,2 µm, c) 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden üretilen, d) 0,5 µm, e) 1,0 µm kalınlıklarında PPy elektrotların ve f) PGE' nin 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alınan M-S ölçümleri sunuldu (Şekil 4.31.). Bu ölçümlerde de CV öncesi ve sonrası -0,2/0,5 V potansiyel aralığında p-tipi yarı iletkenlik gösteren sonuçlar elde edildi. PPy elektrotlar ve PGE' yi karşılaştırmak için PGE' den alınan M-S ölçümünde (Şekil 4.31. f)) görüldüğü gibi keskin dalgalanmalara sahip olmasına rağmen, $1/C^2$ değeri negatif eğimle azaldı. Böylece PGE' nin, PPy elektrotlarının p-tipi davranışına katkıda bulunan, elektropolimerizasyondan önce oksitlenmiş yüzeyden kaynaklanan bir p-tipi iletkenliğe sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. PGE yapısının PPy-çözelti ve PGE-çözelti ara yüzündeki yük hareketliliğini etkilediği ve PPy elektrotları için de dalgalı bir davranışa yol açtığı görüldü. Kalınlık arttıkça bu dalgalanmalar azaldı. Tüm PPy elektrotlar için eğim, grafiklerde görüldüğü gibi yaklaşık 0,0 V' ta belirlendi. Hesaplanan E_{fb} ve N_A değerleri Çizelge 4.16' da verildi. CV ölçümlerinden önce E_{fb} tüm elektrotlar için 100 mV' den yüksek değildi. CV' den sonra, döngüler sırasında eklenen bazı iyonların yerleşimi ile yük dengesindeki değişimin sonucu olarak değerlerin biraz değiştiği söylenebilir. CV ölçümlerinden sonra en yüksek E_{fb} değeri 1,0 M Py monomeri (182 mV) içeren bir

çözeltiden elektropolimerize edilen elektrotta ve 1,0 µm (175 mV) kalınlığındaki elektrot için yüksek değerler elde edildi. Yük depolama mekanizması, polimer zincirleri boyunca yerleşik olan pozitif iyonların varlığını gösterir. Bu pozitif iyonlar polimer tabakasına aktığında, yük nötrlüğünün bir sonucu olarak negatif iyonlar da polimer yapı içine yerleşir (Otero ve ark. 1992). Dolayısıyla, N_A değerinin hesaplanması ve CV ölçümlerinin öncesi ve sonrası kıyaslanması, elektrotların kapasitif davranışını anlamayı sağlayabilir. 0,3 ve 1,0 M monomer derişiminde N_A değerleri birbirine yakın ve her iki değerde 0,5 M' dan düşük çıktı. N_A değerleri ile elektrot kalınlığı arasında ters orantı vardı. Elektrot kalınlığı arttıkça PPy zincirleri diğer zincirler arasında oluşan gözenekleri doldurmaya yönelir. Bu, katkı iyonlarının PPy gözeneklerinden çıkışını (deşarjı) engelleyebilir. CV' den sonra, N_A değerlerinde 1,0 M monomer derişimi içeren bir çözeltiden elektropolimerize edilen elektrot hariç azalma görüldü. Bu, elektrot yapısına eklenen iyonlar PPy' nin iç gözeneklerine yerleştikçe gevşeyen çok küçük gözeneklere sahip yoğun yapının meydana gelişinin bir göstergesi olabilir. Ayrıca, CV ölçümlerinden sonra ise N_A, 1,0 M PPy elektrot için en yüksek değeri aldı.

Çizelge 4.16. CV' den önce ve sonra 0,3, 0,5 M-0,2 µm ve 1,0 M derişimlerde Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilmiş, 0,5 ve 1,0 µm kalınlıklarındaki PGE/PPy elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu

			E_{fb} (V, SCE' a göre)	N_A (1/cm^3)
Py derişimi	**0,3 M**	CV öncesi	0,068	2.46E+21
		CV sonrası	0,078	1.82E+21
	0,5 M, 0,2 µm	CV öncesi	0,050	7.50E+21
		CV sonrası	0,044	1.94E+21
	1,0 M	CV öncesi	0,090	3.61E+21
		CV sonrası	0,182	4.92E+21
Kalınlık	**0,5 µm**	CV öncesi	0,014	1.76E+21
		CV sonrası	0,057	1.30E+21
	1,0 µm	CV öncesi	0,099	1.44E+21
		CV sonrası	0,175	1.27E+21

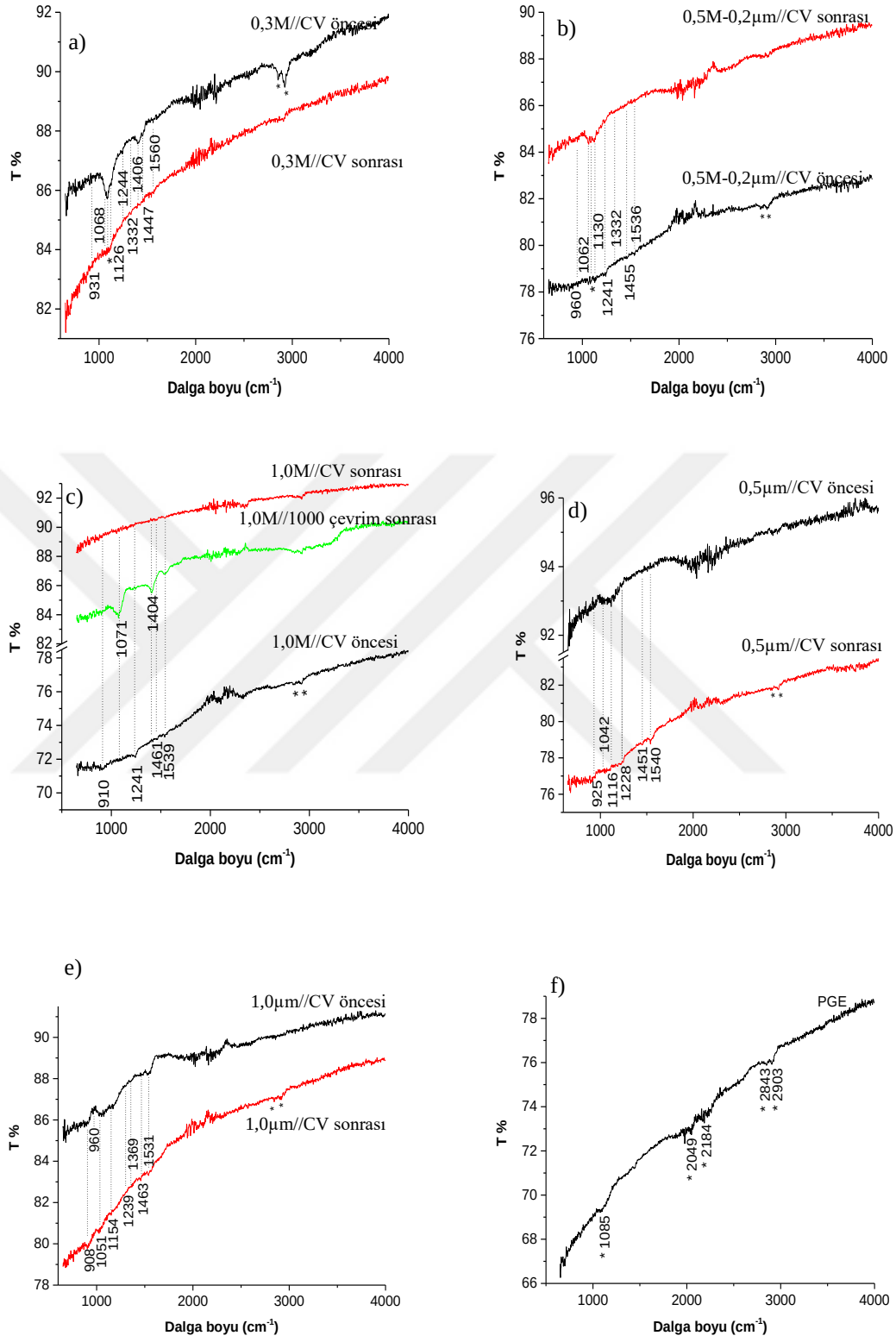


Şekil 4.31. CV öncesi ve sonrası a) 0,3, b) 0,5, 0,2 µm, c) 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden elektropolimerize edilen, d) 0,5, e) 1,0 µm kalınlıklarındaki elektrotların ve f) PGE M-S grafikleri

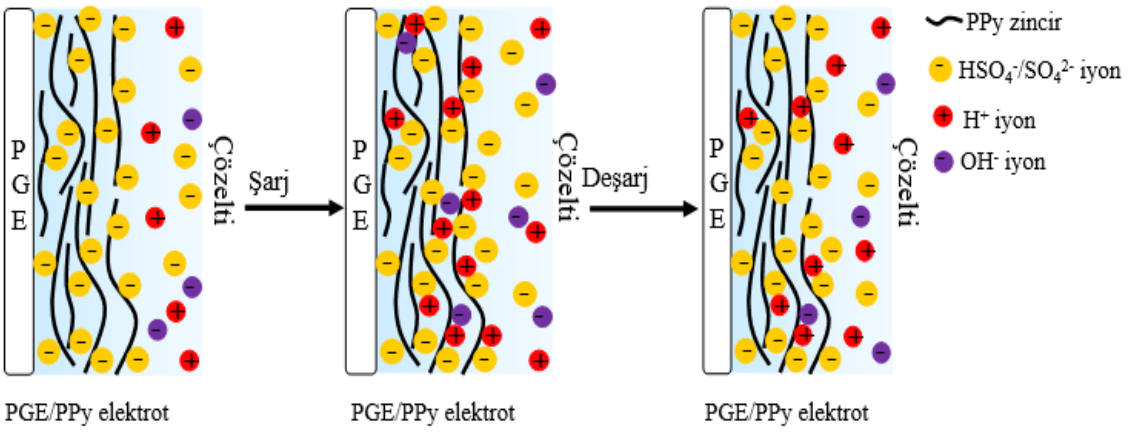
4.3.1.5. PGE/PPy Elektrotların FTIR Spektroskopisi

Şekil 4.32. Py monomer derişiminin ve elektrot kalınlığının bir fonksiyonu olarak FTIR spektrumlarını göstermektedir. PPy' nin karakteristik pikleri, kızılötesi aktif titreşim bandı olan 1000-1600 cm^{-1} dalga boyu aralığında elde edildi. Elektrotlardan elde edilen düşük yoğunluktaki pikler, yük taşıyıcılarının PPy tabakası içinde serbestçe hareket edemediğinin göstergesi olabilir. Bu, önceki çalışmalarda oksiasit anyonlarının (çoğunlukla HSO_4^-) polimer elektrodu yoğun süngerimsi yaptığını bulduğundan, katkı iyonunun PPy tabakasının yapısı üzerindeki etkisinin bir sonucudur. Bölüm 4.2.2.5' de verilen bilgiler ışığında bir Ti alttabaka üzerinde aynı elektrokimyasal koşullarda elektropolimerize edilen numunelerin FTIR ölçümleri, daha yüksek yoğunlukta net zirvelere sahip olduğundan, PGE alttabakanın iç altıgen katmanlarına göre daha güçlü π-π istifleme etkileşimi yaparak bu yoğun yapı oluşumunu kolaylaştırır denebilir. 1560, 1450 ve 1330 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları C=C, C-C ve C-N gerilmelerini temsil eder. 1130 cm^{-1} civarındaki pik, C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 1240 ve 1050 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları, C-H molekül içi bükülmeye karşılık gelir. 960 ve 910 cm^{-1} civarındaki pikler, molekül bükülme dışında C-H' ye aittir (Davidson ve Turner 1995). Yıldız (*) ile işaretlenen piklerin, FTIR spektrumunun Şekil 4.33. (f)' de verildiği gibi PGE' den kaynaklandığı görüldü. 2903 ve 2843 cm^{-1}' deki pikler, sırasıyla CH_2 simetrik ve asimetrik gerilmelerinden kaynaklanır. 1085 cm^{-1}' deki tepe noktası, C-C ve/veya C-O-C gerilmelerini temsil eder. HSO_4^- / SO_4^{-2} katkı iyonunun karakteristik pikleri, PPy (Li ve ark. 2019) ile benzer bir konumda oluşu nedeniyle ayırt edilemez. Şekil 4.32. (a), (b) ve (c)' de görüldüğü gibi, Py monomer derişimi artışına bağlı olarak tepe yoğunlukları ve % T oldukça azaldı. Daha önce araştırıldığı gibi (Wang ve ark. 1987; Hulser ve ark. 1990) ve bölüm 4.3.1.1'de anlatıldığı gibi Py monomer derişimi arttıkça elektrot potansiyeli azalır ve daha düşük potansiyellerde PPy' nin kısa zincirleri oluşur. Bu, küçük gözeneklere sahip yoğun ve pürüzsüz (SEM ile görülen) bir yapı oluşturur. Zincir uzunluğunu bulmak için, 1550 ile 1460 cm^{-1}' lik tepe noktalarının yoğunluk (şiddet) oranı daha önce karşılaştırılmıştır (Lei ve ark. 1992; Tiana ve ark. 1990; Liu ve ark. 2012). PGE' nin FTIR grafiğinde 1447 cm^{-1}' de görülen tepe noktası ve elektrotlarımızın tüm tepe noktalarının çok düşük yoğunluğu, böyle bir karşılaştırma yapmaya izin vermez, fakat Py monomer derişiminin artmasıyla 1560 cm^{-1} civarındaki tepe noktasının belirginliği, zincir uzunluğu kısalmasının güçlü bir göstergesidir. CV ölçümlerinden

sonra, 0,3 M Py monomer içeren çözeltiden elektropolimerize edilen PGE/PPy elektrotlarının tepe yoğunlukları ve %T' si azaldı. Böylece, şarj sırasında iyonların PPy katmanına eklendiği anlaşıldı. 0,5 ve 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden elektropolimerize edilen PGE/PPy elektrotları için, CV ölçümlerinden sonra %T artarken, CV ölçümlerinden önce zaten oldukça zayıf olan tepe yoğunlukları dahada göze çarpan şekilde azaldı. Bilindiği gibi, şarj sırasında eklenen iyonların PPy tabakasına yerleşimi nedeniyle, deşarjın akım yoğunluğu her zaman şarjın yoğunluğundan daha düşüktür. Kapasitans ölçüm çözeltisi 1,0 M H_2SO_4' ün düşük pH değeri akılda tutularak, O-H bant bölgesinde herhangi bir geniş tepe noktası oluşmaması ve artan % T, şarj sırasında PPy' de yerleşen çoğunluk iyonunun H^+ olduğu anlamına gelir (Wang ve ark. 2014). 1,0 M H_2SO_4' ün içinde oluşan şarj deşarj işleminin şeması ayrıca verildi (Şekil 4.33.). Bu, CV FTIR ölçümlerinden sonra anlaşılamaz. PGE, 2903 ve 2843 cm^{-1} 'de piklere sahiptir, ancak 1000 döngüden sonra C-H bükülmesi nedeniyle 1404 cm^{-1}' de görünen bir pik mevcuttur. Bu lokalize iyonlar sayesinde PPy moleküler zincirlerinin (Şekil 4.32.) birbirinden ayrılmasıyla kompakt yapı gevşemiş ve geçişe izin vermiş olabilir. Bu gevşeme, spektrum orta şiddette karakteristik piklere sahip olduğundan dolayı 1000 döngüden sonra düzelir. Burada, iyonların PPy tabakasına tersinir şekilde eklenmesi, böyle bir asidik ortamda 1,0 V' tan daha büyük bir potansiyelde meydana geldiği varsayılan aşırı oksidasyon ile değil, yük dengesini korumak için uygulanan şarj potansiyelinin etkisiyle gerçekleşen sıradan bir reaksiyondur (Martins ve ark. 2008). Şekil 4.32. (b), (d) ve (e), PPy kalınlığının FTIR spektrumu üzerindeki etkisini gösterir. Kalınlık arttıkça pikler daha belirgin ve geniş hale gelir. Artan toplam kütle belirgin piklere neden olur, ancak PPy zincirlerinin doldurma karakteri komşu zincirler arasındaki etkileşimin artmasına ve dolayısıyla piklerin daha geniş olmasına neden olabilir. CV ölçümlerinden sonra geniş olanlar yerine dar ve zayıf pikler belirir ve 0,5 ve 1,0 µm için T %' si azalır. Bunlar, PPy katmanına lokalize eklenen iyonlar nedeniyledir.



Şekil 4.32. CV öncesi ve sonrasında a) 0,3, b) 0,5 M, 0,2 µm, c) 1,0 M Py monomeri içeren çözeltilerden üretilen, d) 0,5 µm, e) 1,0 µm kalınlıklı PGE/PPy elektrotların, f) PGE alttabakanın FTIR spektrumları



Şekil 4.33. 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde PGE/PPy elektrodunun şarj/deşarjını gösteren şema

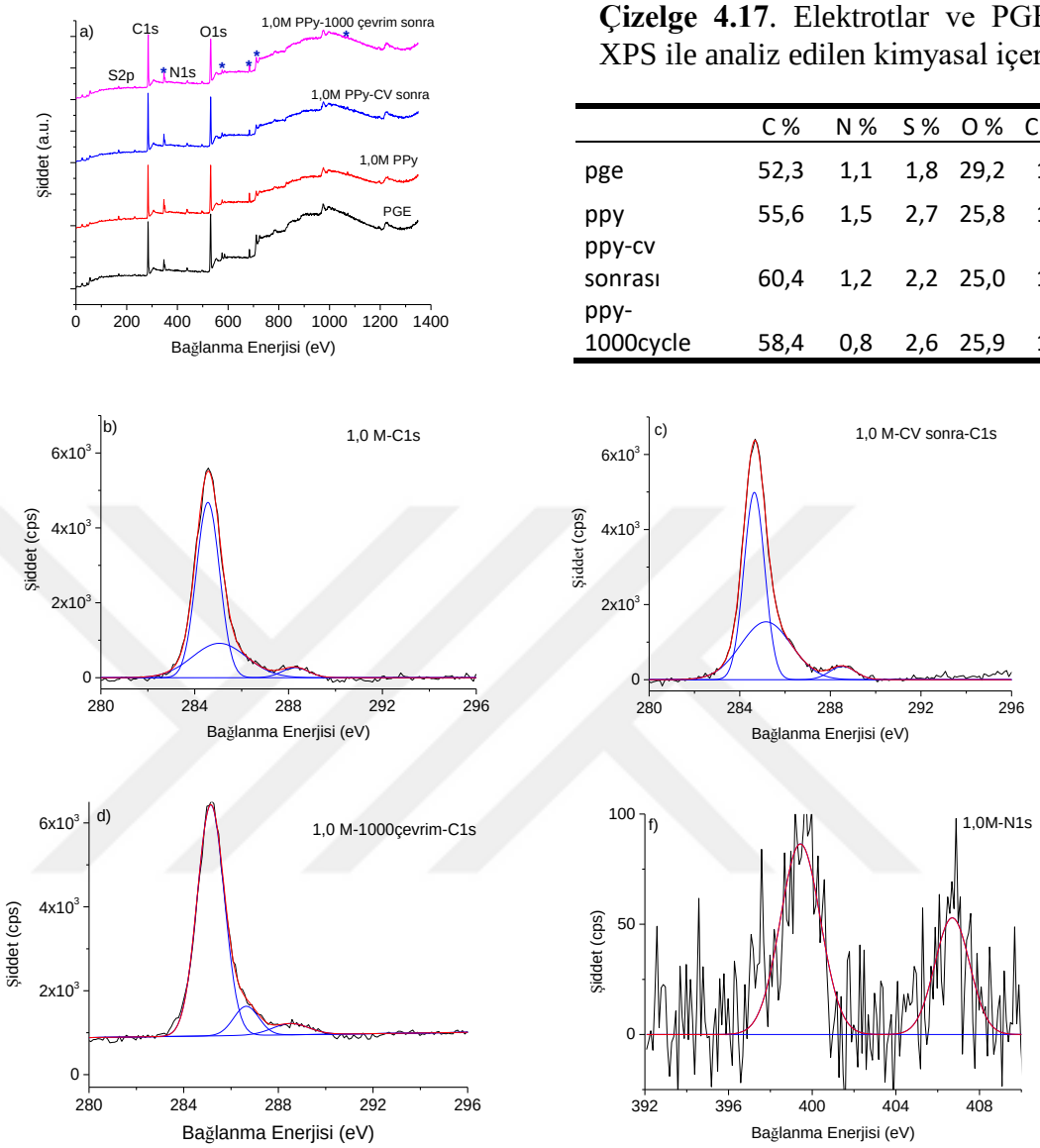
4.3.1.6. PGE/PPy Elektrotların XPS Analizi Sonuçları

Şarj-deşarj sırasında PPy elektrodundaki yapısal değişiklikleri incelemek için CV' den önce, CV' den sonra ve 1000 döngüden sonra 1,0 M Py monomer derişimine sahip bir çözeltiden elektropolimerize edilen PPy elektrodu için XPS ölçümleri alındı. Şekil 4.34. (a), PGE'nin ve numunelerin araştırma spektrumlarını gösterir. Buna göre, PGE %52.3 C, %29.2 O ve %18.5 kil içerir (Çizelge 4.17.). Kilde % 1.08 ve % 1.83 oranı sırasıyla N ve S içerir ve yıldız (*) diğer elementleri temsil eder. Çizelge 4.17.' de verilen değerlerde görüldüğü gibi, PPy elektrotların içeriği PGE' den biraz farklıdır. C, N ve S miktarı PGE' den daha yüksek ve O daha düşüktür. C1s (Şekil 4.34. (b-e)), N1s (Şekil 4.34. (f-i)), O1s ve S2p' nin çekirdek seviye spektrumları incelenmiştir. Bağlanma enerjisi, yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.18.' de listelenmiştir. PGE' nin C1s çekirdek seviye spektrumunda, 284,7, 286,3 ve 288,4 eV' de görülen tepe noktaları sırasıyla grafit sp2 C=C, C-O-C ve O-C=O' den kaynaklanır (Diaz ve ark. 1996). C bağlarının yaklaşık %85' i grafit yapıdadır. PPy elektrotları için 284,5 eV merkezli bir tepe noktası elde edildi. Aslında, bu pozisyonda α karbonları ve 284,0 eV' den biraz daha düşük bir pozisyonda β karbonları tespit edilir (Pfluger ve ark. 1984). PGE' nin yaklaşık 284,7 eV' deki zirvesi, PPy' nin α ve β karbonlarının konumunun yorumlanmasını engellese de, yoğunluk, α ve/veya β karbonlarının varlığının bir işareti olabilir. 285,0 eV civarında merkezlenen tepe, hidrojen fazlalığından kaynaklanan düzensiz tipteki karbonları temsil eder (Pfluger ve ark. 1984). CV ölçümlerinden sonra

