

**ENERJİ DEPOLANMASI İÇİN TARTARİK ASİT
KATKILANMIŞ POLİPİROL BAZLI SÜPER KAPASİTÖR
MALZEMELERİNİN SENTEZİ**

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SUPERCAPACITOR
MATERIALS BASED ON TARTARIC ACID DOPED
POLYPYRROLE IN ACETONITRILE FOR ENERGY
STORAGE**

ERHAN KARACA

Prof. Dr. NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

KABUL VE ONAY SAYFASI

ERHAN KARACA'nın hazırladığı “Enerji Depolaması İçin Tartarik Asit Katkılanmış Polipirol Bazlı Süperkapasitör Malzemelerinin Sentezi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

(Prof. Dr., Muzaffer Can)

Danışman

(Prof. Dr., Nuran Özçiçek Pekmez)

Üye

(Prof. Dr., Nuray Öğün Şatıroğlu)

Üye

(Doç. Dr., Uğur Tamer)

Üye

(Doç. Dr., Cengiz Kavaklı)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Selime Jeyzeme,

ETİK

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

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

beyan ederim.

22 / 07 / 2013

ERHAN KARACA

ÖZET

ENERJİ DEPOLANMASI İÇİN TARTARİK ASİT KATKILANMIŞ POLİPIROL BAZLI SÜPER KAPASİTÖR MALZEMELERİNİN SENTEZİ

ERHAN KARACA

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

Temmuz 2013, 101 sayfa

Bu çalışmada süperkapasitör elektrot malzemesi olarak polipirol (PPy) filmleri, pirol monomeri tartarik asit ve Triton X-100 içeren asetonitril çözeltisinde platin ve paslanmaz çelik elektrotlar üzerine elektrokimyasal olarak sentezlendi. Polimerler dönüşümlü voltametri, FTIR, Raman ve EDX yöntemleriyle karakterize edildi. Morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskopuyla incelendi. PPy kaplamaların kapasitif özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj testiyle H_2SO_4 /su çözeltisinde incelendi. Tartarik asit ve Triton X-100 in, PPy ün kapasitif davranışını iyileştirdiği belirlendi ve spesifik kapasitans değerlerinin Pt levha için $379 F g^{-1}$ ve 316Ti SS disk elektrot için $367 F g^{-1}$ olduğu bulundu. Sonuç olarak galvanostatik şarj-deşarj testi ile elde edilen güç ve enerji yoğunlukları karşılaştırıldığında hazırlanan PPy kaplamaların kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna, yakıt hücreleri ve pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, polipirol, tartarik asit, elektropolimerizasyon, süperkapasitör

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SUPERCAPACITOR MATERIALS BASED ON TARTARIC ACID DOPED POLYPYRROLE IN ACETONITRILE FOR ENERGY STORAGE

ERHAN KARACA

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. NURAN ÖZÇİÇEK PEKMEZ

July 2013, 101 pages

In this study, the polypyrrole films as a supercapacitor material were electrochemically synthesized on platinum and stainless steel electrodes in an acetonitrile solution containing pyrrole, tartaric acid and Triton X-100. The polymers were characterized by cyclic voltammetry, FTIR, Raman and EDX methods. Their morphologies were also investigated by scanning electron microscopy. The capacitive properties of resulting coatings were investigated in H₂SO₄/water solution by using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and the galvanostatic charge-discharge tests. It was determined that tartaric acid and Triton X-100 improved the capacitive behavior of polypyrrole coating and their specific capacitance were 379 F g⁻¹ for Pt foil and 367 F g⁻¹ for 316Ti SS. Consequently, the resulting polypyrrole coatings possessed higher energy density than capacitors and higher power density than fuel cells and batteries when compared to their energy and power density obtained from the galvanostatic charge-discharge tests

Keywords: Conducting polymer, polypyrrole, tartaric acid, electropolymerization, supercapacitor

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının tüm aőamalarında bilgisini, tecrubesini ve desteğini esirgemeyen danıőmanım Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez' e,

alıőma süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Kadir Pekmez' e,

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalının Elektrokimya Araştırma Grubu üyelerine,

Tez çalıőmam boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen aileme,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ATIF SAYFASI.....	ii
ETİK.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Süperkapasitörler.....	3
2.2. İletken Polimerler.....	8
2.2.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması.....	10
2.2.2. İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları ile İlgili Çalışmalar ..	13
2.3. Polipirol.....	18
2.4. Tartarik Asit ve Stereoizomerleri.....	22
2.5. Sürfaktanlar.....	23
3. MATERYAL VE METOT.....	25
3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	25
3.1.1. Kronopotansiyometri.....	25
3.1.2. Dönüşümlü Voltametri.....	26
3.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	27
3.1.4. Raman Spektroskopisi.....	28
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji ayırmalı X-Işınları Spektroskopisi.....	28

3.1.6. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testi.....	29
3.2. Deneysel Kısım	29
3.2.1. Kullanılan Cihazlar	29
3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar.....	29
3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması	30
3.2.4. Kullanılan Çözücü, Destek Elektrolit ve Kimyasal Maddeler	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Pt Elektrot Yüzeyine Polipirol Filminin Elektrokimyasal Sentezi	32
4.1.1 Pt Elektrot Yüzeyine Polipirol Filminin Kronopotansiyometrik Yöntem ile Sentezi	32
4.1.1.1. Polipirol filmlerinin spektroskopik karakterizasyonu	36
4.1.1.2. Polipirol filmlerinin spesifik kapasitanslarının hesaplanması	38
4.1.1.3. Polipirol filminin kapasitif özelliklerine TBABF ₄ , TA ve Py miktarının etkisi.....	41
4.1.2 Polipirol Filminin Kronoamperometrik Yöntem ile Sentezi.....	43
4.2. Paslanmaz Çelik Elektrotlar Yüzeyine Polipirol Filminin kronopotansiyometrik yöntem ile Sentezi	45
4.3. Pt Levha Yüzeyine Polipirol Filminin Kronopotansiyometrik Yöntem ile Sentezi.....	53
4.4. Polipirol Filminin Kapasitans Özelliklerinin Geliştirilmesi	57
4.4.1. Polipirol Filmine Florosülfonik Asit Etkisi.....	57
4.4.2. PPy Filmine Surfaktan Etkisi	60
4.5. Polipirol filmlerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları	65
4.6. Polipirol Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri	67
4.6.1. Polipirol Filmine Tarama Hızının Etkisi	67
4.6.2. Makro ve Mikroelektrotlar Yüzeyine Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları.....	69

4.6.3. Polipirol Filmlerinin Şarj-Deşarj Testleri	75
5. SONUÇLAR.....	84
KAYNAKLAR	87
EK.....	95
ÖZGEÇMİŞ	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	Akım (Amper)
c	Derişim
C	Kapasitans
E	Enerji Yoğunluğu
F	Farad
f	Frekans
g	Gram
h	saat
J	Akım Yoğunluğu
J	Joule
kg	kilogram
mC	milicoulomb
n	Faz
P	Güç Yoğunluğu
Rct	Yük transfer Direnci
Rs	Çözelti Direnci
s	saniye
V	Potansiyel
W	Watt
Z	Empedans
ω	Açısal frekans

Kısaltmalar

CD	Şarj-Deşarj
CP	İletken Polimer
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
CV	Dönüşümlü Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
Pt	Platin
SS	Paslanmaz Çelik
TBAOH	Tetrabütilamonyum hidroksit
TBABF ₄	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
TX100	Triton X-100

1. GİRİŞ

Artan küresel ekonomi, fosil yakıtlarının tükenmesi, artan çevre kirliliği ve küresel ısınma ile etkili, temiz ve sürdürülebilir enerjiye ihtiyaç vardır. Fakat ileri düzeyde elektrik enerji depolama sistemlerinin olmayışı hala bir problemdir [1, 2]. Bu problemin üstesinden gelebilmek için yakıt hücreleri, piller, kapasitörler ve süperkapasitörler gibi yüksek verimli enerji depolama aygıtlarına ihtiyaç vardır. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu sağladıkları için hızlanma, yokuş tırmanma gibi ani güç gerektiren uygulamalarda dikkat çeken enerji depolama aygıtlarıdır. Bu özellikleri nedeniyle pillere ve yakıt hücrelerine yardımcı enerji kaynağı olarak da kullanılabilirler. Ayrıca kulombik verim (deşarj edilmiş elektron sayısının şarj edilmiş elektron sayısına oranı) genelde süperkapasitörlerde %99 dan yüksektir. Süperkapasitörlerin şarj-deşarj verimliliği (round-trip efficiency, şarj-deşarj sonrası üretilen elektrik enerjisinin oranı) bataryalarinki kadar yüksektir (70-80%), bu oran yakıt hücrelerinde daha düşüktür (%50). Süperkapasitörlerin en önemli özelliği ise defalarca doldurulup boşaltılabilirlerdir. Bu sayede taşıma endüstrisinde, yenilenebilir enerji ve askeri amaçlarla kullanılabilirler.

Enerji depolama mekanizmalarına göre iki çeşit süperkapasitör vardır. Biri elektriksel çift tabaka kapasitördür, enerjiyi yüksek yüzey alanlı elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki ara yüzeyde iyonik ve elektrik yüklerinin ayrımıyla depolar. Diğeri ise redoks yalancı kapasitördür, burada aktif türler karakteristik potansiyelde hızlı ve tersinir bir şekilde yükseltgenebilir veya indirgenebilir. Elektrot maddesi olarak elektriksel çift tabaka kapasitöründe gözenekli karbon elektrot, yalancı kapasitörlerde ise metal oksitler ve PPy, polianilin, politiyofen gibi konjuge iletken polimerler yaygın bir şekilde çalışılmaktadır.

Bu çalışmada yüksek yoğunluğu sayesinde birim hacim başına daha yüksek kapasitans sağlayan PPy iletken polimeri, tetrabütülamonyum tetrafloroborat, tartarik asit ve Triton X-100 varlığında çeşitli elektrotlar üzerine biriktirilmiştir. Filmin yapısı FTIR, RAMAN ve EDX ile değerlendirilirken yüzeyi SEM ile değerlendirilmiştir. Literatürde bulunan bir çalışmada PPy filmi 27 °C de TBABF₄, paratoluensülfonik asit (PTSA) ve tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) varlığında sentezlenmiş ve iletkenlikleri sırasıyla 3.43×10^{-1} , 4.48×10^{-2} , 1.60×10^{-4} S/cm

olarak belirlenmiştir [3]. En yüksek iletkenliğe sahip PPy filmi TBABF₄ varlığında elde edildiği için bu çalışmada da TBABF₄ kullanılmıştır. Literatürde, TA alüminyum [4, 5] ve Al-Zn kaplı paslanmaz çelik [6] yüzeyine korozyon çalışmasında katkı maddesi olarak kullanılmış ancak TA katkılanmış PPy için herhangi bir süperkapasitör çalışması bulunmamaktadır. Bu çalışmada sentezlenen polipirol filmin kapasitif özellikleri dönüşümlü voltametri, şarj-deşarj testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır. Ultra kapasitör veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da adlandırılırlar [7, 8]. 1957 yılında Becker tarafından yapılan patent başvurusuyla süperkapasitörlerin başlangıcı sayılan elektrokimyasal kapasitörler literatüre girmiştir. İlk prototipleri ise 1982 yılında Pinnacle Araştırma Enstitüsü'nde askeri alanlarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir [9, 10]. Süperkapasitörler laptop, kamera, elektrikli el aletleri ve cep telefonu gibi taşınabilir aygıtlarda, asansör, vinç ve hibrit elektrikli araçlar ve elektrikli araçlarda, kesintisiz güç kaynaklarında ve güneş enerjisi depolanmasında kullanılmaktadır. Düşük enerji yoğunluğuna ve yüksek maliyetine rağmen ticarileşme aşamasındadır. Günümüzde Süperkapasitörler elektriksel enerji depolama aygıtları arasında markette 1% den daha az bir paya sahiptir. 2007 yılında süperkapasitörlerden 99.6 milyon dolar gelir elde edilmiştir. Süpermarket pazarında NEC (Japonya), Elna (Japonya) ve Panasonic (Japonya) en büyük üreticilerdir. SAFT (Fransa), Cap-XX (Avustralya), NESS (Güney Kore), Korchip (Güney Kore), Econd (Rusya), ESMA (Rusya), ELIT (Rusya), Maxwell (USA), AVX (USA), Copper (USA), EPCOS (USA), EVANS (USA), Kold Ban (USA), Power System Co. (Japonya) ve Chubu Electric Power (Japonya) diğer üreticilerdir. Pazarda süpermarketlerin payı giderek artmaktadır. Genel olarak yıllık %10.9 büyüme hızıyla 2014' e kadar 205.9 milyon dolar gelir elde edilmesi planlanmaktadır. Devam eden gelişmelerle ve açılacak yeni pazarlarla süperkapasitörler geleceğin enerji depolama aygıtları olarak beklenmektedir [1, 11, 12].

Süperkapasitörler, tipik kapasitörlerin geliştirilmiş halidir [13, 14]. Kapasitörler (seramik, mika, plastik film, tantalyum, alüminyum elektrolitik gibi) elektrik enerjisini mikroyarad derecesinde depolayabilirken, süperkapasitörler farad derecesinde depolayabilirler. Yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü, uzun depolama ömrü, yüksek verimi, çok geniş sıcaklık aralığında çalışması, çevre dostu ve güvenli olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Çizelge 2.1 incelendiğinde, süperkapasitörler, piller ile kapasitörler arasındaki boşluğu doldurduğu görülmektedir. Süperkapasitörler pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahip

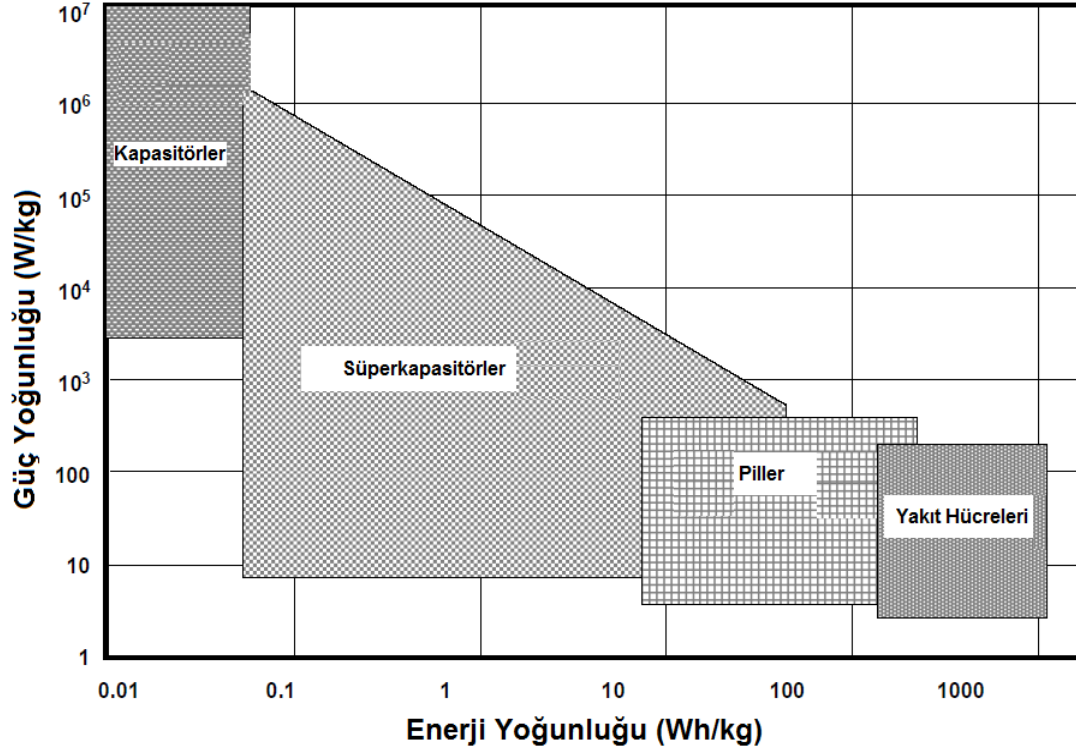
olduklarından hibrit ve elektrikli arabalarda arabanın ilk çalıştırılması, hızlanma, frenleme, yokuş çıkma ve start-stop için kullanılmaktadır. Ayrıca çok geniş sıcaklık aralığında çalışabildiğinden askeri amaçlarla da kullanılmaktadır. Bunların yanında, enerji yoğunluğu kapasitörlere göre yüksektir, pillere göre düşüktür. Yapılacak araştırmalar ile enerji yoğunluğunun arttırılacağı ve gelecekte birincil enerji depolama kaynağı olarak kullanılacağı tahmin edilmektedir. Süper kapasitörler pillere göre daha kısa sürede doldurulabilir, saniyeler içinde şarj olabilirler. İç dirençleri düşüktür, bu yüzden bir pil, süperkapasitöre paralel bağlandığında yük taşıma kapasitesi arttırılabilir. Bunların yanında nispeten maliyeti yüksektir. Ayrıca doğrusal deşarj potansiyeli yüzünden tüm enerjinin bir anda kullanılamaması ve elektrokimyasal pillerden daha yüksek hızda self deşarj olması dezavantajlarıdır.

Çizelge 2. 1. Depolama teknolojilerinin özelliklerinin karşılaştırılması [15]

	Kurşun Asit Aküler	Süperkapasitörler	Kapasitörler
Şarj Zamanı	1-5 saat	0.3-30 saniye	10^{-3} - 10^{-6} saniye
Deşarj Zamanı	0.3-30 saat	0.3-30 saniye	10^{-3} - 10^{-6} saniye
Enerji / Wh / kg ⁻¹	10 - 100	1 - 10	< 0.1
Döngü Ömrü	1 000	> 500 000	> 500 000
Spesifik Güç / W kg ⁻¹	< 1 000	< 10 000	< 100 000
Şarj/Deşarj Verimi	0.7 - 0.85	0.85 - 0.98	> 0.95

Ragone eğrisi, depolama sistemlerinin enerji ve güç yoğunluğu hakkında bilgi veren eğrilerdir [16]. Amaç en yüksek enerji ve güç yoğunluğunu elde etmektir. Şekil 2.1 enerji depolama aygıtlarına ait Ragone eğrisini göstermektedir. Süperkapasitörler pillerden daha fazla güç yoğunluğuna, kapasitörlerden ise daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden uzun süre enerji gerektiren uygulamalarda piller kullanılırken kısa sürede yüksek güç gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler

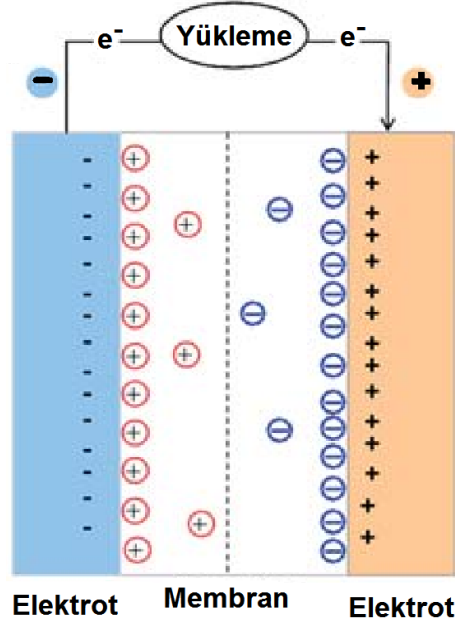
kullanılır. Aslında süperkapasitörler piller ve kapasitörler arasında var olan boşluğu doldurmaktadırlar.



Şekil 2. 1. Enerji depolama aygıtlarının Ragone eğrisi [15]

Süperkapasitörler iki elektrot, bir membran ve bir elektrolitten oluşur (Şekil 2.2). Depolanan elektrik enerjisinin miktarı elektrodun yüzeyine ve elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektrotlar iyonların geçişine izin veren ama elektriksel bağlantının olmadığı membran ile ayrılmıştır. Elektrolitler ise ortama iyon sağlarlar, ve bu iyonların elektrotlar arasında hareketliliği nedeniyle elektriksel iletkenliği sağlarlar. Elektrokimyasal enerji depolama aygıtları, piller ve yakıt hücrelerinde olduğu gibi süperkapasitörler genelde 1.0 - 3.0 V aralığında tek bir hücre potansiyeline sahiptir. Elektrotlardaki aktif maddelerin aşırı yükseltgenmesi ve indirgenmesinden veya elektrolit bileşenlerinin özellikle çözücünün bozunmasından dolayı bu değerler sınırlıdır. Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler sulu veya organikdir. Sulu elektrolitler daha yüksek iletkenlik, daha yüksek ısı kapasitesi sağlayabilmelerinin yanında düşük çevresel etkilere ve maliyetlere sahiptir. Ancak organik elektrolitlere (2.0 - 4.0 V) göre daha düşük çalışma aralığı (1.0 - 2.0 V) sağlayabilmektedirler.

Bununla birlikte sulu elektrolitlerde, 2 kutuplu elektrotlara sahip hücreler seri bağlı şekilde istiflendiğinde yüksek potansiyel aralığı sağlayabilmektedirler. Bu sistem yaygın olarak yakıt hücrelerinde kullanılıyor olsa da süperkapasitörlerde henüz bir kaç kez denenmiştir [8, 17, 18].



Şekil 2. 2. Süperkapasitörün yapısı

Elektrotlar süperkapasitörlere yüksek döngü ömrü, uzun süre dayanıklılık ve yüksek yüzey alanı sağlarlar. Bu nedenle süperkapasitörlerin en önemli bileşeni elektrotlar olarak düşünülebilir. Süperkapasitörlerin performansını geliştirmek için pek çok elektrot maddesi ile çalışılmıştır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları karbon nanotüp, aktif karbon, kalıplanmış karbon, karbon aerojel ve karbon kserojel gibi karbon yapılı malzemelerdir [19-22]. Buna ek olarak süperkapasitörün güç yoğunluğunu ve kapasitansını daha da arttırabilmek için geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler tercih edilmektedir. İletken polimerler hızlı bir şekilde redoks reaksiyonuna uğradıkları için yalancı kapasitif maddeler olarak adlandırılırlar ve doping-dedoping davranışından dolayı yüksek kapasitans değerlerine sahiptirler. Bu sayede karbon temelli süperkapasitörlerden daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptirler [23, 24]. Genel olarak iletken polimerler inorganik pil maddelerine göre daha fazla iletkenlik değerine sahip olduklarından daha yüksek güce ulaşabilirler.

İletken polimer temelli süperkapasitörler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir; [25].

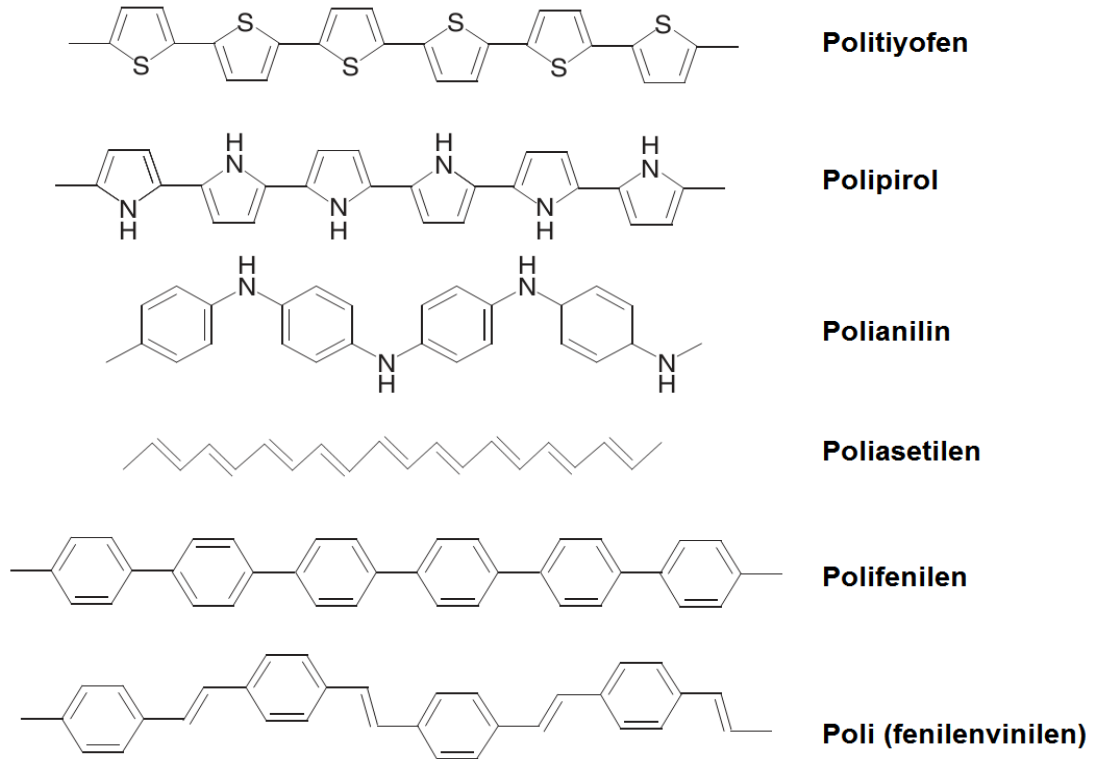
1. tür süperkapasitör: Kapasitörün her iki elektrodunda da aynı iletken polimer (p-katkılanmış) bulunan simetrik sistemler
2. tür süperkapasitör: Kapasitörün her iki elektrodunda farklı iletken polimer (p-katkılanmış) bulunan asimetrik sistemler
3. tür süperkapasitör: Kapasitörün her iki elektrodunda da aynı iletken polimer bulunan (poliasetilen gibi p-katkılanabilen veya n-katkılanabilen) simetrik sistemlerdir.

Elektriksel olarak iletken olan polimerler ve onların kompozitleri elektronik özelliklerinden dolayı yüksek yük depolama kabiliyetine sahiptir, bu yüzden Li-iyon piller ve süperkapasitörler gibi enerji depolama aygıtlarında elektrot maddesi olarak kullanılabilirler. Bununla birlikte şarj olurken şişip, deşarj olurken büzöldükleri için iyonun adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile şarj olan karbon temelli süperkapasitörlere göre döngü ömürleri düşüktür. İletken polimerlerin döngü ömürleri birkaç yüz bin iken, karbon temelli süper kapasitörlerin ömürleri beşyüzbin döngüden fazladır. İletken polimer temelli süperkapasitörler için en önemli problem düşük döngü kararlılığıdır. Bunu aşabilmek için şu yollar kullanılabilir.

1. İletken polimerlerin özellikleri ve morfolojisi geliştirilebilir: Nanofiberler, nanoçubuklar, nanoteller ve nanotüpler gibi nanoyapılı iletken polimerler kullanılarak döngü ömründeki azalma indirgenebilir.
2. Hibritleştirilmiş süperkapasitörler yapılabilir: Negatif elektrotta bulunan n katkılanmış iletken polimer yerine karbon elektrot kullanılabilir. Bunun nedeni n-katkılanmış iletken polimerler, p-katkılanmış iletken polimerlere göre daha düşük döngü kararlılığına sahip olmasıdır.
3. Kompozit elektrot maddeleri sentezlenebilir: Kompozit iletken polimer elektrotlar kullanılarak polimerin zincir yapısı, iletkenliği, mekanik kararlılığı ve işlenebilirliği geliştirilebilir. Örneğin mekanik gerilim azaldığında döngü kararlılığı da arttırabilir [1].

2.2. İletken Polimerler

Polimerler elektrik endüstrisinde yalıtkan maddeler olarak bilinirdi [26]. Fakat son gelişmelerle birlikte bazı polimerlerin önemli derecede elektronik iletkenliğe sahip olduğu ortaya çıkarıldı. Polimerin iletkenliği kimyasal veya elektrokimyasal indirgenmeyle ya da kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmeyle istenilen seviyede artırılabilirdiği gösterildi. Bu işleme katkılama (doping) denir [27]. İletken özelliğe sahip olan polimerler konjuge iletken polimer veya organik polimerik iletkenler olarak adlandırılır [28]. İletken polimerler temel olarak C, H ve ayrıca N, S gibi heteroatomlardan oluşmaktadır. Şekil 2.3 bazı iletken polimerlerin yapısını göstermektedir. Bu polimerler π konjugasyonu sayesinde iletkenlik özelliği kazanırlar. İletken polimerler elektriksel iletken olmasının yanında hafiflik, esneklik, metalik olmayan yüzey davranışı gibi yapısal özellikleri sayesinde de diğer polimerlerin sahip olduğu fiziksel özelliklere sahiptirler.