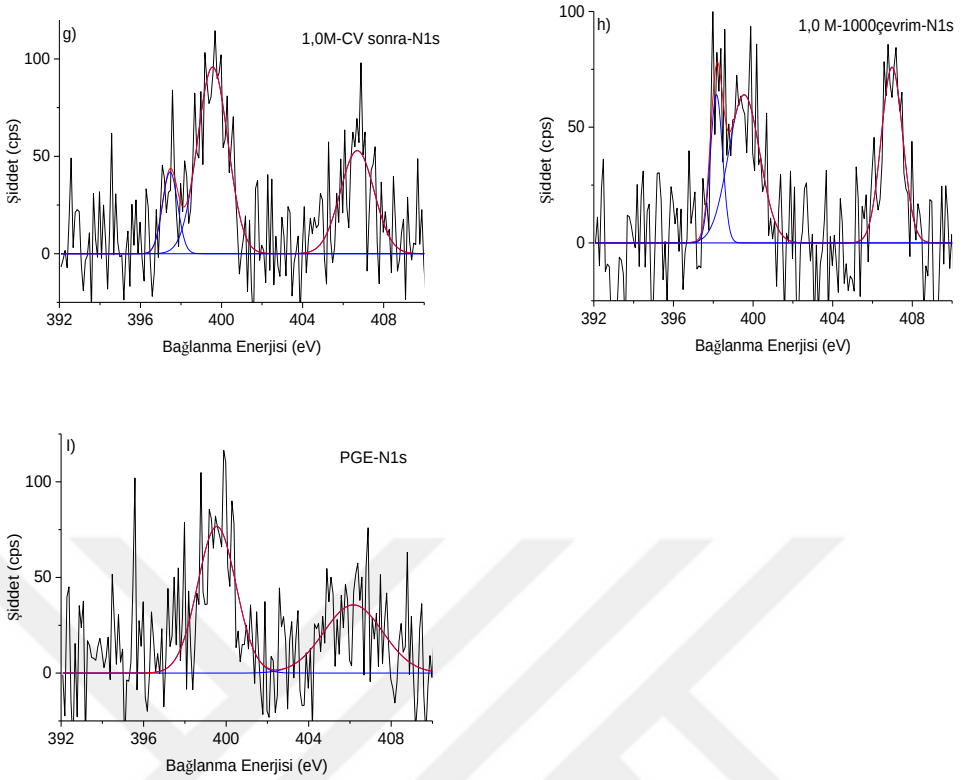
yoğunluğu artar ve karbon bağlarının %85' i 1000 döngüden sonra düzensiz tiptedir. Bu, PPy elektroduna yerleştirilmiş ve lokalize H^+ iyonlarından kaynaklanır. 286,6 eV' de bir tepe noktasının tespiti, yüzeydeki C-N bağlanmasının ve/veya PPy' nin hızlandırılmış elektronların PGE' nin daha derin katmanlarına nüfuz etmesine izin veren daha gevşek bir yapı haline gelmesi nedeniyle C-O-C' nin bir sonucu olabilir. PGE' nin N1s çekirdek seviye spektrumunda, değerler az miktardan dolayı oldukça dalgalıdır, ancak sırasıyla nötr N (-NH-) ve N-oksidi temsil eden 399,5 ve 406,2 eV' deki pikler elde edilir (Poh ve ark. 2013). PPy elektrotlar için benzer tepe noktaları gözlemlenir ve ayrıca 398,0 eV civarında bir tepe noktası ortaya çıkar. Bu, imin benzeri nitrojen (=N-) formundaki yapısal kusurlara atfedilir (Ruangchuay ve ark. 2002; Marandi ve ark. 2012). Bu pikin yoğunluğu CV ölçümlerinden önce ve sonra PPy elektrot için yakındır, ancak 1000 kez döngülü elektroddan sonra N oranı % 0.8' e kadar düşse bile artar. Polarona (~401,0 eV) ve bipolarona (~402,0 eV) ait pikler tespit edilemedi. PPy elektropolimerizasyon reaksiyonu sırasında bilindiği gibi 2 (monomerlerden) ve 0.25 (katkı iyonundan) elektron/molekül yer alır (Diaz ve ark. 1981). Katkı iyonları, polaron ve bipolaron şeklinde N' ye bağlanır. Yani, N' nin sadece %10' u bu formdadır. PGE' nin N içeriği de dikkate alınırsa bu oran daha da azalır ve bahsedilen piklerin saptanmasını engeller. Bununla birlikte, elde edilen S2p tepe noktaları, polaron ve bipolaronun varlığını gösterir. PGE' nin O1s çekirdek seviyesi spektrumunda, 529,9 ve 531,4 eV'de görülen tepe noktaları metal oksit ve C-O bağlarından kaynaklanmaktadır. Metal oksit tepe noktası, kildeki oksijen bağlı metallerden kaynaklanır ve PPy elektrot için yoğunluk yarıdan fazla azalır. CV' den sonra ve 1000 kez döngülü ölçümlerden sonra, muhtemelen PPy elektrodunda meydana gelen küçük gözeneklerin bir sonucu olarak tekrar artar, bu da ivme elektronlarının elektroda nüfuz etmesine izin verir. PGE' nin S2p çekirdek seviye spektrumlarında, CV ölçümlerinden önce ve sonra, 168,7 eV' de merkezlenmiş sadece bir tepe elde edilmiştir. Bu, $SO4^{-}$ katkı iyonlarına atfedilir. 1000 çevrimden sonra elektrot için 168,2 ve 169,5 eV' de iki tepe vardır. Birincisi katkı iyonlarına atfedilir ve ikincisi metal sülfatlardan dolayı oluştuğu söylenebilir. N miktarının PGE için ölçülenden daha düşük değerlerde olması, kil içindeki metallere $SO4^{-}$ iyonlarının bağlanmasından dolayı olabilir.

Çizelge 4.17. Elektrotlar ve PGE' nin XPS ile analiz edilen kimyasal içerikleri

	C %	N %	S %	O %	Clay %
pge	52,3	1,1	1,8	29,2	15,6
ppy	55,6	1,5	2,7	25,8	14,5
ppy-cv sonrası	60,4	1,2	2,2	25,0	11,4
ppy-1000cycle	58,4	0,8	2,6	25,9	12,4



Şekil 4.34. a) XPS survey, b) 1,0 M PPy, c) 1,0 M PPy-CV sonrası, d) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, e) PGE' nin C1s pikleri, f) 1,0 M PPy, g) 1,0 M PPy-CV sonrası, h) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, i) PGE' nin N1s pikleri



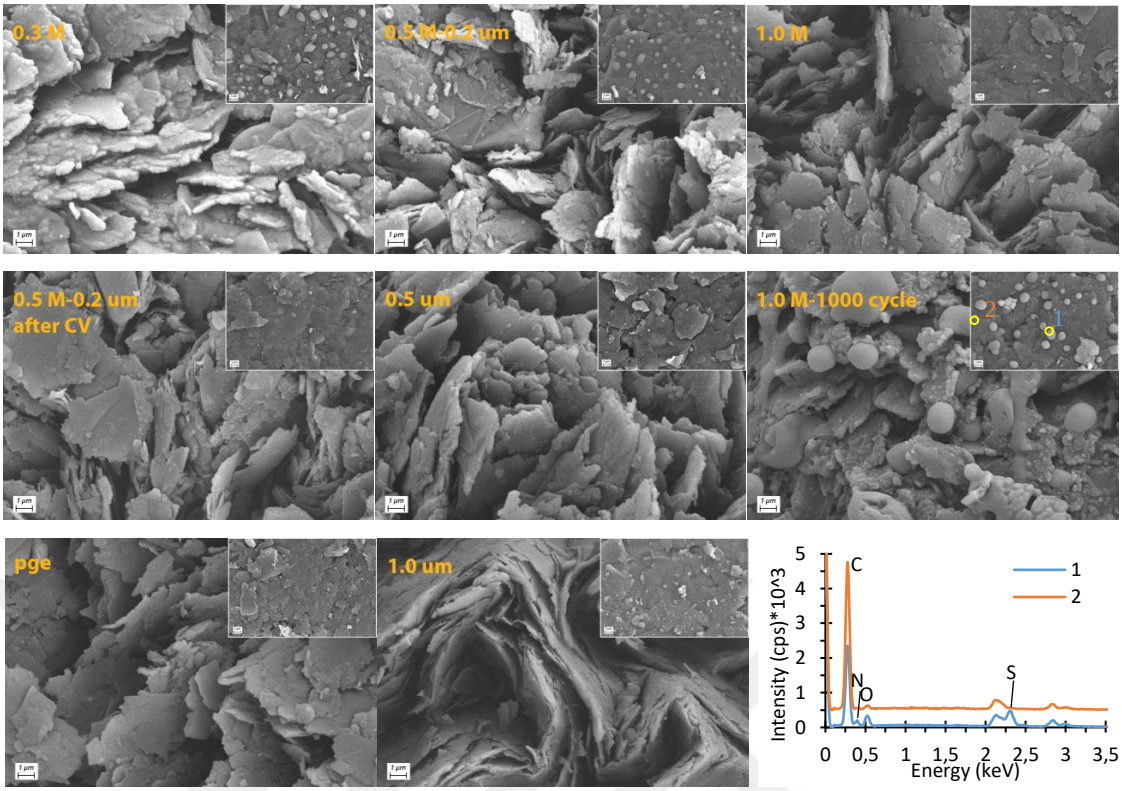
Şekil 4.34. a) XPS survey, b) 1,0 M PPy, c) 1,0 M PPy-CV sonrası, d) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, e) PGE' nin C1s pikleri, f) 1,0 M PPy, g) 1,0 M PPy-CV sonrası, h) 1000 çevrim sonunda 1,0 M PPy elektrodun, i) PGE' nin N1s pikleri (devam)

Çizelge 4.18. C1s, N1s, S2p ve O1s'nin ayrıştırılmış çekirdek spektrumlarından elde edilen sonuçlar

	PGE			PPy-before CV			PPy-after CV			PPy-1000 cycle			
	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	B.E. (eV)	FWHM (eV)	%	Assigment
C1s	284.7	1.3	83.7	284.6	1.2	65.8	284.6	1.1	54.3	-	-	-	sp3 C-C// α-β karbonlar
	-	-	-	285.1	2.7	29.9	285.2	2.6	40.9	285.1	1.3	84.5	Düzensiz karbonlar
	286.3	1.3	8.9	-	-	-	-	-	-	286.6	1.3	9.9	C-O, C-N, C-N+, C=N
	288.4	1.6	7.5	288.3	1.3	4.3	288.5	1.3	4.8	288.5	1.8	5.5	C=O, C=N+
N1s	-	-	-	398.0	0.9	13.2	397.5	0.9	12.0	398.2	0.7	45.4	C=N
	399.5	2.2	58.4	399.7	1.6	45.3	399.6	1.8	54.5	399.6	1.9	37.0	NH pirol
	406.2	3.3	41.6	406.9	2.2	41.5	406.7	2.0	33.5	407.0	1.3	17.6	N-oksit
S2p	168.7	2.5	100	168.7	2.4	100	168.8	2.4	100	168.2	1.7	55.6	HSO_4^-/SO_4^-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	169.5	1.6	44.4	metal sülfat
O1s	529.9	1.1	13.1	529.8	1.0	5.8	529.9	1.2	13.5	529.9	0.9	8.6	metal-oksit
	531.4	2.7	86.9	531.4	2.5	94.2	531.7	2.3	86.5	531.4	2.8	91.4	C-O

4.3.1.7. PGE/PPy Elektrotların SEM ve EDX Sonuçları

Morfolojik değişimler hem yüzeyden hem de 45° ölçüm açısı ile kesitten alınan SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Şekil 4.35.' de enine kesit görüntüleri sunulmaktadır ve küçültülmüş şekiller yüzey morfolojisini göstermektedir. PGE, nispeten keskin kenarları olan düzlemsel bir yapıya sahiptir. Farklı boyutlardaki bu keskin kenarlı yapıların istiflenmesi, tabakalar arasında boşluk oluşmasına neden olur. Bununla, biriktirme alanı genişletilir ve dolayısıyla spesifik kapasitans arttırılabilir. Elektrotları PPy ile oluştururken, düzlemleri örtmek ile şarj/deşarj gereği iyon hareketine izin verecek kadar boşluk bırakmak arasında bir denge kurmak önemlidir. Bu nedenle biriktirme parametresi olarak Py monomer derişimi ve elektrot kalınlığı değiştirilmiştir. 0,3 M Py monomer derişimi için, enine kesit görüntüde, PGE' nin keskin kenarları PPy elektrot tarafından yumuşatılır. Bu grafit düzlemler üzerinde iğnemsi ve dairesel tabakalar elde edilir. Monomer derişimi arttıkça kademeli bir morfoloji değişikliği olur, yani dairesel şekilli tabakaların boyutu küçülür ve iğneler neredeyse kaybolur, bu da küçültülmüş şekillerden çok net bir şekilde görülmektedir. EDX sonuçlarına göre dairesel şekilli bölgeler N ve S bakımından zengin, iğnemsi yapılar ise zayıftır. PPy katmanı kalınlaştıkça, PPy zincirlerinin PGE' nin iç alanını doldurduğu ve katmanları birbirine yakınlaştırdığı görülmektedir. Yüzeyde dairesel şekillerin boyutları küçülür ve daha düzgün bir yüzey gözlemlenir. Dolayısıyla morfolojik özellikler, spesifik kapasitans davranışıyla çok uyumludur. Ayrıca, CV ölçümlerinden sonra yüzeyde fazla bir fark oluşmamıştır, ancak 1000 kez döngülü PGE/PPy elektrot için grafit katmanlarının kenarı çeşitli boyutlarda dairesel şekillerle kaplanmıştır. Kimyasal bileşim Şekil 4.35' de iki bölgeden verilmiştir. PGE' nin C, N, S ve O' ya sahip olması ve PPy'nin gözenekli bir yapıya sahip olması nedeniyle numunelerin tam kimyasal bileşimini belirlemek mümkün değildir. Bu EDX spektrumları, N ve S açısından zengin bölgeleri göstermek için verilmiştir. Au ve Pd' nin tepe noktaları görüntüleme için yapılan kaplamaya aittir.

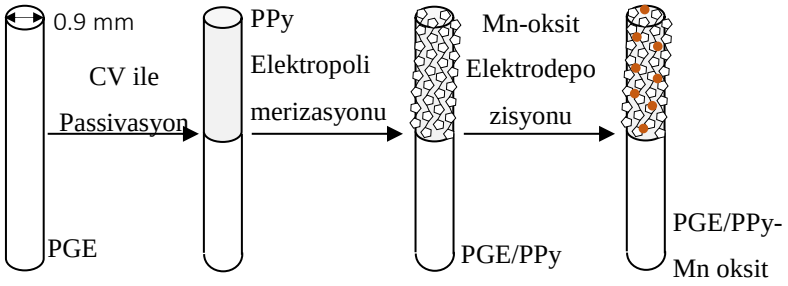


Şekil 4.35. 0,3 M, 0,5 M-0,2 µm, 1,0 M, 0,5 M - 0.2 µm CV sonrası, 0,5 µm, 1000 çevrimden sonra 1,0 M Py monomer, PGE ve 1,0 µm elektrotlarının SEM görüntüleri

4.3.2. PGE/PPy-Mangan oksit Elektrotlar

4.3.2.1. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Üretilmesi

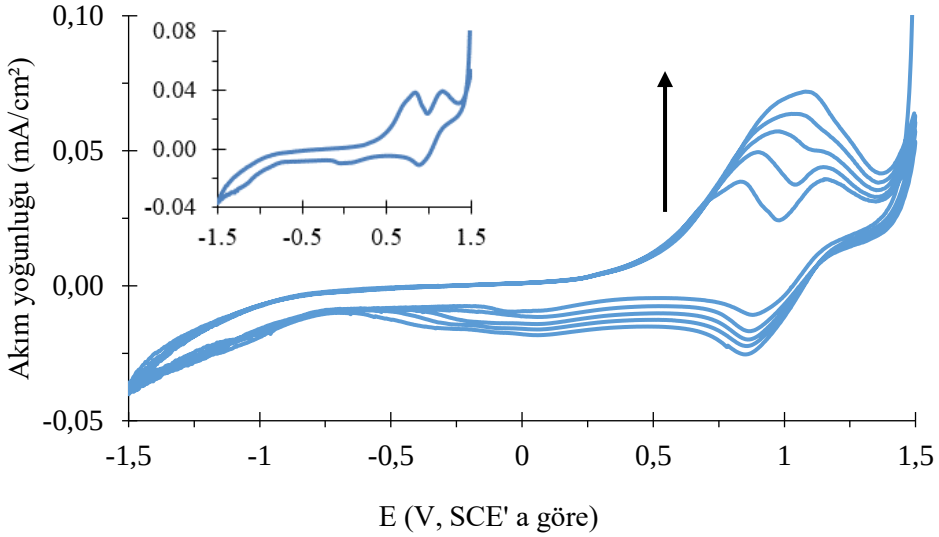
Manganın elektrokimyasal depozisyonu için PGE üzerine büyütülmüş derişimi 0,5 M Py monomeri ve 0,5 M H_2SO_4‘ ten oluşan çözeltiden PGE/PPy elektrotlar bir alttabaka olarak kullanıldı. İki seri halinde PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar üretildi. Şekil 4.36.’ da şematik olarak PGE/PPy-Mn oksit elektrotların üretimi verildi. Bu şemanın PGE/PPy elektrot oluşum şeması kısmı Bölüm 4.3.1. Şekil 4.23.’ de verilmişti. İlk seride elektrotların elektrokimyasal depozisyonu için çözelti derişimleri 0,2, 0,5, 0,7 ve 1,0 M olarak belirlendi. İkinci seride ise yük yoğunluğu 14, 42, 70, 98 ve 140 mC/cm^2 olan PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar elektrokimyasal depozisyonu 0,5 M mangan sülfat ($MnSO_4$) çözeltisi, 0,9 V depozisyon potansiyeli ile PGE/PPy alttabaka üzerine depozit edildi.



Şekil 4.36. PGE/PPy-Mn oksit elektrotun üretim aşamalarının şematik gösterimi

4.3.2.2. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

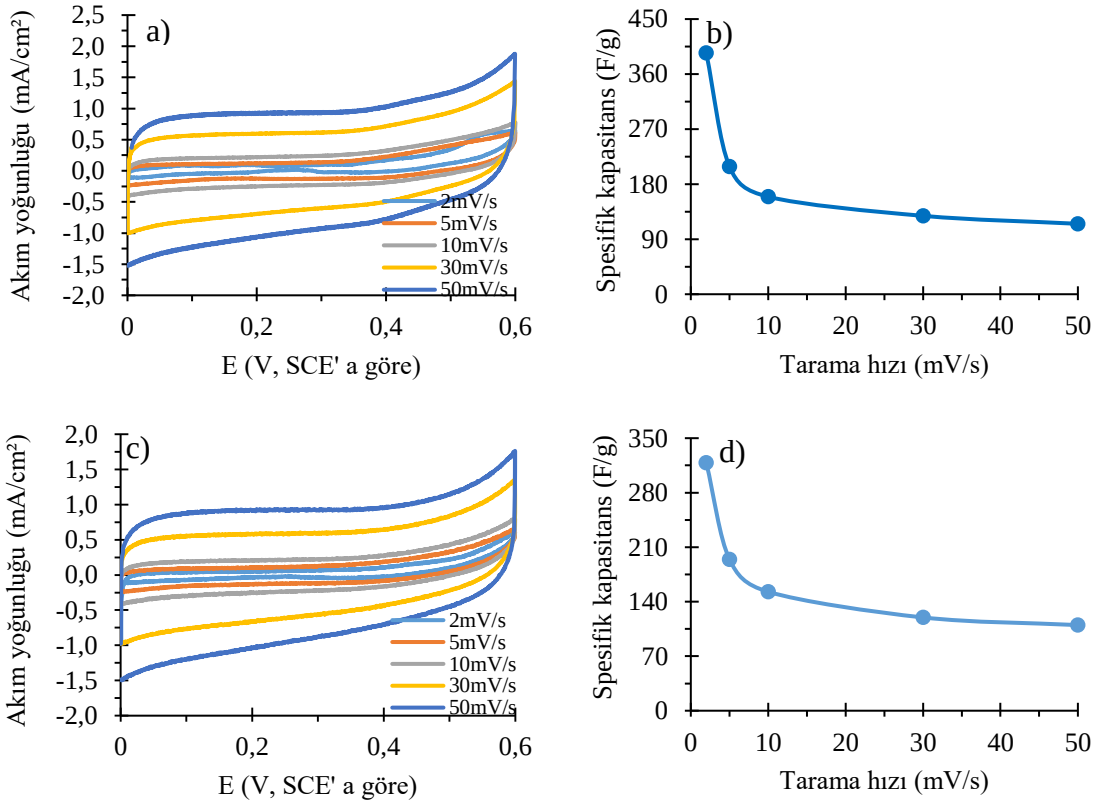
Mangan oksit depozisyonu için kullanılan 0,5 M derişiminde $MnSO_4$ çözeltisinin depozisyon işleminin gerçekleştiği potansiyel değerini belirlemek için CV yöntemi kullanıldı. CV eğrisi elde etmek amacıyla potansiyel taraması 50 mV/s hızla, SCE' ye göre +1,5 V ile -1,5 V arasında, platin tel elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.37.' de 1,5 V' tan başlayıp 1,15 V' a kadar MnO_2 oluşumu, 0,83 V civarında Mn^{+2} indirgenmesi gerçekleşti. Bu kısımda yüzeyde Mangan depozisyonu olup bu katodik tarafta görünen 2 pike atfedilebilir. Döngü sayısı arttıkça yüzeyde biriken katman kalınlaştıkça bu 2 pik tek pike dönüşür. Bu dönüşümün daha anlaşılır olması için küçültülmüş halde sadece 1. döngü Şekil 4.37. içerisine verildi.



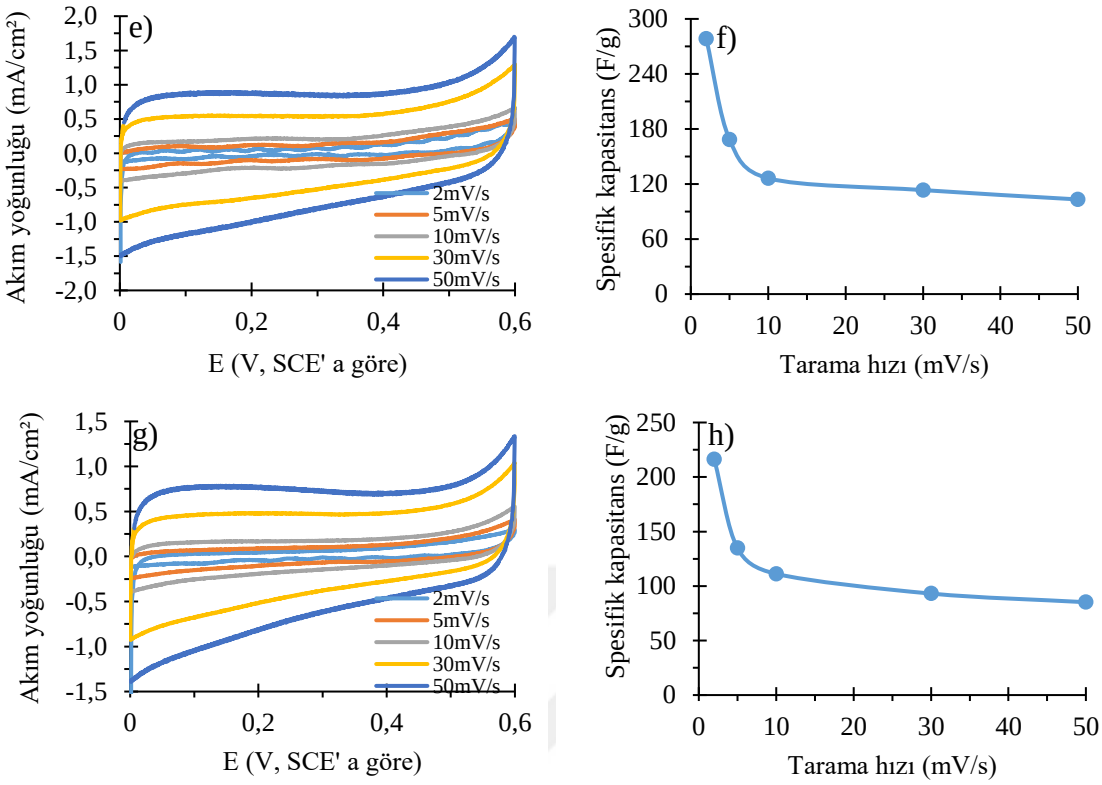
Şekil 4.37. 0,5 M derişiminde $MnSO_4$ çözeltisinin CV eğrisi

4.3.2.3. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Kapasitif Davranışları

Elektrotların kapasitans değerleri, 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde, 0/0,6 V (SCE' a göre) potansiyel aralığın da, 5 devir halinde CV tekniği ile yapıldı. Her devir için tarama hızları, 2, 5, 10, 30 ile 50 mV/s olarak değiştirildi. 10 mC yük miktarında, 0,9 V potansiyelde, 0,2, 0,5, 0,7 ve 1,0 M $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların CV eğrisi ve spesifik kapasitans–tarama hızı grafiği verildi (Şekil 4.38.). Enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları hesaplanmış ve 2 mV / s tarama hızındaki değerler Çizelge 4.19.' de sunuldu. Şekil 4.38.' de görüldüğü gibi en yüksek kapasitans değeri 394,41 F/g olup 0,2 M $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektroda ait çıktı. Bu serinin en düşük kapasitans değeri 1,0 M $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotta 216,6 F/g olmasına rağmen kapasitans tutma oranı % 39' dan fazla olduğu görüldü.

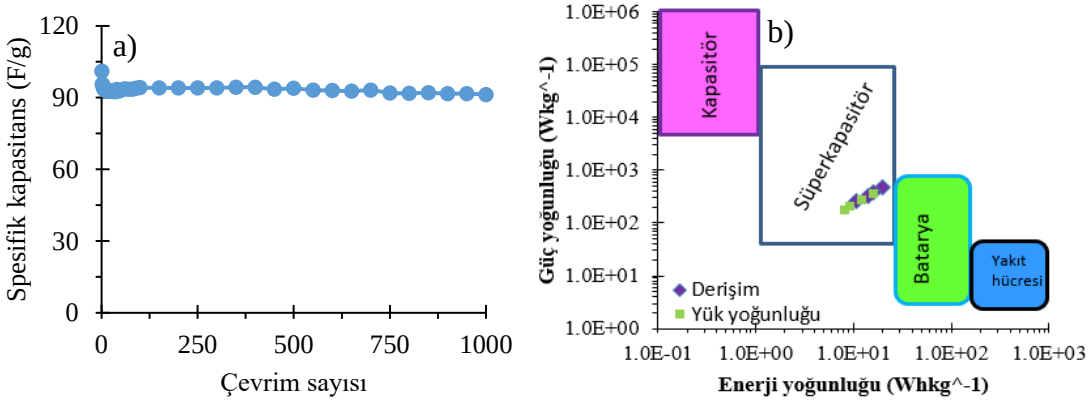


Şekil 4.38. (a-b) 0,2, (c-d) 0,5, (e-f) 0,7 ve (g-h) 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri



Şekil 4.38. (a-b) 0,2, (c-d) 0,5, (e-f) 0,7 ve (g-h) 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarının CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri (devam)

0,2 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrodun 50 mV/s tarama hızında 1000 çevrim sonunda spesifik kapasitans değerini ~%90 koruduğu görüldü (Şekil 4.39. a)). Mor ve yeşil noktalar, sırasıyla derişim ve yük yoğunluğunu temsil eder. Tüm enerji ve güç yoğunluğu değerleri Ragone grafiğinde süper kapasitör alanında bulundu (Şekil 4.39. b)).

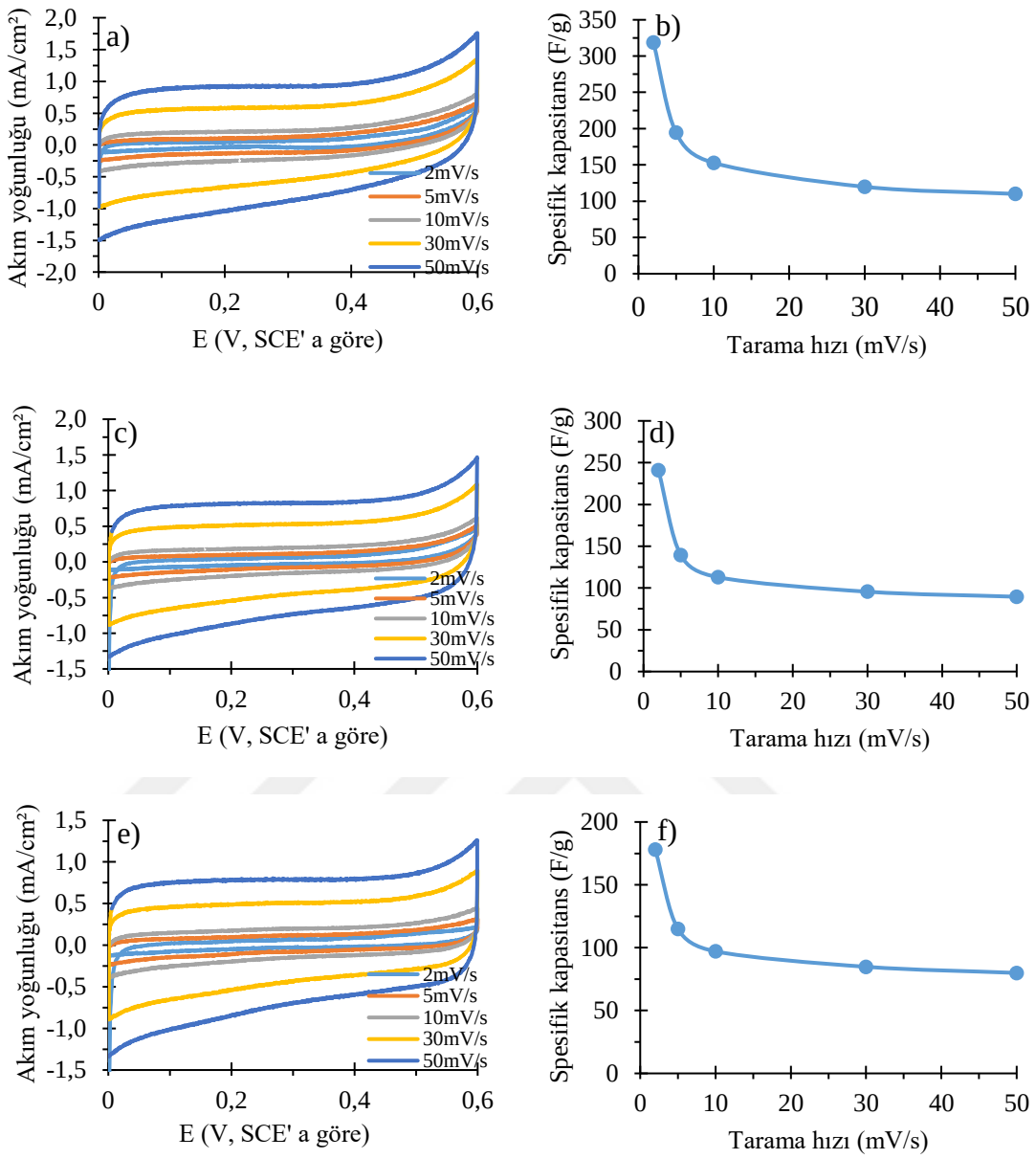


Şekil 4.39. a) 0,2 M $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilmiş PGE/PPy-Mn oksit elektrodun 1000 döngü sonunda spesifik kapasitans değerleri b) Ragone eğrisi

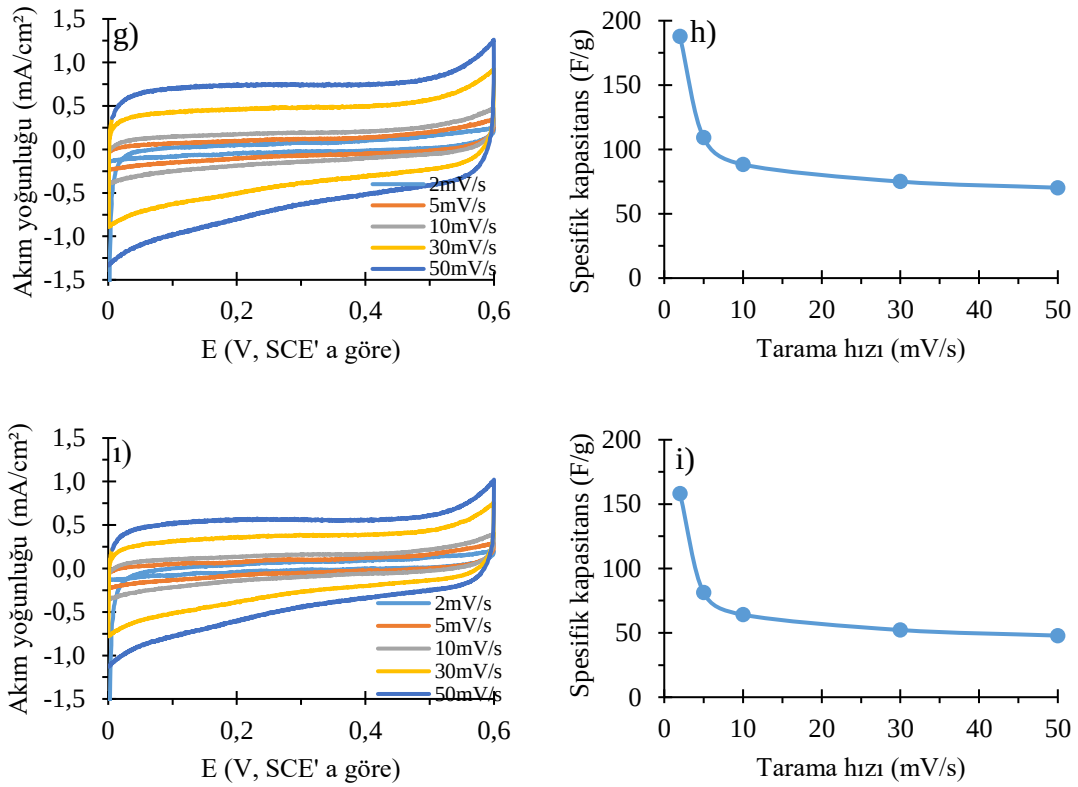
Çizelge 4.19. Derişimi 0,2-1,0 M arası değişen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 2 mV / s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları

Mn derişimi (M)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)	Kapasitans tutma oranı (%)
0,2	19,73	464,38	29,20
0,5	17,19	375,03	34,53
0,7	13,93	327,82	37,06
1,0	10,81	254,55	39,39

İkinci olarak Mn yük miktarı değiştirildi. 0,9 V potansiyelde 14, 42, 70,98 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda Mn-oksit depozisyonu yapılarak PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar üretildi. 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde, 0/0,6 V (SCE' a göre) potansiyel aralığında kapasitif davranışı incelendi (Şekil 4.40.). Çizelge 4.20.' de 2 mV/s tarama hızında enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları verildi. 14 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektrodun kapasitans değeri 318,53 F/g olup, kapasitans tutma oranıda % 34,53' tür.



Şekil 4.40. (a-b) 14, (c-d) 42, (e-f) 70, (g-h) 98 ve (ı-i) 140 mC/cm^2 yük miktarındaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri

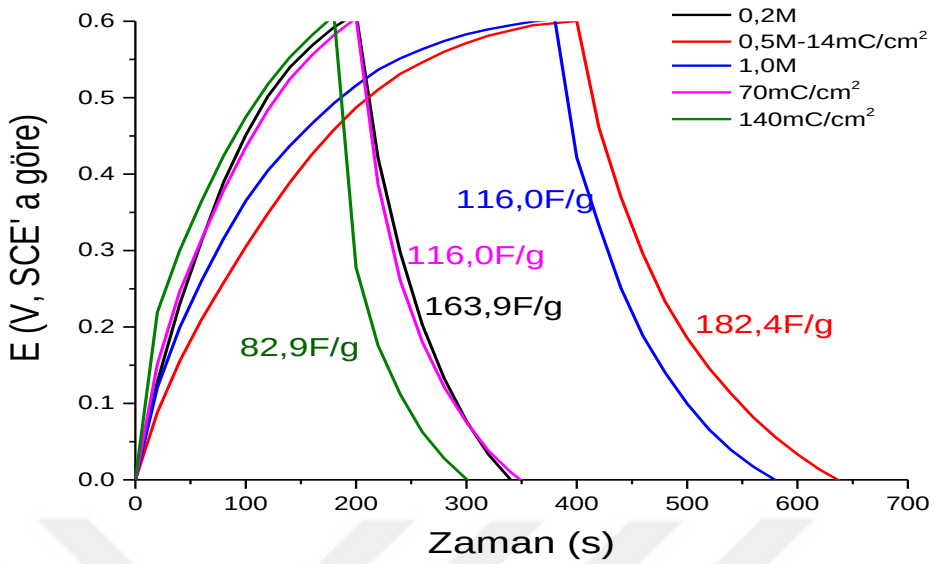


Şekil 4.40. (a-b) 14, (c-d) 42, (e-f) 70, (g-h) 98 ve (ı-i) 140 mC/cm^2 yük miktarındaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların CV ve spesifik kapasitans-tarama hızı eğrileri (devam)

Çizelge 4.20. Yük yoğunluğu 14–140 mC/cm^2 arası değişen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 2 mV/s tarama hızında hesaplanan enerji, güç yoğunlukları ve kapasitans tutma oranları

Yük yoğunluğu (mC/cm²)	Enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Güç yoğunluğu (W/kg)	Kapasitans tutma oranı (%)
14	15,94	375,03	34,53
42	12,05	283,56	37,16
70	8,91	209,76	44,86
98	9,39	220,96	37,41
140	7,91	186,24	30,26

Ayrıca derişim ve yük yoğunluğu serileri için GCD ve Bölüm 4.3.2.3' de CV eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerlerinin uyumlu olduğu görüldü (Şekil 4.41). Bu uyum ile şekildeki GCD eğrisi içerisinde eğri ile aynı renkte yazılmış olarak verilen değerler ile kanıtlanmış oldu.



Şekil 4.41. Tüm PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 0,5 A/g' deki GCD eğrisi ve burdan hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

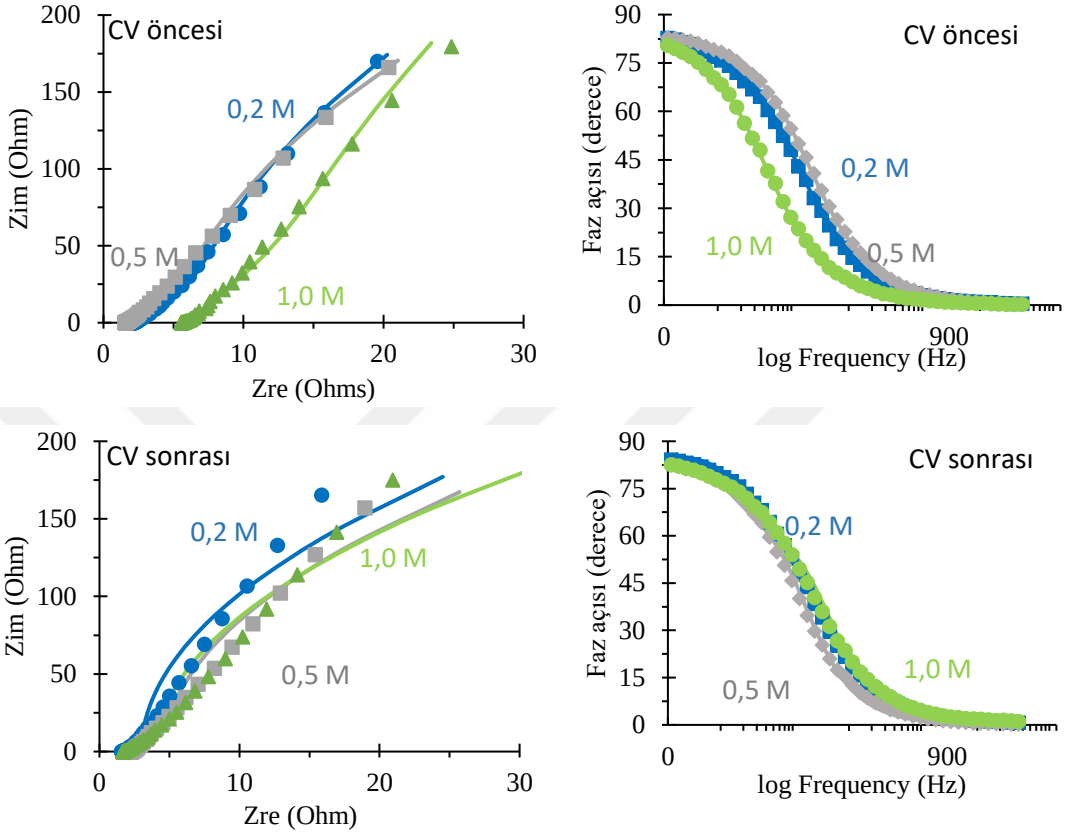
4.3.2.4. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların EIS Sonuçları

PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar ile çözelti arayüzlerinde meydana gelen reaksiyonları anlamak için EIS ölçümleri, açık devre potansiyeli (Open Circuit Potential, OCP)' nde 10^{-1} ile 10^{4} Hz frekans aralığın da 10 mV genlik potansiyeli ile yapıldı.

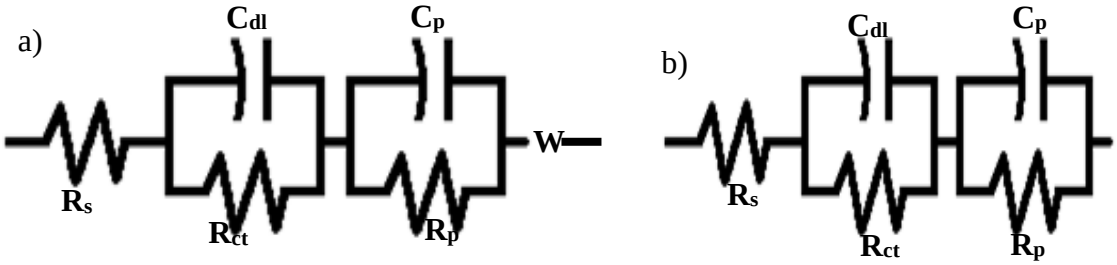
EIS ölçümleri 1,0 M H_2SO_4 içinde alındı. İlk olarak 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların EIS sonuçları CV öncesi ve sonrası olarak verildi. CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların sırasıyla faz açıları 83,4, 83,2 ve 82º olduğu görüldü (Şekil 4.42.). CV sonrasında ise faz açıları sırasıyla 84,5, 83 ve 83,1º çıktı. CV öncesi ve sonrasında faz açılarında kayda değer bir değişim gözlenmedi. Ancak 90°' ye yakın olduğundan kapasitif davranıştan bahsedilebilir. CV sonrasında 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların gerçek empedansı ve sanal empedans değeri çok fazla değişmedi.