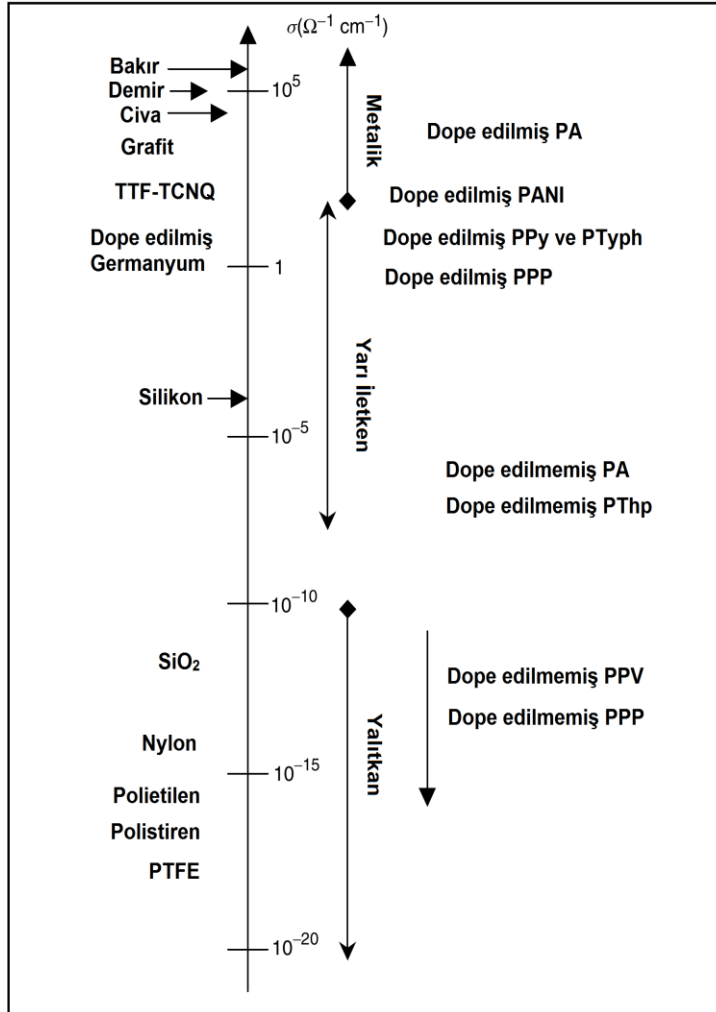


Şekil 2. 3. Bazı konjuge polimerlerin yapısı

Shirakawa ve arkadaşları 1974'te Ziegler Natta katalizörünü kullanarak asetilenden gümüşe benzer renkte bir film hazırlayınca kadar poliasetilen siyah bir toz olarak

biliniyordu [29]. Fakat metalik renkte görünmesine rağmen iletken değildi. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor, brom veya iyot buharı ile yükseltgediklerinde poliasetilen filmlerinin orijinal hallerinden 10^9 kat daha iletken olduklarını buldular ve 2000 Nobel Kimya Ödülünü aldılar. Polimerlerin halojenlerle muamelesi yarı iletkenlerin katkılanmasına (doping) benzemektedir.

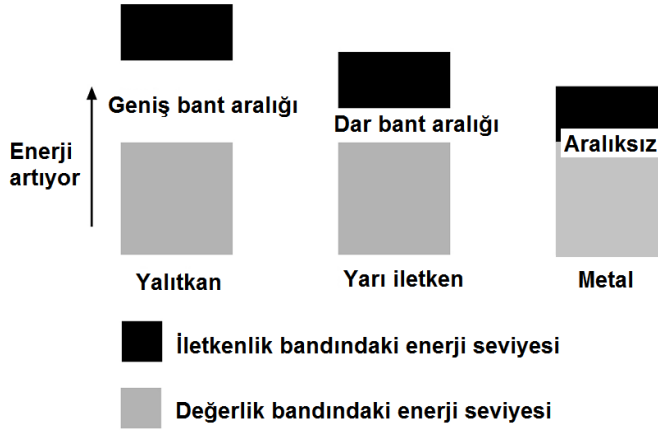
Katkılanmış poliasetilenin iletkenliği 10^5 S m^{-1} dir ki bu değer katkılanmamış polimerden çok yüksektir. Karşılaştırma yapılırsa, teflonun iletkenliği $10^{-16} \text{ S m}^{-1}$ ve gümüş ve bakırın ki 10^8 S m^{-1} dir. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin metallerle, yarı iletkenlerle ve yalıtkanlarla karşılaştırılması Şekil 2.4 de verilmiştir.



Şekil 2. 4. İletken polimerlerin geleneksel maddelerle karşılaştırılması [30]

2.2.1. İletken polimerlerde iletkenlik mekanizması

Bir maddenin elektrik akımını geçirebilmesi için maddeyi oluşturan taneciklerin (atom, molekül vb) elektronlarını kolay bir şekilde birbirlerine aktarabilmesi gereklidir [27]. Elektronların bulunduğu en yüksek enerjili band (değerlik bandı) ile elektronların olmadığı en düşük enerjili band (iletkenlik bandı) arasındaki enerji boşluğuna band aralığı (band gap) denir. Şekil 2.5 yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemelerin band aralıkları arasındaki farkları göstermektedir.



Şekil 2. 5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerin bant modelleri

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların sıralanmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar tek ve çift olacak şekilde ardışık gider. Polimerdeki her bir bağ lokalize olmuş kuvvetli sigma bağı (σ) içermektedir. Buna ek olarak, her çift bağ daha az lokalize olmuş pi bağı (π) içermektedir. Fakat konjugasyon polimeri iletken yapmak için yeterli değildir. Bir başka deyişle tam dolu orbital elektriği iletmez, ya yük eklenmeli ya da çıkarılmalıdır. Bu amaçla polimere dopant ekleyerek polimerde elektronların olmadığı boşluklar (holler) veya ekstra elektronların bulunduğu bölgeler oluşturulur. Bu boşluk komşu pozisyondan atlayan elektronla doldurulduğunda, yeni bir boşluk oluşturulmuş olur. Bu tip hareketliliğin devam etmesi yükün uzak mesafelere göç etmesini sağlar ve sonuçta iletkenlik kazandırılmış olur.

Yalıtkanlarda band aralığı 4 eV dan büyük olup oldukça geniştir. Metallerde iletkenlik ya kısmen dolu değerlik veya iletkenlik bandlarından, ya da sifıra yakın band genişliğinden kaynaklanır, zayıf bir elektrik alanla bile elektronlar kolayca hareket edebilir. Bu durum yüklerin hızlı bir şekilde taşınması için idealdir: İletken polimerler,

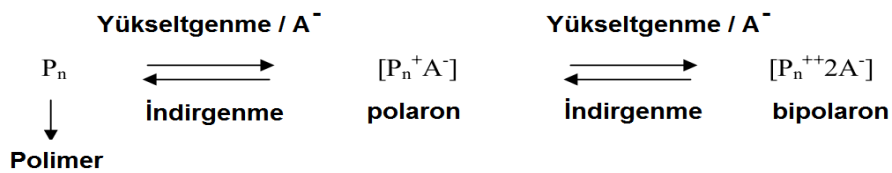
band aralıkları açısından yarı iletkenler grubuna girerler. Bazı iletken polimerler için band aralıkları Çizelge 2.1 de verilmiştir.

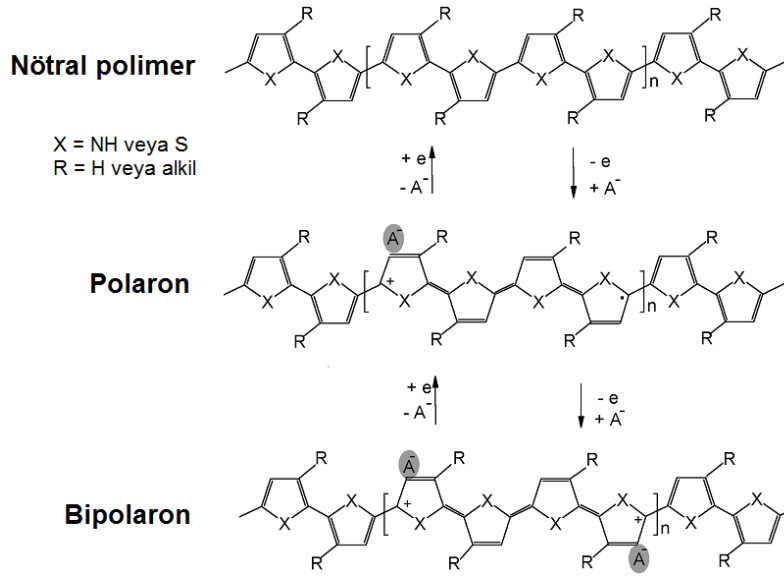
Çizelge 2. 1. Bazı iletken polimerler için band aralıkları

Polimer	Bant Genişliği, E_g / eV
Polianilin	2.3
Polipirol	2.2
Politiyofen	1.8-2.0
Poli (3-metil)-tiyofen	1.9
Poli (3,4-etilendioksitiyofen)	1.5
Poli-parafenilen	2.2

İletken polimerlerin ana özelliği ardışık çift bağlı zincir yapısına sahip olmaları ve katkılındığında soliton, polaron ve bipolaron olmak üzere üç farklı konjugasyon bozukluğu oluşturabilmeleridir (Şekil 2.6). Politiyofen, PPy ve polianilin gibi iletken polimerlerinde polaron ve bipolaron olmak üzere farklı enerji seviyelerine sahip iki yapı bulunur. [31, 32]. Bipolaron oluşturmak iki polaron oluşturmaktan daha az enerjili olduğu için polaronlar bipolaron vermek üzere birleşirler [33]. Katkılamanın devam etmesi durumunda ise bipolaron bantları oluşur.

Poliasetilen ve poliparafenilende ise bunlara ek olarak soliton bulunur. Solitonlar PPy, politiyofen gibi dejenere olmayan temel hallere sahip konjuge polimerlerde oluşmazlar. Solitonlar yüklerine göre negatif, pozitif ve nötral olarak ayrılırlar (Çizelge 2.2) [27, 32]. Soliton en önemli ve baskın yük depolama türüdür [33]. Yükseltgenmiş polimerden ikinci bir elektron çıkarılırsa, ya ikinci bağımsız bir polaron oluşturulur ya da çıkartılan elektron birinci polaronun eşleşmemiş elektronu ise bipolaron oluşur. Bipolaronun iki pozitif yükü birbirinden bağımsız değildir, ve bir çift olarak hareket ederler. Bipolaron kararsızsa iki tane polaron oluşur. Donor katkılayıcı var ise negatif polaron ve negatif bipolaron oluşur.



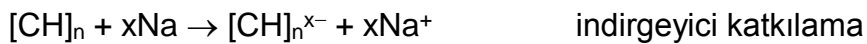
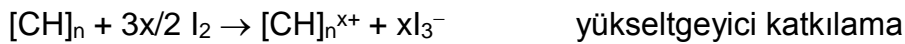


Şekil 2. 6. Nötral polimer, polaron (radikal katyon), ve bipolaron (bi-katyon)

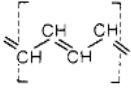
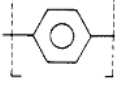
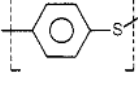
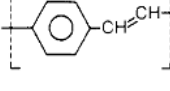
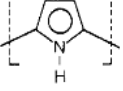
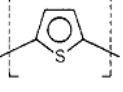
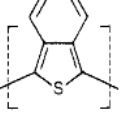
Çizelge 2. 2. Soliton, polaron ve bipolaronun özellikleri [34]

Soliton	Kimyasal Adı	Yük	Spin
Pozitif polaron	Radikal katyon	+e	1/2
Negatif polaron	Radikal anyon	-e	1/2
Pozitif bipolaron	Dikatyon	+2e	0
Negatif bipolaron	Dianyon	-2e	0
Nötral soliton	Nötral radikal	0	1/2
Pozitif soliton	Katyon	+e	0
Negatif Soliton	Anyon	-e	0

İletken polimerleri iyi bir elektriksel iletkene dönüştüren halojen katkılama bir yükseltgenmedir (p-katkılama). Bir alkali metal kullanılarak indirgeyici katkılama da (n katkılama) poliasetilen ve poliparafenilende yapılabilir (Şekil 2.7).



Bu nedenle katkılı polimerler birer tuzdur ve I_3^- ve Na^+ iyonları sadece karşıt iyon değil aynı zamanda mobil yük taşıyıcılarıdır. Filme elektrik alanı uygulayarak karşıt iyonlar yapıya difüze edilebilir, bu sayede katkılama reaksiyonu ileri veya geri yönde ilerletilebilir. Böylece iletkenlik kazandırılabilir veya geri alınabilir.

Polimer		Maksimum İletkenlik	Katkılama Çeşidi
Poliasetilen		200-1000	n,p
Poliparafenilen		500	n,p
Poliparafenilen sülfür		3-300	p
Poliparafenilen vinilen		1-1000	p
Polipirol		40-200	p
Politiyofen		10-100	p
Poliizotiyonaften		1-50	p

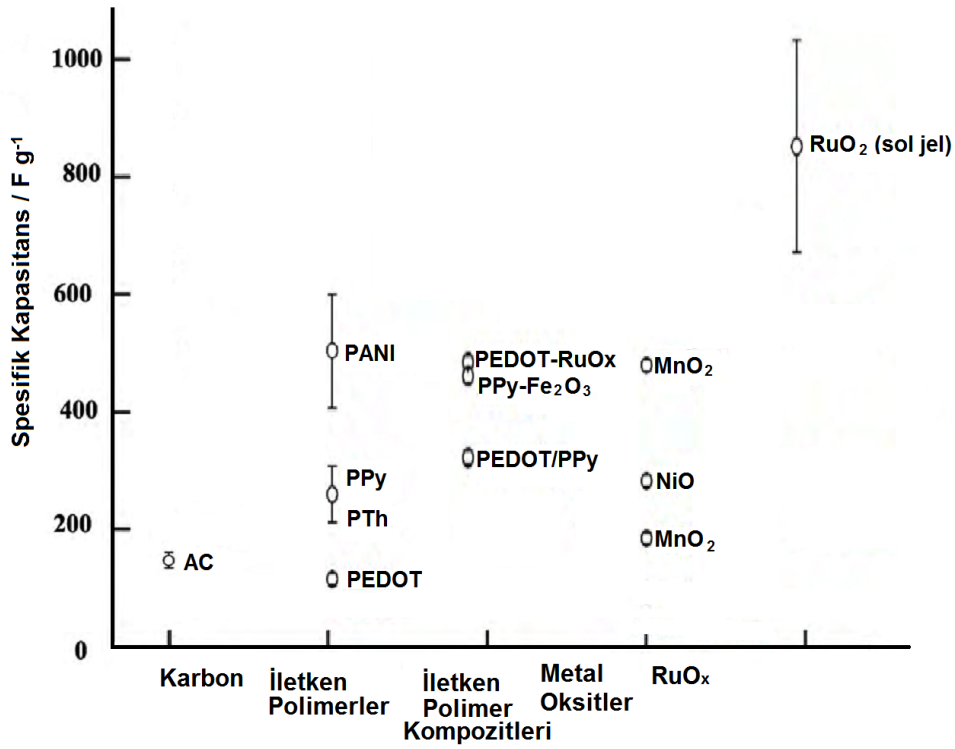
Şekil 2. 7. Bazı iletken polimerlerin katkılama çeşidi, maksimum iletkenliği ve yapısı

Katkılayıcının rolü polimere elektron eklemek veya polimerden elektron çıkarmaktır. Eğer ana zincirden bir e^- uzaklaştırılırsa radikal katyonu (polaron) elde edilmiş olur ve yük taşıması meydana gelir. Poliasetilen zinciri boyunca polaronun hareketliliği yüksek olabilir ve yük taşınır. Fakat pozitif yüke göre karşıt iyon çok hareketli olmadığı için, polaronun hızla hareket edebilmesi için karşıt iyon derişimi yüksek olmalıdır. Bu nedenle katkılama işlemi önemlidir. İletken polimerlerin metal tipi iletkenliğini açıklayabilmek için bant boşlukları arasında katkılama ile yeni bantlar oluştuğu varsayılır.

2.2.2. İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları ile İlgili Çalışmalar

İletken polimerler geniş bir aralıkta iletkenlik değerlerine sahip oldukları için endüstriyel ve akademik araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken polimerlerin endüstride elektronik, mikroelektronik, tıp, elektromanyetik koruma plastiği, anti-statik elektronik bağlantı aygıtları, elektrokromik görüntüler, opto elektronik sistemler, yarı iletken, bilgi depolama, iyon salım sistemleri, korozyon koruması ve biyoaktif aygıtlar gibi çeşitli alanlarda uygulamaları vardır

[23]. Ayrıca aktif elektrot maddesi olarak şarj edilebilir pillerde, elektrokromik aygıtlarda ve elektrokimyasal süperkapasitörlerde kullanılmaktadır [35]. İletken polimerlerin şarjı-deşarjı polimerin sadece yüzey alanı ile değil tüm polimerin kütlesi ile ilişkili olduğundan yüksek spesifik kapasitans sağlarlar. Bu nedenle iletken polimer temelli elektrot malzemeleri yüksek performanslı düşük iç dirençli süperkapasitörler geliştirebilmek için umut vaat edicidir [36]. Süperkapasitörler ile ilgili birçok akademik makale ve patent olması da son zamanlarda bu alanın üzerine yoğunlaşma olduğunun göstergesidir. Şekil 2.8 iletken polimer temelli süperkapasitörlerin ve diğer süperkapasitörlerin spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırmasını vermektedir.



Şekil 2.8. Farklı süperkapasitör maddelerinin spesifik kapasitansları

Literatürde iletken polimer temelli süperkapasitörler ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Şekil 2.8). Bunlardan bazılarının özetleri aşağıda verilmiştir.

2008 yılında yapılan bir çalışmada H₂SO₄ varlığında puls uygulayarak grafit plaka üzerine PPy biriktiriliyor ve elde edilen filmin dönüşümlü voltametri ve şarj-deşarj testi H₂SO₄ elektroliti içeren sulu çözelti içerisinde yapılıyor [37]. Spesifik kapasitansı dönüşümlü voltametriyle 50 mV s⁻¹ için 400 F g⁻¹, enerji yoğunluğu ise

şarj-deşarj testiyle 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 250 Wh kg^{-1} olarak bulunuyor. Döngü ömrünü belirlemek için şarj-deşarj testinde 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 5000 döngü alındığında kapasitans değerinde 20% azalma saptanıyor.

2008 yılında yapılan bir çalışmada Pt levha üzerine elektropolimerizasyonla nafyon ve tetrabütülamonyumperklorat doplanmış PPy biriktiriliyor [38]. Bu kaplamaların Na_2SO_4 elektroliti içeren sulu çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramlarından Nafyon doplanmış PPy için spesifik kapasitansın 5 mV s^{-1} de 355 F g^{-1} , tetrabütülamonyumperklorat doplanmış PPy için ise 344 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Ayrıca farklı tarama hızlarında spesifik kapasitansları hesaplandığında tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitansın azaldığı belirleniyor. 1 V s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltammogramlardan, nafyon doplanmış polimer için enerji yoğunluğu 14.6 Wh kg^{-1} , güç yoğunluğu 4.3 kW kg^{-1} iken perklorat doplanmış polimer için enerji yoğunluğu 12.3 Wh kg^{-1} , güç yoğunluğu 3.7 kW kg^{-1} dir. Ayrıca dönüşümlü voltametriyle alınan 3000 döngü sonunda nafyon doplanmış PPy' ün kapasitans değerinin 98% i ve perklorat doplanmış PPy' ün 70% i korunuyor. 3000 döngü öncesinde ve sonrasında elektrotların yapıları karşılaştırıldığında, nafyon doplanmış olanda bir değişiklik olmazken, perklorat doplanmış olanın yapısının tabakalara ayrıldığı gözleniyor. Sonuç olarak nafyon doplanmış PPy daha iyi kapasitif özelliğe sahip olduğu belirleniyor.

Başka bir çalışmada paratoluensülfonik asit varlığında puls galvanostatik metotla PPy 304 paslanmaz çelik üzerine biriktiriliyor ve spesifik kapasitansı şarj-deşarj testinde 0.5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 403 F g^{-1} olarak bulunuyor [39]. Artan akım yoğunluğu ile spesifik kapasitansın düştüğü gözleniyor. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile açık devre potansiyelinde empedans spektrumları alınarak puls ile elde edilen ve puls uygulanmadan elde edilen filmin kapasitif özellikleri karşılaştırılıyor. Puls uygulanarak elde edilen filmin kapasitif özelliklerinin daha iyi olduğu anlaşılıyor. Empedans spektroskopisinden bulunan spesifik kapasitans değeri 312 F g^{-1} olarak belirleniyor. SEM sonuçları değerlendirildiğinde parçacık boyutu küçüldükçe kapasitansın arttığı belirleniyor ve puls galvanostatik metotla biriktirilen filmin diğerlerine göre daha küçük parçacık boyutunda oluştuğu gözleniyor.

2012 yılında yapılan bir çalışmada PPy filmi anyonik dopant olan kromotropik asit disodyum tuzu varlığında paslanmaz çelik üzerine dönüşümlü voltametriyle

biriktiriliyor [40]. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle 2 mV s^{-1} tarama hızında spesifik kapasitansı 343 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Filmin kütlesinin spesifik kapasitansa etkisi inceleniyor ve filmin kütlesi arttıkça spesifik kapasitansın azaldığı gözleniyor. Bu azalmanın, filmin kalınlığı arttıkça elektrot direncinin artması ve ayrıca gözeneklerin sayısı azaldığından difüzyon sınırlandırılmasının bir sonucu olduğuna varılıyor.

PPy filmi sodyum salisilat ve tiron varlığında paslanmaz çelik yüzeyine elektropolimerizasyonla biriktiriliyor [19]. Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle 2 mV s^{-1} tarama hızında spesifik kapasitansı 254 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Artan tarama hızıyla kapasitansın azaldığı gözleniyor.

Bir başka çalışmada ise galvanostatik olarak 3,4-etilendioksitiyofen monomerini yükseltgeyerek PPy kaplı elektrot üzerine ikinci tabaka olarak biriktiriliyor ve sonuçta poly(3,4-etilendioksitiyofen)-PPy kompoziti elde ediliyor [41]. SEM çalışmaları sonucunda polimerizasyon esnasında pH ve akım yoğunluğuna bağlı olarak farklı morfolojiye sahip polimerlerin, karnıbahar ve boynuzumsu, elde edildiği belirleniyor. Elektrokimyasal testler sonucunda da boynuzumsu yapının daha kapasitif olduğu saptanıyor. Yani yapı küçüldükçe kapasitans artıyor. Spesifik kapasitansı LiClO_4 elektroliti içerisinde dönüşümlü voltametri ile 5 mV s^{-1} tarama hızında 230 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj testi yapılıyor ve akım yoğunluğu arttıkça kapasitansın azaldığı belirleniyor. 1 mA cm^{-2} için 200 F g^{-1} dir. 100 mA g^{-1} akım yoğunluğunda şarj-deşarj testiyle 1000 döngü alındığında 1000 döngü sonunda kapasitansın sadece 4 F g^{-1} azaldığı saptanıyor. Son olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile spektrum alındığında spektrumun sanal kısmının reel kısmına dik olduğu gözleniyor. Bu da elektrodun iyi bir kapasitif özelliğe sahip olduğunu ve direncin düşük, iletkenliğin yüksek olduğunu gösterir.

2010 yılında yapılan bir çalışmada PPy/sülfolanmış grafen kompozit filmi dodesil benzen sülfonik asit varlığında platin levha üzerine sabit potansiyelde elektrokimyasal olarak biriktiriliyor [42]. KCl çözeltisi içerisinde 0.5 mA g^{-1} akım yoğunluğunda şarjdeşarj testi gerçekleştiriliyor ve spesifik kapasitansının 285 F g^{-1} olduğu belirleniyor. Ayrıca şarjdeşarj testiyle yapılan 800 döngü sonunda, spesifik kapasitansın %26 oranında azaldığı belirleniyor.

İletken polimerlerden biri olan polianilin de süperkapasitör çalışmalarında PPy den sonra en çok kullanılan polimerdir. Paratoluensülfonik asit varlığında nikel elektrot üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile polianilin biriktiriliyor [35]. FTIR spektrumundan yapıya para tolüen sülfonik asitin doplandığı gösteriliyor. Elde edilen polimerin SEM analizi yapıldığında yüksek gözenekli yapıya sahip olduğu belirleniyor. Bu sayede yüksek iyonik iletkenliğe ve dolayısıyla yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu söyleniyor. Şarj-deşarj testiyle 0.2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 404 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile empedansı alınıyor. Empedans modelleme yazılımı ile uygun devre bulunup, devrenin spektrumu ile deneysel elde edilen spektrum karşılaştırılıyor. Direnç, sabit faz elementi ve n değeri belirleniyor. Bu sayede elektrodun yapısı hakkında bilgi alınıyor. Devrenin sabit faz elementi içermesi yapının homojen olmadığını gösteriyor.

Polianilin, dönüşümlü voltametriyle karbon elektrot üzerine biriktiriliyor [43]. Şarjdeşarj testiyle spesifik kapasitansı 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 180 F g^{-1} olarak hesaplanıyor ve 1000 döngü sonunda bu değer 163 F g^{-1} a düştüğü belirleniyor. Buradan polianilin kaplamanın kararlı bir döngü ömrüne sahip olduğu sonucu çıkarılıyor. Başka bir çalışmada polianilin dönüşümlü voltametri yöntemiyle platin, paslanmaz çelik ve karbon elektrotlar üzerine biriktirilerek, substratın kapasitansa etkisi inceleniyor [44]. Karbon yüzeyin yüksek gözenekliliğinden dolayı en yüksek spesifik kapasitans PANI/C elektrodu için elde ediliyor ve 45 mA cm^{-2} akım yoğunluğu gibi yüksek akım yoğunluğunda dahi 1600 F g^{-1} olarak hesaplanıyor.

2011 yılında yapılan bir çalışmada setil trimetilamonyum bromür katyonik surfaktan varlığında tartarik asit doplanmış politiyofen nanoparçacıkları elde ediliyor [45]. Tartarik asidin yapıya doplandığı FTIR spektrumu ile belirleniyor. UV-Vis spektroskopisi ile polimerin absorpsiyon özellikleri inceleniyor. Kaplamanın spesifik kapasitansı dönüşümlü voltametri yöntemiyle 160 F g^{-1} olarak hesaplanıyor. Şarjdeşarj testiyle 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 156 F g^{-1} , enerji yoğunluğu 14 Wh kg^{-1} ve güç yoğunluğu 522 W kg^{-1} olarak belirleniyor. 1000 döngü sonunda kapasitansın %97'ini koruyor. SEM sonuçlarına göre polianilin küresel yapıya sahip olduğu ve bu gözenekli yapı sayesinde kaplamanın yüksek kapasitans değerine ulaşabiliyor.

Bir başka çalışmada aktif karbon kaplanmış paslanmaz çelik üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile o-anisidin ve metanilik asit kopolimeri biriktiriliyor. Poli(o-anisidin-ko-metanilik asit)/aktif karbon elektrodu için H₂SO₄ elektroliti içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile spesifik kapasitansı 5 mV s⁻¹ için 373 F g⁻¹, şarj-deşarj testiyle 5 mA cm⁻² için 576 F g⁻¹ olarak hesaplanıyor [46]. Şarj-deşarj testinde 2000 döngü sonrasında spesifik kapasitif değerinin 98% ini koruyor. Kopolimerin SEM görüntüsünden polimerin çok küçük parça boyutlarına sahip olduğu gözleniyor. Bu sayede daha fazla yüzey alanı sağlanıyor ve dolayısıyla elektriksel iletkenliğinin ve güç yoğunluğunun arttığı söyleniyor.

Azulen tetra(n-butil)amonyum hekzaflorofosfat varlığında altın disk elektrot üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile biriktiriliyor ve spesifik kapasitansı dönüşümlü voltametri yöntemi ile 200 mV s⁻¹ için 390 F g⁻¹ olarak hesaplanıyor [47].

Senthilkumar ve arkadaşları, politiyofene farklı surfaktanların (CTAB, SDS ve TX100) etkisi incelenmiş ve 5 mV/s de en yüksek spesifik kapasitans değerini (117 F g⁻¹) TX100 ile elde edilmiştir [24] Aynı şekilde polianiline TX100 etkisi incelenmiş ve 3 mA/cm² akım yoğunluğunda spesifik kapasitans 2300 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. [48].