Şekil 4.43.' de PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için a) CV' den önce ve b) CV' den sonra alınan EIS sonuçlarının fit edildiği eşdeğer devre şeması çizildi. Eşdeğer devre

parametreleri R_s: çözelti direnci, R_{ct}: yük transfer direnci, C_{dl}: çift katmanlı kapasitans, R_p: gözenek direnci, C_p: gözenek kapasitansı ve W (Warburg) difüzyon katsayısı olarak tanımlandı.



Şekil 4.42. CV öncesi ve sonrası 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.43. PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için a) CV' den önce ve b) CV' den sonra elde edilen eşdeğer devre şemaları

Çizelge 4.21.' te CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin değerlerinden de görüldüğü gibi χ^2 değerleri 10^{-4} civarındadır. CV öncesinde kurulan çift katmanlı

kapasitans azalsada CV sonrasında da C_{dl} olduğundan kapasitif davranışın korunduğu söylenebilir. Çizelge 4.22' de CV' den sonra eşdeğer devre parametrelerinin değerleri verildi. CV öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında O.C.P ve R_s değeri 0,2 ve 1,0 M derişimli elektrotlarda azalırken 0,5 M için arttığı görüldü. C_p ve R_p değerinde 0,2 ve 1,0 M için artarken 0,5 M derişimli elektrotta azaldı.

Çizelge 4.21. CV' den önce 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotların eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

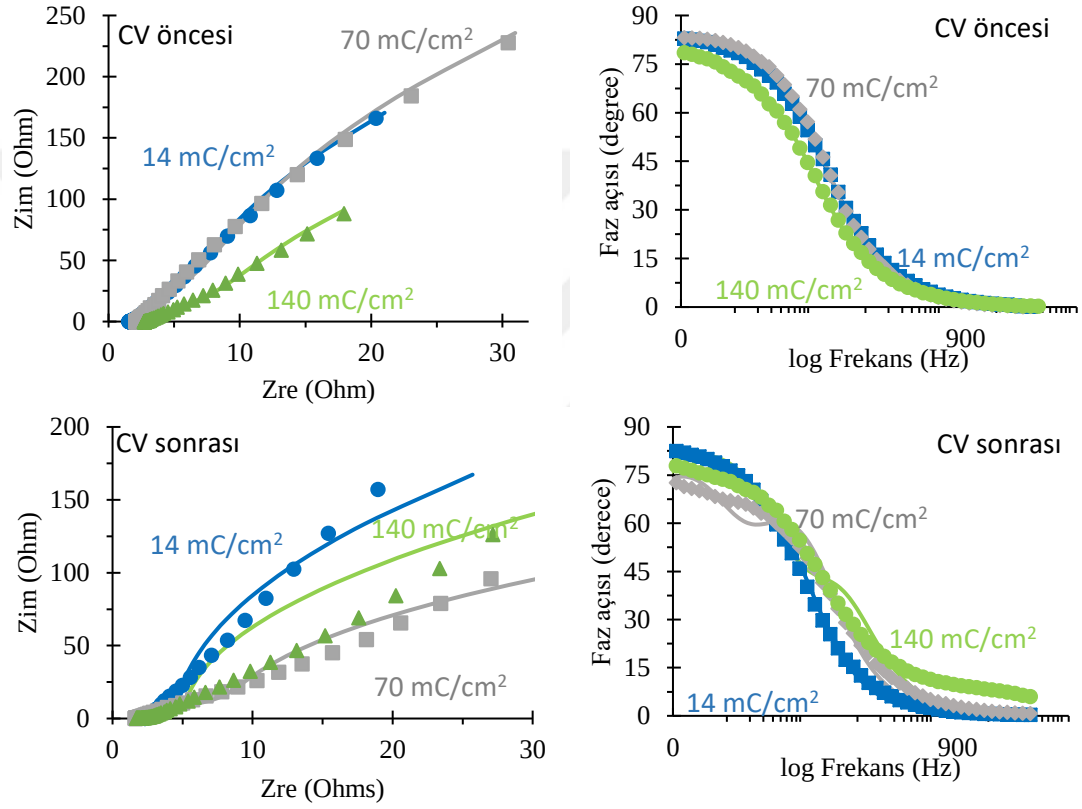
				R(CR)(CR)W				
$MnSO_4$ derişimi(M)	**O.C. (V)**	**χ^2 ($x10^{-4}$)**	**R_S (Ohm)**	**C_{dl} (mF)**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**	**W (S.sec^.5)**
0,2	0,188	1,18	2,16	9,38	2,682	0,48	0,002	0,17
0,5	0,133	1,79	1,53	0,56	0,002	9,54	2,199	0,20
1,0	0,204	9,11	5,51	9,16	4,471	0,86	0,003	0,11

Çizelge 4.22. CV' den sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotların eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

				R(CR)(CR)			
$MnSO_4$ derişimi(M)	**O.C. (V)**	**χ^2 ($x10^{-3}$)**	**R_s (Ohm)**	**C_{dl} (mF)**	**R_{ct} (kOhm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**
0,2	0,149	2,15	1,66	0,16	0,00137	8,86	1,481
0,5	0,168	1,47	2,37	0,26	0,00238	9,37	1,354
1,0	0,154	3,59	1,77	0,12	0,00233	8,18	1,273

CV' den önce 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,5 M derişimdeki $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların sırasıyla faz açıları 83,2, 83,1 ve 78º olduğu görüldü (Şekil 4.44). CV sonrasında ise faz açıları sırasıyla 83, 74,5 ve 78,7º çıktı. 14 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda önemli bir değişim gözlenmezken 70 mC/cm^2 yük yoğunluğunda direnç davranışına yaklaştığı söylenebilir. CV sonrasında 14 mC/cm^2 yük yoğunluğunda sanal ve gerçek empedans değişmezken 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda ikiside arttı. 70 mC/cm^2 yük yoğunluğunda ise sanal empedans azalırken gerçek empedans değeri değişmedi. Çizelge 4.23' de CV' den önce 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin değerlerinden de görüldüğü gibi yük miktarı arttıkça R_s çözelti direnci

artarken C_{dl} azaldı. Çizelge 4.24' de CV' den sonra eşdeğer devre parametrelerinin değerleri verildi. CV öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında R_s değeri 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarda azalırken 14 mC/cm^2 için arttığı görüldü. C_{dl} 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarda artarken 14 mC/cm^2 için azaldı. R_{ct} yük transfer direnci 14 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlarda azaldı. 14 mC/cm^2 için ise arttığı gözlendi. C_p ve R_p tüm yük miktarları için azaldı.



Şekil 4.44. Kapasitif davranışın incelendiği CV öncesi ve sonrası 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri

Çizelge 4.23. CV' den önce 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

			R(CR)(CR)W					
Yük yoğunluğu (mC/cm²)	**O.C. (V)**	**χ^2 (10^{-4})**	**R_s (Ohm)**	**C_{dl} (mF)**	**R_{ct} (Ohm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**	**W (S.sec^.5)**
14	0,133	1,79	1,53	0,56	2,60	9,54	2,19	0,20
70	0,298	1,91	2,05	0,44	4,23	6,81	2,54	0,25
140	0,247	1,52	2,68	0,32	3,72	9,31	1,09	0,12

Çizelge 4.24. CV' den sonra 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar için eşdeğer devre parametrelerinin uygun değerleri

			R(CR)(CR)				
Yük yoğunluğu (mC/cm²)	**O.C. (V)**	**χ^2 (10^{-3})**	**R_s (Ohm)**	**C_{dl} (mF)**	**R_{ct} (Ohm)**	**C_p (mF)**	**R_p (kOhm)**
14	0,168	1,47	2,37	0,26	2,38	9,37	1,354
70	0,139	7,92	1,75	9,08	6,73	0,11	0,438
140	0,169	0,23	2,16	3,31	2,98	5,18	0,811

4.3.2.5. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların Mott-Schottky Analizi

Tüm PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar -0,2/0,5 V potansiyel aralığın da, 1,0 M H_2SO_4 çözeltisi içinde alındı. 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların M-S eğrileri Şekil 4.45.' de CV öncesi ve sonrası olarak sunuldu. Görüldüğü gibi, elektrotların, CV öncesi ve sonrasında p-tipi yarı iletkenler olduğu ortaya çıktı. M-S grafiklerinin eğiminden hesaplanan yarı iletkenlerin taşıyıcı yük yoğunluğu (N_A) ve x- eksenini kestiği noktalardan bulunan düz bant potansiyelleri (E_{fb}) Çizelge 4.25' de verildi. CV sonrası düz bant potansiyeli 0,2 ve 0,5 M için artarken 1,0 M için ise azaldı. Taşıyıcı yük yoğunluğunda ise 0,2 ve 1,0 M' da arttı, 0,5 M içide azalma gözlendi. Şekil 4.45.' de 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda 0,5 M derişimdeki $MnSO_4$ çözeltisinden depozit edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların M-S eğrileri verildi. Yarı iletkenliğin p-tipi olduğu görüldü. Ayrıca bu elektrotların Çizelge 4.26' da CV öncesi ve sonrası bulunan N_A ve E_{fb} değerleri sunuldu. Düz bant potansiyeli 70 ve 140

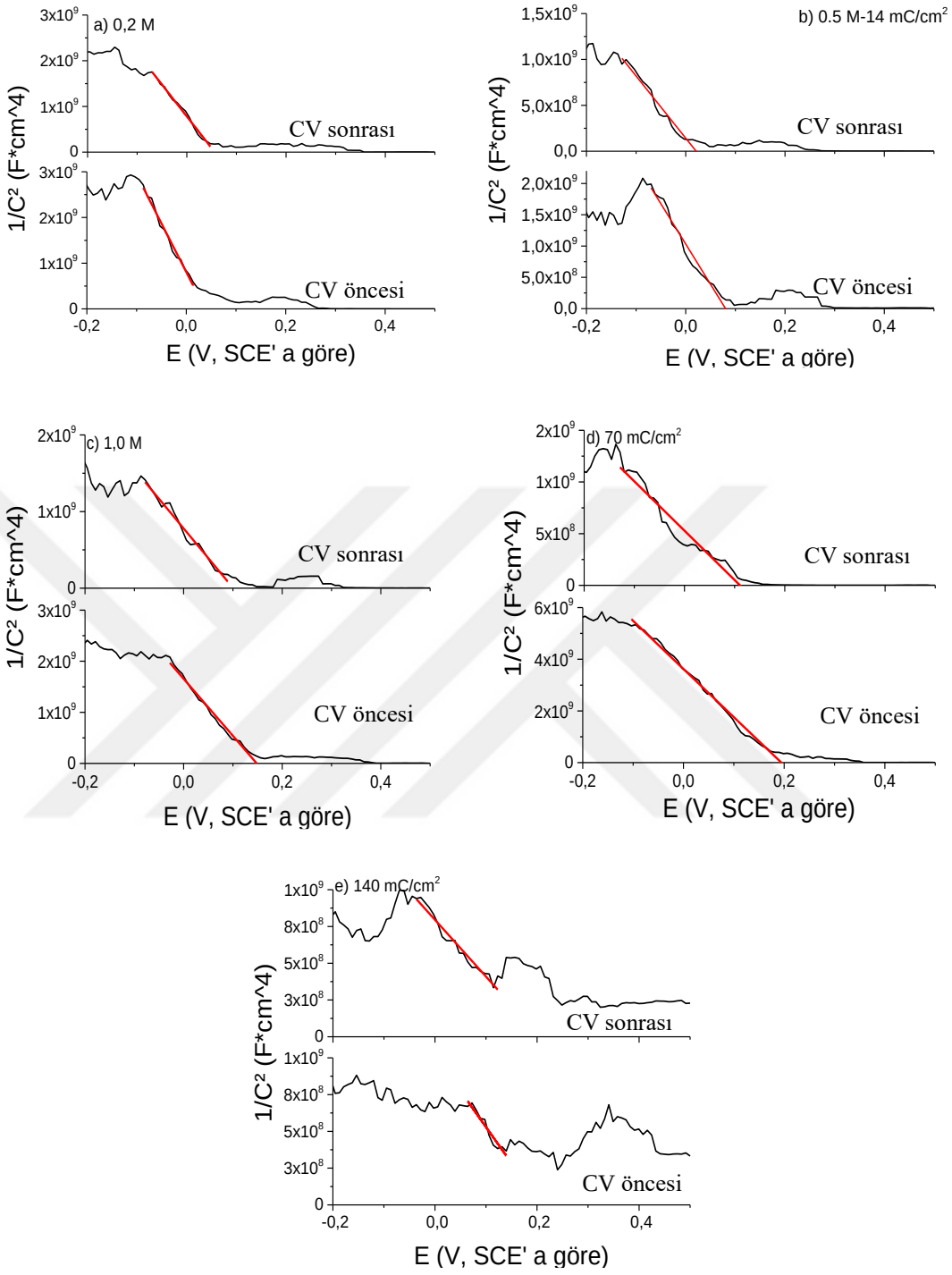
mC/cm^2 yük yoğunluğundaki elektrotlarda azaldı. N_A değerlerinde ise 14 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn elektrotlarda değişiklik gözlenmezken 70 mC yük miktarındaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotta arttı.

Çizelge 4.25. CV' den önce ve sonra 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu

Derişim (M)	E_{fb} (V, SCE' a göre)		N_A (1/cm^3)	
	CV önce	***CV sonra***	***CV önce***	***CV sonra***
0,2	0,037	0,056	6,62E+20	1,02E+21
0,5	0,020	0,080	2,08E+21	1,10E+21
1,0	0,143	0,100	1,26E+20	1,82E+21

Çizelge 4.26. CV' den önce ve sonra 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda PGE/PPy-Mn oksit elektrotların düz bant potansiyeli ve taşıyıcı yük yoğunluğu

Yük yoğunluğu (mC/cm^2)	E_{fb} (V, SCE' a göre)		N_A (1/cm^3)	
	CV önce	***CV sonra***	***CV önce***	***CV sonra***
14	0,020	0,080	2,08E+21	1,10E+21
70	0,194	0,110	7,58E+20	2,96E+21
140	0,208	0,205	2,88E+21	3,66E+21

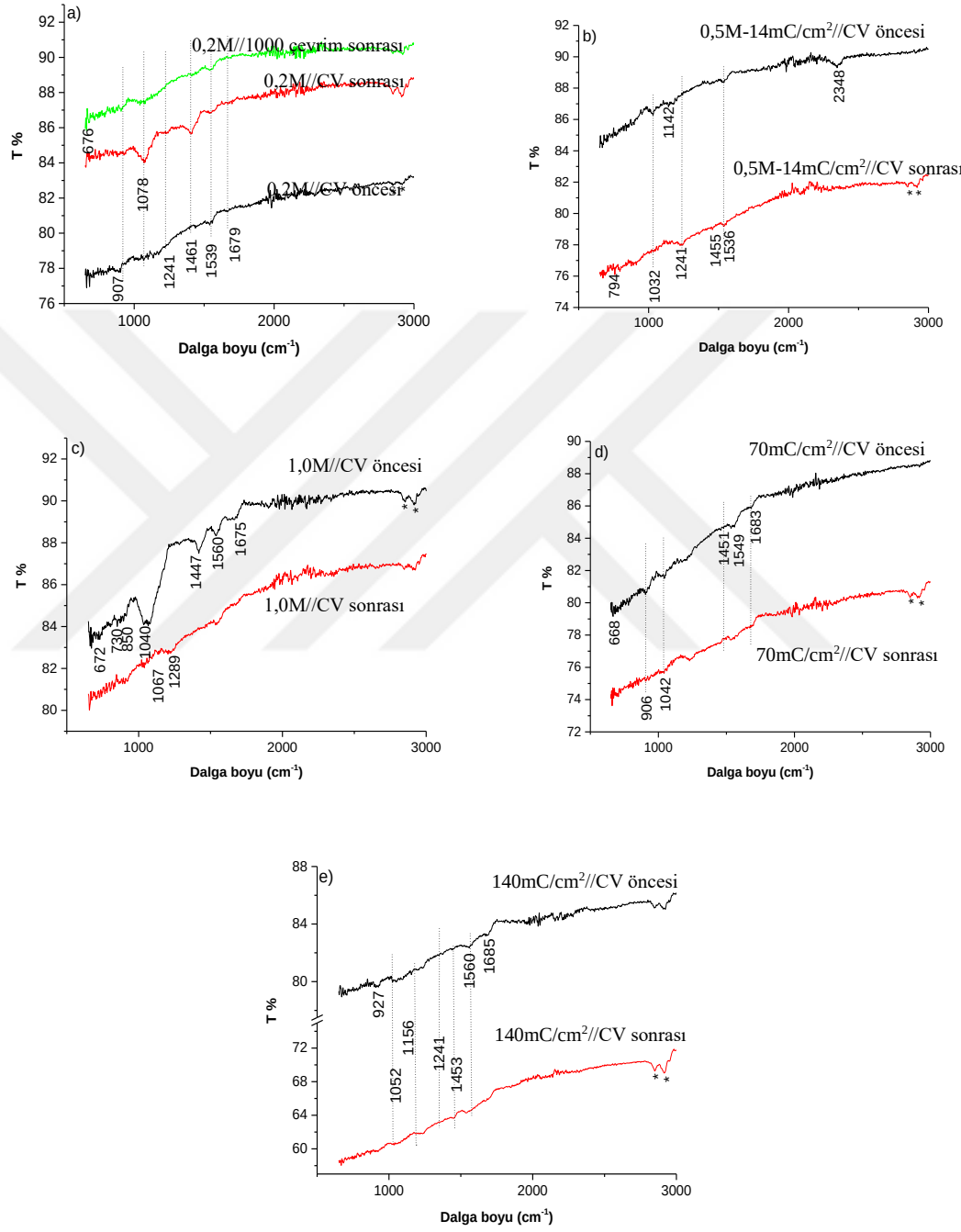


Şekil 4.45. CV öncesi ve sonrası a) 0,2 M, b) 0,5 M-14 mC/cm^2 ve c) 1,0 M derişimli, d) 70 ve e) 140 mC/cm^2 yük yoğunluğunda PGE/PPy-Mn oksit elektrotların M-S grafikleri

4.3.2.6. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların FTIR Spektroskopisi

PGE/PPy-Mn oksit elektrotların yapısal karakterizasyonu FTIR ölçümleri ile incelendi. Şekil 4.46' da 0,2, 0,5 ve 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerinden elde edilen PGE/PPy-Mn oksit elektrotların FTIR spektrumu verildi. Piklerin bazıları kaybolurken bazılarınında değiştiği görüldü. Geçirgenlik CV sonrasında 0,2 M derişimli PGE/PPy-Mn oksit elektrotta artarken diğer elektrotların hepsinde azaldı. Yük yoğunluğu artışı beklendiği gibi geçirgenliğin daha çok azalmasını sağladı (Şekil 4.46). 1000 döngüden sonra geçirgenlik dahada azalmıştır. Pik yoğunlukları, CV sonrasına kıyasla zayıfladı. Bu, $MnSO_4$' ün deşarj sırasında çözeltiye geri verildiği ve dolayısıyla geçirgenliğinin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Bu, şarj sırasında elektroda eklenen iyonların bir sonucudur. 0,2 M elektrot için bunun tersi geçerlidir. Şekil 4.46. derişimin (b, c), yük yoğunluğunun ve kaplamasız PGE' nin (d, e, f) bir fonksiyonu olarak FTIR spektrumlarını gösterir. 730 cm^{-1}, 672 cm^{-1} ve 640 cm^{-1} civarındaki üç farklı pik, kolaylıkla MnO_2 'deki [MnO6] oktahedralin Mn-O gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Shivakumara ve Munichandrajah 2019). 1560 ve 1450 cm^{-1} civarındaki pikler, C=C, C-C ve C-N gerilmeleridir. 1240 ve 1050 cm^{-1} civarındaki pikler, C-H molekül düzleminde bükülmeye karşılık gelir. 960 ve 910 cm^{-1} civarındaki pikler, düzlem eğilmesi hariç C-H' ye aittir (Davidson ve Turner 1995). Yıldız (*) ile işaretlenmiş pikler PGE' den kaynaklanmaktadır. 2903 ve 2843 cm^{-1}' deki pikler, sırasıyla CH_2 simetrik ve asimetrik gerilmeden kaynaklanır. Şekil 4.46.' de görüldüğü gibi. (b) ve (c), derişime bağlı olarak %T önemli ölçüde değişmedi. CV ölçümlerinden sonra, 0,5 M ve 1,0 M derişimli PPy/Mn-oksit elektrotlarının pik yoğunluklarının ve % T' sinin düştüğü görüldü. 1,0 M derişimli elektrodun tepe noktaları oldukça belirgindir. Bu, PPy' nin katkılanma olayının devam ettiği ve baskın olduğu anlamına gelir, bu nedenle mangan oksit birikiminin zayıf kaldığını söyleyebiliriz. Bu nedenle, spesifik kapasitans değeri düşüktür. Beklendiği gibi, yük yoğunluğundaki artış, geçirgenlikte daha büyük bir azalmaya neden oldu. Şekil 4.46. b), d) ve e) yük yoğunluğunun FTIR spektrumu üzerindeki etkisini gösterir. Yük yoğunluğu arttıkça tepe noktalarında veya % T' de değişiklik gözlenmedi. CV ölçümlerinden sonra, PGE yapısından gelen pikler ön plana çıkmış ve tüm elektrotlarda %T' si azalmıştır. Bunlara $MnSO_4$' ün gözenekleri doldurması neden olmuş olabilir. 70 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip elektrotta PGE yapısından (*) ile işaretlenen piklerin kaybolması mangan oksit birikiminin baskın olduğunu ve tam olarak gerçekleştiğini

göstermektedir. Bu XPS analizinde de oldukça belirgin olarak görüldü. 140 mC/cm$^{2'}$ lik bir yük yoğunluğuna sahip elektrotta, geçirgenlik önemli ölçüde azalır ve pikler görünmez, bu da aşırı katkılamanın göstergesidir.