Bu çalışmada literatürden farklı olarak tartarik asit ve/veya tetrabütillamonyum tetrafloroborat katkılanmış PPy filmleri Pt disk, Pt levha, 304 ve 316Ti paslanmaz çelik elektrotlar üzerine farklı elektrokimyasal yöntemler ile biriktirilmiş, bu kaplamaların süperkapasitör davranışları farklı ortamlarda incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

2.3. Polipirol

Pirol monomerinin kolaylıkla yükseltgenebilmesi, sudaki çözünürlüğü ve PPy polimerinin ikincil piller, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, sensörler, susuz elektroeolojik akışkanlar (elektrik alanı uygulandığında katı hale geçebilen) ve korozyon koruması gibi ticari uygulamalarının sayesinde bilinen iletken polimerler arasında en yaygın olarak çalışılanıdır. Süperkapasitörlerin kapasitans, enerji ve güç yoğunluğunu arttırmak amaçlı çok sayıda araştırma bulunmaktadır ve en çok çalışılanı PPy polimeridir. Bunun nedeni PPy ün yüksek yoğunluğu sayesinde birim

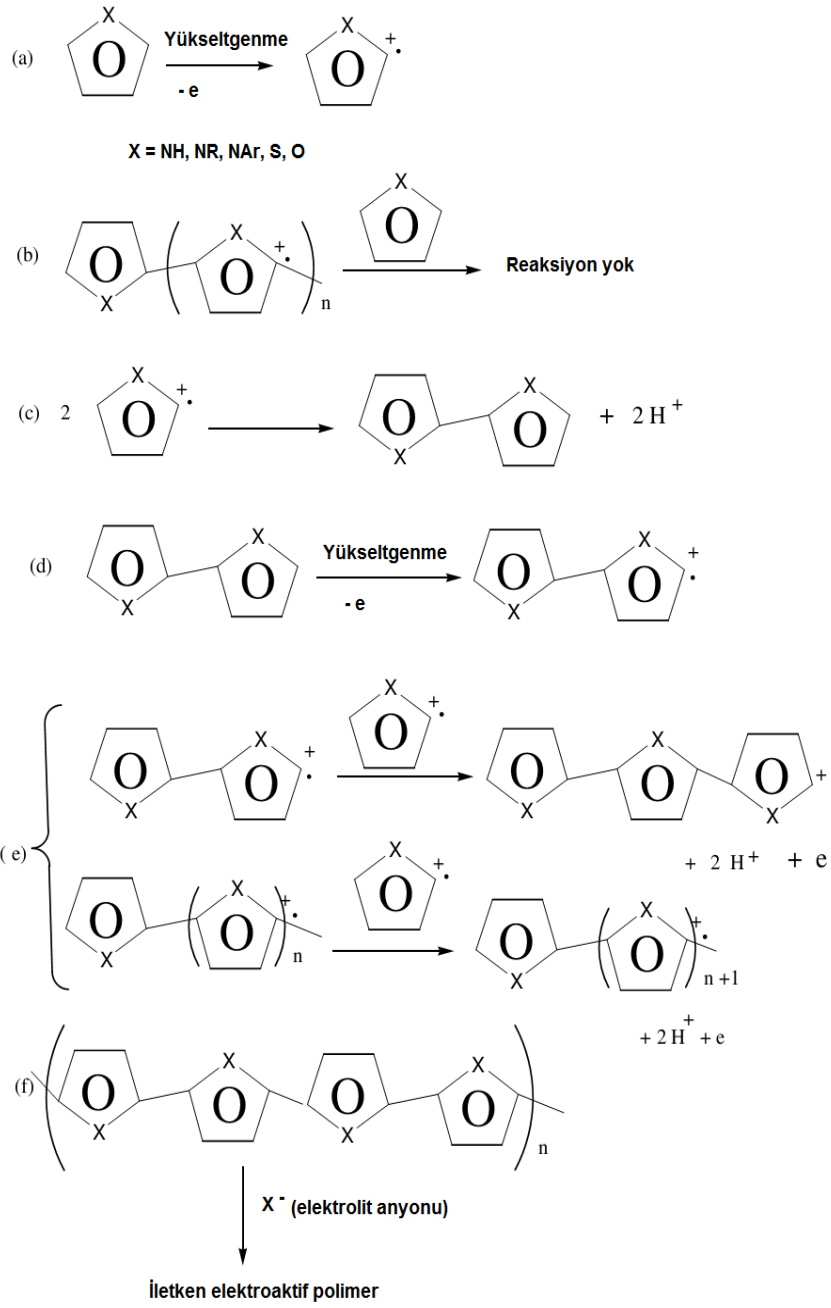
hacim başına daha yüksek kapasitans sağlamasıdır ($400-500 \text{ F cm}^{-3}$) [49]. Buna karşılık yüksek yoğunluğunun dezavantajı dopant iyonlarının polimerin iç bölgelerine ulaşımını sınırlamasıdır. Bu yüzden ince kaplamalar tercih edilir. Kalın kaplamalarda gram başına kapasitans düşüktür. Ayrıca çapraz bağlı polimerler birim hacim başına daha düşük kapasitansa sahip olduklarından bu tip bağlanmanın önüne geçilmeye çalışılmaktadır. PPy çok yüklü iyonlarla katkılıandığında çapraz bağlı polimerlerin oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle PPy ün tek yüklü iyonlarla katkılıandığı kaplamalar tercih edilir.

PPy filmi kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Son zamanlarda PPy filmlerinin özelliklerini iyileştirmek için kimyasal olarak çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüp kompozitleri oluşturulmuştur, fakat bu da maliyeti arttırmıştır [1, 18, 37, 45, 49]. Bu yüzden daha iletken ve daha küçük zincir boyutlu PPy sentezi için hidrofiliğinin artırılması düşünülmüş ve bu amaçla yeni sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Kimyasal yöntem ile nanoyapıda PPy sentezi esnasında aşırı miktarda surfaktan kullanılarak morfolojisi kontrol edilmiştir. Ancak bu durumda da sentez sonrası polimerin saflaştırılması sıkıntı yaratmaktadır. Nanoyapıda oluşan PPy' ün bir başka dezavantajı ise substrat yüzeyine polimeri tutturmak oldukça zordur. Bu yüzden nanoboyutta kimyasal olarak sentezlenen PPy elektrokimyasal uygulamalar için çok uygun değildir. Ayrıca kimyasal polimerizasyonda iletken polimerlere sınırlı sayıda karşıt iyonun girmesine izin verilebildiği için iletken polimerin kapasitansını sınırlar [50]. Bu problemi çözmek için en iyi yol bir substrat yüzeyine PPy filminin elektrokimyasal olarak sentezlenmesidir. Ayrıca polimerler elektrokimyasal olarak sentezlenirse kalınlığı da kolayca kontrol edilebilir [51]. Elektrokimyasal olarak hazırlanan iletken polimer filminin kalitesi ve verimi, monomer/elektrolit derişimi ve türü, hücre koşulları, çözücü, elektrot, uygulanan potansiyel ve sıcaklık, pH gibi, çeşitli parametrelere bağlıdır. Pirolün elektropolimerizasyonunda en yaygın kullanılan elektrokimyasal teknikler potansiyostatik, galvanostatik ve dönüşümlü voltametri yöntemleridir [36, 39, 49].

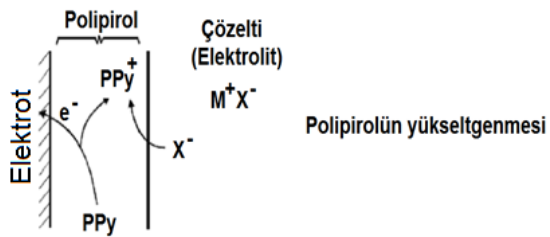
Pirolün yükseltgenme potansiyeli (0.8 V vs Ag/AgCl) benzen ve diğer heterosiklik bileşiklerinkinden küçüktür [50]. Hatta bu değer su/elektrolit sınırından bile düşüktür. Bu nedenle, susuz çözücülerin yanında sulu ortamlarda da pirol yükseltgenerek PPy elde edilebilir. Aslında PPy sulu ortamda çalışılabilen birkaç polimerden biridir.

Polimerizasyon süreci karmaşık olmakla birlikte genel olarak kabul edilen mekanizma ilk adımda nötral monomerin radikal katyonuna yükseltgenmesidir (Şekil 2.9). [50]. İki radikal katyonu birleşir ve oluşan dimer yükseltgenir. Dimer, monomerden daha kolay yükseltgenir, böylece monomerin yükseltgendiği potansiyelde oligomerler de yükseltgenerek aynı mekanizma ile polimerizasyon devam eder. Polimerin çözünür olmadığı bir çözücü içerisinde elektrot yüzeyine sürekli film birikir. Çoğu polimer birimi α - α pozisyonundan bağlanır, geri kalanların çoğu ise α - β ve β - β çapraz bağları oluşturur ve en az istenen bu bağlanma türüdür. Çünkü bu oluşum çözünür oligomerler oluşturur, konjugasyon uzunluğunu ve dolayısı ile iletkenliği azaltır

Elektrokimyasal sentez boyunca pirol monomerinin polimerizasyonu ile polimerin eş zamanlı yükseltgenmesinin sonucu olarak π elektron sistemi üzerine delokalize olmuş pozitif yüklü merkezler yani polimerin iletken formu oluşturulur. PPy yükseltgendiğinde pozitif yükler oluşurken (katyonik polimer), negatif yüklü anyon da polimer zincirinde hareket eder. Şekil 2.10 PPy filminin elektrokimyasal olarak katkılanmasını şematik olarak göstermektedir. Tersinde de, polimer pozitif yük kaybettiğinde, negatif yüklü iyonlar polimer zincirinin yapısından uzaklaşır yani anyon yapıdan ayrılır. Bu olaya undoping denir. Elde edilen PPy yükseltgenerek katkılanmış halde oluşur ve iletkenliği artar çünkü yükseltgenmiş haldeki polimer pozitif yük kazanmıştır ve bu durumda monomer birimleri arasındaki yük taşınımı (elektron hareketi) kolaylaşmaktadır. Ayrıca katkılanan negatif yüklü iyonlarda, zincirler arası yük taşınmasına yardım etmektedir [50]. PPy'ün yükseltgenme seviyesi pirol monomeri başına 0.25-0.32 dir ki elektronötralityi sağlamak için 3-4 pirol birimi bir anyon ile birleşmelidir. Sonuçta PPy filmi en fazla 33% oranında katkılanır, bu katkılanma derecesi de elektrokimyasal olarak elde edilebilir. Böylece polimerin ağırlığının % 30-40'ı anyon varlığından kaynaklanır. Literatürde karşıt iyonun polimerin özellikleri üzerine etkisini gösteren birçok çalışma bulunmaktadır. PPy'e katkılanan dopantın polimerin genel özelliklerine ve termal kararlılığına büyük bir etkisi vardır [50].



Şekil 2. 9. PPy veya diğer benzer heterosiklik monomerler için kabul edilen elektropolimerzasyon mekanizması



Şekil 2. 10. PPy filminin elektrokimyasal olarak katkılanmasının şematik gösterimi [50].

Elektropolimerizasyonda destek elektrolit olarak kullanılan karşıt iyonlar monomer çözültisinde çözünürlüğü yüksek olmalıdır. Çözücü ve elektroda karşı kimyasal olarak inert olmalıdır. Monomerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinde elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bu nedenlerden dolayı monomerden düşük yükseltgenme potansiyeline sahip, kolayca yükseltgenebilen anyonların varlığında (iyot ve brom gibi) elektropolimerizasyon verimi azalır. Dopantın destek elektrolit olması gerekmez, monomere kimyasal bağlı olarak bulunan negatif yüklü gruplar da dopant görevi üstlenebilir (self-doped polimerler).

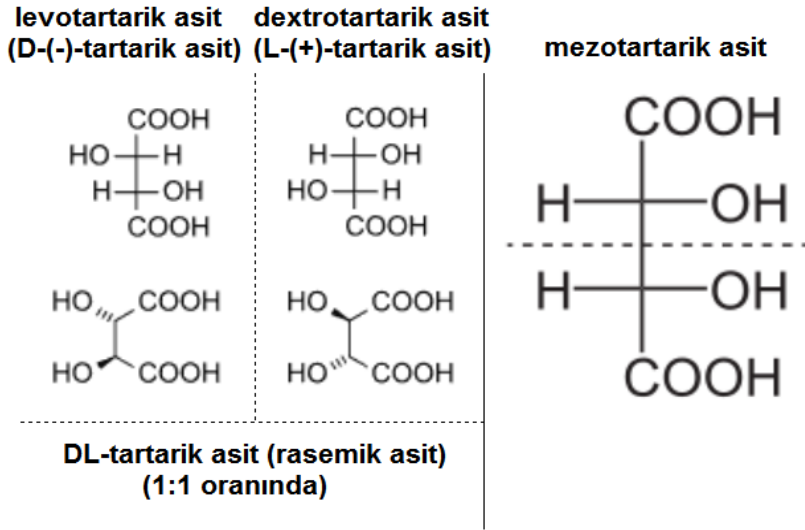
Elektropolimerizasyon esnasında oluşturulan radikal katyonları nükleofillerle tepkime vererek polimerin gelişmesini engeller. Bu da çözücü ve elektrolit seçiminde bazı sınırlandırmalar getirir. Bu yüzden zayıf nükleofililik çözücüler seçilmelidir. Elektropolimerizasyon için en çok tercih edilen susuz çözücü asetonitrildir. Dimetil sülfoksit, dimetil formamit, hegzametil fosforamid ve piridin çözültinin pH ı düşürülmedikçe anodik elektropolimerizasyonu engeller [50]. Asetonitril gibi organik çözücülerde bulunan eser miktarda su polimerizasyon sürecini etkiler. Çok az miktarda su varlığında gerçekleştirilen polimerizasyon tepkimelerinde PPy filminin mekanik özellikleri geliştirilebilir.

PPy filmleri çeşitli metal elektrotlar üzerine elektrokimyasal olarak polimerleşebilirler [50]. Pt elektrot ile karşılaştırıldığında Ti, Fe ve Al elektrotlar üzerinde pirolün yükseltgenme potansiyeli artarken akım yoğunluğu azalır. Bunun nedeni elektropolimerizasyon esnasında elektrot yüzeyinde elektron transferini engelleyen metal oksit tabakasının oluşumudur. PPy filminin eldesinde pirol monomerinden daha kolay yükseltgenebilen metalleri (Ag gibi) seçmek iyi bir seçim değildir [50].

2.4. Tartarik Asit ve Stereoizomerleri

Dihidroksüsinik asit olarakta adlandırılan tartarik asit; doğal olarak varolan bir karboksilik asittir ve beyaz kristal yapıda bir maddedir [52]. Meyvelerde doğal olarak bulunan, kuvvetli mayhoş tada sahip tartarik asit, su ve alkoller içinde çözünmekte, katıldığı ürünlerde lezzeti arttırmaktadır. Bu kullanımların dışında fırıncılık endüstrisinde emülgatör ve koruyucu görevi olan tartarik asit, eczacılık endüstrisinde eksipiyent veya taşıyıcı olarak, metallerin cilalanması ile temizlenmesinde, aynaların gümüşlenmesi ve metal renklemede şelatlayıcı ajan

olarak uygulama alanı bulmaktadır. Şarap üretiminin yan bir ürünü olan tartarik asitin L-tartarik asit ve susuz DL-tartarik asit olmak üzere iki formu ticari açıdan önem kazanmaktadır (Şekil 2.11).



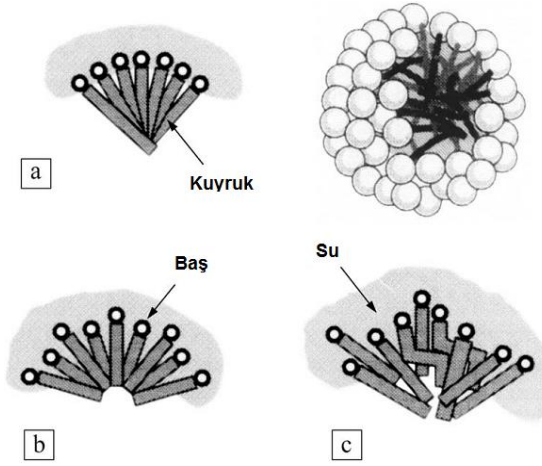
Şekil 2. 11. Tartarik asidin stereoizomerlerinin yapısı

Literatürde, tartarik asit alüminyumun [4, 5] ve Al-Zn kaplı paslanmaz çeliğin [6] yüzeyinde korozyonu izlemek için PPy'e katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada da süperkapasitör elektrot malzemesi olan PPy'ü katkılanmak için polimerizasyon çözeltisine, % 99 luk dextro-rotatory (+) – tartarik asit eklendi. Literatürde benzer çalışma tartarik asit katkılanmış politiyofen ile yapılmış olup [45], tartarik asit katkılanmış PPy için herhangi bir süperkapasitör çalışması bulunmamaktadır.

2.5. Surfaktanlar

Surfaktanların endüstride deterjanlarda, emülgatörlerde ve yapıştırıcılarda olmak üzere geniş kullanım alanı vardır. Surfaktanlar amfifilik yapıya (hidrofobik kuyruk ve hidrofilik baş) sahip moleküllerdir, polar bir baş gruba ve buna takılmış uzun zincirli alifatik bir kuyruğa sahiptir (Şekil 2.12) [51, 53]. İyonik surfaktanın baş grubu yükü taşıdığından, surfaktanlar baş gruplarındaki yüklere göre sınıflandırılırlar. Yük negatifse anyonik surfaktan (sülfat, sülfonat ve karboksilat temelli), yük pozitifse kationik surfaktan (kuarterner amonyum tuzu temelli) ve surfaktanın baş grubu iki zıt yükü de içeriyorsa zwitter iyonik surfaktan olmak üzere üçe ayrılır. Surfaktan yüklü bir baş içermiyorsa iyonik olmayan (non iyonik) surfaktan denir. Kationik

surfaktanlara örnek; tetrapropilamonyum bromür (TPAB), anyonik surfaktanlar örnek; sodyum dodesil sülfat, zwitter iyonik surfaktanlara örnek; trimetil glisin ve iyonik olmayan surfaktanlara örnek; Triton X-100 (TX100) olarak verilebilir. 4-(1,1,3,3-Tetrametilbütül)fenil-polietilen glikol, t-Oktilfenoksipolietoksietanol ve polietilen glikol tert-oktilfenil eter olarak da adlandırılan iyonik olmayan surfaktanlardan TX100 ($4-(C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$) p-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenolün etoksilasyonu ile elde edilen ticari bir üründür ve birim molekül başına ~9.5 oksietilen birimi içerir. [53, 54]. TX100, polieter ve polihidroksil polar gruplarına sahiptir. Surfaktanın baş grubu elektrot yüzeyine adsorplandığında çifte tabakanın özelliklerini, kinetiğini ve elektrokimyasal sürecin mekanizmasını değiştirir.



Şekil 2. 12. Surfaktan moleküllerinin yapısı ve yönelimi

SDS gibi anyonik surfaktan varsa dendrit yapı gözlenir, CTAB gibi katyonik surfaktan varsa köpük gibi yapı gözlenir. Köpük gibi ve dendrit yapı direncin azaltılması, elektrolit difüzyonunu ve iyon taşımının gelişmesini sağladığı için spesifik kapasitans üzerinde olumlu etkisi vardır. Ayrıca bu tür yapılar pratik uygulamalarda dayanıklılık sağlar. Surfaktanlar katı-sıvı ara yüzeyde misel oluştururlar. Surfaktanın baş grupları ve elektrot yüzeyi arasında güçlü kolombik etkileşimler vardır. Böylece oluşan miseller elektrodepolama sürecinde soft template olarak kullanılabilir [2]. Eğer polimerizasyon çözeltisinde surfaktan yoksa yoğun film oluşumu gözlenir [2, 53]. İyonik surfaktanların aksine noniyonik surfaktanların fizikokimyasal özellikleri elektrolitlerden etkilenmez. Bu yüzden süperkapasitör çalışmalarında TX100 yaygın olarak kullanılır [53]. Yapılan çalışmalarda TX100 in pillerin döngü ömrünü arttırdığı belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.1.1. Kronopotansiyometri

Çalışma mikroelektrodu ile karşıt elektrot arasına sabit bir akımın uygulandığı bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodunun karşılaştırma elektroduna göre potansiyelin zamanla değişmesinin ölçüldüğü yöntem kronopotansiyometri denir [55] [56]. Hücrede bir tek elektroaktif madde bulunduğu durumda elektrotlar arasına sabit bir akımın uygulanması ile elektrot yüzeyine yakın bölgede bulunan madde elektrot tepkimesine girer. Bu bölgedeki madde kaybını önlemek için çözültiden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Kütle aktarım hızının, elektrot tepkimesi hızından daha yavaş olduğu durumda, belli bir süre sonra, maddenin yüzeye yeterince hızlı bir biçimde aktarılamaması nedeniyle, elektrot yüzeyindeki derişimi sıfıra düşer. Akımın uygulanmaya başlamasından yüzey derişiminin sıfır olduğu zamana kadar elektrot potansiyeli, elektrot ile tepkimeye giren maddenin formal potansiyeli civarında değerler alır. Elektrot yüzeyinde madde derişimi sıfıra ulaşınca, difüzyonla gelebilen madde miktarı, uygulanan akımın tümünün harcanmasına yetmez. Bu kez sistem uygulanan akımın harcanabileceği yeni bir elektrot tepkimesi arar. Bu tepkime, ortamda bulanabilecek başka bir elektroaktif maddenin elektrot tepkimesi ya da ortamdaki çözücü veya destek elektrolitin elektrotla girebileceği bir tepkime olabilir. Bu durumda potansiyel değeri birdenbire, başka bir elektrot tepkimesi için geçerli olan formal potansiyel değerleri civarına atlar.

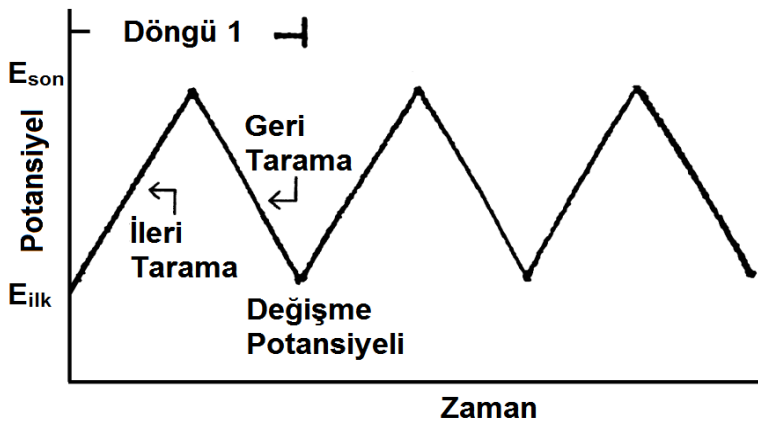
Akım yoğunluğu ve sentez süreleri değiştirilerek istenilen kalınlıkta film sentezlenebildiği için PPy eldesinde kronopotansiyometri yaygın olarak kullanılmaktadır [5, 39]. Düşük akım yoğunluğunda iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. İki boyutlu yapıların iletkenliği daha yüksektir ve ortamın sıcaklığından etkilenmezler. Ayrıca sabit akım uygulandığından çalışma elektrodunun potansiyeli monomerin yükseltgenme hızını sabit tutacak ölçüde sistem tarafından kontrol edilebilir. Bu sayede aşırı yükseltgenmeye bağlı bozunmada önlenmiş olur.

3.1.2. Dönüşümlü Voltametri

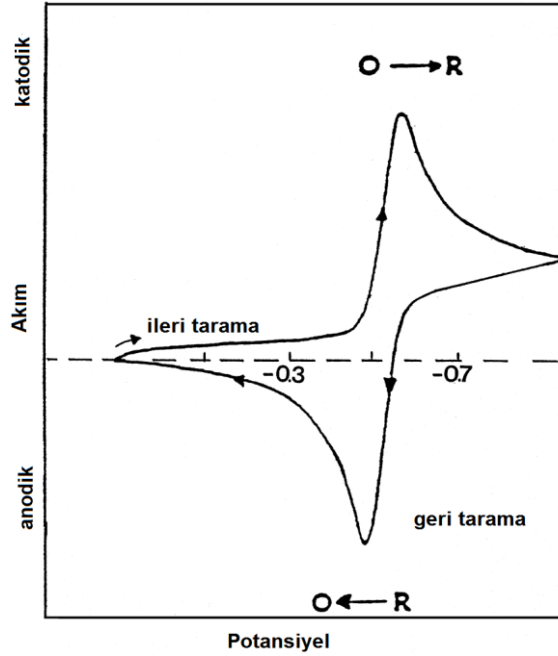
Dönüşümlü voltametri (CV) çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrenin zamana bağlı karmaşık bir fonksiyonu olup elektrokimyasal reaksiyonlarda kalitatif bilgi edinmek için yaygın olarak kullanılır [57]. Termodinamik redoks süreçleri, heterojen elektron-transfer reaksiyonları ve ardışık kimyasal reaksiyonları veya adsorpsiyon süreçleri üzerine pek çok bilgiyi hızlı bir şekilde verir. Özellikle elektro aktif türlerin redoks potansiyellerinin yerlerini hızlı bir şekilde verebilmekte ve redoks süreçleri üzerine ortamın etkisini gösterebilmektedir.

Süperkapasitör çalışmalarında malzemelerin kapasitif davranışlarını elektrokimyasal olarak karakterize etmek için inert elektrot yüzeyine kaplanmış maddenin CV si alınır [1, 14, 58]. Elektrot tabakası içerisine biriktirilen yük, belirli bir potansiyel aralığında CV nin altında kalan alan (anodik ve katodik) alınarak belirlenir.

Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel taraması ve belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde bir potansiyel taraması uygulanır (Şekil 3.1) Aranılan bilgiye göre tek veya çoklu döngüler kullanılabilir. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Potansiyostat uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Akım-gerilim eğrisi bir pik şeklinde çıkar ve eğriye dönüşümlü voltamogram (CV) denir (Şekil 3.2).



Şekil 3. 1. Dönüşümlü voltametrde kullanılan potansiyel – zaman eğrisi



Şekil 3. 2. Tersinir redoks reaksiyonları için tipik bir dönüşümlü voltamogram, $O + ne \leftrightarrow R$

3.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Son zamanlarda sıklıkla kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgenme esnasında ya da elektrot yüzeyine biriken türlerin varlığında elektrot ara yüzlerini ve biriken türlerin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için kullanılan deneysel bir metottur [59, 60]. Belli bir frekans aralığında uygulanan alternatif akıma karşı sistemin empedansını yani sistemin frekans cevabını ölçer. Empedans, dirençler, kapasitörler veya indüktörlerin birleşiminden oluşan bir devre boyunca bir akım geçtiğinde toplam kompleks dirence karşılık gelir. EIS de elde edilen veriler sıklıkla Bode eğrisi olarak ve Nyquist eğrisi olarak verilir. Empedans ölçümleri örneği bozmayan bir yöntemdir. Genellikle korozyon çalışmalarında, EIS deneyleri korozyon potansiyeline eşdeğer dc potansiyelinde gerçekleştirilirken pillerde farklı dc potansiyelleri de uygulanabilir, bu sayede şarj-daşarj olurken kinetik süreç takip edilebilir.

EIS kaplamalar, korozyon inhibitörleri, piller ve yakıt hücreleri gibi geniş bir aralıkta değerlendirme yapabilir ve bu sistemler hakkında (korozyon hızı, elektrokimyasal mekanizma ve reaksiyon kinetiği, lokalize olmuş korozyonun tayini, pil ömrü ve yakıt hücresi performansı gibi konularda) detaylı bilgi sağlar.

3.1.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizi için kullanılan bir yöntemdir. Raman spektrumu görünür bölge monokromatik ışın kaynağı ile bir numunenin ışınlanması sonrasında meydana gelen ışık saçılmasını ölçerek elde edilir [61]. İlk çalışmalarda bir civa arkı kullanılırken; şimdi gaz veya katı lazer kaynakları kullanılmaktadır. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu genellikle 90° açıda ölçülür. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Saçılan ışın stokes saçılımı, anti-stokes saçılımı ve Rayleigh saçılımı olmak üzere üç tiptir. Rayleigh saçılımının dalga boyu, uyarıcı kaynağınki ile tamamen aynıdır ve ayrıca diğer saçılmalardan daha şiddetlidir.

3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji ayırmalı X-Işınları Spektroskopisi

Katı yüzeylerin fiziksel yapısını ve kimyasal birleşimini mikrometreden daha küçük mertebede inceleyebilmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılır [62, 63]. Katı numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demeti ile taranır ve elektron demetinin malzeme ile olan etkileşimi sonrasında geri yansıyan elektronlar yardımı ile yüzey görüntüsü oluşturulur. Geri yansıyanlar, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Taramalı elektron mikroskobun temelini oluşturan sinyaller ise geri saçılmış ve ikincil elektronlardır.

Nesnenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığı zaman numune yüzeyindeki bazı elektronlar kopar. Bu elektronlar çekirdeğe yakın orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlıklarını kaybederler ve tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybederler. Bu kaybedilen enerji X-ışını olarak ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalgaboyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Numuneden kaynaklanan X-ışınları yarı iletken detektör tarafından algılanır. İletkenlik bandına geçen elektronlar,

elektrik sinyaline dönüştürülür. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.