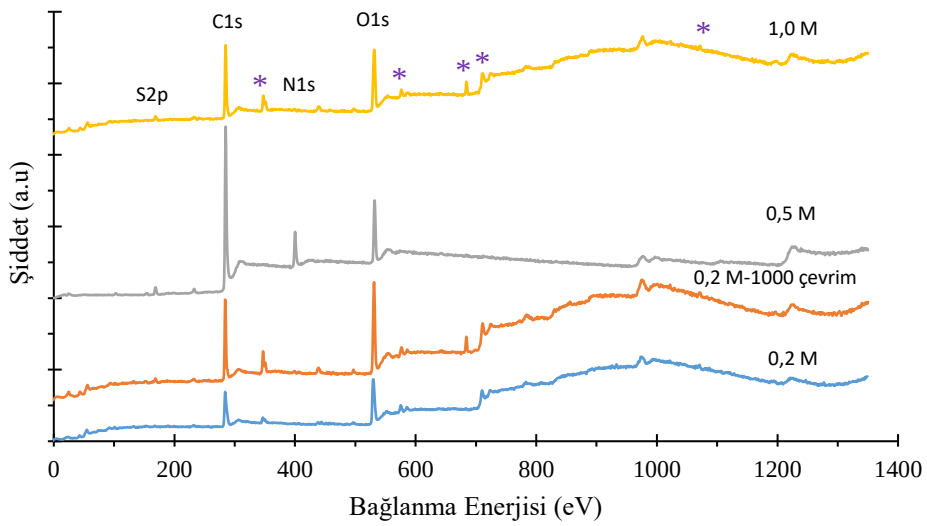


Şekil 4.46. a) 0,2 M, b) 0,5 M, 14 mC/cm^2, c) 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltilerden üretilen, d) 70 mC/cm^2, e) 100 mC/cm^2, f) 0,2 M derişimli çözeltiden üretilen elektrodun 1000 çevrim sonunda elde edilen FTIR spektrumları

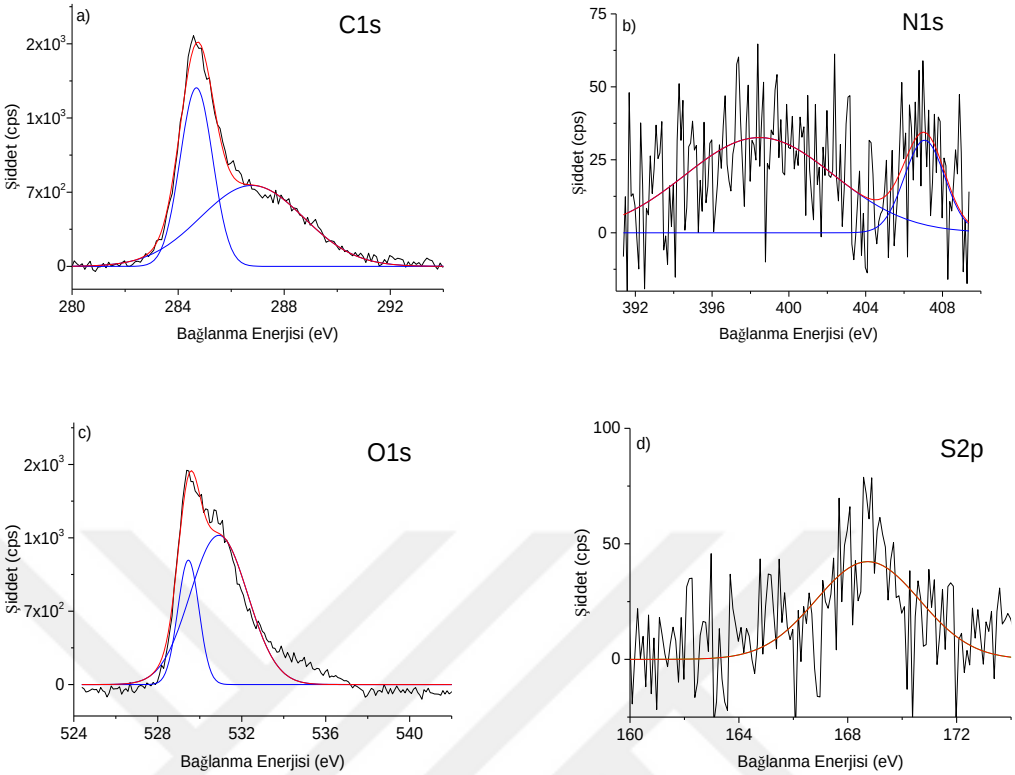
4.3.2.7. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların XPS Analizi Sonuçları

XPS analizinde, bileşendeki her elementin kendine ait temel fotoelektron spektrumlarının ayrıntılı çalışılması yoluyla bileşenin kimyasal bilgileri elde edildi. Şekil 4.47.' de $MnSO_4$ çözeltisinin 0,2 M, 0,2 M 1000 çevrim, 0,5 M ve 1,0 M derişimleri için XPS analizi grafiği verildi. Ayrıca en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan 0,2 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen PGE/PPy-Mn oksit elektroduna ait C1s, N1s, O1s ve S2p piklerinin XPS konumları verildi (Şekil 4.48.). Bu grafikte ana pikleri ve (*) simgesi ile gösterilen PGE yapısından kaynaklı kil denilen karışımın kapsadığı tüm içerikleri sunuldu. Görüldüğü gibi derişim değişimli grafikte Mn2p piki çok küçük olduğundan yansımadı. Bu sebeple Mn varlığını kanıtlamak amaçlı derişim değişimli seriye AAS ile analiz yapıldı. Elde edilen sonuçta 0,2, 0,5, 0,7 ve 1,0 M elektrotlar için sırasıyla 0,066, 0,105, 0,077 ve 0,140 mg/L Mn içeriği saptandı. Sadece derişim değişkenli elektrotlarda 642,2 eV civarındaki Mn2p3/2 piki mevcuttur (Şekil 4.51.). 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki elektrotların XPS analizi yapıldı (Şekil 4.49.). Ayrıca en yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olan 14 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn elektroduna ait C1s, N1s, O1s ve S2p piklerinin XPS konumları verildi (Şekil 4.50.). Derişim ve yük yoğunluğu değişkenine bağlı tüm numunelerde C1s XPS analizinde, sırasıyla C=C ve C-N bağlarına karşılık gelen 284,6 ve 286,0 eV civarındaki tepe noktalarına sahipti. N1s XPS için, 399,8 eV'deki düşük bağlanma enerjisi bileşeni, imin nitrojene (-N =) karşılık gelir, 399,8 eV' deki ana bileşen, nötr hidrojen nitrojen bağına (NH) atfedilir. Yük yoğunluğu değişen elektrotlarda 401,7 eV' deki bileşen, pozitif yüklü bir nitrojen atomunun (-N+) varlığında salınır. $–N^+$ 'nın varlığı PPy' nin katkılı olduğunu gösterir (Noh ve ark. 2017). Ayrıca derişim değişimli elektrotlarda oluşan 406.0 eV civarındaki pik ise PGE' den gelen N olarak yorumlanabilir. Çünkü yoğunluğu değişen elektrotlara göre daha ince elektrotlar olduğundan derişim değişkenli elektrotlarda ortaya çıktığı söylenebilir. Genel olarak tüm elektrotlarda O1s spektrumu, dört değerlikli oksidin (529,5eV) Mn–O–Mn bağına ve hidroksitin Mn–O–H bağına (531,5eV) karşılık gelen iki bileşene ayrıştırılır (Lv ve ark. 2012; Chen ve ark. 2012). S2p3/2' nin bağlanma enerjileri 168,2 eV ve 169,5 eV' de bulunur. S' deki oksidasyon durumundaki kaymaya ve S2p çekirdek seviyesinin (Descostes ve ark. 2000) bağlanma enerjisine göre, bu iki tepe, sırasıyla IV ve VI oksidasyon durumları ile S' ye atfedilebilir. S(IV) katkı maddesinin S'

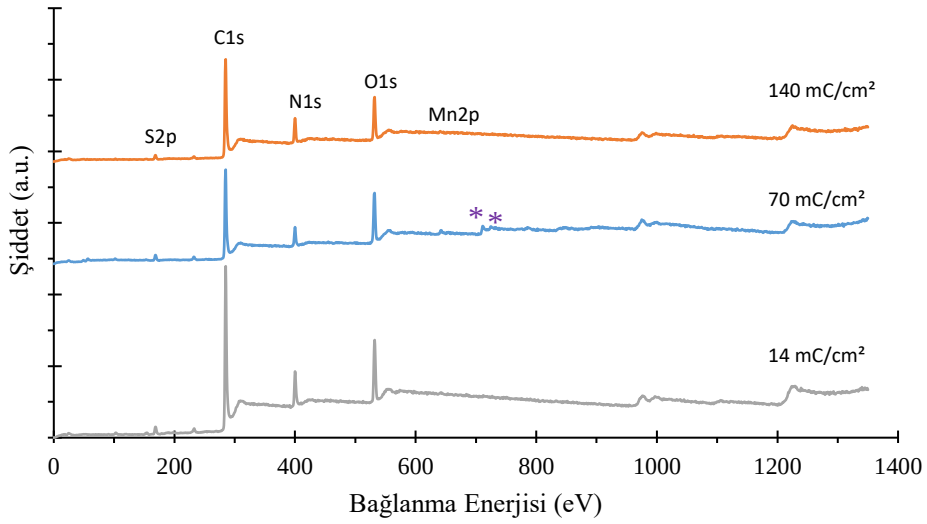
sine atfedilebilirken, yük yoğunluğu değişkeni olan elektrotlarda 169,5 eV civarındaki pik S(VI) PGE yapısındaki S' ye atfedilebilir. Yük yoğunluğunun değiştiği Şekil 4.51. c) 14 e) 70 ve f) 140 mC/cm^2 olan elektrotlar Mn2p, 642,2 ve 653,9 eV' de iki güçlü tepe noktası gösteren ve Mn2p3/2 ve Mn2p1/2'den (Fan ve ark. 2015; Osterholm ve ark. 2012) kaynaklanan 11,8 eV' lik bir spin-enerji bölünmesi sergileyen çekirdek seviye spektrumunu temsil ettiği şeklinde yorumlanabilir. Bu dönüş enerjisi ayrımı, bileşimlerde MnO_2' nin varlığını doğrular. Şekil 4.51. ise derişim ve yük yoğunluğu için tüm elektrotların Mn2p spektrumlarını göstermektedir.



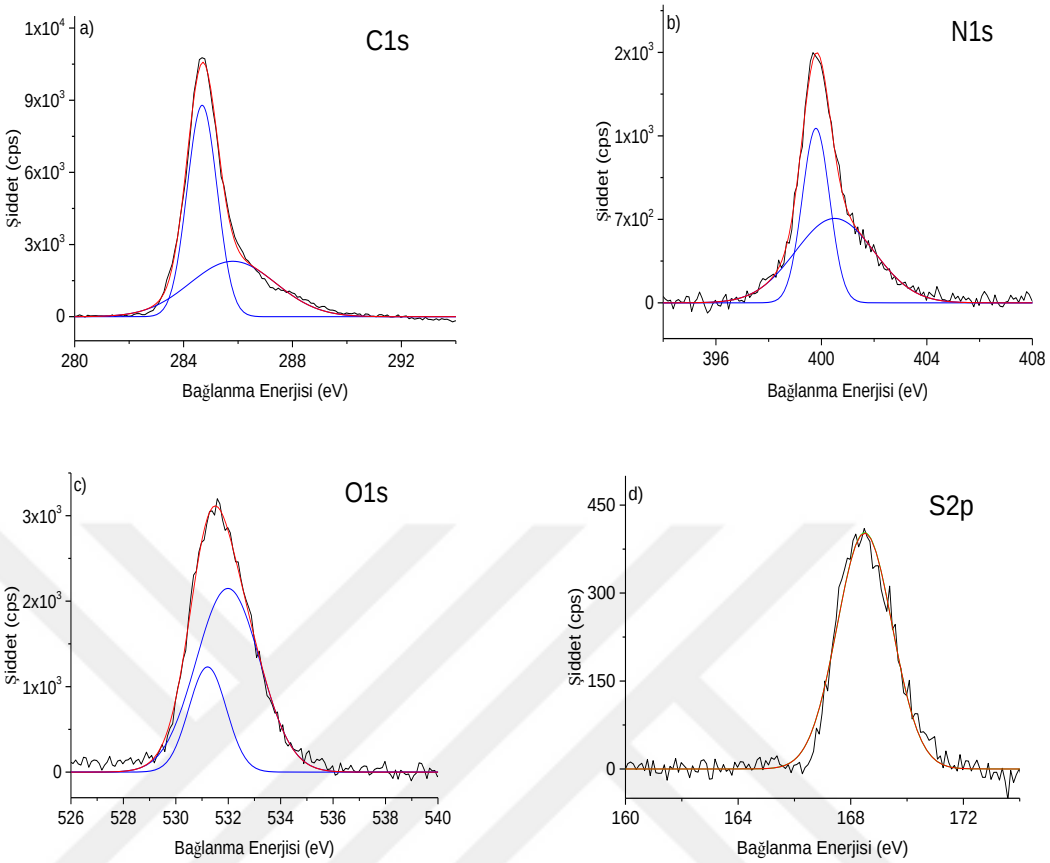
Şekil 4.47. 0,2 M, 0,2 M 1000 çevrim, 0,5 M ve 1,0 M PGE/PPy-Mn oksit elektrotların XPS anketi



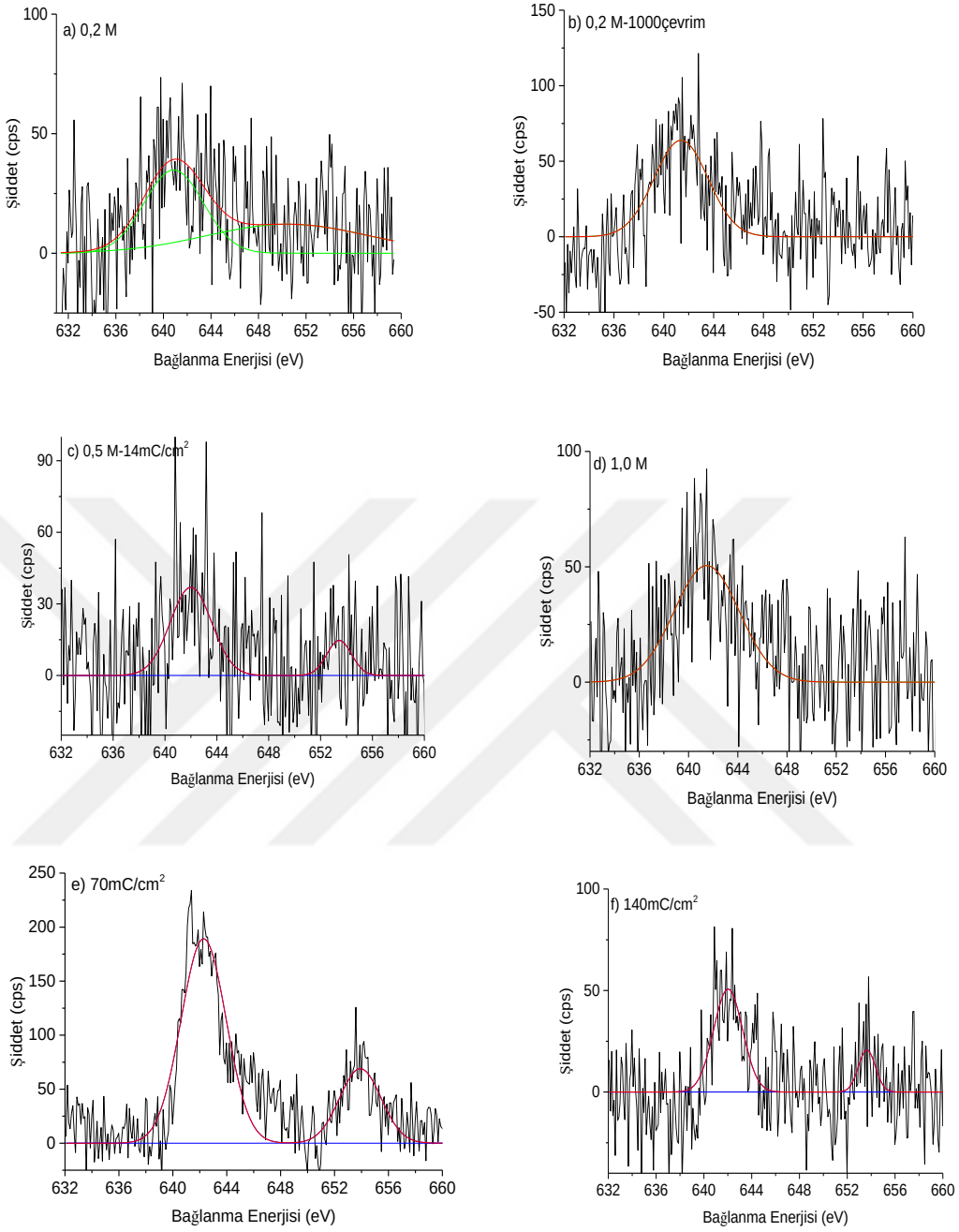
Şekil 4.48. 0,2 M PGE/PPy-Mn oksit elektrodunun a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p piklerinin XPS konumları



Şekil 4.49. 14, 70 ve 140 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektrotların XPS analizi



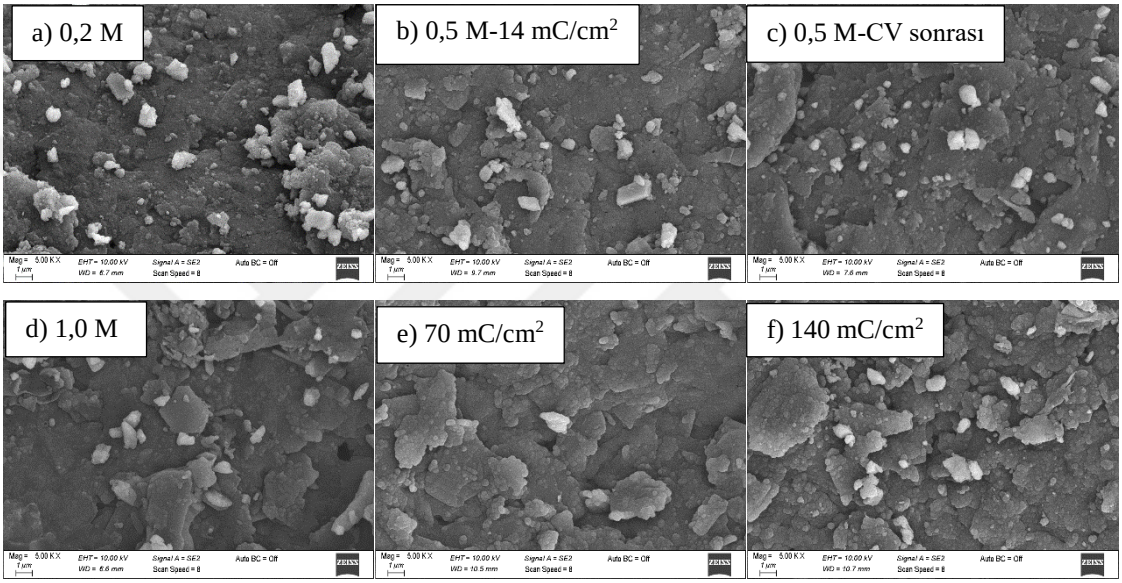
Şekil 4.50. 14 mC/cm^2 yük yoğunluğundaki PGE/PPy-Mn oksit elektroduna ait a) C1s, b) N1s, c) O1s ve d) S2p piklerinin XPS konumları



Şekil 4.51. a) 0,2 M, b) 0,2 M 1000 çevrim, c) 0,5 M – 14 mC/cm^2, d) 1,0 M, e) 70 mC/cm^2 ve f) 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrotların Mn2p spekturumu

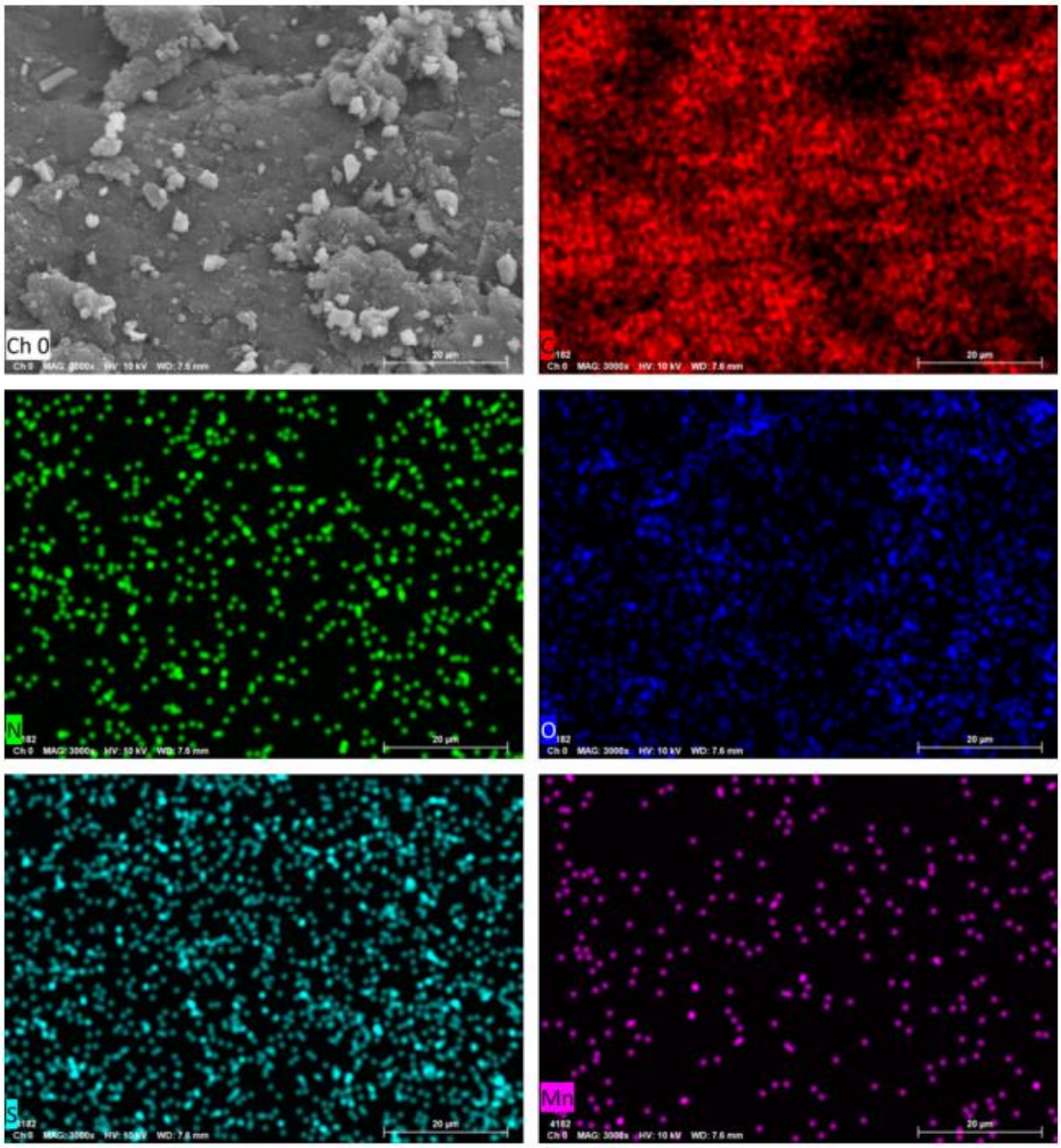
4.3.2.8. PGE/PPy-Mn oksit Elektrotların SEM ve Haritalama Sonuçları

PPy-Mn oksit elektrotların yüzey morfolojilerini SEM ile araştırıldı. Şekil 4.52' de üretilen tüm elektrotlar ve ayrıca 14 mC/cm^2 yük yoğunluğuna sahip elektrodun CV sonrasında elde edilen 5000X büyütmede SEM görüntüleri verildi. Genel olarak büyük adacıklar üzerine yerleşmiş partiküller gözlendi. Önceki çalışmada verilen PGE nin katmanlı yapısını burdada sürdürdüğü ve bu adacıkların daha belirgin hale geldiği gözlendi.