3.1.6. Galvanostatik Şarj-Deşarj Testi

Enerji depolama malzemelerinin kapasitansını, enerji ve güç yoğunluklarını, kulombik verimlerini ve döngü ömürlerini belirleyebilmek için belirli bir sabit akımda ve belirli bir potansiyel aralığında galvanostatik şarj-deşarj testi uygulanır. Zamana karşı elde edilen potansiyel eğrisine galvanostatik şarj-deşarj eğrisi denir. Endüstriyel uygulamalarda bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar dönüşümlü voltamogramdan elde edilen sonuçlara göre daha güvenilirdir ve daha çok kullanılır [39].

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Kullanılan Cihazlar

PPy filmlerinin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu için CH Instrument 6011D modeli kullanılmıştır.

EIS ölçümleri 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde açık devre potansiyelinde 5 mV genlikle 100 kHz-10 mHz frekans aralığında tamamendeşarj edilmiş haldeki elektrotta CH Instrument 6011D modeli ile alındı [64].

Elektropolimerizasyon çözeltisine eklenen katkı maddelerinin polimerin yapısında bulunup bulunmadıklarını belirlemek için Thermo Scientific Nicolet iS10 model FT-IR spektroskopisi ve 785 nm lazer kaynaklı Deltanu Examiner Raman mikroskobu kullanıldı.

Polimer ile kaplanmış elektrot yüzeylerini incelemek ve kaplamalar arasındaki farklılıkları belirlemek için Carl Zeiss EVO-50 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji ayırmalı X-ışınları spektroskopisi cihazı kullanıldı.

3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Elektrokimyasal deneyler rodajlı beş girişli hücrede azot gazı varlığında gerçekleştirildi. Bu girişlerden üçü elektrotlar için (karşıt, çalışma ve referans), diğer

ikisi gaz girişi ve gaz çıkışıdır. Çalışma elektrodu olarak 1.6 mm çapında Pt disk elektrot (0.02 cm^2), 0.5 cm^2 alana sahip Pt levha elektrot, 1 mm çapında 304 ve 316Ti paslanmaz elik (SS) (0.00785 cm^2) disk elektrot kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt levha kullanıldı. Referans elektrot olarak ise susuz çözeltilerde Ag/AgCl (doygun), sulu çözeltilerde ise doygun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı.

Pt, 304 ve 316Ti SS disk çalışma elektrotları, PPy kaplamadan sırasıyla 800 numaralı zımparadan başlayıp 2000 e kadar zımparalar ile temizlendi. En son su ile bulamaç haline getirilmiş alumina ile disklerin yüzeyleri parlatıldı. Önce saf su ile sonra kendi çözücüsü (asetonitril) ile yıkandı. Pt levha elektrot ise kullanılmadan önce yakılarak temizlendi.

3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

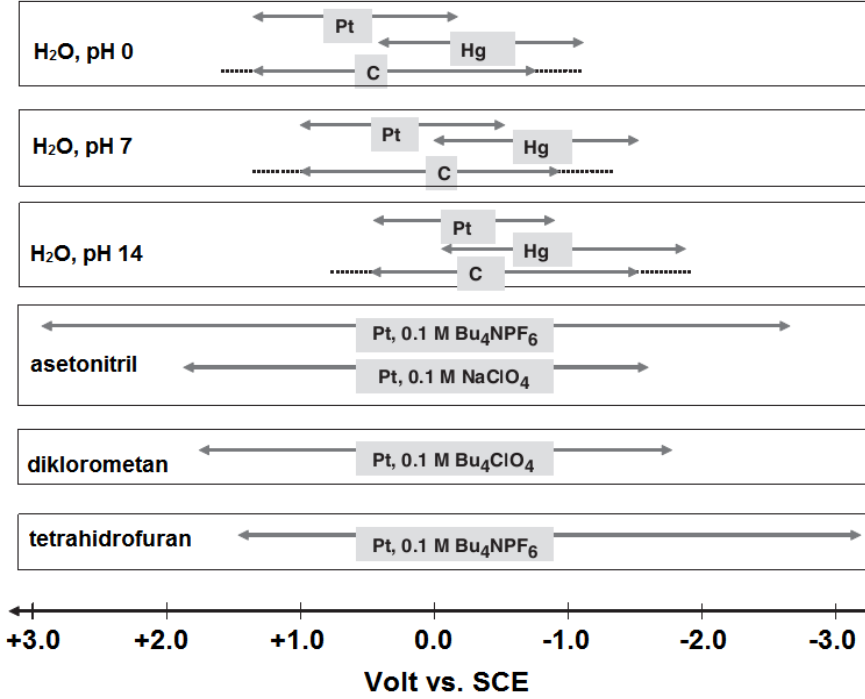
PPy' ün elektrokimyasal sentezi susuz ortamda (asetonitril içeren çözeltide) gerçekleştirilirken, elektrokimyasal özellikleri ise sulu ortamda ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4/\text{su}$) ve susuz ortamda ($0.1 \text{ M TBABF}_4/\text{asetonitril}$) incelendi. İnert ortam sağlamak veya ortamdaki oksijeni gidermek için tüm elektrokimyasal deneyler %99.9 azot gazı (BOS) varlığında gerçekleştirildi [6, 65].

Elektrokimyasal hücre kullanılmadan önce sırasıyla bir gün $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lı yıkama suyunda ardından bir gün saf su içinde bekletilerek temizlendi. Susuz özelti hazırlandığıında hücreyi sudan arındırmak için etüvde kurutuldu. Polimerizasyon çözeltisini hazırlamadan önce hücredeki nemi gidermek için azot gazı kullanılarak $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yarım saat vakum altında tutuldu. Bu hücreye ortamdan azot gazı geçerken destek elektrolit olarak kullanılan tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBABF_4) eklendi. TBABF_4 ün nemini gidermek için $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yarım saat vakum altında tutuldu. Ortamdan azot gazı geçerken hücreye çözücü olarak asetonitril eklendi. Ardından eklenmek istenen katı maddeler tartılarak, sıvı maddeler ise mikropipetle çözeltiye eklendi. En son olarak elektrotlar yerleştirilerek gaz çıkışı ve girişi kapatıldı ve elektrokimyasal çalışmaya hazır hale getirildi.

Sulu özelti (elektrolit çözeltisi) hazırlayacağımız zaman temizlenmiş hücreye sırasıyla önce 50 ml saf su ardından sülfürik asit (H_2SO_4) eklendi.

3.2.4. Kullanılan Çözücü, Destek Elektrolit ve Kimyasal Maddeler

Elektrokimyasal çalışmalarda susuz ortam çözücüsü olarak genelde asetonitril içeren çözelti kullanılır [47, 66-68]. Şekil 3.3 elektrolitlerin ve çalışma elektrotlarının çözücülerde çalışılabileceği potansiyel sınırlarını göstermektedir. Asetonitril çözücüsü içinde geniş bir aralıkta çalışılabilmektedir.

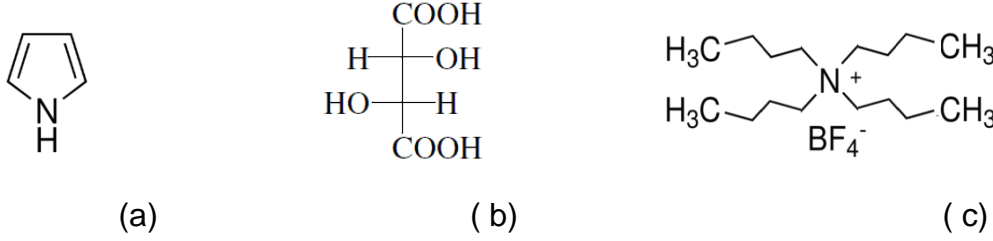


Şekil 3.3. Elektrolitlerin ve çalışma elektrotlarının çözücülerde çalışılabileceği potansiyel sınırları [69].

Bu çalışmada da susuz ortam çözücüsü olarak %99.9 HPLC saflıkta asetonitril (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon sonucu elde edilen polimerin elektrokimyasal özelliklerini karakterize etmek için ise H₂SO₄ (Fluka/Germany) elektroliti kullanılmıştır. Polimerizasyonda kullanılan %97 saflıktaki pirol (Fluka) kullanılmadan önce destillendi. Polimeri katkılamak için %99 tartarik asit dextro-rotatory (+) – tartarik asit (Analar) (Laboratory BDH Reagent), %40 tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH) (Aldrich) kullanılırken surfaktan olarak da Triton X-100 (Sigma) kullanılmıştır. Tetrabütilamonyumtetrafloroborat (TBABF₄) (Aldrich) hem destek elektrolit hem de katkı maddesi olarak kullanıldı. Üç kez destillenmiş susuz florosülfonik asit (HSO₃F)(Aldrich) de polimeri sülfolamak için kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada süperkapasitör davranışlarını incelemek için Pt ve paslanmaz çelik (SS) elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak polipirol (PPy) filmleri sentezlendi. PPy filminin sentezi esnasında dopant olarak tartarik asit (TA) ve tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBABF₄) kullanıldı (Şekil 4.1).



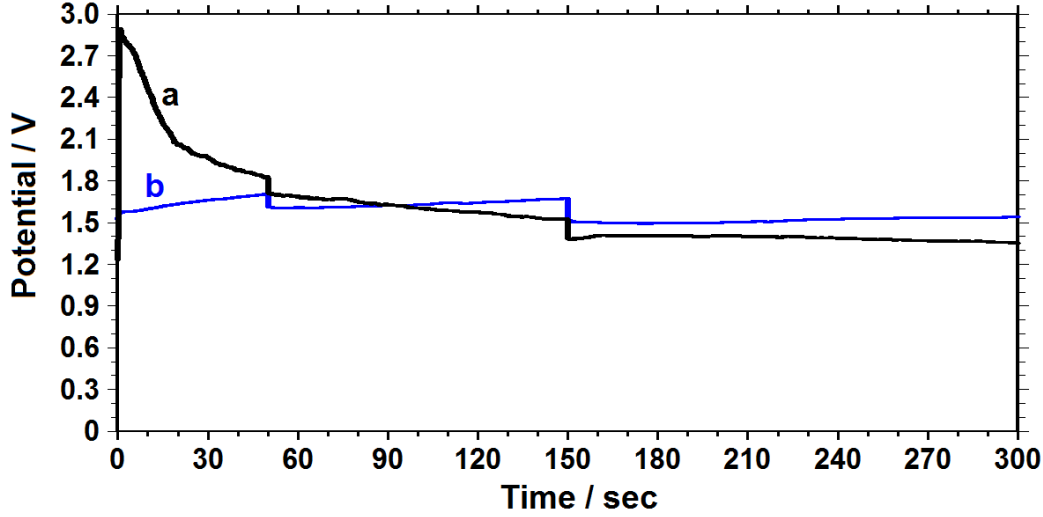
Şekil 4. 1. a) pirol b) tartarik asit c) tetrabütilamonyum tetrafloroborat ın kimyasal yapıları.

4.1. Pt Elektrot Yüzeyine Polipirol Filminin Elektrokimyasal Sentezi

4.1.1 Pt Elektrot Yüzeyine Polipirol Filminin Kronopotansiyometrik Yöntem ile Sentezi

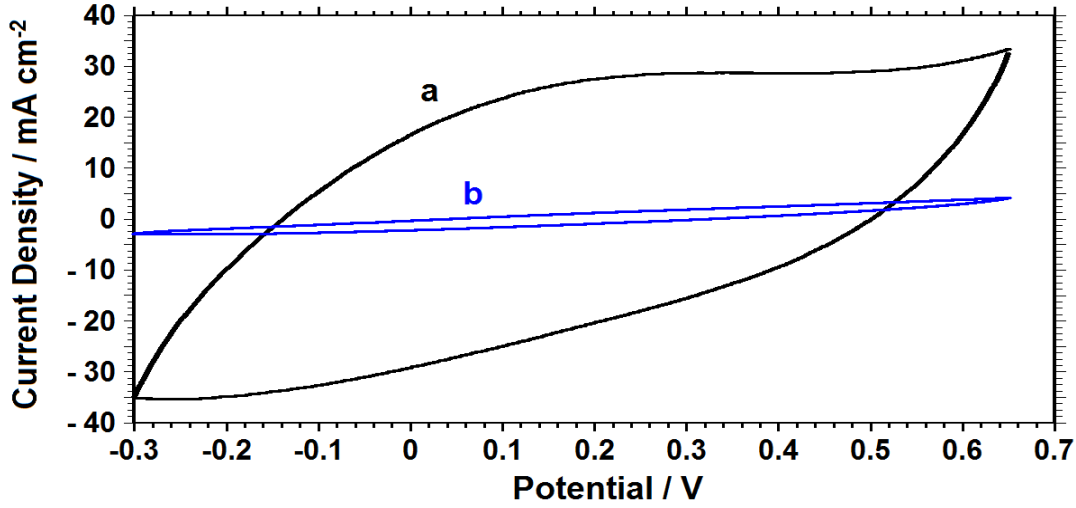
50 mM pirol (Py), 50 mM TA, 25 mM tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH), 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile (I. basamak: 350 μ A 50 s, II. basamak: 280 μ A 100 s ve III. basamak: 186 μ A 150 s) toplam olarak 12.25 mA cm⁻² akım yoğunluğu uygulamak üzere Pt elektrot yüzeyine (0.02 cm²) PPy filmi biriktirildi. Filmin biriktirilmesi sırasında alınan kronopotansiyometrik eğri Şekil 4.2a da sunuldu. Filmin sentezi esnasında geçen toplam yük 73.4 mC dur. Karşılaştırmak için aynı deney TA ve TBAOH olmaksızın, 50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde de tekrarlandı (Şekil 4.2b). TA kullanıldığı durumda I. basamakta (350 μ A 50 s) potansiyel, 1.2 V dan başlayıp 2.9 V gibi bir maksimum değere ulaştıktan sonra yeniden 1.8 V a düşerken; TA kullanılmadığı durumda 1.6 V dan başlayıp bir maksimum değer olmaksızın 1.7 V değerinde sonlanmaktadır. II. basamakta (280 μ A 100 s) alınan potansiyel grafikleri yaklaşık olarak birbirine benzemekle birlikte TA kullanıldığında III. basamakta (186 μ A 150 s) potansiyel daha düşük değerlere, 1.4 V a kadar, düşmektedir. Bu sonuçlara göre TA kullanıldığında ilk basamakta bir potansiyel maksimumunun

görülmesi başlangıçta tartarik asitin veya tartarat anyonunun elektrot yüzeyine adsoplandığı şeklinde yorumlanabilir. Son basamakta potansiyelin daha düşük değerlere ulaşması ise filmin içinde karşıt iyon olarak tartarat anyonunun bulunduğu işaret edebilir.

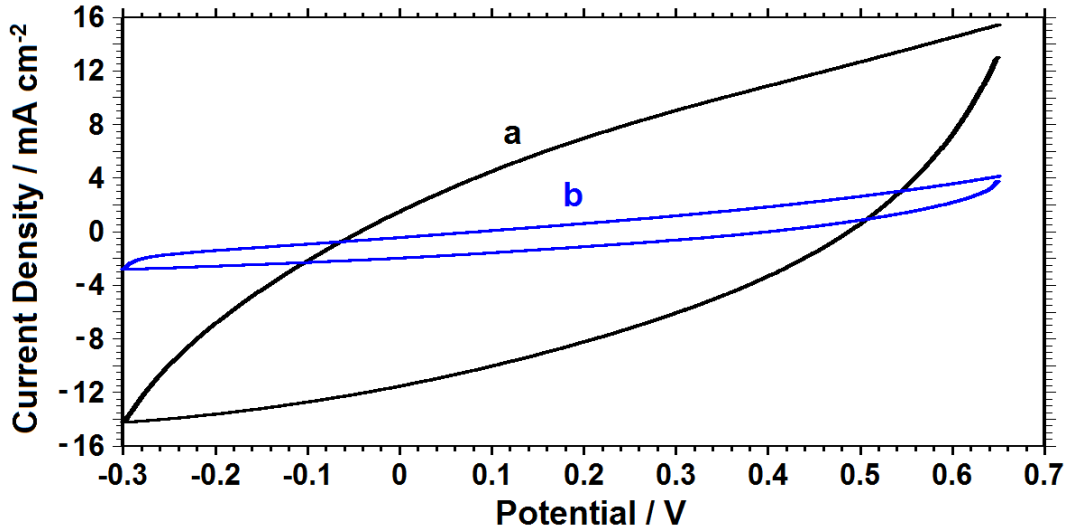


Şekil 4. 2. Pt elektrot yüzeyine çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile a) TA içeren polimerizasyon çözeltisinde (50 mM TA, 25 mM TBAOH, 50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril), b) TA içermeyen polimerizasyon çözeltisinde (50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril) PPy filminin sentezi.

Pt elektrot yüzeyine biriktirilen siyah renkli PPy filmlerin karakterizasyonu için sulu ortam olarak 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde ve susuz ortam olarak 0.1 M TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.3 ve 4.4). İletken polimer temelli süperkapasitörler daha az asidik çözeltide daha yüksek kapasitans sağladıkları için bu çalışmada da H₂SO₄ derişimi düşük tutulmuştur [70]. Farklı polimerizasyon çözeltilerinde aynı koşullarda ve aynı miktarda (toplam yük 73.4 mC) filmler biriktirildiği halde TA ve tetrabütülamonyum tartarat (TBAT) ın bulunduğu çözeltide elde edilen filmin her iki elektrolit çözeltisinde de daha elektroaktif olduğu görülmektedir. Bu farklılık polimer filminin içinde karşı anyon olarak tartarat anyonunun bulunması ve/veya TA in hidrojen bağlı olarak bulunması yüzünden olabilir.



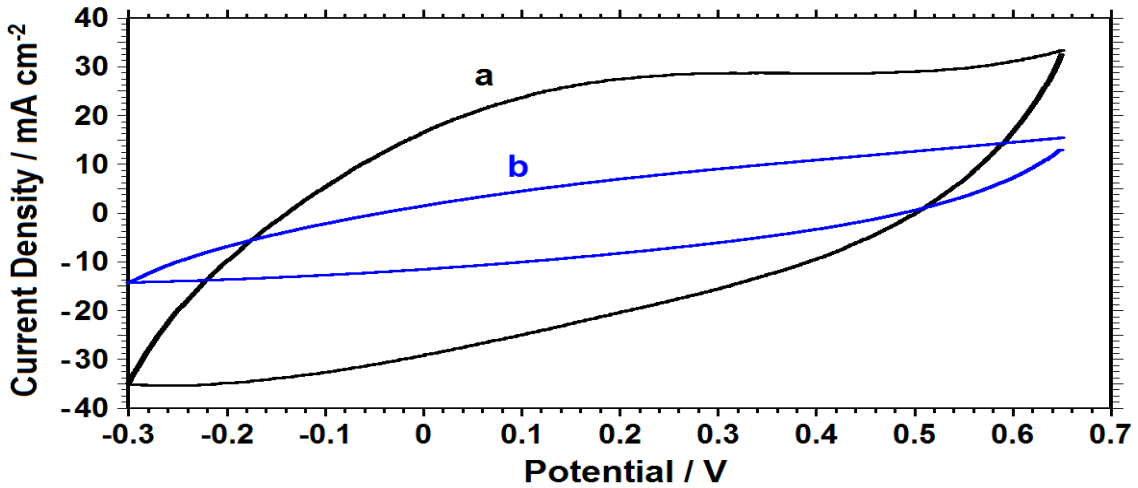
Şekil 4. 3. Pt elektrot yüzeyine çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile a) TA katkılanmış b) TA katkılanmamış PPy filminin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde -0.30 V ile 0.65 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Şekil 4. 4. Pt elektrot yüzeyine çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile a) TA katkılanmış b) TA katkılanmamış PPy filminin 0.1 M TBABF₄/asetonitril çözeltisinde -0.30 V ile 0.65 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

TA içeren polimerizasyon çözeltisinde sentezlenen PPy filmlerin sulu ve susuz ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını karşılaştırmak için filmlerin TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde ve H₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.5 de sunuldu. Voltamogramlar karşılaştırıldığında H₂SO₄ çözeltisi içinde PPy filminin daha elektroaktif olduğu görülmektedir. Bunun nedeni asidik ortamda polaron gibi yük taşıyıcıların daha kararlı olması ve pozitif

potansiyelerde polimerin bozunmasının (degradasyonunun) engellenmesi yüzünden olabilir [71, 72]. H_2SO_4 çözeltisinde alınan voltamogram (Şekil 4.5a) incelendiğinde -0.30 V ile 0.65 V potansiyel aralığında PPy filmine ait keskin redoks pikleri yerine geniş bir yükseltgenme piki ve geri döngüde geniş bir indirgenme piki bulunmaktadır. Gözlenen dikdörtgenimsi şekil, elde edilen polimer filminin iyi bir süperkapasitör olabileceğinin, bir başka deyişle, herhangi bir ohmik direnç olmaksızın şarj-deşarjın (CD) çok hızlı ve sabit hızda gerçekleşebileceğinin göstergesidir. [18, 51, 65, 73]. Ayrıca voltamogramın altında kalan alanın spesifik kapasitans ile orantılı olduğu bilinmektedir [74]. Buna göre Şekil 4.5 de ki voltamogramlar karşılaştırıldığında TA katkılanmış PPy filminin spesifik kapasitans değerinin daha büyük olduğu söylenebilir. Bunun nedeni sulu ortamdaki elektrolitler, organik ortamdaki elektrolitlere göre daha düşük dirence ve daha yüksek iyonik derişime sahip olmaları yüzündendir. Bununla birlikte sulu elektrolitlerin dezavantajı voltaj aralıklarının düşük olmasıdır [1, 75]. Sonuç olarak literatürde verilen çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da filmlerin kapasitans değerlerinin bulunması için H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır.



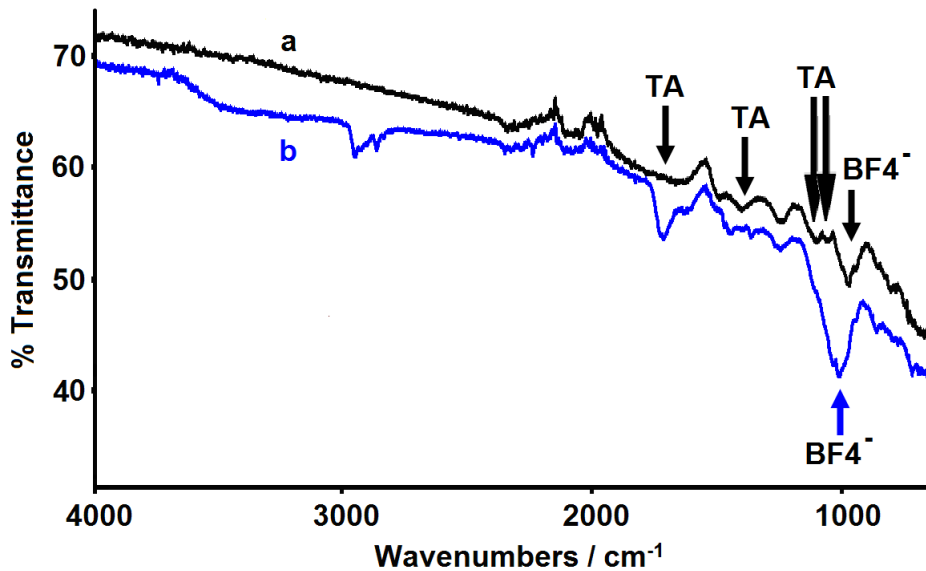
Şekil 4. 5. Pt elektrot yüzeyine çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile TA katkılanmış PPy filminin a) 0.1 M H_2SO_4 /su ve b) 0.1 M TBABF₄/asetonitril çözeltisinde -0.30 V ile 0.65 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

4.1.1.1. Polipirol filmlerinin spektroskopik karakterizasyonu

Pt levha elektrot üzerine TA ile TBAOH içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltilerinde PPy filmleri sentezlendi ve spektroskopik karakterizasyonlarının yapılması için FTIR ve Raman spektrumları alındı.

Sadece BF_4^- anyonunun bulunduğu polimerizasyon çözeltisinde sentezlenen PPy filminin FTIR spektrumu (Şekil 4.6b) incelendiğinde 1561 cm^{-1} de pirol halkasındaki $-\text{C}=\text{C}-$ ve $-\text{C}-\text{C}-$ gerilmelerine, 1384 cm^{-1} de $-\text{C}-\text{N}-$ gerilmesine, 928 cm^{-1} de pirol halkasındaki $-\text{C}=\text{C}-$ düzlem içi eğilmeye karşılık gelen geniş absorpsiyon pikleri mevcuttur [45, 76, 77]. 1025 cm^{-1} de ki pik ise PPy filmine BF_4^- anyonunun katkılındığını gösterir.

BF_4^- anyonu ile birlikte TA ve TBAT bulunan polimerizasyon çözeltisinde sentezlenen PPy filminin spektrumunda ise PPy halkasına ait geniş piklerin daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülür (Şekil 4.6a). Burada $-\text{C}=\text{C}-$ ve $-\text{C}-\text{C}-$ gerilmelerine ait pik 1557 cm^{-1} de, $-\text{C}-\text{N}-$ gerilmesine ait pik 1382 cm^{-1} de, $-\text{C}=\text{C}-$ düzlem içi eğilme 925 cm^{-1} dedir. BF_4^- iyonun varlığını gösteren 1037 cm^{-1} de ki pik bu spektrumda da görülmektedir. Bu piklere ek olarak $-\text{C}=\text{O}$ gerilmesine karşılık gelen 1210 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} ve 1741 cm^{-1} de ki pikler ile $-\text{O}-\text{H}$ deformasyonuna karşılık gelen 1125 cm^{-1} de ki pik polimerin yapısında TA bulunduğunu gösterir. Sonuç olarak pik şiddetleri karşılaştırıldığında TA varlığında sentezlenen PPy filminin, BF_4^- anyonu yanında TA ile de iyi bir şekilde katkılındığına işaret eder [78-84].

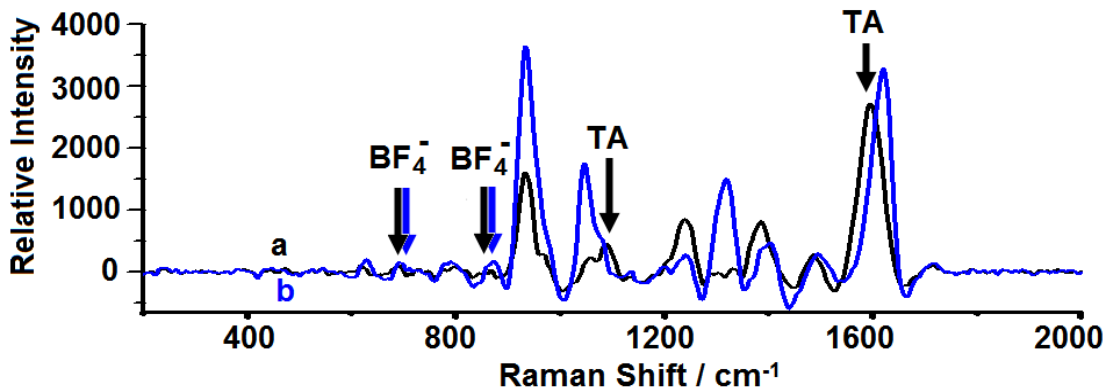


Şekil 4. 6. TA a) katkılanmış b) katkılanmamış PPy filmlerinin FTIR spektrumları.

Sadece BF_4^- katkılanmış PPy ün RAMAN spektrumu (Şekil 4.7b) incelendiğinde 1619cm^{-1} pirol halkasındaki $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesini, 1492 cm^{-1} halka gerilmesini, 1403cm^{-1} $-\text{C}-\text{N}-$ gerilmesini, 935 cm^{-1} $-\text{C}-\text{H}$ gerilmesini gösterirken, 1053 cm^{-1} ve 871 cm^{-1} sırasıyla $-\text{C}-\text{H}$ düzlem içi ve düzlem dışı deformasyonuna aittir. Ayrıca 776 cm^{-1} deki pik B-F gerilmesine karşılık gelmektedir, bu da polimerin BF_4^- anyonu ile katkılandığının göstergesidir.

BF_4^- ile birlikte TA katkılanmış PPy filminin RAMAN spektrumunda ise FTIR spektrumunda olduğu gibi PPy halkasına ait geniş piklerin daha düşük dalga sayılarına kaydığı görülür (Şekil 4.7a). 1594 cm^{-1} pirol halkasındaki $-\text{C}=\text{C}-$ gerilmesini, 1483 cm^{-1} halka gerilmesini, 1386 cm^{-1} $-\text{C}-\text{N}-$ gerilmesini, 933 cm^{-1} $-\text{C}-\text{H}$ gerilmesini gösterirken, 1047 cm^{-1} ve 855 cm^{-1} sırasıyla $-\text{C}-\text{H}$ düzlem içi ve düzlem dışı deformasyonunu göstermektedir. 773 cm^{-1} deki pik ise BF_4^- anyonuna aittir. TA in karakteristik piklerinden biri olan $-\text{C}-\text{C}-$ gerilmesi 1085 cm^{-1} de belirgin olarak görülmektedir. TA in 1548 cm^{-1} de ki $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ait diğer karakteristik piki ise bu spektrumda 1594 deki PPy ait pik ile çakışmaktadır [85-88].

Hem TA katkılanmış hem de katkılanmamış olan PPy filmlerin RAMAN spektrumlarında 933 cm^{-1} gözlenen pikler polimerin BF_4^- ile katkılandığının göstergesidir [87].



Şekil 4. 7. TA a) katkılanmış, (b) katkılanmamış PPy filmlerinin RAMAN spektrumları.

4.1.1.2. Polipirol filmlerinin spesifik kapasitanslarının hesaplanması

Malzemelerin kapasitif davranışlarını elektrokimyasal olarak karakterize etmek için genellikle H₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar kullanılır [58]. Bu çalışmada da 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde -0.30 V ile 0.65 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar (Şekil 4.3) kullanılarak sentezlenen PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri bulunmuştur. Bir süper kapasitörün spesifik kapasitansını (C_m) dönüşümlü voltamogramdan yararlanarak aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{(I_a + |I_c|)}{2m (dV / dt)} \quad (4.1)$$

Burada C kapasitansı (F), I_a ve I_c sırasıyla pozitif ve negatif tarama esnasında alınan anodik ve katodik voltametik eğrilerdeki maksimum akımları (A), Pt elektrot yüzeyine biriktirilmiş PPy filminin kütlesini (g) ve dV / dt tarama hızını (V s⁻¹) ifade etmektedir [64]. Pt elektrot yüzeyine biriktirilmiş PPy filminin kütlesi (m) ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$m = \frac{Q_{dep} \times M}{F \times n} \quad (4.2)$$

Burada Q_{dep} filmin biriktirilmesi esnasında harcanan yük miktarını (C), M pirolün molekül kütlesini (67.09 g mol⁻¹), F Faraday sabitini (96 485 C), n aktarılan elektron sayısını ifade etmektedir. Katılanmış PPy için aktarılan elektron sayısı monomer birimi başına 2.25 olarak alınmıştır [89-91].

Bu çalışmada sentezlenen PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri TA kullanıldığında 313 F g⁻¹, TA kullanılmadığında da 132 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Çizelgelerde verilen tüm kapasitans değerleri en az üç deneyin ortalaması alınarak bulunmuştur. Örnek olarak 313 F g⁻¹ değerinin hesaplanması aşağıda gösterilmiştir:

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q_{dep} \times M}{F \times n} \\ &= \frac{73.4 \times 10^{-3} \text{ C} \times 67.09 \text{ g}}{96485 \text{ C} \times 2.25} \end{aligned}$$

$$m = 2.27 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\begin{aligned}
C_m &= \frac{C}{m} = \frac{(I_a + |I_c|)}{2m \times (dV/dt)} \\
&= \frac{((6.786 \times 10^{-4}) + (7.450 \times 10^{-4})) \text{ A}}{2 \times 2.27 \times 10^{-5} \text{ g} \times 0.1 \text{ V s}^{-1}} \\
&= 313 \frac{\text{A s}}{\text{V g}} \quad \text{Bu denklemde } F = \frac{\text{A s}}{\text{V}} \text{ eşitliğini yerine yazarsak;} \\
&= 313 \frac{\text{F}}{\text{g}}
\end{aligned}$$

PPy filminin elektrokimyasal sentezi için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntemde uygulanan basamaklardaki akım yoğunluklarını ve/veya basamakların sürelerini ve basamak sayılarını değiştirerek Pt elektrot yüzeyine PPy filmleri biriktirildi. Sentezlenen bu filmlerin spesifik kapasitans değerlerini hesaplamak için 0.1 M H₂SO₄/su içerisinde -0.30 V ile 0.65 V aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve spesifik kapasitans değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.1 de sunuldu. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek spesifik kapasitans değeri, I. basamak: 350 µA 50 s, II. basamak: 280 µA 100 s ve III. basamak: 186 µA 150 s deney koşullarında, 313 F g⁻¹ olarak bulundu.

Çizelge 4. 1. Pt elektrot yüzeyine (0.02 cm²) çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile TA katkılanmış PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde 100 mV s⁻¹.tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogramlardan hesaplanan spesifik kapasitans değerleri. (Kapasitans değerleri en az üç deneyin ortalaması alınarak bulunmuştur.)

I. basamak		II. basamak		III. basamak		IV. basamak			
I / μ A	t / s	I / μ A	t / s	I / μ A	t / s	I / μ A	t / s	Q / mC	Cm / F g ⁻¹
350	210							73.4	287
370	199							73.4	300
340	215							73.4	284
330	222							73.4	262
350	50	280	200					73.4	260
180	30	130	100	85	195			35.0	Tümüyle kaplanmadı
300	50	280	100	186	150			70.9	Tümüyle kaplanmadı
340	50	280	100	186	150			72.9	272
380	50	280	100	186	150			74.9	265
350	50	270	100	186	150			72.4	266
350	50	290	100	186	150			74.4	297
350	50	270	100	186	100			63.1	293
350	50	270	100	186	170			76.1	235
350	50	280	100	170	164			73.4	262
350	50	280	100	186	150			73.4	313
350	50	280	100	186	119			67.6	267
350	50	280	50	186	225			73.4	290
350	50	280	125	186	112			73.4	268
350	50	280	100	186	100	150	62	73.4	250

4.1.1.3. Polipirol filminin kapasitif özelliklerine TBABF₄, TA ve Py miktarının etkisi

Polimerizasyon çözeltisindeki TBABF₄ miktarının etkisini incelemek için asetonitril çözeltisine eklenen tuz miktarını değiştirerek PPy filmleri sentezlendi. 50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve çeşitli derişimlerde (12.5, 25 ve 37.5 mM) TBABF₄ içeren asetonitril çözeltilerinde kronopotansiyometrik yöntem ile optimum koşullarda (I. basamak: 350 µA 50 s, II. basamak: 280 µA 100 s ve III. basamak: 186 µA 150 s) toplam olarak 12.25 mA/cm² akım yoğunluğu uygulamak üzere Pt elektrot yüzeyine PPy filmleri biriktirildi. Burada da filmlerin sentezi esnasında geçen toplam yük 73.4 mC dur. Kronopotansiyometrik eğriler karşılaştırıldığında, 25 mM TBABF₄ içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen egride her üç basamakta da potansiyel değerleri diğerlerinden daha düşük olduğu belirlendi. Buna göre daha düşük potansiyel değerlerinde polimerin bozunmasının diğerlerine göre daha düşük miktarda olması ve dolayısı ile kapasitans değerlerinin de daha yüksek olması beklenir.

Çeşitli tuz derişimlerini içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄ /su çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alındı) ve spesifik kapasitans değerleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.2 de sunuldu. Buna göre optimum tuz derişimi 25.0 mM olarak belirlendi. TBABF₄ kullanılmadan sadece 50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH içeren asetonitril çözeltisinde yapılan deneylerde ise Pt elektrot yüzeyine PPy filmi biriktirilemedi.

Çizelge 4. 2. Çeşitli miktarlarda TBABF₄ içeren çözeltilerde elde edilen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde 100 mVs⁻¹.tarama hızı ile alınan voltamogramlardan hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

C_{TBABF4} / mM	C_m / F g⁻¹
0.00	Film biriktirilemedi
12.5	242
25.0	313
37.5	300

PPy filminin Pt elektrot (0.02 cm^2) yüzeyine optimum koşullarda kronopotansiyometrik yöntem ile sentezi için TA ve TBABF₄ içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltilerinde elde edilen kapasitans değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.3 de sunulmuştur. Çizelgeden de görüldüğü gibi TA (50 mM) ile birlikte TBABF₄ (25 mM) varlığında daha büyük kapasitans değerine sahip PPy filmi elde edilmektedir. TA miktarı 50 mM yerine 25 mM iken tam bir kaplama elde edilememiş, 37.5 mM a çıkarıldığında ise kapasitansın 313 F g^{-1} dan 283 F g^{-1} a düştüğü belirlenmiştir. Aynı şekilde pirol miktarı 50 mM yerine 25 mM olduğunda tam bir kaplama elde edilememiş, 37.5 mM a çıkarıldığında ise kapasitansın 313 F g^{-1} dan 300 F g^{-1} a düştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında polimerizasyon çözeltisi olarak 50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF₄ kullanılmıştır.

Çizelge 4. 3. Kronopotansiyometrik yöntem ile PPy filminin Pt disk elektrot yüzeyine sentezlenmesi için kullanılan türlerin spesifik kapasitans değerine etkisi

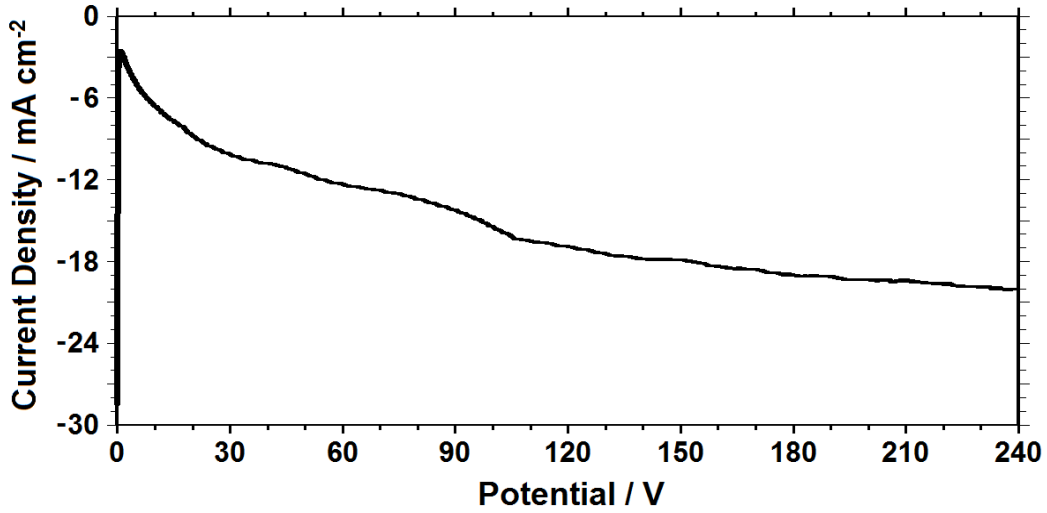
Pt disk elektrot (0.02 cm^2)			
Elektro-polimerizasyon koşulları	Kronopotansiyometrik yöntem: I.basamak: 50 s 350 μA; II. basamak: 100 s 280 μA III. basamak: 150 s 186 μA		
	TA ve TBABF₄ ile	TA olmadan	TBABF₄ olmadan
Polimerizasyon Çözeltisi	50 mM Py 50 mM TA, 25 mM TBAOH 25 mM TBABF ₄	50 mM Py ----- ----- 25 mM TBABF ₄	50 mM Py 50 mM TA, 25 mM TBAOH -----
C_m	313 F g⁻¹	132 F g ⁻¹	Film biriktirilemedi

4.1.2 Polipirol Filminin Kronoamperometrik Yöntem ile Sentezi

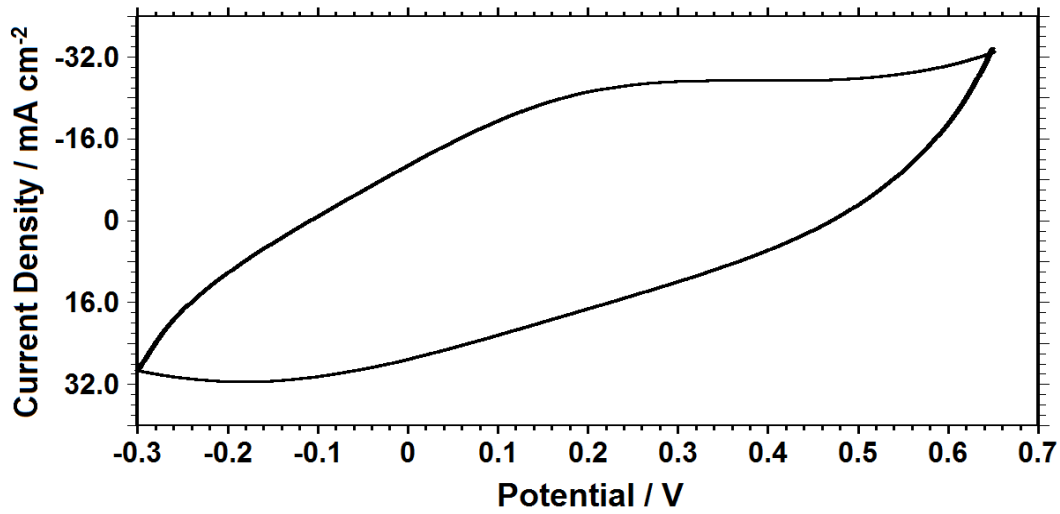
TA içeren polimerizasyon çözeltisinde çeşitli potansiyeller uygulanarak kronoamperometrik yöntemle Pt elektrot yüzeyine PPy filmleri biriktirildi. Filmlerin sentezi esnasında geçen toplam yük kronopotansiyometrik yöntemde olduğu gibi 73.4 mC dur. Bu filmlerin 0.1 M H₂SO₄/su içerisinde -0.3 V ile 0.65 V aralığında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları alındı ve spesifik kapasitans değerleri hesaplandı (Çizelge 4.4). Spesifik kapasitans değeri en yüksek olan PPy filmine ait, 1.5 V da sentezlenen polimerin, kronoamperometrik eğrisi ve H₂SO₄/su içerisinde alınan voltamogramı Şekil 4.8 ve 4.9), de sunuldu. Çizelge 4.4 de ki değerler, Çizelge 4.1 de tek basamakta sentezlenen PPy filminin spesifik kapasitans değerleri ile karşılaştırıldığında kronopotansiyometrik yöntem ile sentezlenen filmin maksimum kapasitans değeri (300 Fg⁻¹), kronoamperometrik yöntem ile sentezlenen filmin maksimum kapasitans değerinden (280 Fg⁻¹) daha büyük olduğu görülmektedir. Buna göre PPy filmlerinin sentezi için kronoamperometrik yöntemin uygun olmadığı belirlendi.

Çizelge 4. 4. Kronoamperometrik yöntemle çeşitli potansiyeller uygulayarak Pt elektrot yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlarından (Şekil 4.7) hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, $v=100$ mV s⁻¹.

E / V	C _m / F g ⁻¹
1.4	Tümüyle kaplanmadı
1.5	282
1.6	253
1.7	257



Şekil 4. 8. Kronoamperometrik yöntemle 1.5 V da 73.4 mC sabit yük harcıyarak Pt elektrot yüzeyine PPy filminin sentezi.



Şekil 4. 9. 1.5 V da sabit potansiyelde sentezlenen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

TA varlığında Pt elektrot yüzeyine PPy filminin sentezi için kullanılan elektrokimyasal yöntemler ile ilgili sonuçlar (Çizelge 4.5) de özetlenmiştir. Sonuç olarak kronopotansiyometrik yöntem ile daha büyük kapasitans değeri elde edildiği için bundan sonraki çalışmalarda bu yöntem kullanılmıştır.

Çizelge 4. 5. PPy filminin Pt elektrot yüzeyine sentezlenmesi için kullanılan elektrokimyasal yöntemlerin spesifik kapasitans değerine etkisi

Pt disk elektrot (0.02 cm²)		
Elektrokimyasal yöntem	Kronopotansiyometrik yöntem	Kronoamperometrik yöntem
Polimerizasyon çözeltisi	50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF ₄	
Elektropolimerizasyon koşulları	I.basamak: 50 s 350 µA; II. basamak: 100 s 280 µA III. basamak: 150 s 186 µA	1.5 V
C_m	313 F g⁻¹	282 F g ⁻¹

4.2. Paslanmaz Çelik Elektrotlar Yüzeyine Polipirol Filminin kronopotansiyometrik yöntem ile Sentezi

Maliyetleri düşürmek için süperkapasitör çalışmalarında çeşitli bileşimlerde paslanmaz çelik (SS) elektrotlar denenmektedir. Bu çalışmada da 304 paslanmaz çelik (304 SS) ve 316Ti paslanmaz çelik (316Ti SS) elektrotlar (0.00785 cm²) kullanıldı (Çizelge 4.6).

Çizelge 4. 6. Bu çalışmada kullanılan paslanmaz çelik (SS) elektrotların bileşimi

	C%	Si%	Mn%	Cr%	Mo%	Ni%	P%	S%	Cu%	Ti%	Fe%
304	0.035	0.40	1.47	18.4	0.17	8.12	0.034	0.022	0.28	-	71.07
316 Ti	0.01	0.51	1.91	16.61	2.06	10.77	0.028	0.03	-	0.10	67.97

Bölüm 4.1 de belirlenen optimum derişimdeki polimerizasyon çözeltilisinde (50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) 304 SS ve 316Ti SS elektrotların yüzeylerine kronopotansiyometrik yöntem ile I., II. ve III basamaklarda çeşitli akım sürelerinde farklı akım miktarları uygulayarak PPy filmleri sentezlendi. Optimum koşulları saptamak için elde edilen bu filmlerin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramları alındı ve spesifik kapasitans değerleri belirlendi (Çizelge 4. 7). 304 SS için en yüksek spesifik kapasitans değerine (295 F g⁻¹) sahip film I. basamak: 85 µA 50 s, II. basamak: 60 µA 100 s ve III. basamak: 40 µA 150 s koşullarında sentezlendi. 316 Ti SS için ise en yüksek spesifik kapasitans değerine (301 F g⁻¹) sahip olan PPy filmi, I. basamak: 220 µA 20 s, II. basamak: 150 µA 15 s ve III. basamak: 10 µA 20 s koşullarında elde edildi. Sonuç olarak PPy filmini biriktirmek için belirlenen optimum toplam yük miktarı Pt elektrot için 73.4 mC iken (Çizelge 4.1) 304 SS ve 316Ti SS için bu değerler sırasıyla 15.0 ve 6.85 mC dur (Çizelge 4.7). Bu fark paslanmaz çelik elektrotlar üzerinde elektropolimerizasyon esnasında oluşan pasif oksit tabakası nedeniyle ortaya çıkmış olabilir [92, 93]. Bir başka deyişle kronopotansiyometrik yöntem ile SS yüzeyine PPy sentezlemek için uygulanan I. II. ve III. basamaklarda PPy filminin oluşumu esnasında SS yüzeyinin pasifleşmesi de gerçekleşmektedir. Bu farklılık da elektropolimerizasyon koşullarını etkilemektedir. Ayrıca iki SS elektrot karşılaştırıldığında demir içeriği daha fazla olan 304 SS için daha fazla yük harcanmıştır. Deneysel olarak ta elektrot yüzeyine kaplanmış film, yüzeyden kaldırıldığında 304 SS elektrot yüzeyinin diğerine göre daha fazla bozulduğu ve pürüzlü olduğu gözlemlendi. Buradan PPy filminin kaplanması için harcanan yükün bir kısmının elektrot yüzeyinde daha fazla demir oksit oluşumu için kullanıldığı düşünülmektedir.

Çizelge 4. 7. Kronopotansiyometrik yöntem ile çeşitli sürelerde farklı akımlar uygulayarak SS elektrotlar yüzeyine (0.00785 cm²) biriktirilmiş PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri

304 SS							
I. basamak		II. basamak		III. basamak			
I / μA	t / s	I / μA	t / s	I / μA	t / s	Q / mC	$C_m / \text{F g}^{-1}$
200	300					60.0	149
200	50	150	100	100	150	40.0	202
170	50	150	100	100	150	38.5	220
85	50	60	100	40	119	15.0	295
75	50	60	100	40	119	14.5	279
60	50	50	100	40	119	12.8	Tümüyle Kaplanmadı
316Ti SS							
I. basamak		II. basamak		III. basamak			
I / μA	t / s	I / μA	t / s	I / μA	t / s	Q / mC	$C_m / \text{F g}^{-1}$
250	20	200	15	50	20	9.00	223
200	25	120	20	50	20	8.40	230
220	20	200	15	30	20	8.00	240
220	20	200	15	10	20	7.60	243
220	20	190	15	10	20	7.45	274
220	20	150	15	10	20	6.85	301
220	20	130	15	10	20	6.55	297

Literatürde SS veya yumuşak çelik üzerine iletken polimerlerin kaplamaları ile ilgili yapılan korozyon çalışmalarında elektropolimerizasyondan önce bu yüzeylerin

üzerinde kararlı bir pasif oksit tabakası oluşturulmaktadır [92, 94-98]. Pasif tabaka ya ayrı bir elektrolit çözeltisinde ya da direkt polimerizasyon çözeltisinde genellikle 10 ile 50 mV s⁻¹ gibi düşük tarama hızlarında yapılmaktadır. Bu pasif tabaka hem düzgün bir ara yüzeyin oluşmasına hem de bu ara yüzey ile birlikte polimerin etkin bir koruma sağlamasına yardımcı olmaktadır. Literatürde bulunan bir çalışmada elektrokimyasal olarak paslanmaz çelik üzerine biriktirilen p-toluen sülfonik asit katkılanmış PANI filminin H₂SO₄ ortamında korozyon hızını büyük oranda düşürdüğü belirlenmiştir [95]. Bunun nedenini paslanmaz çelik üzerine polimerin biriktirilmesinden önce yüzeyde pasif oksit tabakasının oluşturulması olarak belirtmişlerdir. Bu çalışmada da elektrot yüzeyinde oluşan pasif tabakanın PPy filminin özelliklerini de etkileyebileceği düşüncesiyle hem direkt polimerizasyon çözeltisinde (Py, TA, TBAOH, TBABF₄), hem de pirol monomerini içermeyen farklı çözeltilerde (çözelti I: TA, TBAOH, TBABF₄; çözelti II: TA, TBAOH ve çözelti III: TBABF₄) ön pasivasyon işlemi gerçekleştirildi. Ardından bu yüzeylere PPy filmi biriktirildi ve dönüşümlü voltamogramları alınarak spesifik kapasitans değerleri belirlendi.

İlk aşamada, 304 SS ve 316Ti SS elektrot yüzeylerine PPy filmleri biriktirilmeden önce polimerizasyon çözeltisinde (50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) optimum tarama hızı olarak belirlenen 20 mV/s tarama hızında 0.0 V dan başlayarak 0.6 V a kadar tarayarak elektrot yüzeyinde pasif bir oksit tabakası oluşturuldu. Ardından polimerizasyon çözeltisinde 304 SS ve 316Ti SS elektrotların yüzeyine kronopotansiyometrik yöntem ile farklı miktarlarda yük harcanarak PPy filmleri biriktirildi. Elde edilen bu filmlerin dönüşümlü voltamogramları 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde alındı ve spesifik kapasitans değerleri belirlendi (Çizelge 4.8). 304 SS için en yüksek spesifik kapasitansa (318 F g⁻¹) sahip film I. basamak: 250 µA 25 s, II. basamak: 200 µA 50 s ve III. basamak: 110 µA 19 s koşullarında sentezlendi. Burada harcanan toplam yük miktarı 18.3 mC dur. 316 Ti SS için ise en yüksek spesifik kapasitans değerine (330 F g⁻¹) sahip olan PPy filmi, I. basamak: 220 µA 20 s, II. basamak: 80 µA 15 s ve III. basamak: 10 µA 20 s koşullarında elde edildi. Burada harcanan toplam yük miktarı 5.8 mC dur. Çizelge 4.7 ve 4.8 karşılaştırıldığında ön pasivasyon işlemi yapıldığında kapasitans değerlerinin arttığı görülmektedir. Sonuç olarak elektropolimerizasyondan önce SS yüzeylerinde

oluşturulan kararlı pasif oksit tabakası polimerin iletkenliğini dolayısıyla kapasitif özelliğini olumlu yönde etkilemektedir.

Çizelge 4. 8. Pirol içeren polimerizasyon çözeltisinde ön pasivasyon işlemi yapılan SS elektrotlar yüzeyine (0.00785 cm²) biriktirilmiş PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri

304 SS							
I. basamak		II. basamak		III. basamak		Q / mC	C _m / F g ⁻¹
I / μ A	t / s	I / μ A	t / s	I / μ A	t / s		
200	73	--	--	--	--	14.6	182
250	25	200	60	--	--	18.3	193
250	25	200	25	110	65	18.4	263
250	25	200	50	110	19	18.3	318
316Ti SS							
I. basamak		II. basamak		III. basamak		Q / mC	C _m / F g ⁻¹
I / μ A	t / s	I / μ A	t / s	I / μ A	t / s		
220	20	100	15	10	20	6.10	310
220	20	80	15	10	20	5.80	330
220	20	60	15	10	20	5.50	308
220	20	50	15	10	20	5.35	Tümüyle Kaplanmadı
180	20	100	15	10	20	5.30	Tümüyle Kaplanmadı

İkinci aşamada ise 304 SS ve 316Ti SS elektrot yüzeyine PPy filmi biriktirilmeden önce pirol içermeyen çözeltilerde (**çözelti I:** 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF₄; **çözelti II:** 50 mM TA, 25 mM TBAOH; **çözelti III:** 25 mM TBABF₄) 20 mV/s tarama hızında 0.0 V dan başlayıp 0.6 V a kadar tarayarak elektrot yüzeyi

pasifleştirildi. Burada pasivasyon çözeltisinin etkisini inceleyebilmek için pirol içeren çözeltide ön pasivasyon işleminin yapıldığı kaplama koşulları ile aynı tutuldu (**304 SS için** toplam 18.3 mC harcamak üzere I. basamak: 250 μA 25 s, II. basamak: 200 μA 50 s ve III. basamak: 110 μA 19 s ve **316 Ti SS için** ise toplam 5.8 mC harcamak üzere I. basamak: 250 μA 20 s, II. basamak: 150 μA 15 s ve III. basamak: 10 μA 20 s). Elde edilen bu filmlerin dönüşümlü voltamogramları 0.1 M H_2SO_4 /su çözeltisinde alındı ve spesifik kapasitans değerleri hesaplandı (Çizelge 4.9). Sonuç olarak pirol içermeyen 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄ çözeltisinde ön pasivasyon işleminin yapıldığı durumda en yüksek spesifik kapasitans değerleri 304 SS için 336 F g⁻¹ ve 316 Ti SS için ise 341 F g⁻¹ olarak saptandı. Buradan en yüksek iletkenliğe sahip PPy filminin sentezlendiği SS yüzeyindeki kararlı ve düzgün bir pasif oksit tabakasının pirol monomeri bulunmayan TA, TBAOH ve TBABF₄ çözeltisinde elde edildiği anlaşılmaktadır. SS elektrotları karşılaştırıldığında 316 Ti SS için bulunan spesifik kapasitans değeri 304 SS inkinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu farklılığın 304 SS in pasif oksit tabakasının farklılığından (Fe içeriğinin daha fazla olmasından) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4. 9. SS elektrotların yüzeylerine uygulanan ön pasivasyon işleminin yapıldığı çözelti çeşitlerinin PPy filminin spesifik kapasitansına etkisi (C_{py} : 50 mM, C_{TA} : 50 mM, C_{TBAOH} : 25 mM, C_{TBABF_4} : 25 mM)

Ön Pasivasyon Çözeltisi	304 SS	316Ti SS
	$C_m / \text{F g}^{-1}$	
Py, TA, TBAOH, TBABF ₄	318	330
TA, TBAOH, TBABF₄	336	341
TA, TBAOH	304	239
TBABF ₄	300	257
Ön pasivasyon yapılmaksızın	295	301

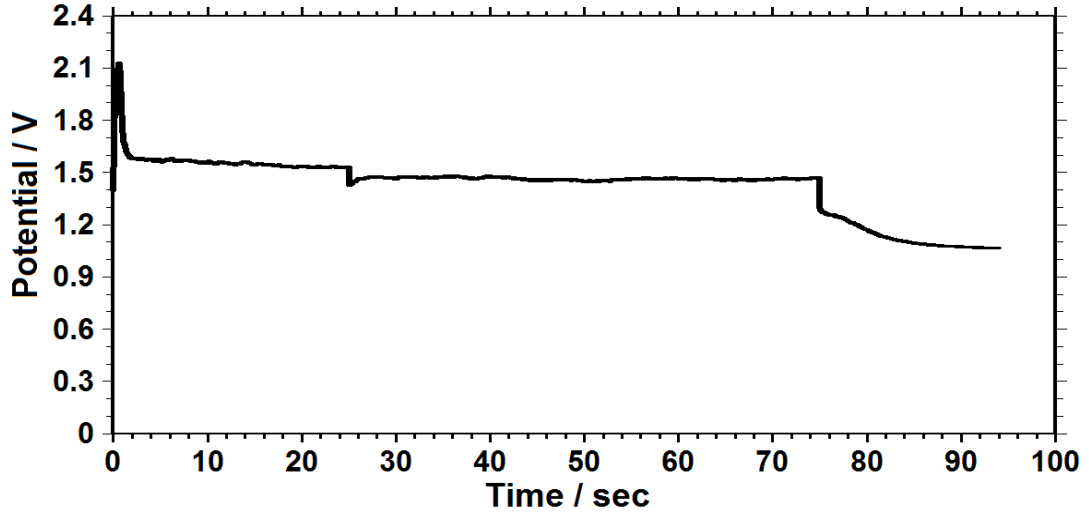
Sonuç olarak kronopotansiyometrik yöntem ile paslanmaz çelik elektrotlar üzerine PPy sentezi için belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.10 da özetlenmiştir. Bu

sonuçlara göre 316Ti SS elektrot için bulunan spesifik kapasitans değeri daha yüksek olduğundan bundan sonraki çalışmalar bu elektrot ile gerçekleştirildi.