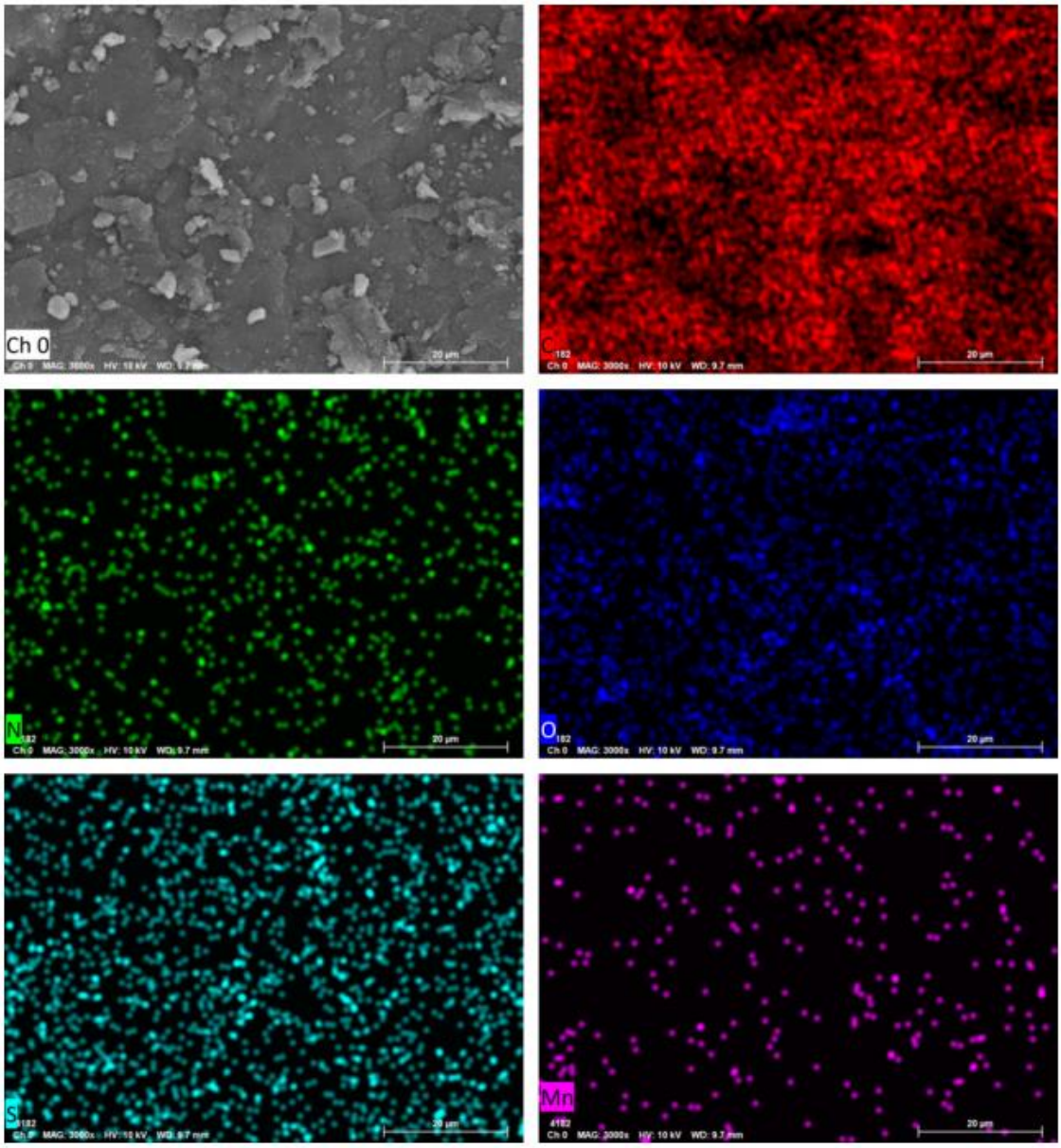


Şekil 4.52. (a) 0,2 M, (b) 0,5 M-14 mC/cm^2, (c) 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrası (d) 1,0 M, (e) 70 mC/cm^2 ve (f) 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrotların SEM görüntüleri

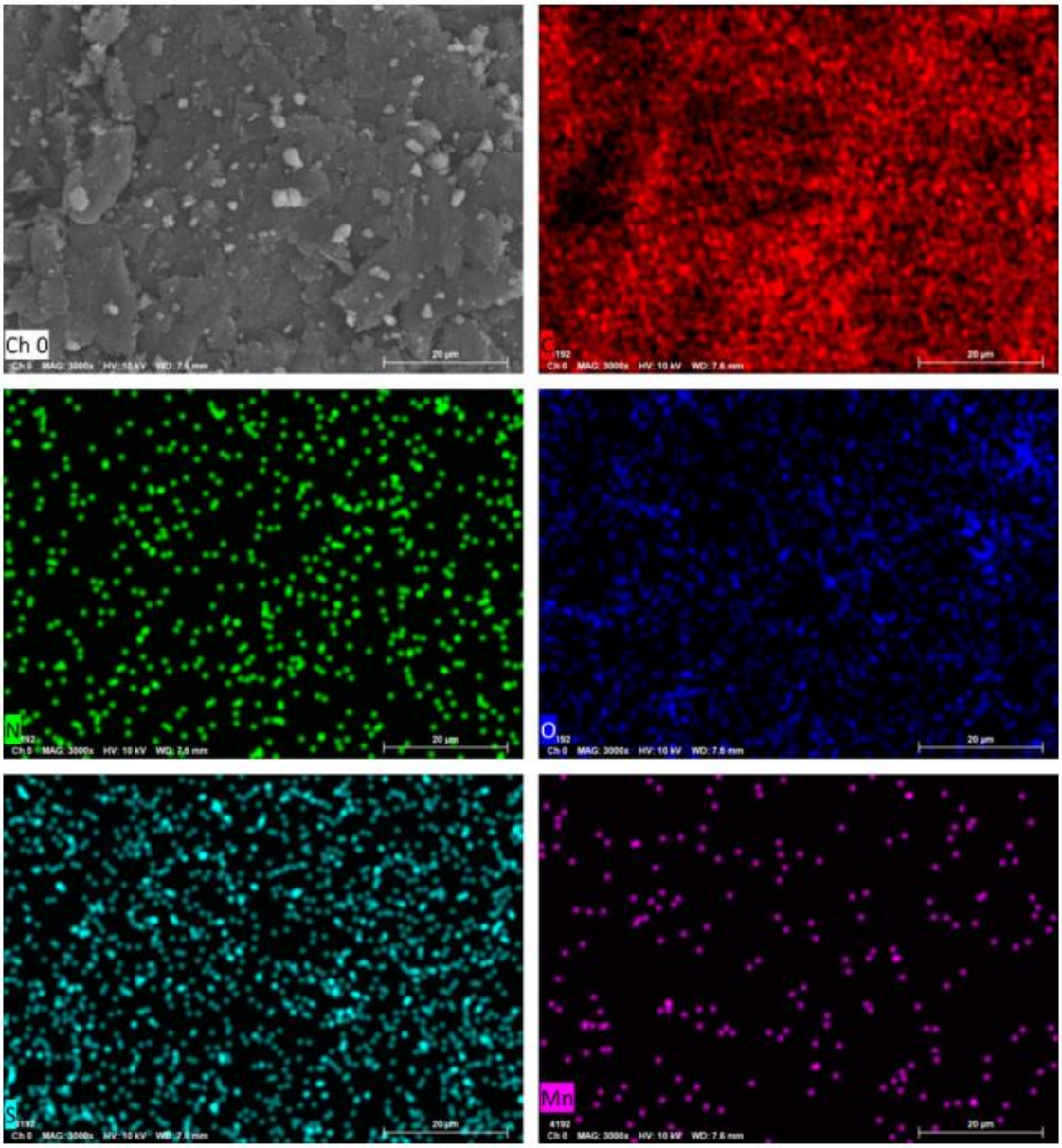
Şekil 4.53. ile Şekil 4.58. arasında yüzey haritalama görüntüleri kullanılarak üretilen PPy-Mn oksit elektrotların karbonca (C), nitrojence (N), oksijence (O), sülfürce (S) ve Manganca (Mn) zengin olan bölgeleri verildi. Tüm elektrotların haritalama görüntüleri sırasıyla Şekil 4.53. ile Şekil 4.58. arasında derişim ve yük yoğunluklarında; 0,2 M, 0,5 M-14 mC/cm^2, 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrası, 1,0 M, 70 mC/cm^2 ve 140 mC/cm^2 olmak üzere paylaşıldı. Derişim arttıkça görüntülerde daha yoğun Mn biriktiği, 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrasında ise elektrodun yüzeyinde değilde iç yapısına ve katmanlar arasına yerleşen Mangan oksit oluşu sebebiyle bu yoğunluğun CV öncesine göre azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Yük yoğunluğu arttıkça ağ şeklinde birikmelerin arttığı görüldü.



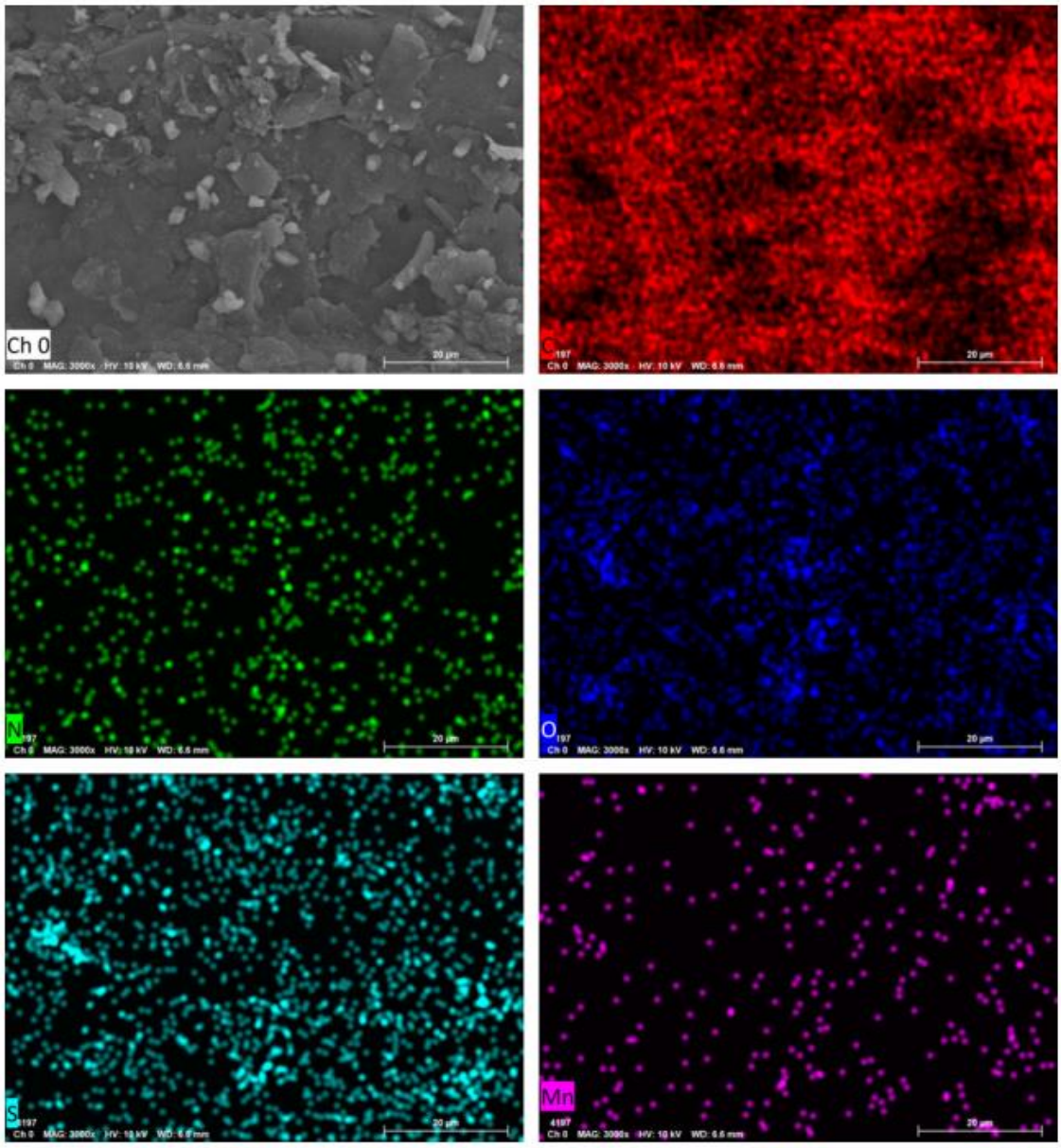
Şekil 4.53. 0,2 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler



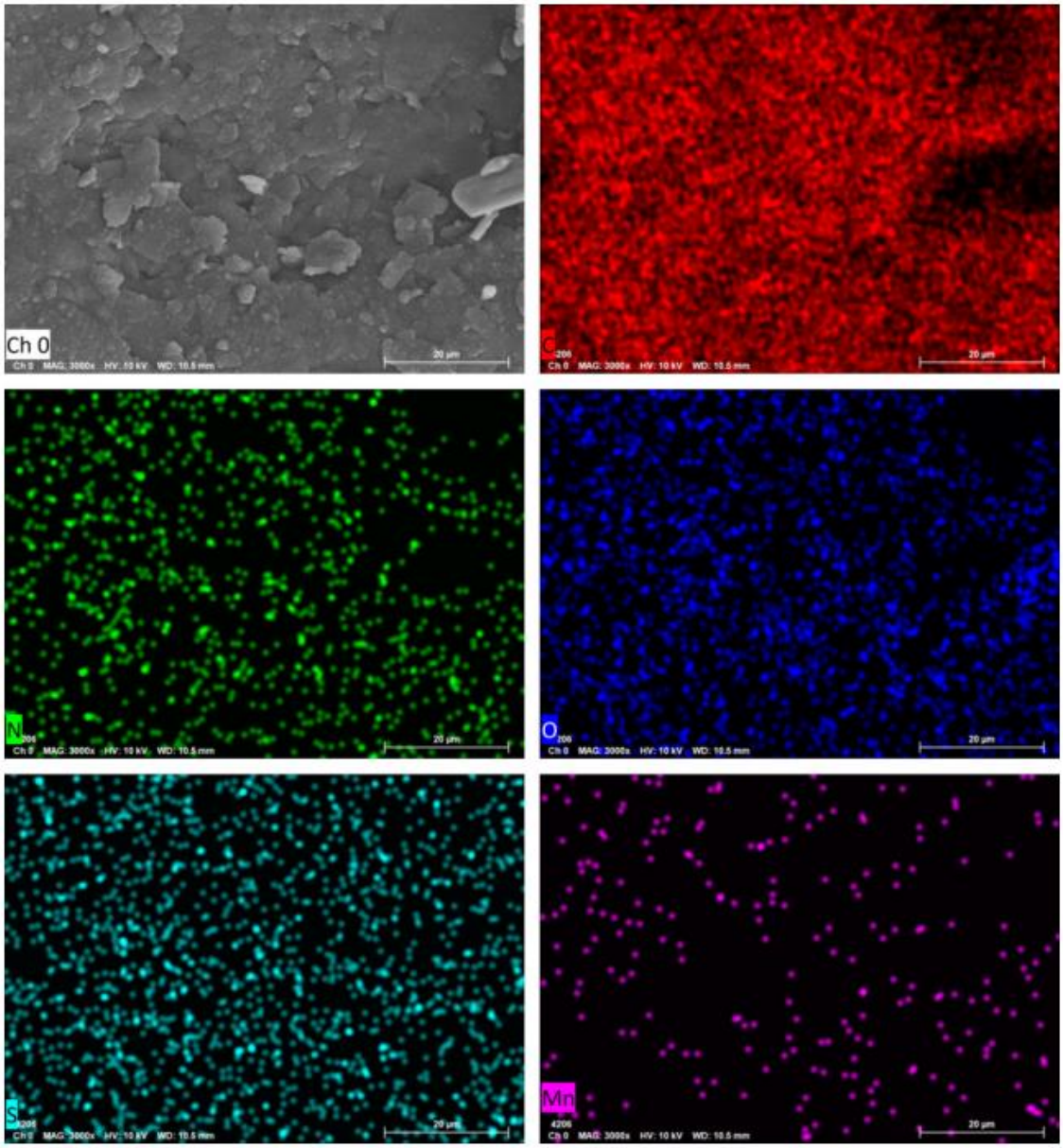
Şekil 4.54. 0,5 M-14 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler



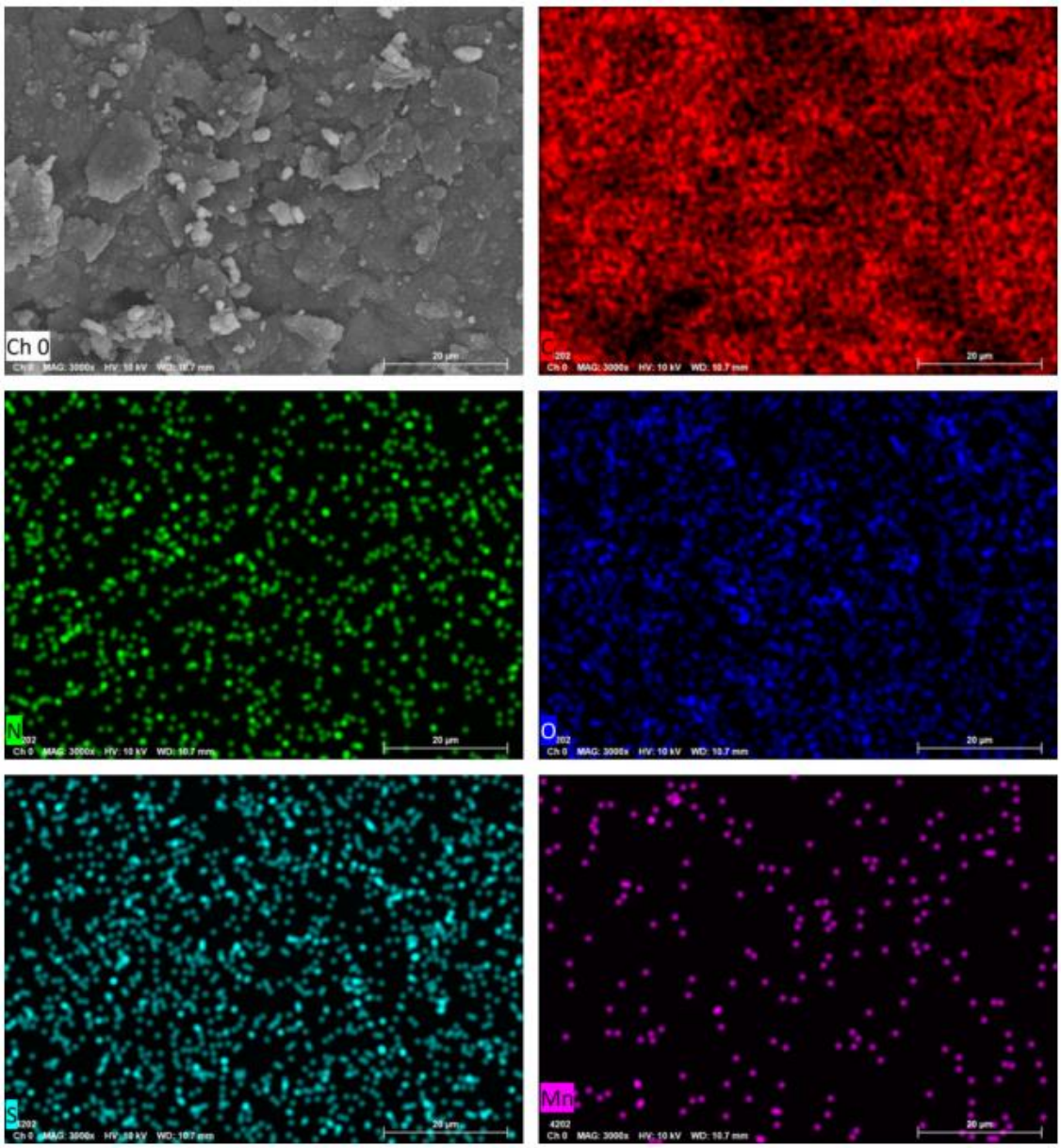
Şekil 4.55. 0,5 M-14 mC/cm^2 CV sonrası PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler



Şekil 4.56. 1,0 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler



Şekil 4.57. 70 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler



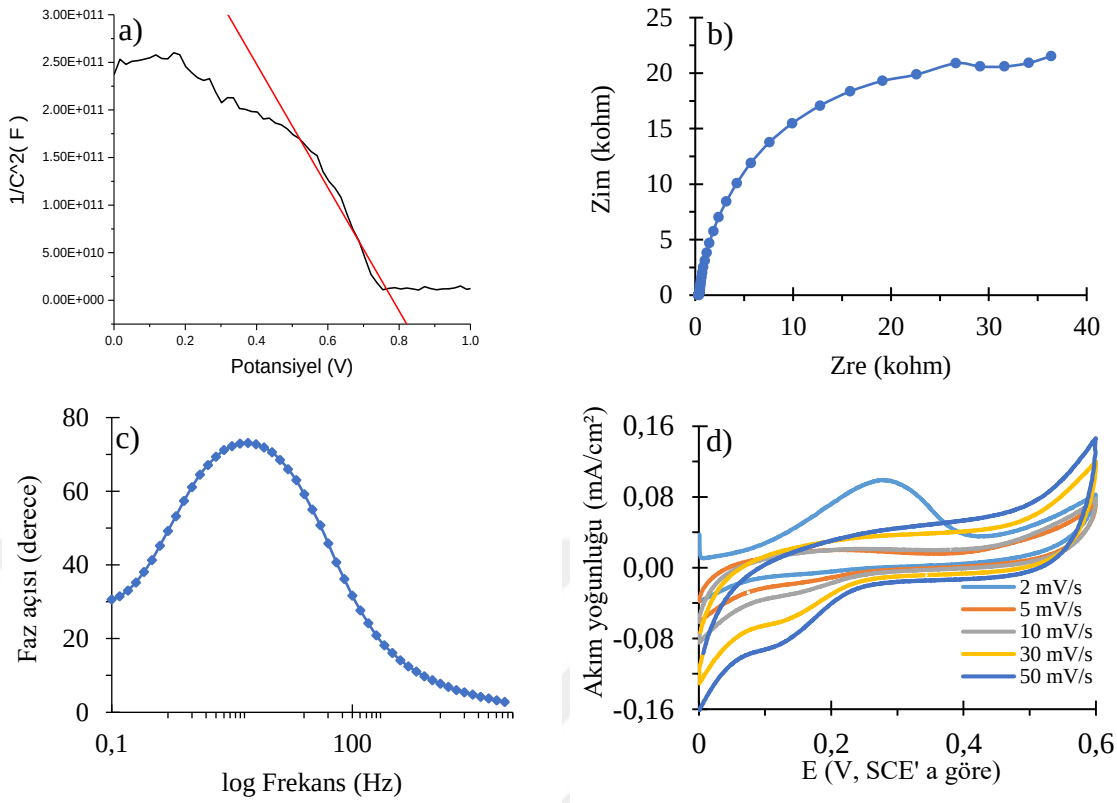
Şekil 4.58. 140 mC/cm^2 PGE/PPy-Mn oksit elektrodun haritalanan bölge ve tüm bileşenlerine ait görüntüler

4.4. Süperkapasitör Cihazlar

4.4.1. Simetrik Süperkapasitör Cihazlar

4.4.1.1. Ti/PPy Simetrik süperkapasitör

0,1-1,0 M arası değişen Py monomeri içeren SULFA çözeltilerinden üretilen seri içinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip 1,0 M Py monomeri içeren çözeltiden üretilen 2 adet Ti/PPy elektrot üretildi. Böylece simetrik süperkapasitör yapımı hedeflendi. Daha sonra H_2SO_4-polivinil alkol (PVA) jel elektroliti hazırlanırken 6 gr H_2SO_4 60 ml deiyonize su ile karıştırıldıktan sonra 6 gr PVA tozu ilave edildi. Bu karışım, berraklaşana kadar karıştırılarak ~85 °C' ye ısıtıldı. Elde edilen H_2SO_4-polivinil alkol (PVA) jel elektrolitine 2 elektrot daldırıldı ve oda sıcaklığında 16 saat kurumaya bırakıldı. 2 elektrot arasına bir filtre kağıdı yerleştirildi ve bunları bir arada tutmak için bantla yapıştırıldı. Bu haliylede 6 saat bekletildi. Elde edilen cihaz için 2 elektrotlu sistemde alınan M-S ölçümü Şekil 4.59. a)' dan görüldüğü gibi p tipi yarıiletken olduğu anlaşıldı. Düz bant potansiyeli 0,782 V olup taşıyıcı yoğunluğuda $2{,}18 \times 10^{19}$ cm^{-3} olarak hesaplandı. Aynı sistemde alınan EIS ölçümlerine göre faz açısı yaklaşık 73 derecedir. Bu, yukarıda belirtildiği gibi kapasitans davranışa uygunluk gösterdiği şeklinde yorumlanabilir (Şekil 4.59. b-c). 2 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri (CV) ölçümü ile hesaplanan spesifik kapasitans değeri 527,93 F/g olarak bulundu (Şekil 4.59. d)). Enerji yoğunluğu 26.42 Wh/kg olup güç yoğunluğu ise 151,41 W/kg olarak hesaplandı.

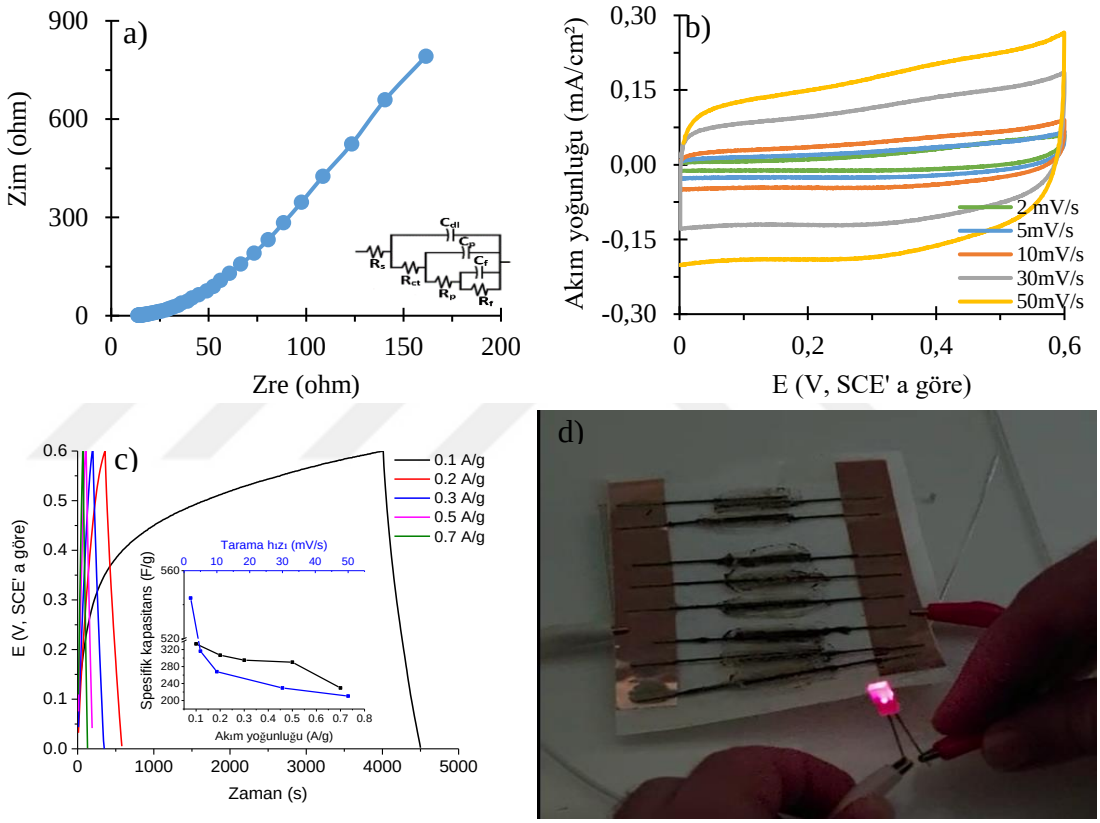


Şekil 4.59. Simetrik cihazın a) M-S eğrisi, b-c) Nyquist eğrileri, d) Farklı tarama hızlarında CV eğrisi

4.4.1.2. PGE/PPy Simetrik Süperkapasitörler

Elektrokimyasal ölçümler, iki PGE/PPy elektrotundan oluşan simetrik süperkapasitör için yapıldı. Nyquist grafiği ve içerisine eşdeğer uygun devresi Şekil 4.60. (a)' da verilmiştir. İç direnç (R_s) ve yük transfer direnci (R_{ct}) sırasıyla 15,01 ve 14,0 Ω olarak bulundu. Gözenek kapasitansı (C_p) ve elektrot kapasitansı (Cf) fazla değişmedi ancak çift katman kapasitansı (C_{dl}) neredeyse 10 kat azaldı. Elektrot malzemesini karşılaştırarak, cihazda gözlemlenen farklılıklar, PVA' nın jelleşme özelliğinden dolayı yük transferinin ve/veya difüzyonun kısıtlanmasına atfedilir. 80 olarak ölçülen faz açısı, mükemmel bir kapasitif davranışı ifade eder. Şekil 4.60. (b), simetrik süper kapasitörlerin şarj-deşarj döngülerini gösterir. Döngülerin şekilleri, üstün elektrokimyasal tersinirliği ve dolayısıyla simetrik süperkapasitörün şarj/deşarj kapasitesini kanıtlar. Şarj-deşarj döngüsünden hesaplanan spesifik kapasitans değeri 543,91 F/g' dir. PGE/PPy süperkapasitör cihazının enerji ve güç yoğunluğu sırasıyla 38,76 Wh/kg ve 227,99 W/kg'dır. Cihazın farklı akım yoğunluğuklarında GCD eğrisi ve içerisine küçültülmüş şekilde CV ve GCD eğrilerinden

hesaplanan tüm kapasitans değerlerinin grafiği verildi (Şekil 4.60. c). Yapılan hesaplamalara göre 0,1 A/g akım yoğunluğunda 333,3 F/g spesifik kapasitans değerine sahip olduğu bulundu. Dolayısıyla iki yöntemde de spesifik kapasitans değerleri birbiri ile uyumludur. Cihaz, sekiz süperkapasitör paralel olarak bağlanarak oluşturulmuş ve akım 0,1 mA' ya düşene kadar bir güç kaynağı ile şarj edilmiştir. Yaklaşık 1 dakika boyunca bir LED' i aydınlattı (Şekil 4.60. (d)). Bizim durumumuzda, yüksek iç direnci telafi etmek ve aydınlatma süresini uzatmak için bu kadar çok sayıda süperkapasitör kullanıldı. Elektrot malzemesinin iç direncinin azaltılması cihazın verimini artırabilir.

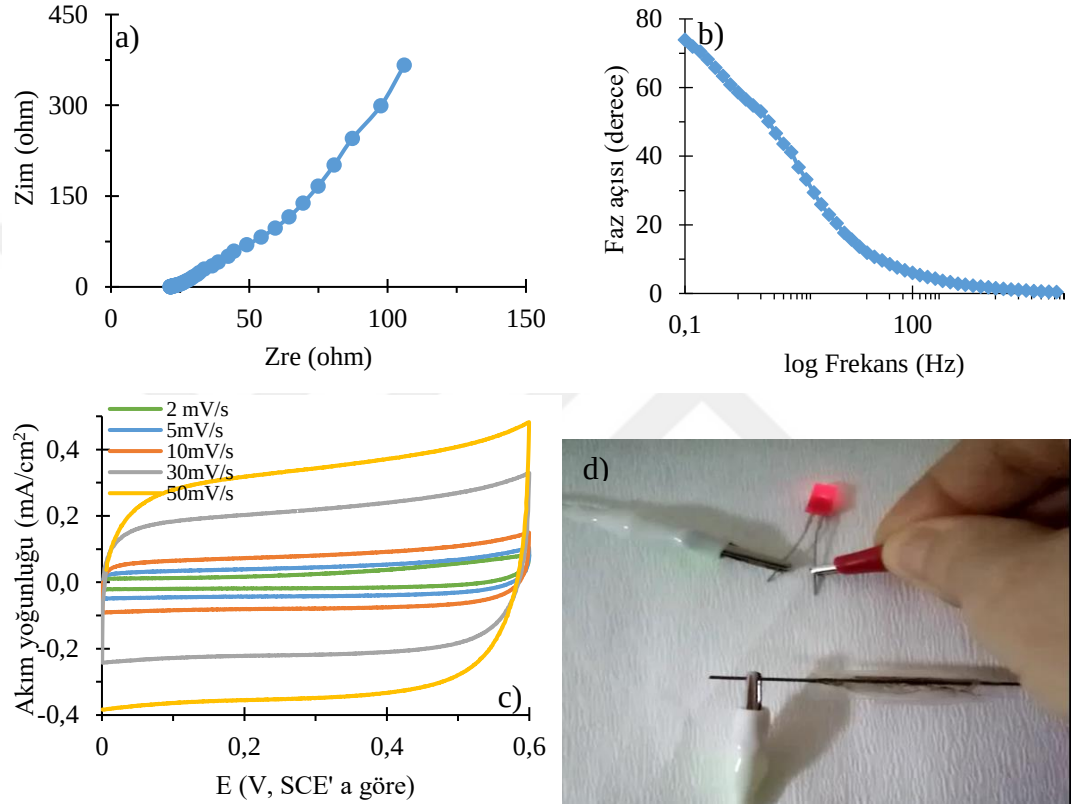


Şekil 4.60. Cihazın demo uygulaması. a) Nyquist eğrisi, b) Cihazın farklı tarama hızlarında CV eğrisi, c) Cihazın değişik akım yoğunluklarında elde edilen GCD eğrisi, d) Cihazın dijital resmi

4.4.1.3. PGE/PPy-Mn Oksit Simetrik Süperkapasitörler

Aynı adımlar izlenerek 0,2 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen seri içinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip PGE/PPy-Mn oksit elektrodu karşılıklı 2 adet üretilip simetrik süperkapasitör elde edildi. Alınan EIS ölçümlerine göre faz açısı yaklaşık 74 derecedir. Bu, yukarıda belirtildiği gibi kapasitans davranışı gösterdiği şeklinde

yorumlanabilir (Şekil 4.61. a-b)). Elde edilen 1 adet süperkapasitör ünitesi için 2 elektrotlu sistemde 2 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri (CV) ölçümü ile hesaplanan spesifik kapasitans değeri 283,81 F/g olarak bulundu (Şekil 4.61. c)). Yine 1 adet süperkapasitör ünitesi ile Led yakıldı (Şekil 4.61. d)). Cihazın dijital bir resmi Şekil 4.61. d' de verildi.

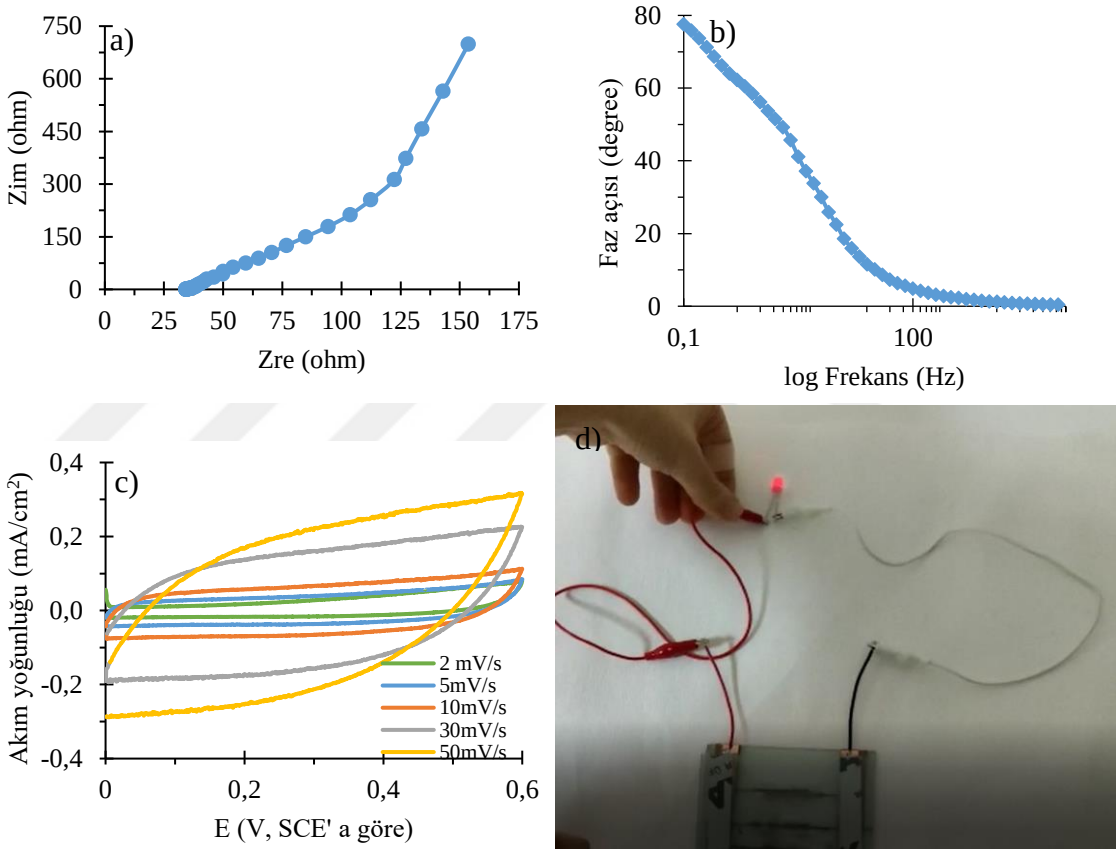


Şekil 4.61. Simetrik cihazın demo uygulaması a-b) Nyquist eğrileri, c) Farklı tarama hızlarında CV eğrisi, d) Cihazın dijital resmi

4.4.2. Asimetrik Süperkapasitör

0,2 M derişimli $MnSO_4$ çözeltisinden üretilen seri içinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip PGE/PPy-Mn oksit elektrodu ve 1,0 M Py çözeltisinden üretilen PGE/PPy elektrot üretildi. Böylece asimetrik süperkapasitör yapımı hedeflendi. Daha sonra PVA jel elektroliti yukarıda bahsedildiği gibi hazırlandı. Elde edilen H_2SO_4-polivinil alkol (PVA) jel elektrolitine 2 elektrot daldırıldı ve oda sıcaklığında 16 saat kurumaya bırakıldı. 2 elektrot arasına bir filtre kağıdı yerleştirildi ve bunları bir arada tutmak için bantla yapıştırıldı. Bu şekilde hazırlanmış 4 adet süperkapasitör ünitesi ile 2.9 V potansiyelde

güç kaynağı ile 30 dakika şarj edildi. Şekil 4.62. d)' de cihazın LED' i yaktığı görüldü. Başlangıçta, LED çok parlak yandı, bu nedenle süper kapasitörlerin yüksek bir güç derecesine sahip olduğunu söyleyebiliriz. 1 adet süperkapasitör ünitesi ile de deneme yapıldı. Ledin yandığı görüldü. Elde edilen cihaz için 2 elektrotlu sistemde 2 mV/s tarama hızında alınan CV ölçümü ile hesaplanan spesifik kapasitans değeri 285,10 F/g olarak bulundu (Şekil 4.62. c)). Oluşturulan cihazın dijital bir resmi Şekil 4.62. d' de paylaşıldı. Aynı sistemde alınan EIS ölçümlerine göre faz açısı yaklaşık 78 derecedir. Bu, yukarıda belirtildiği gibi kapasitans davranışı gösterdiği şeklinde yorumlanabilir (Şekil 4.62. a-b)).



Şekil 4.62. Asimetrik cihazın demo uygulaması a-b) Nyquist eğrileri, c) Farklı tarama hızlarında CV eğrisi, d) Cihazın dijital resmi

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında PGE/PPy ve PGE/PPy-Mn oksit elektrotlar üretildi ve kapasitif davranışları ayrıntılı bir şekilde araştırıldı. Araştırmalar sonucu tüm ölçümlerin ışığında Ti alttabaka üzerine üretilen elektrotlarda katkılama iyonu kıyaslamasında sülfürik asit ile üretilen elektrotların süperkapasitörlerde kullanımı için daha uygun olduğu anlaşıldı. Py monomer derişimi ve kalınlık parametreleri değişiminde PGE/PPy elektrotların Py monomer derişimi arttıkça elektrot potansiyeli azalır ve daha düşük potansiyellerde PPy' nin kısa zincirler oluşturduğu anlaşıldı. Bu, küçük gözeneklere sahip yoğun ve pürüzsüz (SEM ile görülen) bir yapı oluşturdu. Böylece de spesifik kapasitans değerleri daha yüksek çıkarak ve elde edilen diğer tüm sonuçlar bunu destekler nitelikte bulundu. Elde edilen PGE/PPy elektrotlardan en yüksek kapasitans değeri 695 F/g' dır. Yapılan 1000 çevrimlik ölçüm sonucu PGE/PPy elektrotun başlangıçtaki kapasitans değerinin %77' sini koruduğu görüldü. Bu elektrotları içeren bir simetrik kapasitör cihaz yapıldı ve bu cihaz LED' i aydınlattı. PGE/PPy-Mn oksit elektrotların ise $MnSO_4$ derişimine göre olan seride derişim azaldıkça spesifik kapasitans değerinin arttığı görüldü. Yük yoğunluğunu değiştirdiğimiz seride ise en düşük yük yoğunluğunda en yüksek kapasitans değeri elde edildi. Diğer analizlerde bu sonuçları destekler niteliktedir. PGE/PPy-Mn oksit elektrotların 1000 çevrim sonucunda başlangıç kapasitansının %90 korunduğu hesaplandı. Dolayısıyla spesifik kapasitans değeri olarak PGE/PPy elektrotlar daha iyi sonuç versede çevrim ömrü açısından PGE/PPy-Mn oksit elektrotların daha verimli olduğu söylenebilir. Bunun yanında yapılan analizler sonucu Mn oksit üretimi yapılabildi. Ayrıca PGE/PPy-Mn oksit elektrotları içeren simetrik ve asimetrik süperkapasitör denemeleri yapıldı ve sonucunda LED aydınlatıldı.