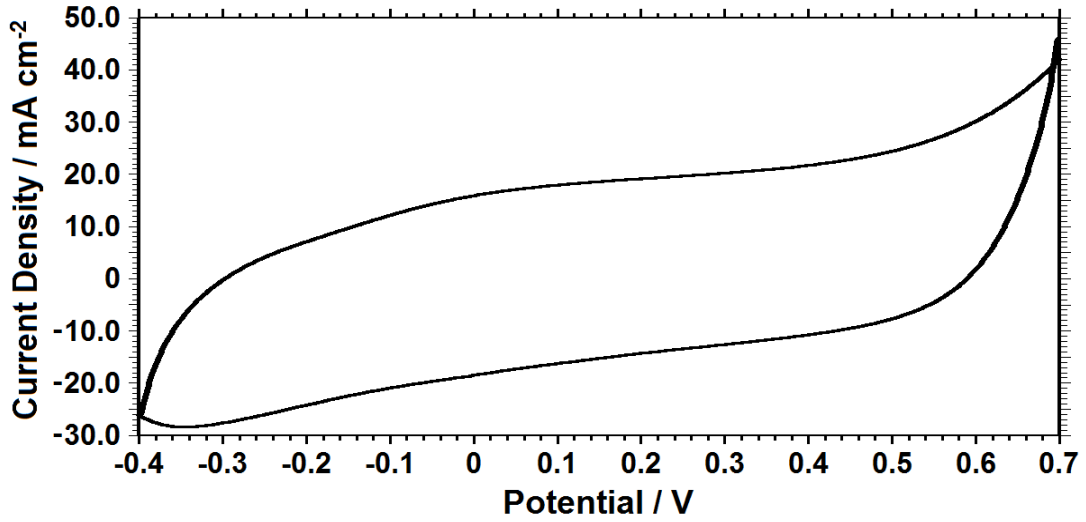
Çizelge 4. 10. Kronopotansiyometrik yöntem ile paslanmaz çelik elektrotlar üzerine PPy sentezi için belirlenen optimum koşullar

	304 SS (0.00785 cm²)	316Ti SS (0.00785 cm²)
Elektrokimyasal yöntem	Kronopotansiyometrik	
Ön pasivasyon koşulları	50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF ₄ v = 20 mV s ⁻¹ (0.0 V ile 0.6 V arasında)	
Polimerizasyon çözeltisi	50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF ₄	
Elektropolimerizasyon koşulları	I.basamak: 25 s 250 µA; II. basamak: 50 s 200 µA III. basamak: 19 s 110 µA	I. basamak: 20 s 220 µA; II. basamak: 15 s 80 µA III. basamak: 20 s 10 µA
C_m	336 F g ⁻¹	341 F g⁻¹

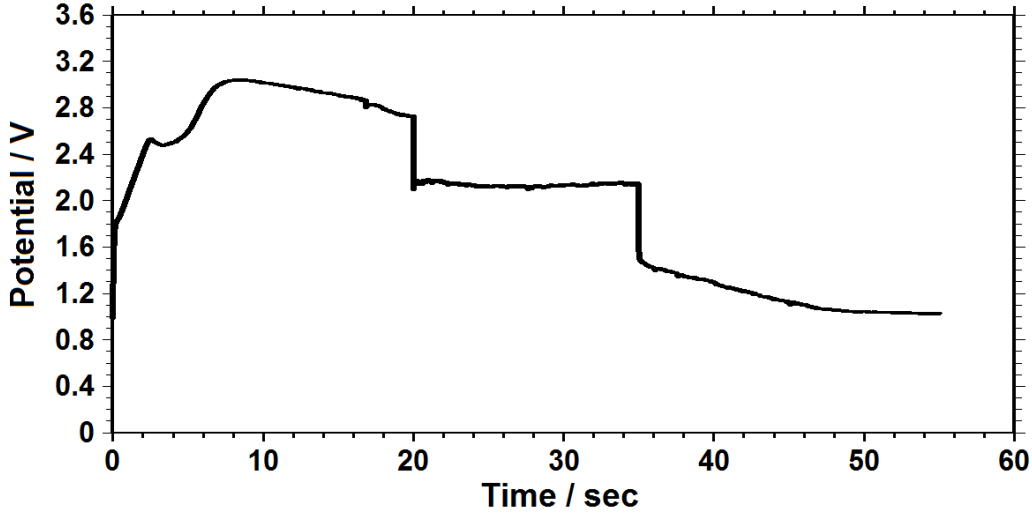
Çizelge 4. 10 da belirtilen koşullarda elde edilen kaplamalara ait kronopotansiyometrik eğriler ve H₂SO₄/su çözeltisinde alınan voltamogramlar Şekil 10 – 13 de sunulmuştur.



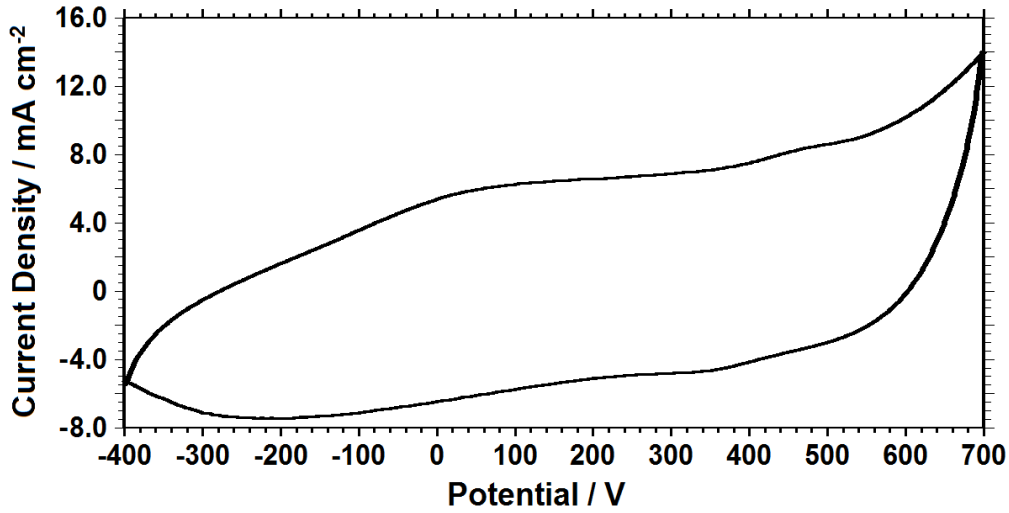
Şekil 4. 10. Prol içermeyen (TA, TBAOH, TBABF₄) çözeltide pasifleştirilmiş ve 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde 304 SS yüzeyine PPy filminin sentezi



Şekil 4. 11. Şekil 4. 10. da sentezi gösterilen PPy filminin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4. 12. Pirel içermeyen (TA, TBAOH, TBABF₄) çözeltilde pasifleştirilmiş ve 50 mM TA, 25 mM TBAOH, 50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril çözeltilisinde 316 Ti SS yüzeyine PPy filminin sentezi



Şekil 4. 13. Şekil 4.12 de sentezi gösterilen PPy filminin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltilisinde alınan dönüşümlü voltamogramı

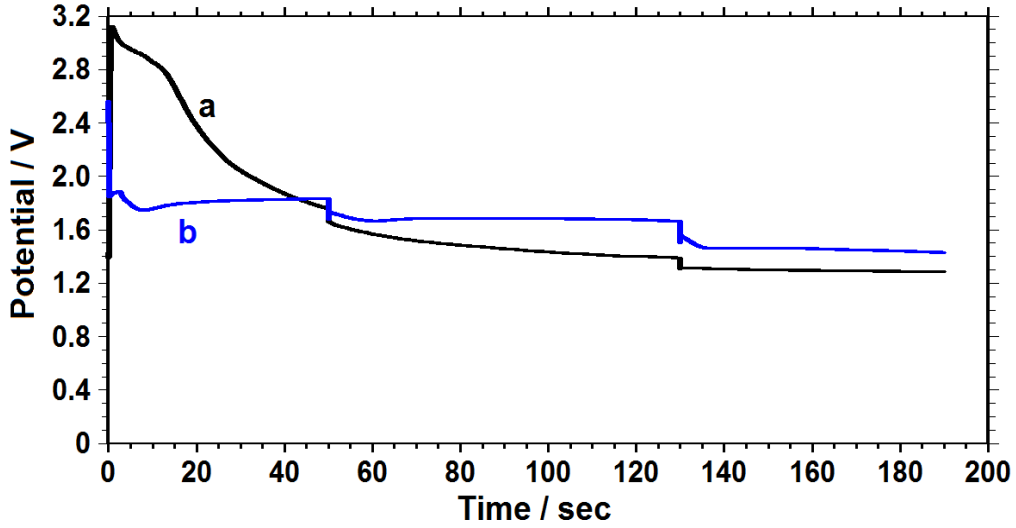
4.3. Pt Levha Yüzeyine Polipirol Filminin Kronopotansiyometrik Yöntem ile Sentezi

Bölüm 4.1 de belirlenen polimerizasyon çözeltilisinde (50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) kronopotansiyometrik olarak Pt levha (0.5 cm²) yüzeyine farklı miktarlarda yük harcanarak PPy filmleri biriktirildi. Elde edilen bu filmlerin dönüşümlü voltamogramları 0.1 M H₂SO₄/su çözeltilisinde alındı ve spesifik kapasitans değerleri belirlendi (Çizelge 4. 11). Pt levha için en yüksek spesifik kapasitansa sahip film, I. basamak: 7 mA 50 s, II. basamak: 6 mA 80 s ve III.

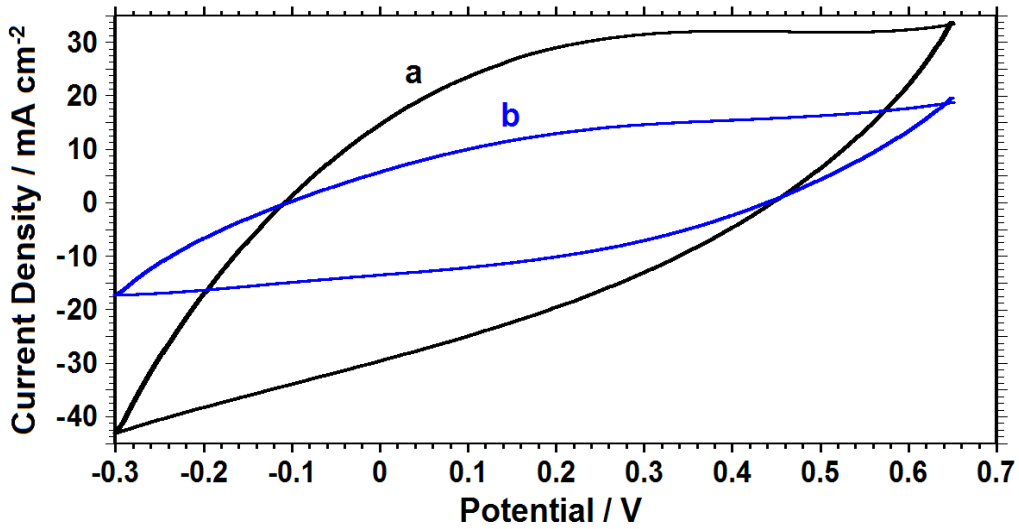
basamak: 5 mA 60 s koşullarında sentezlendi. Bu kaplamaya ait kronopotansiyometrik eğri ve H₂SO₄/su çözeltisinde alınan voltamogram Şekil 4.14 ve 4.15 de sunulmuştur. Karşılaştırmak amacıyla TA kullanılmaksızın 50 mM Py ve 25 mM TBABF₄ çözeltisinde elde edilen PPy filminin kronopotansiyometrik eğrisi ile H₂SO₄/su çözeltisinde alınan voltamogramı aynı şekil içinde verilmiştir. Buna göre polimerizasyon çözeltisinde TA kullanıldığında filmin spesifik kapasitansının 215 F g⁻¹ dan 368 F g⁻¹ a çıktığı belirlenmiştir.

Çizelge 4. 11. Pt levha (0.5 cm²) yüzeyine farklı toplam yükler kullanılarak, TA bulunan ve bulunmayan polimerizasyon çözeltilerinde biriktirilen PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri

I. basamak		II. basamak		III. basamak		Q / C	C _m / F g ⁻¹
I / mA	t / s	I / mA	t / s	I / mA	t / s		
TA içeren Polimerizasyon Çözeltisi							
10	50	8	100	6	100	1.90	286
10	50	7	100	6	100	1.80	289
10	50	7	100	5	100	1.70	314
10	50	7	100	5	80	1.60	328
10	50	7	80	5	80	1.46	333
10	50	7	80	5	60	1.46	345
9	50	7	80	5	60	1.31	357
7	50	6	80	5	60	1.13	368
7	50	6	60	5	60	1.01	Tümüyle Kaplanmadı
TA içermeyen Polimerizasyon Çözeltisi							
7	50	6	80	5	60	1.13	215



Şekil 4. 14. Pt levha elektrot yüzeyine çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntem ile a) TA içeren polimerizasyon çözeltisinde (50 mM TA, 25 mM TBAOH, 50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril), b) TA içermeyen polimerizasyon çözeltisinde (50 mM Py, 25 mM TBABF₄ içeren asetonitril) PPy filminin sentezi.



Şekil 4. 15. Şekil 4.14 de sentezi gösterilen a) TA katkılanmış b) TA katkılanmamış PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde -0.3 V ile 0.65 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Pt mikro elektrot (0.02 cm²) için spesifik kapasitans 313 F g⁻¹ iken Pt levha elektrot (0.5 cm²) için bu değer 368 F g⁻¹ e kadar yükselmiştir. Aşağıda verilen formülden de görüleceği gibi elektrot alanının artması (polimerde aktif yüzey alanının artması) veya kaplama kalınlığının azalmasıyla kapasitans artar [22, 99]

$$C = \frac{\epsilon S}{d} \quad (4.3)$$

Burada C: kapasitansı, ϵ : dielektrik sabitini, S: yüzey alanını, d: filmin kalınlığını ifade etmektedir. Sonuç olarak Pt levha elektrot ile daha büyük kapasitans değeri elde edildiğinden bundan sonraki çalışmalarda PPy sentezi için bu elektrot kullanılmıştır.

Pt levha elektrot yüzeyine TA içeren ve içermeyen polimerizasyon çözeltisinde PPy filminin kronopotansiyometrik yöntem ile sentezi için belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.12 de verilmiştir.

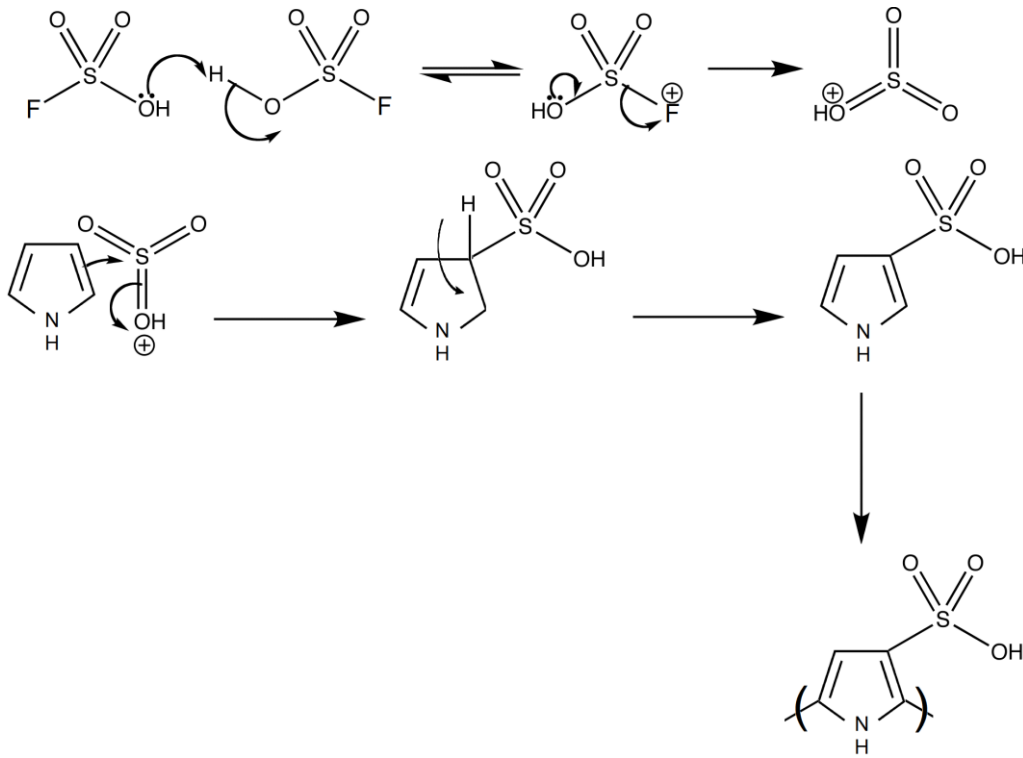
Çizelge 4. 12. PPy filminin Pt levha elektrot yüzeyine sentezlenmesi için kullanılan kronopotansiyometrik yöntemde belirlenen optimum elektrokimyasal koşullar ve TA ile TBABF₄ ün spesifik kapasitans değerine etkisi

Pt levha elektrot (0.5 cm²)			
Elektro-polimerizasyon koşulları	Kronopotansiyometrik yöntem: I.basamak: 50 s 7 mA; II. basamak: 80 s 6 mA III. basamak: 60 s 5 mA		
	TA ve TBABF₄ ile	TA olmadan	TBABF₄ olmadan
Polimerizasyon Çözeltisi	50 mM Py 50 mM TA, 25 mM TBAOH 25 mM TBABF ₄	50 mM Py ----- ----- 25 mM TBABF ₄	50 mM Py 50 mM TA, 25 mM TBAOH -----
C_m	368 F g⁻¹	215 F g ⁻¹	Film biriktirilemedi

4.4. Polipirol Filminin Kapasitans Özelliklerinin Geliştirilmesi

4.4.1. Polipirol Filmine Florosülfonik Asit Etkisi

Laboratuvarımızda daha önce yapılan bir çalışmada florosülfonik asit (FSO_3H) varlığında PPy filmi sentezlenmiş veya PPy filmi sentezlendikten sonra FSO_3H çözeltisinde bekletilerek sülfolanmış PPy filmleri elde edilmiştir. [100]. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda HSO_3^- grubunun pirol halkasında ki 3- ya da 4- konumuna kovalent olarak bağlandığı (Şekil 4.16) ve self-doped iletken polimer elde edildiği belirlenmiştir ([100].



Şekil 4. 16. PPy e 3- ya da 4- konumundan SO_3^- gruplarının bağlanması.

Bu özellik polimerin kuru iletkenliğini iyileştirmektedir. Yapılan çalışmaya göre LiClO_4 yerine FSO_3H varlığında sentezlendiğinde PPy filminin kuru iletkenlik değeri 26 S cm^{-1} den 65 S cm^{-1} e çıktığı belirlenmiştir. Bununla birlikte FSO_3H derişiminin artırılmasının PPy ün sülfolanma derecesini arttırdığı fakat kuru iletkenlik değerini giderek azalttığı tespit edilmiştir. Bunun nedenini π konjugasyonun azalması veya polaron ve bipolaronların zincirler arası hareketinin sterik engel nedeniyle kısıtlanması olarak yorumlanmıştır.

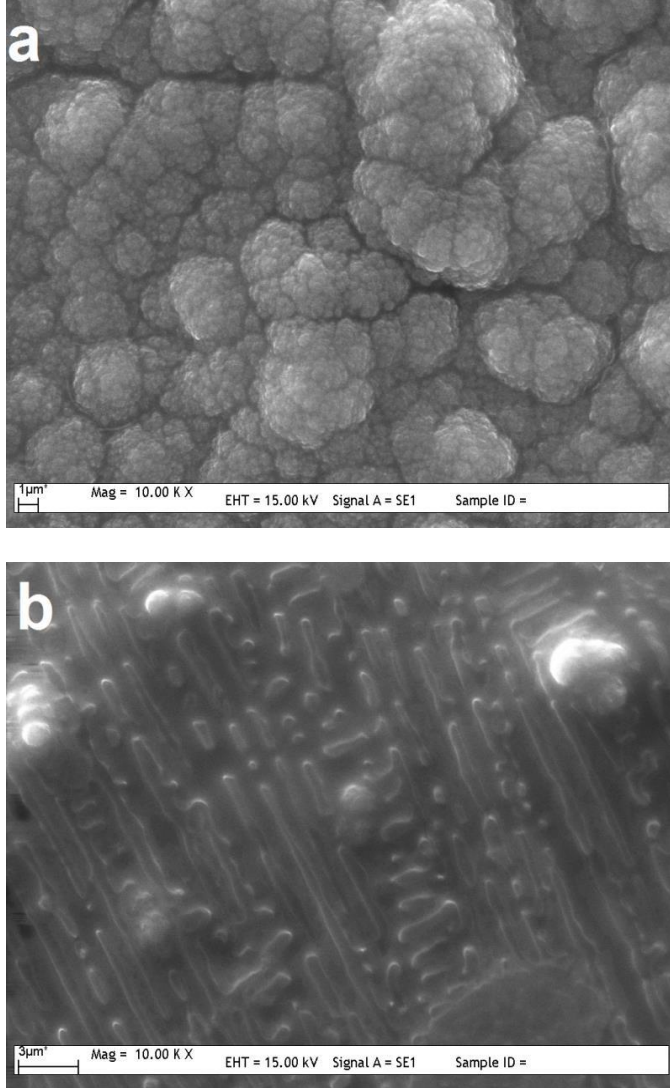
Bu çalışmada da sülfolama işleminin polimerin kapasitif özelliğine katkı sağlayacağı düşüncesiyle optimum koşullarda Pt levha ve 316Ti SS üzerine elde edilen PPy filmleri 50 mM HSO₃F çözeltisinde çeşitli sürelerde bekletildi. Bu şekilde polimerin sülfolama oranı değiştirilerek spesifik kapasitans değerlerindeki değişim incelendi. Daha sonra 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde bu filmlerin dönüşümlü voltamogramları alındı ve Çizelge 4.13 de spesifik kapasitans değerleri sunuldu. Kapasitans değerleri karşılaştırıldığında Pt levha üzerine biriktirilen PPy filminin HSO₃F çözeltisinde bekletme süresi arttıkça spesifik kapasitans değeri artmakta ve 30 dk sonunda maksimum değere, 375 F g⁻¹, ulaşmaktadır. HSO₃⁻ gruplarının polimer zincirlerine takılmasıyla PPy filminin iletkenliği ve elektroaktitesi artmış, dolayısıyla kapasitif özelliği iyileşmiştir. 40 dk bekletildiğinde sülfolama derecesi daha da arttırıldığından sterik etkinin baskın olması [100] nedeniyle kapasitans değeride azalmıştır.

Çizelge 4. 13. Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin 50 mM HSO₃F çözeltisi içerisinde çeşitli sürelerde bekletilmesiyle elde edilen filmlerin spesifik kapasitans değerleri

t _{HSO₃F} / dk	C _m / F g ⁻¹
0	368
20	370
30	375
40	340

Pt levha elektrot üzerine biriktirilen PPy filminin HSO₃F çözeltisi içerisinde bekletildikten sonra (30 dk) ve bekletilmeden önce SEM görüntüleri alındı (Şekil 4.17). Buna göre PPy ün karakteristik karnabahar (küresel) yapısı sülfolama işleminden sonra fiber yapıya dönüştüğü görülmektedir [100]. B/S kütlece oranı 8.46x10⁴ iken sülfolama işleminden sonra bu oran 2.5010⁻³ değerine azaldığı belirlenmiştir. Bu oranın önemli derecede azalması ve SEM görüntüsünde ki değişimler HSO₃⁻ gruplarının polimer zincirinde bulunduğuna işaret etmektedir.

Polimerin yapısında ki bu değişimin de spesifik kapasitansta (dolayısı ile kuru iletkenlikte) artışa neden olmuştur.



Şekil 4. 17. PPy filminin HSO₃F çözeltisi içerisinde a) bekletilmeden önce b) 30 dk bekletildikten sonra alınan SEM görüntüleri, $C_{HSO_3F} = 50$ mmol

SS elektot üzerine biriktirilen PPy filmi 50 mM HSO₃F çözeltisinde bekletildiğinde ise Pt levhada ki durumun tersine spesifik kapasitans değeri bekletme süresiyle orantılı olarak düzenli bir şekilde azalmaktadır (Çizelge 4.14). Filmin spesifik kapasitansındaki azalmanın nedeni ara yüzeyde oluşturulan pasif oksit tabakanın HSO₃F çözeltisi içerisinde çözünmesiyle ilişkili olabilir. Literatürde de SS korozyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada H₂SO₄ ve HNO₃ gibi asitlerin varlığında ara yüzeyde ki pasif tabakanın çözünmesi ve ayrıca bu asitler varlığında sentezlenen polimer

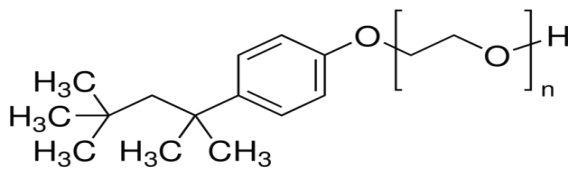
filmlerinin kırılğan bir özelliğe sahip olmaları yüzünden iyi bir koruma sağlayamadığı rapor edilmiştir [95].

Çizelge 4. 14. 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin 50 mM HSO₃F çözeltisi içerisinde çeşitli sürelerde bekletilmesiyle elde edilen filmlerin spesifik kapasitans değerleri

tHSO ₃ F / dk	C _m / F g ⁻¹
0	330
10	239
20	227
30	222

4.4.2. PPy Filmine Sürfaktan Etkisi

Sürfaktanlar, süperkapasitör uygulamalarında elektrot maddesinin eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [2, 22, 24, 45, 53, 101]. Sürfaktanda ki baş gruplar elektrot yüzeyine adsorplanırlar, bu yüzden elektriksel çifte tabakanın özelliklerini, kinetiğini ve elektrokimyasal sürecin mekanizmasını değiştirirler. Sonuçta da elde edilen filmin yüzey alanını arttırlar. TritonX-100 (TX100) süperkapasitör çalışmalarında yaygın olarak çalışılan süfaktanlardandır [53] (Şekil 4. 18). TX100 polimerin sentezi esnasında katı-sıvı ara yüzeyde misel oluşturur ve böylece oluşan miseller elektrobiriktirme sürecinde yumuşak kalıp (soft template) olarak kullanılabilir [2]. Bu durum polimerizasyonu hızlandırır ve yüksek gözeneklilik dolayısıyla daha yüksek yüzey alanı sağlar, bu sayede yük dağılımı gelişir. Bu da spesifik kapasitansın artmasını sağlar. Bu nedenle bu çalışmada da süfaktan olarak TX100 denenmiştir.

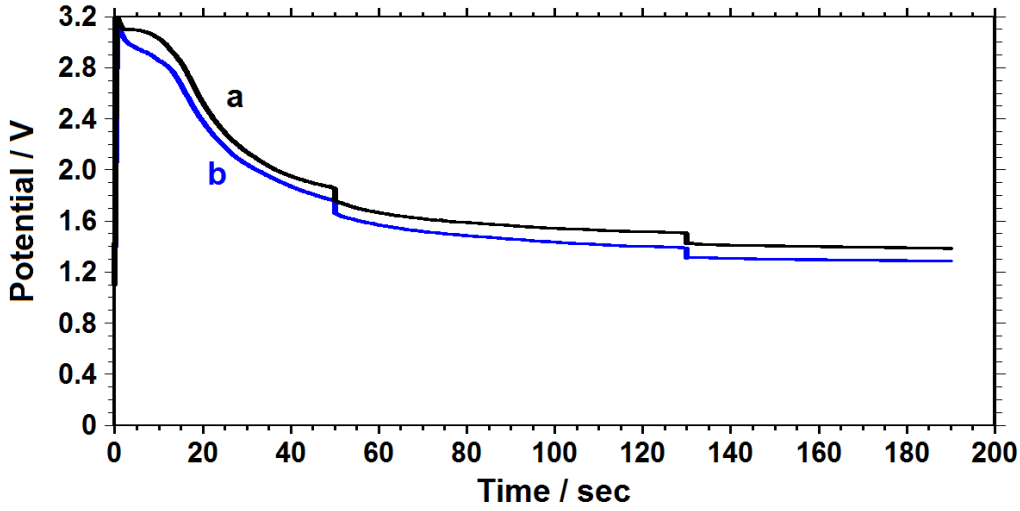


Şekil 4. 18. TritonX-100 Yapısı

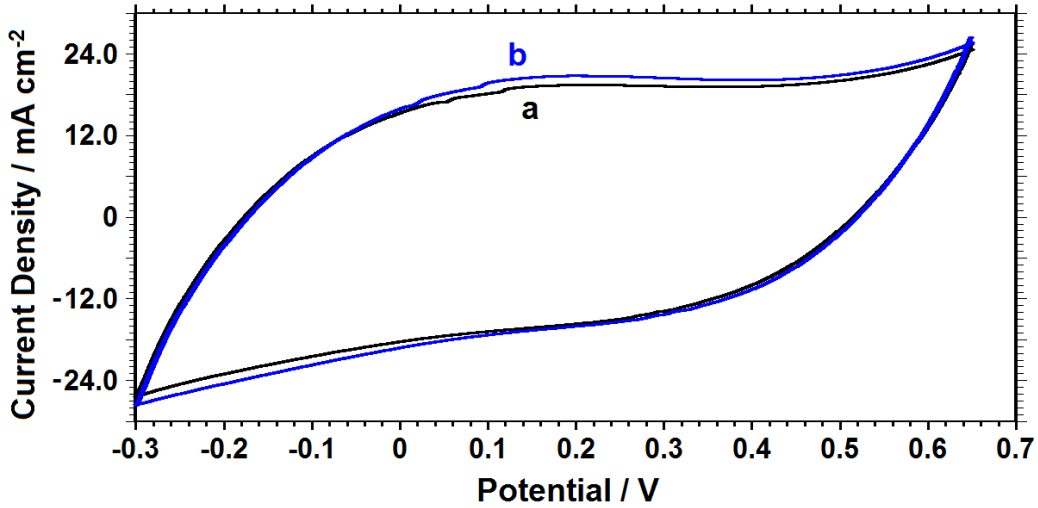
Bölüm 4.1 de belirlenen polimerizasyon çözeltisine (50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) farklı derişimlerde TX100 ekleyerek kronopotansiyometrik olarak Pt levha yüzeyinde PPy filmleri biriktirildi. Pt levha için belirlenen optimum koşullarda, I. basamak: 7 mA 50 s, II. basamak: 6 mA 80 s ve III. basamak: 5 mA 60 s uygulanarak sentezlenen PPy filmlerinin kapasitif özelliklerindeki değişim incelendi (Çizelge 4.15). Sonuçta en yüksek spesifik kapasitansa (379 F g⁻¹) sahip PPy filmi 25 mM TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde sentezlendi. Bu filmin biriktirilmesi esnasında alınan kronopotansiyometrik eğri ve 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı TX100 içermeyen çözeltide sentezlenenin ki ile birlikte Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 de sunuldu.

Çizelge 4. 15. Çeşitli derişimlerde TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde (50 mM Py, 50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine biriktirilmiş PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri

	Pt levha	316 Ti SS
C_{TX100} / mM	C_m / F g⁻¹	
0.00	368	341
12.5	371	345
25.0	379	367
37.5	376	291



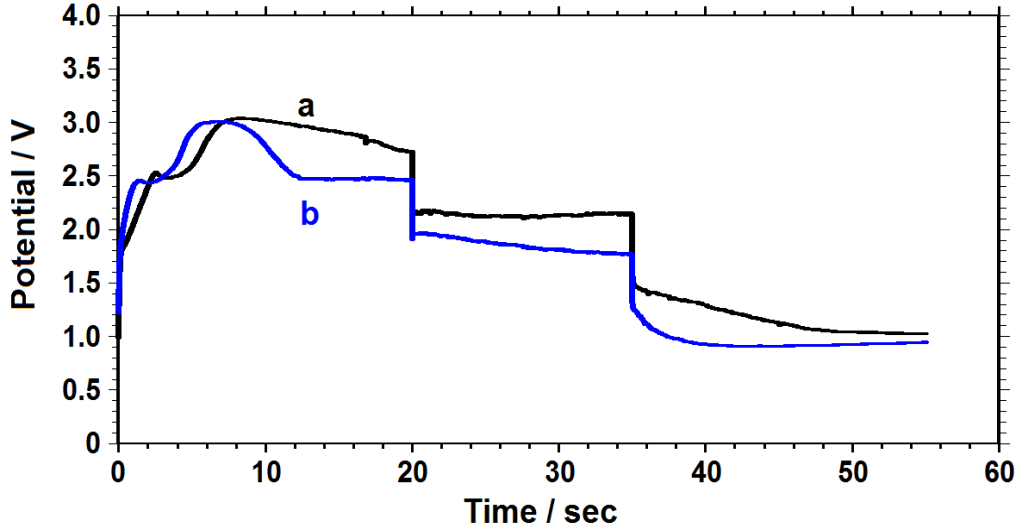
Şekil 4. 19. Pt levha yüzeyine a) 25.0 mM TX100 içeren b) TX100 içermeyen polimerizasyon çözeltilerinde PPy filminin sentezi esnasında alınan kronopotansiyometrik eğriler



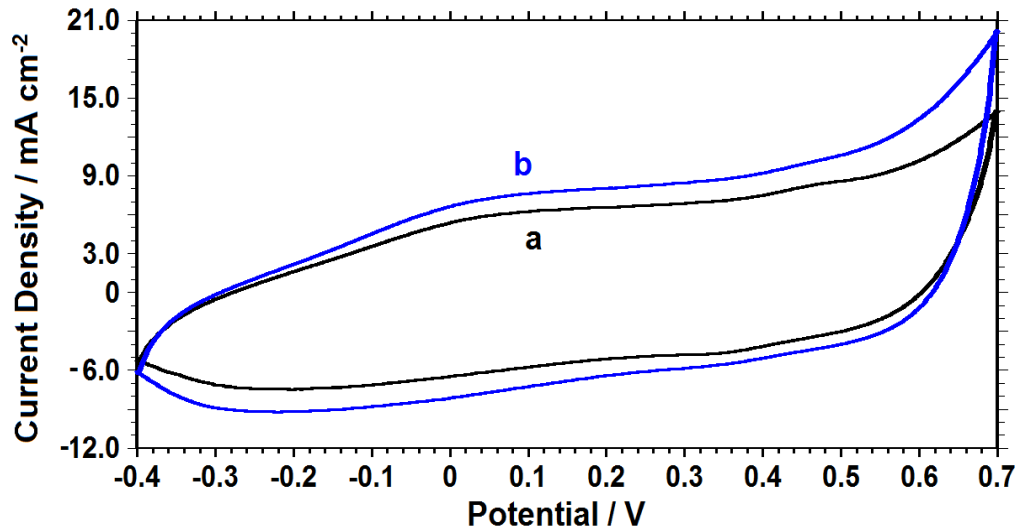
Şekil 4. 20. Pt levha yüzeyine a) TX100 içermeyen ve b) 25.0 mM TX100 içeren polimerizasyon çözeltilerinde elde edilen PPy filminin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltilisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

TX100 ile ilgili deneyler 316Ti SS elektrodu için de denendi. Ön pasivasyon işlemi için pirol içermeyen çözeltide (50 mM TA, 25 mM TBAOH ve 25 mM TBABF₄) 316Ti SS elektroda 20 mV/s tarama hızında 0.0 V dan başlayarak 0.6 V a kadar bir döngü uygulandı. Daha sonra çeşitli derişimlerde TX100 içeren polimerizasyon çözeltilerinde 316Ti SS için belirlenen optimum koşullarda, I. basamak: 220 µA 20 s, II. basamak: 80 µA 15 s ve III. basamak: 10 µA 20 s, uygulanarak PPy filmleri sentezlendi ve kapasitif özelliklerindeki değişim Çizelge 4.15 de sunuldu. Sonuç

olarak en yüksek spesifik kapasitans değerine (367 F g^{-1}) sahip olan PPy filmi Pt levha elektrotta olduğu gibi 25 mM TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edildi. Bu filmin biriktirilmesi esnasında alınan kronopotansiyometrik eğri ve 0.1 M H_2SO_4 /su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı TX100 içermeyen çözeltide sentezlenenin ki ile birlikte Şekil 4. 21 ve Şekil 4. 22 de sunuldu.



Şekil 4. 21. 316Ti SS yüzeyine a) TX100 içermeyen b) 25.0 mM TX100 içeren polimerizasyon çözeltilerinde PPy filminin sentezi esnasında alınan kronopotansiyometrik eğriler



Şekil 4. 22. 316Ti SS yüzeyine a) TX100 içermeyen b) 25.0 mM TX100 içeren polimerizasyon çözeltilerinde elde edilen PPy filminin 0.1 M H_2SO_4 /su çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Çizelge 4.16 ve 4.17 de Pt levha ve 316 Ti SS elektrotlar üzerine PPy sentezi için kullanılan TA ve TX100 ün spesifik kapasitans üzerine etkisini karşılaştırmak üzere sonuçlar özetlemiştir. Polimerizasyon çözeltisinde TA kullanıldığında filmin spesifik kapasitansı Pt levha için 215 F g⁻¹ den 368 F g⁻¹ e; 316Ti SS için 230 F g⁻¹ den 341 F g⁻¹ e çıkmaktadır. Elde edilen polimerin spesifik kapasitansına sadece TX100 etkisini göstermek için 25 mM TX100 içeren 50 mM Py ve 25 mM TBABF₄ çözeltisinde PPy elde edildi. Bu durumda spesifik kapasitans değeri Pt levha için 237 F g⁻¹ 316Ti SS için ise 319 F g⁻¹ olarak bulundu. Bu değerler karşılaştırıldığında PPy ün spesifik kapasitansının iyileştirilmesinde asıl etken olan maddenin TA olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4. 16. PPy filminin Pt levha elektrot yüzeyine sentezlenmesi için kullanılan TA ile TX100 ün spesifik kapasitans değerine etkisi

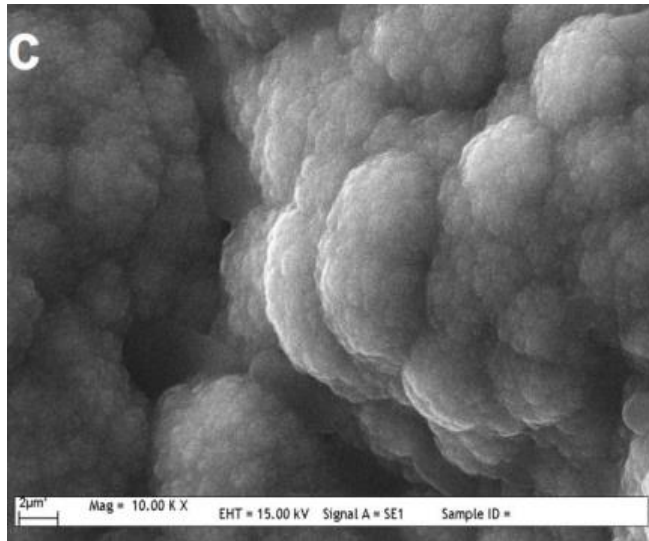
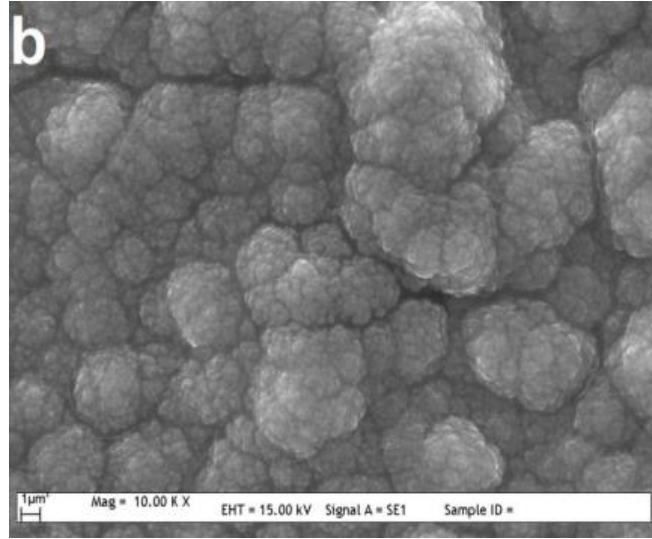
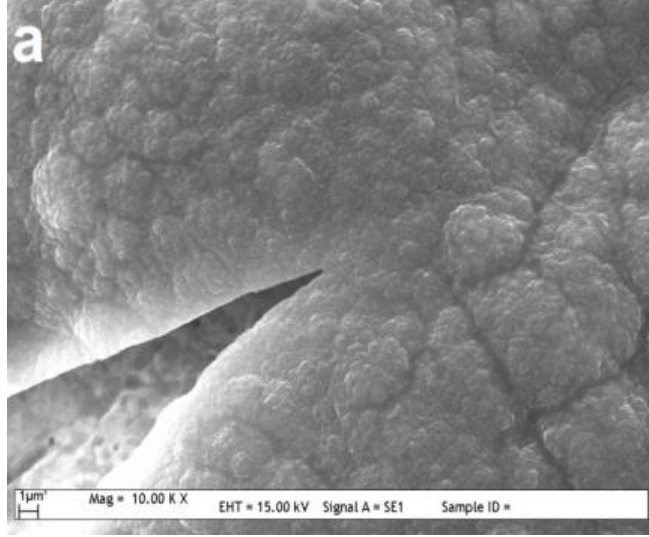
Pt levha elektrot (0.5 cm²)				
Elektro-polimerizasyon koşulları	Kronopotansiyometrik yöntem: I.basamak: 50 s 7 mA; II. basamak: 80 s 6 mA III. basamak: 60 s 5 mA			
	TA ve TX100 ile	TX100 olmadan	TA olmadan	TA ve TX100 olmadan
Polimerizasyon Çözeltisi	50 mM Py 50 mM TA 25mMTBAOH 25mMTBABF ₄ 25mM TX100	50 mM Py 50 mM TA 25mMTBAOH 25mMTBABF ₄ -----	50 mM Py ----- ----- 25mMTBABF ₄ 25mM TX100	50 mM Py ----- ----- 25mMTBABF ₄ -----
C_m	379 F g⁻¹	368 F g ⁻¹	237 F g ⁻¹	215 F g ⁻¹

Çizelge 4. 17. PPy filminin 316Ti SS yüzeyine yüzeyine sentezlenmesi için kullanılan TA ile TX100 ün spesifik kapasitans değerine etkisi

316Ti SS (0.00785 cm²)				
Elektro-polimerizasyon koşulları	Kronopotansiyometrik yöntem: I.basamak: 20 s 220 µA; II. basamak: 15 s 80 µA III. basamak: 20 s 10 µA			
Ön pasivasyon koşulları	50 mM TA, 25 mM TBAOH, 25 mM TBABF ₄ v = 20 mV s ⁻¹ (0.0 V ile 0.6 V arasında)			
	TA ve TX100 ile	TX100 olmadan	TA olmadan	TA ve TX100 olmadan
Polimerizasyon çözeltisi	50 mM Py 50 mM TA 25mM TBAOH 25mMTBABF ₄ 25mM TX100	50 mM Py 50 mM TA 25mMTBAOH 25mMTBABF ₄ -----	50 mM Py ----- ----- 25mMTBABF ₄ 25mM TX100	50 mM Py ----- ----- 25mMTBABF ₄ -----
C_m	367 F g⁻¹	341 F g ⁻¹	319 F g ⁻¹	230 F g ⁻¹

4.5. Polipirol filmlerinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Pt levha elektrot üzerine daha önceki bölümlerde belirlenen optimum koşullarda PPy filmleri biriktirildi ve TA ve TX100 in filmin morfolojik yapısına etkisi, SEM fotoğrafları alınarak incelendi (Şekil 4.23). Buna göre her üç polimerde de PPyün karakteristik karnabahar yapısı görülmektedir. Bununla birlikte polimerizasyon çözeltisine TA eklendiğinde yapıda gözenekliliğin (dolayısı ile yüzey alanının) arttığı gözlenmektedir [84]. Polimerizasyon çözeltisinde TA ile birlikte TX100 'de kullanıldığında polimerin yüzey alanının diğerlerine göre arttığı söylenebilir (Şekil 4.27c). Bu da spesifik kapasitansın artmasına neden olur [2].



Şekil 4. 23. a) TA içermeyen b) TA içeren c) TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde Pt levha yüzeyine biriktirilmiş PPy filmlerin SEM görüntüleri

EDX analizine göre TBABF₄ varlığında sentezlenen PPy filminde polimer sadece BF₄⁻ ile katkılı olduğundan flor/azot oranı en yüksektir (Çizelge 4.18). Polimerizasyon çözeltisine TBABF₄ ile birlikte TA eklendiğinde ise flor miktarı azalırken oksijen miktarı artmaktadır, yani PPy filmine katkılanan BF₄⁻ ün bir kısmının yerine TA girerek polimer TA ile de katkılanmıştır. Polimerizasyon çözeltisine diğerleriyle birlikte TX100 eklendiğinde ise en önemli farklılık oksijen miktarındaki artıştır. Bu durum da yapıya TX100 in girdiğine işaret eder.

Çizelge 4. 18. a) TA içermeyen b) TA içeren ve c) TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde Pt levha yüzeyine biriktirilmiş PPy filmlerin EDX analiz sonuçları.

	% atomik kütle	
	F/N	O/N
PPy	1.73	0.281
TA-PPY	0.912	0.371
TA-PPY-TX100	0.945	0.528

4.6. Polipirol Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

4.6.1. Polipirol Filmine Tarama Hızının Etkisi

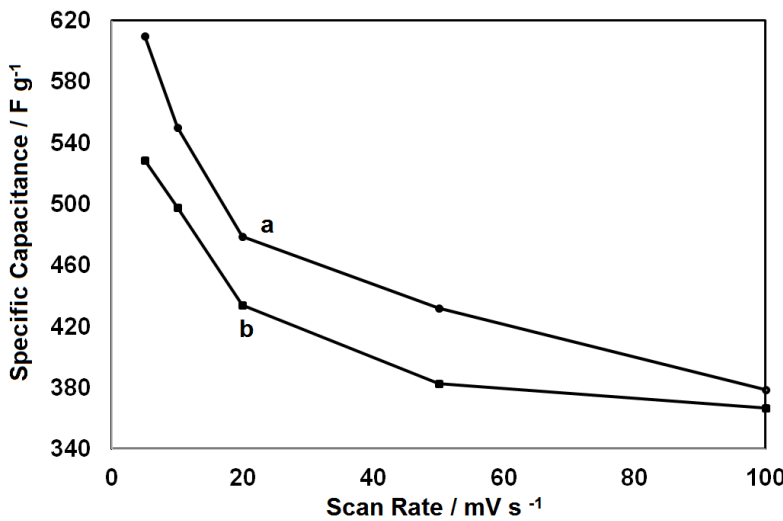
Tarama hızının spesifik kapasitansa etkisini incelemek için TA ve TX100 varlığında Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde Pt elektrot için -0.3 V ile 0.65 V aralığında ve 316Ti SS için -0.4 V ile 0.7 V aralığında çeşitli tarama hızlarında dönüşümlü voltomogramları (CV) alındı. Bu koşullarda biriktirilen PPy filmi, tüm tarama hızlarında süperkapasitör ideal davranışının göstergesi olan dikdörtgenimsi şeklini korumuştur. Düşük tarama hızında bile CV eğrisinin dikdörtgene yakın olması elde edilen filmin uygulanan potansiyel boyunca sabit hızda şarj-deşarj olduğunu göstermektedir [45, 73].

PPy filminin çeşitli tarama hızlarında alınan voltamogramları kullanılarak spesifik kapasitans değerleri hesaplandı (Çizelge 4.19, Şekil 4.24). Buna göre tarama hızı arttıkça spesifik kapasitans değeri azalmaktadır. Kapasitansdaki bu azalış, yüksek tarama hızlarında filmin elektrot yüzeyine yakın bölgelerdeki tamamlanamayan redoks geçişlerin varlığını gösterir [102]. Bu tamamlanmamış redoks geçişleri

yüksek şarj-deşarj hızlarında polimer kaplı elektrodun iç kısmına iyonların yeterince difüzenememesi yüzündendir. Düşük tarama hızında iyonların daha iç yüzeylere difüze olacak zamanı vardır, böylece emilim mesafesi ve kolaylıkla girilebilen gözenekler daha az önemli olmaktadır. Yüksek tarama hızında iyonlar nispeten daha büyük gözeneklerin iç kısımlarına girebilir, bu da daha az aktif yüzey alanının kullanımı anlamına gelir [64]. Buna göre elektrot maddesinin düşük tarama hızlarında daha etkin olarak kullanılabilceği söylenebilir. Literatürde de spesifik kapasitans değerinin tarama hızı ve film kalınlığı arttıkça azaldığı bildirilmektedir [19, 84].

Çizelge 4. 19. TA ve TX100 içeren çözeltide Pt levha (0.5 cm^2) ve 316Ti SS (0.00785 cm^2) yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4/\text{su}$ içinde farklı tarama hızlarında alınan spesifik kapasitans değerleri

	Pt levha	316 Ti SS
$v / \text{mV s}^{-1}$	$C_m / \text{F g}^{-1}$	
100	379	367
50	432	383
20	479	434
10	550	498
5	610	529

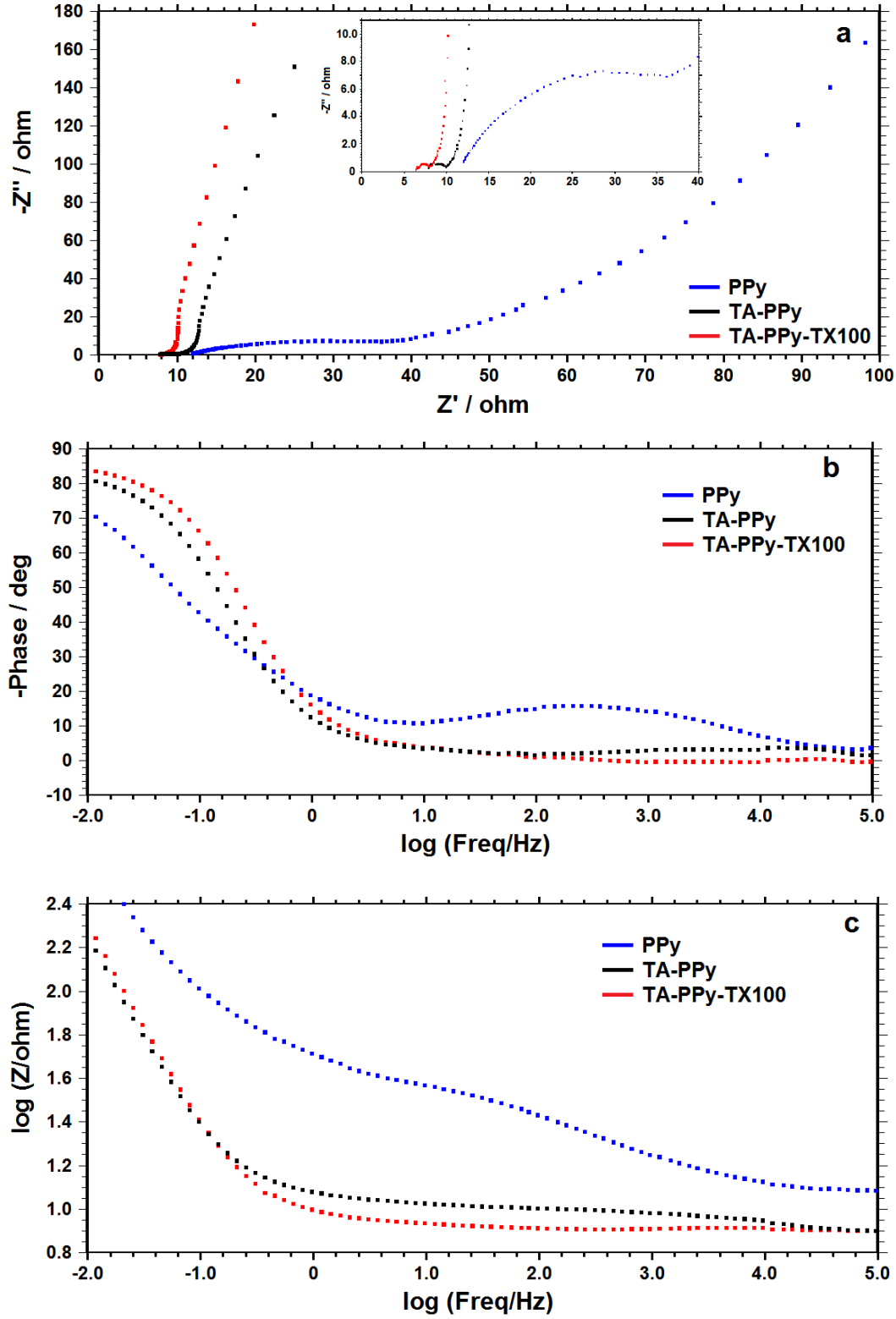


Şekil 4. 24. TX100 içeren çözeltide a) Pt levha ve b) 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filminin spesifik kapasitansının tarama hızıyla değişim

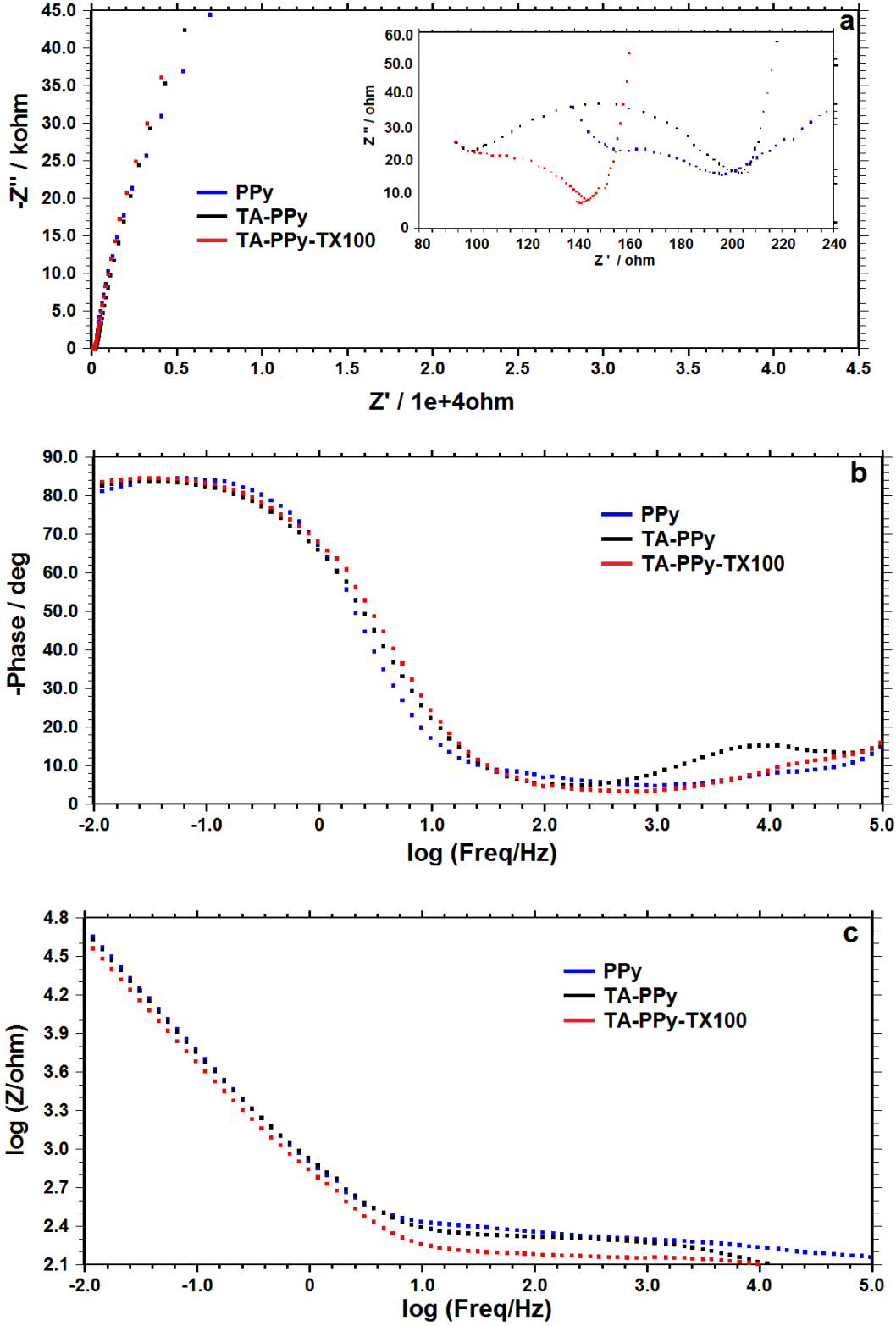
4.6.2. Makro ve Mikroelektrotlar Yüzeyine Elde Edilen Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları

Süperkapasitör elektrot maddelerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi sıklıkla kullanılır. EIS iletken polimerlerin özellikleri hakkında özellikle gözenekli maddelerde yük taşıma mekanizması üzerine birçok bilgi verir [103]. Elektrokimyasal empedans spektrum verilerini göstermek için birçok gösterim vardır, fakat bunlardan en yaygın olanları Nyquist ve Bode eğrileridir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki ($>10^4$ Hz) empedans hem aktif maddenin hem de elektrolitin iletkenliğini gösterir [1, 64]. Yüksek-orta frekans bölgesi (10^4-1 Hz) yalancı yük transfer direncini gösterir. Düşük frekans bölgesinde (1 Hz $<$) ise empedans eğrisi filmin saf kapasitif davranışı gösterir. Bazı spektrumlarda düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrisi, sanal kısma paralel genellikle gerçek eksene göre 45° (=Warburg difüzyonu) ve 90° (=ideal kapasitif iyon difüzyonu (pseudeo kapasitans)) arasında olur. Bu değerlerden sapmalar iki nedenden olabilir: biri elektrottaki gözenek boyut dağılımına bağlı olarak alternatif akım sinyalinin farklı derinlikte nüfuz etmesi olabilir; diğeri ise elektrottaki yalancı kapasitansa neden olan redoks reaksiyonları olabilir.