KAYNAKLAR

An, H., Wang, Y., Wang, X., Zheng, L., Yi, L., Bai, L., & Zhang, X. (2010). Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 195: 6964–6969. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.074

Ashok, CH., & Rao, K. V. (2017). Synthesis of Nanostructured Metal Oxide by Microwave-Assisted Method and its Humidity Sensor Application. *Materials Today: Proceedings*, 4, 3816–3824. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.279

Arora, K. A., Jaswal, S. V., Singh, K., & Singh, R. (2016). Applications of Metal/Mixed Metal Oxides as Photocatalyst: A Review. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(4), 2035-2042. https://doi.org/10.13005/ojc/320430

Annu, Sharma, S., Jain, R., & Raja, A. N. (2020). Review Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167 037501. https://doi.org/10.1149/2.0012003JES

Alper, M. (1995). *Electrodeposited Magnetic Supperlatices* (Doktora tezi, University of Bristol)

Atanasoska, L., Naoi, K., & Smyrl, W.H. (1992). XPS studies on conducting polymers: polypyrrole films doped with perchlorate and polymeric anions. *Chem. Mater.*, 4, 988. https://doi.org/10.1021/cm00023a012

Anonymous, (2007). Web Sitesi: http://en.wikipedia.org (/wiki/Randles_circuit#mediaviewer/File:Randles_circuit.png) Erişim Tarihi: 17.03.2019

Asaithambi, S., Sakthivel, P., Karuppaiah, M., Yuvakkumar, R., Balamurugan, K., Ahamad, T., Khan, M. A. M., Ramalingam, G., Mohammed, Mustafa K. A., Ravi, G. (2021). "Preparation of Fe-SnO2@CeO2 nanocomposite electrode for asymmetric supercapacitor device performance analysis". *Journal of Energy Storage*, 36, 102402. doi:10.1016/j.est.2021.102402. ISSN 2352-152X. S2CID 233572817

Abdah, M., Aizat, M. A., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S., Sulaiman, Y. (2019). "Asymmetric supercapacitor of functionalised electrospun carbon fibers/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide//activated carbon with superior electrochemical performance". *Scientific Reports*, 9 (1), 16782. doi:10.1038/s41598-019-53421-w

Brousse, T., Belanger, D. & Long, J.W. (2015). To Be or not to Be pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* 162, A5185-A5189. https://doi.org/10.1149/2.0201505jes

Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (1980). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* (p. 718). New York: John Wiley & Sons.

Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (Ch. 18, 2nd ed.). USA: Wiley.

Bufon, C. C. B., Vollmer, J., Heinzel, T., Espindola, P., John, H., & Heinze, J. (2005). Relationship between Chain Length, Disorder, and Resistivity in Polypyrrole Films. *J. Phys. Chem. B*, 109, 19191-19199. https://doi.org/10.1021/jp053516j

Conway, B.E. (1999). *Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications* (366 pp.). New York: Plenum Publishers.

Cai, Y., Qin Z., CHEN, L. (2011). Effect of electrolytes on electrochemical properties of graphene sheet covered with polypyrrole thin layer. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21, 460−466. https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60083-5

Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., & Wang, X. (2010). Graphene oxide-MnO2 nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano* 4: 2822–2830. https://doi.org/10.1021/nn901311t

Cavallotti, P.L., Vıcezno, A., Bestetti, M., & Franz, S. (2003). Microelectrodeposition of cobalt and cobalt alloys for magnetic layers. *Surface Caotings&Technology*, 169-170, p. 76. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00156-7

Carlierz, D., Terrier, C, Arm, C., & Ansermet, J. (2005). Preparation and Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanostructures Grown by Electrodeposition. *Electrochem. and Solid-State Letters*, 8: 43. https://doi.org/10.1149/1.1854128

Chandler, G.W. (2003). *Electron techniques/ scanning electron microscopy* (p.1049-1063). In: E.N. Kaufmann, Characterization of Materials, Vol. 2, New Jersey: John Wiley&Sons.

Dhibar S., Roy A., Malik S. (2019). Nanocomposites of polypyrrole/graphene nanoplatelets/single walled carbon nanotubes for flexible solid-state symmetric supercapacitor, *European Polymer Journal* 120, 109203. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.08.030

Diaz, A., Salmon, M., Logan, A., Krounbi, M. and Bargon, J. (1982). Chemıcal modıfıcatıon of conductıng polypyrrole fılms. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 83, 1297. http://dx.doi.org/10.1080/00268948208072175

Dai, L. (2004). Intelligent Macromolecules for Smart Devices From Materials Synthesis to Device Applications, Beijing and Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/b97517

Dall'Olio, A., Dascola, Y., Varacca, V., & Bocchi, V. (1968). Electron paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole (267, 433-&). Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C.

Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635, 2110. https://doi.org/10.1039/C39790000635

Davidson, R.G., & Turner, T.G. (1995). An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. *Synthetic Metals*, 72, 121-128. https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02332-S

Diaz, A F., Castillo, J. I., Logan, J. A. & Lee, W. Y. (1981). Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem.*, 129, 115-132. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80008-3

Donanım bilgileri (2016). http://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=309

Descostes, M., Mercier, F., Thromat, N., Beaucaire, C. & Gautier-Soyer, M. (2000). Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium. *Appl. Surf. Sci.*, 165, 288-302. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00443-8

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. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.101

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. *J. Nanomater*., 2013, 1-6. https://doi.org/10.1155/2013/653890

El-Kady, M.F., Ihns, M., Li, M., Hwang, J.Y., Mousavi, M.F., Chaney, L. … & Kaner, R.B. (2015). Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for highperformance integrated energy storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, (14), 4233 LP-4238. https://doi.org/10.1073/pnas.1420398112

Frackowiak, E., & Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39, 937-950. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4

Fan, W.P., Bu, W.B., Shen, B., He, Q.J., Cui, Z.W., Liu, Y.Y., Zheng, X.P., Zhao, K.L. & Shi, J.L. (2015). Intelligent MnO2 nanosheets anchored with upconversion nanoprobes for concurrent pH-/H2O2-responsive UCL imaging and oxygen-elevated synergetic therapy. *Adv. Mater.*, 27, 4155–4161. https://doi.org/10.1002/adma. 201405141

Helmholtz, V. (1853). On the laws of the distribution of electrical currents in material conductors with application to experiments in animal electricity. *Annalen der Physik (Leipzig),* 89, 211-233. https://doi.org/10.1002 / andp.18531650603

Hein, M., & Arena, S. (2007). *Foundations of College Chemistry* (12th Edition). USA: John Wiley & Sons, Inc.

Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy* (Vol. 4) Weinheim, GERMANY: Wıley-vch Verlagsgesellschaft mbH.

Hatamluyia, B., Lorestania, F., & Haghia, Z. E. (2018). Au/Pd@rGO nanocomposite decorated with poly (L-Cysteine) as a probe for simultaneous sensitive electrochemical determination of anticancer drugs, Ifosfamide and Etoposide. *Biosens. Bioelectr.*, 120, 22. https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.08.008

Hibbert, D.B. (1993). Introduction to Electrochemistry (350 p.). London: The Macmillan Pres Ltd.. https://doi.org/ 10.1007/978-1-349-22721-1

He, B., Zhou, Y., Zhou, W., Dong, B., & Li, H. (2004). Preparation and characterization of ruthenium-doped polypyrrole composites for supercapacitor. *Materials Science and Engineering A*, 374, 322-326. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.03.025

Huang, Y., Shi, T., Jiang, S., Cheng, S., Tao, X., Zhong, Y., Liao, G., Tang, Z. (2016). "Enhanced cycling stability of NiCo2S4@NiO core-shell nanowire arrays for all-solid-state asymmetric supercapacitors". *Scientific Reports* 6 (1), 38620. doi:10.1038/srep38620. ISSN 2045-2322

Hulser, P. & Beck, F. (1990). Electrodeposition of Polypyrrole Powder on Aluminum from Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Sac.*, 137, 2067-2069. https://doi.org/10.1149/1.2086866

Jin, M., Han, G., Chang, Y., Zhao, H., & Zhang, H. (2011). Flexible electrodes based on polypyrrole/manganese dioxide/polypropylene fibrous membrane composite for supercapacitor. *Electrochimica Acta* 56, 9838–9845. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.079

Jadon, N., Jain, R., & Pandey, A. (2017). Electrochemical analysis of amlodipine in some pharmaceutical formulations and biological fluid using disposable pencil graphite electrode. *J. Electroal. Chem.*, 788, 7. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.055

Jiang, J., Li, Z., He, X. Hu, Y., Li, F., Huang, P., Wang, C. (2020). "Novel Skutterudite CoP3–Based Asymmetric Supercapacitor with Super High Energy Density". *Small,* 16 (31), 2000180. doi:10.1002/smll.202000180

Jampani, P., Manivannan, A., & Kumta, P.N. (2010). Advancing the supercapacitor materials and technology frontier for improving power quality. *Electrochemical Society Interface* 19, 57–63. https://doi.org/10.1149/2.F07103if

Kazazi M. (2019). High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors. *Solid State Ionics*, 336, 80–86. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021

Karaca, E., Gokcen, D., Pekmez, N. O. ve Pekmez, K. (2019). Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta,* 305, 502-513. doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.060

Kılıç, R. (2014). *Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli(1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İnceleme* (Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi). Erişim adresi: http://openaccess.ogu.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11684/560/10045610.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Kate, R.S.,Khalate, A.S., & Deokate, J. (2018). Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *Journel of Alloys and Compounds*, 734: 89-111. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262

Khan, M. M., Adil, F. S., & Al-Mayouf, A. (2015). "Metal oxides as photocatalysts". *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 462–464. https://doi.org/ 10.1016/j.jscs.2015.04.003

Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (1998). Enstrümantal Analiz Teknikleri (1038 s.). Ankara: Bilim Yayıncılık.

Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Gill, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Gardini, G. P., & Kwak, J. F. (1980). Polypyrrole: an Electrochemıcally Synthesızed Conductıng Organıc Polymer. *Synthetic Metals*, 1, 329 – 336. https://doi.org/10.1016/0379-6779(80)90022-3

Li, X. (2006). " *Principles of Fuel Cells*", Edition 1. Taylor & Francis Group, USA: CRC Press

Ling, S.J., Sanny, J., &Moebs, B. (2020). *University Physics II Thermodynamics Electricity and Magnetism (OpenStax).* Erişim adresi adresi: https://phys.libretexts.org/Bookshelves/University_Physics/Book%3A_University_Physics_(OpenStax)/Book%3A_University_Physics_II_Thermodynamics_Electricity_and_Magnetism_(OpenStax)/08%3A_Capacitance/8.02%3A_Capacitors_and_Capacitance

Li, H.Q., & Cheng, L. (2005). A hybrid electrochemical supercapacitor based on a 5 V Li-ion battery cathode and active carbon. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8 (9): A433-A436. https://doi.org/10.1149/1.1960007

Lokhande, C.D., Dubal, D.P., & Joo, S. (2011). Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 11: 255-270. https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.001

Lim, Y.S., Tan, Y.P., Lim, H.N., Huang, N.M., Tan, W.T., Yarmo, M.A., & Yin C.- Y. (2014). Potentiostatically deposited polypyrrole/graphene decorated nano-manganese oxide ternary film for supercapacitors. *Ceramics International*, 40: 3855–3864. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.026

Liu, F., Hsu, T., & Yang, C. (2009). Construction of composite electrodes comprising manganese dioxide nanoparticles distributed in polyaniline-poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) for electrochemical supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 191: 678–683. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.046

Lim, V.W.L., Li, S., Kang, E.T., Neoh, K.G., & Tan, K.L. (1999). In situ XPS study of thermally deposited aluminium on chemically synthesized polypyrrole films. *Synth. Met.*, 106, 1. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00112-5

Li, H., Kong, X., Jiang, L., & Liu, Z. F. (2019). Size-Dependent Formation of an Ion Pair in $HSO_4^-(H_2O)_n$: A Molecular Model for Probing the Microsolvation of Acid Dissociation**.** *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 2162−2169.

Lei, J., Cai, Z., & Martin, C. R. (1992). Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer. *Synthetic Metals*, 46, 53-69. https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90318-D

Liu, J., An, J., Ma, Y., Li, M., & Ma, R. (2012). Synthesis of a Graphene-Polypyrrole Nanotube Composite and Its Application in Supercapacitor Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (6), A828-A833. https://doi.org/10.1149/2.093206jes

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. *Journal of Power Sources*, 220, 160-168. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.073

Mondal, S., Aravindan, N., Sangaranarayanan, M.V. (2019). Controlled growth of polypyrrole microtubes on disposable pencil graphite electrode and their supercapacitor behavior. *Electrochimica Acta,* 324, 134875. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134875

Moniruzzaman, M.S., Yue, C.Y., Ghosh, K., & Jena, R. (2016). Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high supercapacitors. *Journal Power Sources,* 308: 121-140. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.056

Margaris, A. V. (2014). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): applications in archaeology (pp. 2890-2893). In Smith, C. (ed.), Encyclopedia of Global Archaeology. New York: Springer.

Martins, N. C. T., Silva, T. M., Montemor, M.F., Fernandes, J. C. S. & Ferreira, M. G. S. (2018). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. *Electrochim. Acta*, 53, 4754–4763, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.059

Marandi, M., Kallip, S., Matisen, L., Tamm, J. & Sammelselg, V. (2012). Formation of nanometric polypyrrole films on Au (1 1 1): A STM, SEM and XPS study. *Synth. Met.*, 162, 162– 170. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.026

Noh, J., Yoon, C.M., Kim, Y.K. & Jang, J. (2017). High performance asymmetric supercapacitor twisted from carbon fiber/MnO2 and carbon fiber/MoO3. *Carbon*, 116, 470–478. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.02.033

Osterholm, A., Lindfors, T., Kauppila, J., Damlin, P. & Kvarnstrom, C. (2012). Electrochemical incorporation of graphene oxide into conducting polymer films. *Electrochim. Acta*, 83, 463–470. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.121

O'Hayre, R., Cha, S., Colella, W., & Prinz, F. B. (2009). *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd Edition, Hoboken: John Wiley and Sons.

Okamura, M. (1996). A basic study on power storage capacitor systems. *Electrical Engineering in Japan*, 1996. 116(3): 40-51. https://doi.org/10.1002/eej.4391160304

Orzaria, L. O., Andreottia, I. A. d. A., Bergaminic, M. F., Junior, L. H. M., & Janegitza, B. C. (2018). Disposable electrode obtained by pencil drawing on corrugated fiberboard substrate. *Sens. Actuators B.*, 264, 20. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.162

Otero, T. F., & Santamarla, C. (1992). Dependence of polypyrrole production on potential. *Synthetic Metals*, 1992, 51, 313-319. https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90285-Q

Pourbaix, M. (1974). Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Retrieved fromElectronicBooks database. http://sunlight.caltech.edu/aic/pourbaix.pdf

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. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.019

Patake, V.D., Lokhande, C.D., & Joo, O.S. (2009). Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: effect of surface treatments. *Applide Surface Science,* 255: 4192-4196. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.005

Pirvu, C., Manole, C. C., Stoian, A. B., & Demetrescu, I. (2011). Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 56, 9893–9903. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.061

Pekmez, N. (1992). *İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi* (Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=VRiGgAj5522o_5_G64nQPA&no=VRiGgAj5522o_5_G64nQPA

Pfluger, P. & Street, G. B. (1984).Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: A view by XPS. *J. Chem. Phys*., 80, 544. https://doi.org/10.1063/1.446428

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. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.013

Ryu, K.S., Lee, Y., Hong, Y., Park, Y.J., Wu, X., Kim, K.M. … & Chang, S.H. (2004). Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 50: 843–847. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.055

Rammelt, U., Bischoff, S., El-Dessouki, M., Schulze, R., Plieth, W., & Dunsch, L. (1999). Semiconducting properties of polypyrrole films in aqueous solution. *J. Solid State Electrochem.*, 3, 406. https://doi.org/10.1007/s100080050174

Ruangchuay, L., Schwank, J. and Sirivata, A. (2002). Surface degradation of a-naphthalene sulfonate-doped polypyrrole during XPS characterization. *Appl. Surf. Sci.*, 199, 128–137. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00564-0

Su Y., Zhitomirsky I. (2015). Influence of Dopants on Performance of Polypyrrole Coated Carbon Nanotube Electrodes and Devices, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (5), A5013-A5019. https://doi.org/10.1149/2.0031505jes

Simon, P., & Gogotsi, Y. (2009). Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and Technology*, 320–329. https://doi.org/10.1142/9789814287005_0033

Sharma, R.K., Rastogi, A.C., & Desu, S.B. (2008). Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 53: 7690–7695. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.028

Sharma, P., & Bhatti, T.S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51: 2901-2912. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031

Song, X., Ma, X., Li, Y., Ding, L., & Jiang, R. (2019). Tea waste derived microporous active carbon with enhanced doublelayer supercapacitor behaviors. *Applied Surface Science*, 487, 189-197.

Selçuk, S. (2010). *İletken Zeolit/Polipirol Kompozitinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nem İle Sıcaklığa Karşı Sensör Özelliğinin İncelenmesi* (Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi). Erişim adresi: https://docplayer.biz.tr/18911365-Ankara-universitesi-fen-bilimleri-enstitusu-yuksek-lisans-tezi.html

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ededn. Boca Raton, FL: CRC Press.

Shivakumara, S. and Munichandrajah N. (2019). In-situ preparation of nanostructured a-MnO2/polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance supercapacitor. *J. Alloys Compd.*, 787, 1044-1050. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.131

Skoog D. A., Holler F. J. and Crouch S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis, pp 325-328, Belmont. California, Brooks/Cole.

Şahin, Y. (2000). *Investigation of electrochemical behaviour and electropolymerization of aniline sulfonic acids in non-aqueous media* (Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi). Erişim adresi: https://tezarsivi.com/investigation-of-electrochemical-behaviour-and-electropolymerization-of-aniline-sulfonic-acids-in-non-aqueous-media

Teo, L.L., Sin, S.L., & Chan, C.Y. (2010). ESCA and TOF-SIMS Study on Oxidised and Reduced Polypyrrole-Poly(Vinylsulfonic Acid, Sodium Salt) Films Synthesized on Ti Electrodes. *J. Nanomat. (Hindawi P. Co.)*, 385617, 10. https://doi.org/10.1155/2010/385617

Tian, B. & Zerbi, G. (1990). Lattice dynamics and vibrational spectra of pristine and doped polypyrrole: Effective conjugation coordinate. *J. Chem. phys.*, 92 - 3892. http://dx.doi.org/10.1063/1.457795

Tiana, B., & Zerbi, G. (1990). Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole. *J. Chem. Phys.*, 92, 3886. https://doi.org/10.1063/1.457794

Uslu, İbrahim. (2019). Erişim adresi (30.12.2021): www.academia.edu/1748531/XIşını_Fotoelektron_Spektroskopisi_XPS_ile_Yüzey_Analizi

Wang, P., Zheng, Y., Li, B. (2013). Preparation and electrochemical properties of polypyrrole/graphite oxide composites with various feed ratios of pyrrole to graphite oxide. *Synthetic Metals*, 166: 33–39. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.01.002

Wiley, J., Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals Of Electrochemical Deposition* (P: 44-50). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Wei, W., Cui, X., Chen, W., & Ivey, D.G. (2011). Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Review*, 40: 1697-1721. https://doi.org/10.1039/C0CS00127A

Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Review*, 41: 798-828. https://doi.org/10.1039/C1CS15060J

Wolfram research Inc. (2021). Erişim adresi (09.07.2021): https://periodictable.com/Properties/A/LatticeConstants.html

Wang, B., Tang, J. & Wang, F. (1987). Electrochemıcal Polymerızatıon of Anılıne. *Synthetic Metals*, 18, 323-328. https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90899-X

Wang, J., Xu, Y., Wang, J., Zhu, J., Bai, Y., & Xiong, L. (2014). Study on Capacitance Evolving Mechanism of Polypyrrole during Prolonged Cycling. *J. Phys. Chem. B*, 118, 1353−1362. https://doi.org/10.1021/jp4054428

Yan, D., Guo, Z., Zhu, G., Yu, Z., Xu, H., & Yu, A. (2012). MnO_2 film with three-dimensional structure prepared by hydrothermal process for supercapacitor. *Journal Power Sources*, 199: 409-412. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.051

Yang, H. (2013). *Graphene-based supercapacitors for energy storage applications (*Yüksek lisans tezi, Ohio State Üniversitesi). Erişim adresi: https://etd.ohiolink.edu/apexprod/rws_etd/send_file/send?accession=osu1376918924&disposition=inline

Yoon, C.O., Sung, H.K., Kim, J.H., Barsoukov, E., Kim, J.H., & Lee, H. (1999). The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability. *Synthetic Metals,* 99: 201–212. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01494-5

Yang, H., Jiang, J., Zhou, W., Lai, L., Xi, L., Lam, L. Y. … & Yu, T. (2011). Influences of graphene oxide support on the electrochemical performances of graphene oxide-MnO2

nanocomposites. *Nanoscale Research Letters*, 6: 1–8. https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-531.

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, 14843-14847. https://doi.org/10.1021/jp8049558

Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T. … & Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. International. *Journal of .Hydrogen Energy*, 34: 4889-4899. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005

Zhou, Y., Ghaffari, M., Lin, M., EM, P., Liu, Y., BL, W., & QM, Z. (2013). High volumetric electrochemical performance of ultra-high density aligned carbon nanotube supercapacitors with controlled nanomorphology. *Electrochimica Acta* 111, 608–613. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.032