Bu çalışmada Pt levha ve 316Ti SS elektrotlar üzerine sentezlenen PPy kaplamaların özelliklerini incelemek için EIS ölçümleri 0.1 M H_2SO_4 /su çözeltisinde açık devre potansiyelinde 5 mV genlikle 100 kHz- 10 mHz frekans aralığında tamamen deşarj edilmiş haldeki elektrotlarda alındı [64]. Şekil 4.25 ve 26 da TA kullanmaksızın, TA varlığında ve TA ile birlikte TX100 varlığında Pt levha ve 316Ti SS elektrotlar üzerine sentezlenen polimer kaplamaların Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde basık yarım daireler ve ara frekans bölgesinde reel eksene yaklaşık olarak dik eğriler bulunmaktadır. Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesindeki yarım daire çift tabaka şarj/deşarj prosesine karşılık gelir [103]. Yüksek frekans bölgesinde yarım dairenin gerçek ekseni kestiği nokta, çözelti direncine (R_s), (elektrolit direnci, aktif madde direnci ve bağlantı direncinin toplamı) ve yarım dairenin çapı yük transfer direncine karşılık gelir. Yüksek frekans bölgesinde ki yarım dairenin basık olması yani tam yarım daireye benzememesi ve düşük frekans bölgesindeki dik çıkış yapının gözenekli olduğunun göstergesidir.



Şekil 4. 25. TX100 içeren çözeltide Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan alınan a) Nyquist eğrileri, b) faz açısı-log(frekans) ve c) logZ-log(frekans) eğrileri



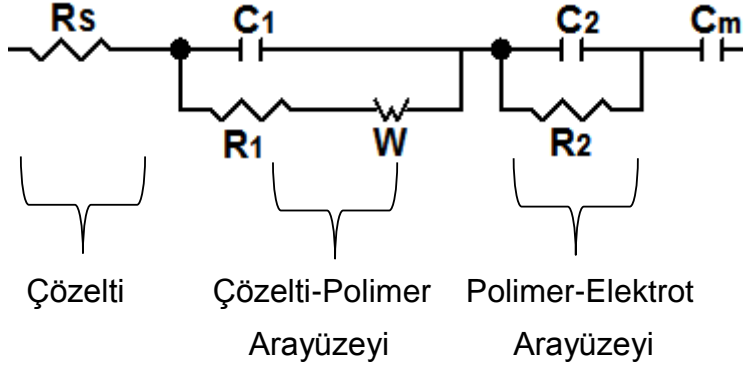
Şekil 4. 26. TX100 içeren çözeltide 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan alınan a) Nyquist eğrileri, b) faz açısı-log(frekans) ve c) logZ-log(frekans) eğrileri

Düşük frekans bölgesindeki gerçek eksene 45° eğimle çıkan doğru, elektrodun gözenekli yapısı içine iyon difüzyonunun göstergesidir. Bu bölgedeki empedans eğrisinin eğiminin artması filmin kapasitansının arttığını ve sonunda 90° olması ise saf kapasitif davranışa ulaştığını gösterir. Fakat homojen olmayan elektrottan dolayı ideal olmayan kapasitans gözlenir ve bu yüzden lineer eğriler 45° ve 90° arasında olur [53].

Bode eğrisine göre frekansın artmasıyla kapasitans azalır. Yüksek frekansta süperkapasitör saf direnç gösterir, bunun sebebi elektrolit iyonlarının yüksek frekansta mikro gözeneklere emilememesi olabilir. Bu nedenle Bode eğrisinde düşük frekans bölgesinde maksimum faz açısı o kaplamaya ait faz açısı olarak kabul edilir. Faz açısının 90° olması tam bir saf kapasitif davranışı gösterir [104, 105]. Şekil 4.25 ve 26 incelendiğinde TA ve TX100 varlığında elde edilen PPy kaplamanın faz açısı diğerlerinden daha büyük olup yaklaşık olarak 84° olduğu görülmektedir.

Sisteme uygun eşdeğer devreler kullanılarak PPy kaplamalara ait tüm parametrelerin sayısal değerleri kolayca belirlenebilir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi modelleme yazılımı (ZSim 3.30) ile simülasyon yapılır ve elde edilen Nyquist eğrileri deneysel eğrilerle karşılaştırılır. Fakat Nyquist eğrisi ile uyumlu birçok devre olabileceğinden elektrokimyasal empedans spektrumu Bode eğrisine dönüştürülür. Çünkü Bode eğrisi sistem parametrelerinde ki küçük değişikliklere bile Nyquist eğrisine göre daha duyarlıdır. Bu çalışmada sentezlenen PPy kaplamalar için elde edilen deneysel Nyquist ve Bode eğrileri (Şekil 4.25 ve 4.26) ile en iyi çakışan eşdeğer devre modeli $R(C(RW))(CR)C$ (Şekil 4.27) olarak belirlendi [106] ve yazılım ile türetilen Nyquist ve Bode eğrileri, deneysel olarak elde edilen eğrilerinin tümü ile birlikte EK de gösterildi. Bu çalışmalar sonucunda belirlenen sistem parametreleri Çizelge 4.20 de sunuldu.

Bu modeldeki R_s çözelti direncini, R_1 ve R_2 yük transfer direncini C_1 çifte tabaka kapasitörünü ve C_2 film kapasitörünü, C_m faradaik pseudo kapasitansını temsil eder. [95, 103, 107]. Warburg (W) difüzyon kontrollü süreçlerden kaynaklanan warburg empedansını ifade eder. warburg empedansı polimerin gözenekli yapısı ile ilişkili difüzyonun varlığından kaynaklanır [108].



Şekil 4. 27. PPy kaplamaların empedans spektrumlarıyla uyumlu eşdeğer devre modeli [21, 109, 110]

Çizelge 4. 20. Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin eşdeğer devre kullanılarak belirlenen sistem parametreleri [95, 111]

Pt levha

	R_s / Ω	R_1 / Ω	C_1 / F	$W / Ss^{-1/2}$	R_2 / Ω	C_2 / F	C_m / F
PPy	12.6	14.3	1.10×10^{-4}	2.15×10^{-2}	6.76	1.31×10^{-5}	5.58×10^{-2}
PPy-TA	7.99	0.887	4.10×10^{-4}	2.44×10^{-1}	1.33	1.06×10^{-5}	8.48×10^{-2}
PPy-TA-TX100	8.08	0.809	8.00×10^{-3}	2.92×10^{-1}	0.859	1.74×10^{-5}	8.61×10^{-2}

316Ti SS

	R_s / Ω	R_1 / Ω	C_1 / F	$W / Ss^{-1/2}$	R_2 / Ω	C_2 / F	C_m / F
PPy	113	110	3.83×10^{-7}	2.30×10^{-4}	105	3.25×10^{-8}	3.09×10^{-4}
PPy-TA	72.9	109	3.67×10^{-7}	2.20×10^{-3}	73.4	5.84×10^{-8}	3.33×10^{-4}
PPy-TA-TX100	49.0	54.9	1.53×10^{-7}	2.30×10^{-3}	32.8	3.63×10^{-8}	3.60×10^{-4}

Çizelge 4.20 deki Pt levha ve 316Ti SS elektrotlar için belirlenen değerler ayrı ayrı incelendiğinde PPy sadece BF_4^- yerine BF_4^- ve TA ile katkılandığında hem çözelti-polimer arayüzeyin dirençleri (R_1 , pore dirençleri) hem de polimer elektrot arayüzeyinde ki dirençler (R_2) azalmaktadır. Buna ek olarak TX100 in eklenmesi bu

dirençlerin daha da azalmasına neden olmaktadır. Bu sonuca paralel olarak C_m değerleri de orantılı olarak artmaktadır. TA varlığında ve TX100 varlığında elde edilen filmdeki R_s ve R_2 değerlerinin daha düşük olması daha iyi elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip olduklarının göstergesidir. Pore dirençlerinin azalması, polimerin gözenekli yapısı ile ilişkili difüzyonun varlığını gösteren Warburg empedansının artması ile sonuçlanmaktadır (Çizelge 4.20). Bu sonuç kaplamanın yaklaşık olarak ideal kapasitif özellik gösterdiğinin belirtisidir [1, 64]. Ayrıca TA ve TX100 varlığında çözelti dirençlerinin (R_s) azaldığı görülmektedir. R_s değerlerinin azalması ıslanabilirliğinin geliştiğinin ve daha yüksek iyonik iletkenliğinin olduğunun göstergesidir.

Pt levha ve 316Ti SS elektrotların verileri birbiriyle karşılaştırıldığında 316Ti SS için R değerleri daha büyüktür. Buna karşılık C değerleri ve W değerleri daha küçüktür. Bunun nedeni elektrot yüzeyinde bulunan pasif oksit tabakası olabilir.

Nyquist eğrisinden yararlanarak spesifik kapasitans aşağıdaki formülle hesaplanabilir :

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{1}{m \times (j\omega Z'')} \quad \omega = 2\pi f \quad (4.8)$$

Burada C_m süperkapasitörün spesifik kapasitansını, $J=-1$, Z'' empedans testinin sanal kısmını ve m kapasitördeki aktif maddenin kütlesini, ω açısal frekansını (rad / s), π sayısını 3.14 ve f frekansını ifade eder [64]. Z'' ve f değerleri Bode eğrisinde yaklaşık 10^{-2} Hz deki (1.184×10^{-2} Hz) değerler alınmıştır [39, 112]. Bu yolla hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.21 de sunulmuştur. Örnek olarak 222 F g^{-1} spesifik kapasitans değerine ait hesaplama aşağıda verilmiştir;

$$m = \frac{Q_{\text{dep}} \times M}{F \times n} = \frac{1.13 \text{ C} \times 67.09 \text{ g}}{96485 \text{ C} \times 2.25} \quad m = 3.49 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{1}{m \times (j\omega Z'')} \quad \text{ve} \quad \omega = 2\pi f \quad \text{formülleri birleştirilecek olursa:}$$

$$C_m = \frac{1}{m \times (-2 \pi f Z'')} \\ = \frac{1}{3.49 \times 10^{-4} \text{ g} \times (-2 \times 3.14 \times 1.184 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times (-1.739 \times 10^2) \Omega)}$$

$$= 222 \frac{S}{\Omega g} \quad \text{Bu denklemdede } F = \frac{S}{\Omega} \text{ eşitliğini yerine yazarsak;}$$

$$= 222 \frac{F}{g}$$

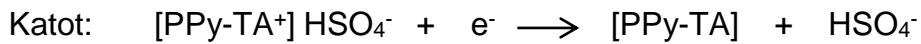
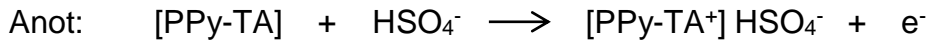
Çizelge 4. 21. TA ve TX100 içeren çözeltide Pt levha (0.5 cm²) ve 316Ti SS (0.00785 cm²) yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin EIS ile açık devre potansiyelinde hesaplanan spesifik kapasitans değerleri

	C _m / F g ⁻¹	
	Pt levha	316 Ti SS
PPy	102	169
PPy-TA	222	181
PPy-TA-TX100	226	209

Çizelge 4.21 göre sırasıyla TA ve TA ile TX100 varlığında elde edilen PPy filmlerinin spesifik kapasitans değerleri giderek artmaktadır. Bu sonuçlar CV ve galvanostatik CD testiyle uyuşmaktadır.

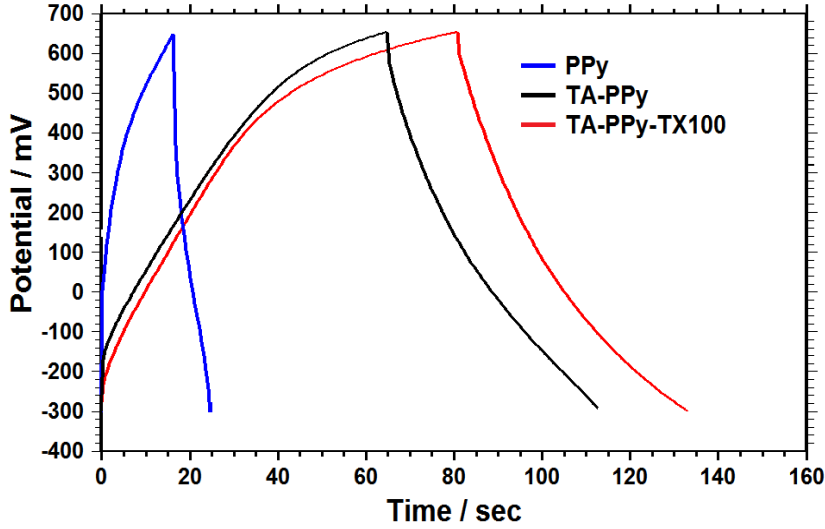
4.6.3. Polipirol Filmlerinin Şarj-Deşarj Testleri

İletken polimer temelli bir simetrik kapasitörde deşarj süresi boyunca anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar şöyledir:

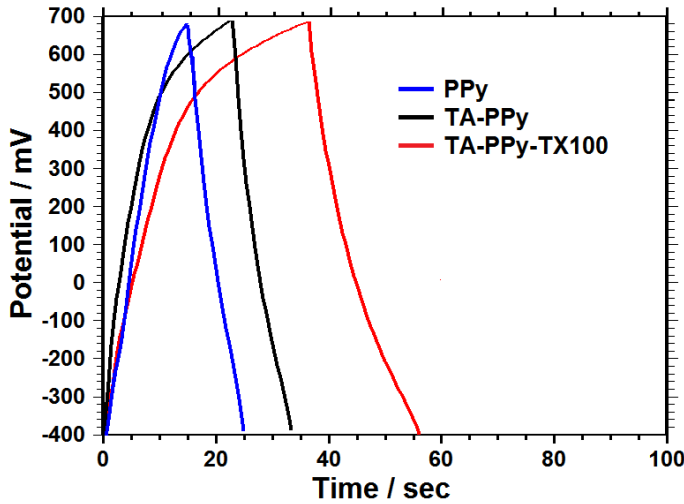


Tamamen şarj olmuş halde ki hücre de PPy-TA n-doplama özelliğine sahip olmadığı için anodik süreç nötraldir. Katodik süreç tamamen yükseltgenmiş haldedir ve yük nötralitesi HSO₄⁻ tarafından sağlanır. Deşarj boyunca katodik süreçte ki PPy-TA⁺ indirgenir ve anotta aynı potansiyel basamağına ulaşmak için PPy-TA yükseltgenir. Deşarj süresince yük nötralitesini korumak için karşıt iyonlar katottan çıkıp anoda girerler. [45].

Şarj-deşarj (CD) testi ile bir süperkapasitör malzemesinin spesifik kapasitansı, döngü ömrü, kulombik verimi, güç ve enerji yoğunluğu gibi elektrokimyasal özellikleri bulunabilir [36, 70, 112-114]. Bu çalışmada TA ve TX100 varlığında ve yokluğunda elde edilen PPy filmlerinin galvanostatik CD testleri yapıldı. Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde Pt elektrot için -0.3 V ile 0.65 V aralığında ve 316Ti SS için -0.4 V ile 0.7 V aralığında 5 mA cm⁻² sabit akım yoğunluğunda alınan CD eğrileri Şekil 4.28 ve 4.29 de sunuldu.



Şekil 4. 28. Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filminin, TA katkılı PPy filminin ve TX100 varlığında elde edilen TA katkılı PPy filminin 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen CD eğrileri



Şekil 4. 29. 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filminin, TA katkılı PPy filminin ve TX100 varlığında elde edilen TA katkılı PPy filminin 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen CD eğrileri

Spesifik kapasitans değerleri CD testinden yararlanarak aşağıdaki formülle hesaplandı [64]:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t_d}{\Delta V \times m} \quad (4.4)$$

I: şarj-deşarj akımı (uygulanan akım yoğunluğu), Δt_d : deşarj zamanı, ΔV : potansiyel aralığı ve m: süperkapasitördeki aktif maddenin kütlesidir. Bu veriler 5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda alınan CD eğrilerinden (şekil 4.28 ve 29) saptandı ve Pt elektrot üzerine elde edilen PPy filmi için spesifik kapasitans değeri 395 F g⁻¹ iken, 316Ti SS için 398 F g⁻¹ olarak belirlendi. Örnek olarak 398 F g⁻¹ spesifik kapasitans değerinin hesaplanması aşağıda verilmiştir;

$$m = \frac{Q_{dep} \times M}{F \times n} = \frac{5.8 \times 10^{-3} \text{ C} \times 67.09 \text{ g}}{96485 \text{ C} \times 2.25} \quad m = 1.79 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$I = 0.00785 \text{ cm}^2 \times 5 \times 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$= 3.92 \times 10^{-5} \text{ A}$$

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t_d}{\Delta V \times m}$$

$$= \frac{3.92 \times 10^{-5} \text{ A} \times 20 \text{ s}}{(0.70 + 0.40) \text{ V} \times 1.79 \times 10^{-6} \text{ g}}$$

$$= 398 \frac{\text{A s}}{\text{V g}} \quad \text{Bu denklemde } F = \frac{\text{A s}}{\text{V}} \text{ eşitliğini yerine yazarsak;}$$

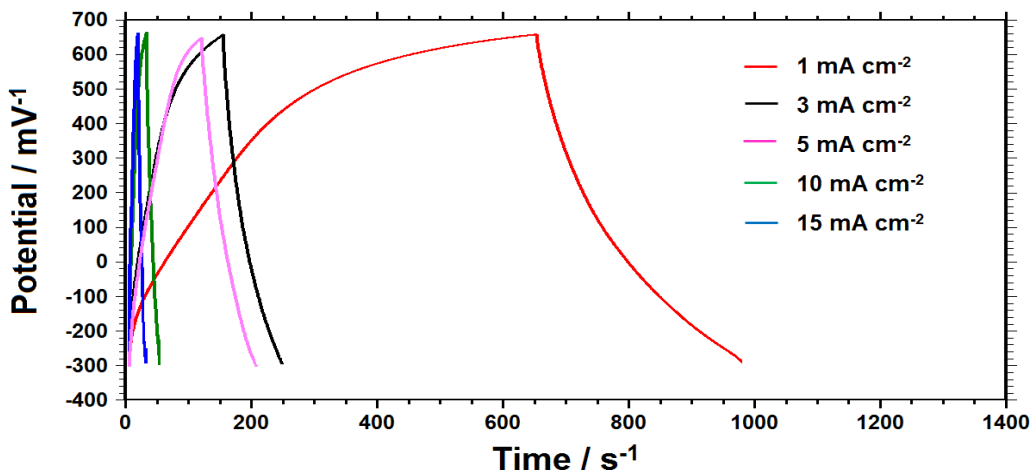
$$= 398 \frac{\text{F}}{\text{g}}$$

TA ve TX100 varlığında ve yokluğunda elde edilen PPy filmlerinin galvanostatik CD eğrilerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.21 de verildi. Buna göre her iki elektrot için en yüksek kapasitans değerinin polimerizasyon çözeltisinde hem TA hem de TX100 varlığında elde edildiği görölmektedir. Çizelge 4.23 incelendiğinde spesifik kapasitanstaki asıl artışın Pt elektrot için TA eklendiğinde ve 316Ti SS için TX100 eklendiğinde elde edildiği sonucuna varılabilir.

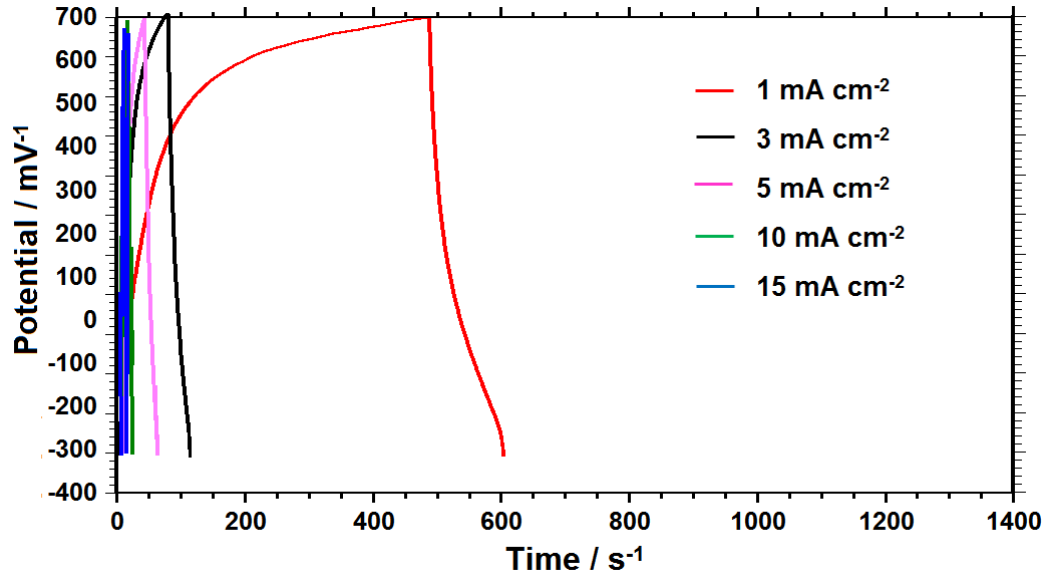
Çizelge 4. 22. Pt levha (0.5 cm^2) ve 316Ti SS (0.00785 cm^2) yüzeyine biriktirilen PPy filminin, TA katkılı PPy filminin ve TX100 varlığında elde edilen TA katkılı PPy filminin 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilen spesifik kapasitans değerleri

	$C_m / F g^{-1}$	
	Pt levha	316 Ti SS
PPy	67.8	199
TA-PPy	366	219
TA-PPy-TX100	395	398

Uygulanan akım yoğunluğunun spesifik kapasitansa etkisini incelemek için aynı koşullarda TA ve TX100 varlığında elde edilen PPy filmlerinin çeşitli akım yoğunluklarında ($1, 3, 5, 10$ ve 15 mA cm^{-2}) galvanostatik CD testleri yapıldı (Şekil 4.30 ve 31) ve spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.24 da sunuldu. Şekil 4.30 ve 4.31 incelendiğinde akım yoğunluğunun artması ile potansiyelde ki azalma hızının arttığı dolayısıyla süperkapasitörün deşarj zamanının azaldığı görülmektedir. Bu nedenle uygulanan akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans değerleri azaldı (Çizelge 4.23). Bunun nedeni yüksek akım yoğunluklarında CD sürecine sadece aktif maddenin dış tabakasının katılabilmesi olabilir [45, 70].



Şekil 4. 30. TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin farklı akım yoğunluklarında elde edilen CD eğrileri



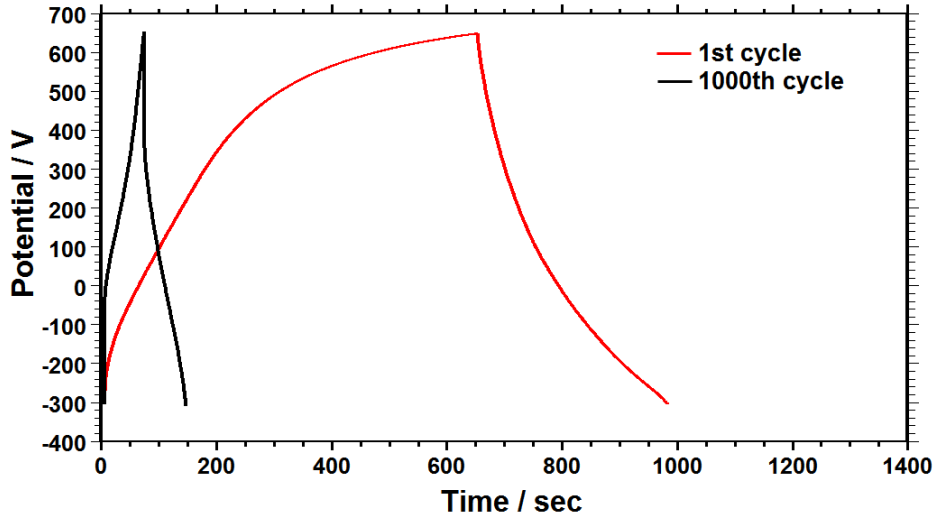
Şekil 4. 31. TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin farklı akım yoğunluklarında elde edilen CD eğrileri

Çizelge 4. 23. Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine TA ve TX100 içeren çözeltide biriktirilen PPy filmlerinin CD testi ile çeşitli akım yoğunluklarında bulunan spesifik kapasitans değerleri

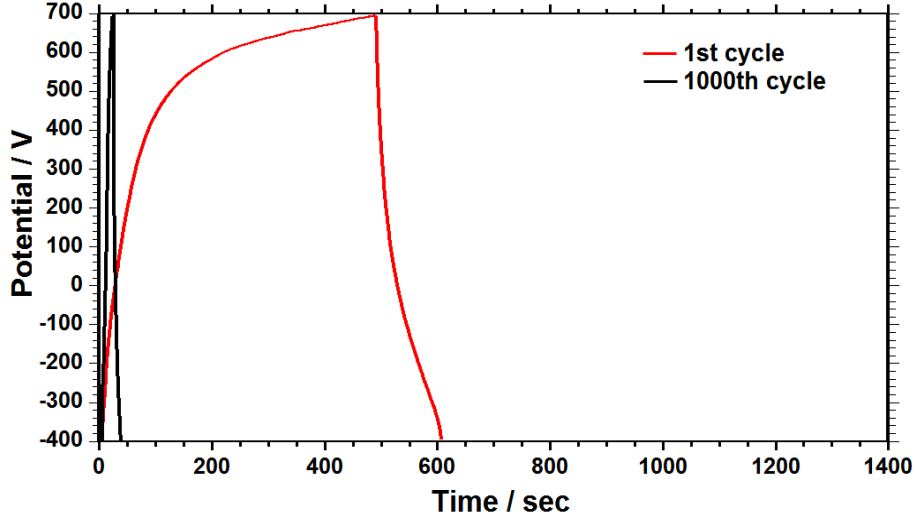
	Pt levha	316Ti SS
J / mA cm ⁻²	C _m / F g ⁻¹	
1	497	458
3	427	420
5	395	398
10	331	300
15	286	240

Süperkapasitörlerin **döngü ömürleri** şarj-deşarj testi ile belirlenebilir [20, 45, 115, 116]. İletken polimer temelli süperkapasitörlerde genelde birkaç bin döngü sonunda spesifik kapasitans değeri azalır, bu da iletken polimerlerin önemli bir dezavantajdır [1, 70]. Bu çalışmada TA ve TX100 varlığında sentezlenen süperkapasitör elektrot maddelerinin döngü ömürleri, 0.1 M H₂SO₄/su çözeltisinde Pt elektrot için -0.3 V ile 0.65 V aralığında ve 316Ti SS için -0.4 V ile 0.7 V aralığında 1 mA cm⁻² akım

yoğunluğunda 1000 döngü alınarak belirlendi (Şekil 4.32-33). Pt levha elektrot üzerine biriktirilen PPy filmi için 1000 döngü sonunda ki spesifik kapasitans değeri (193 F g^{-1}) ile ilk döngüdeki spesifik kapasitans değeri (497 F g^{-1}) karşılaştırıldığında döngü ömrünün % 38.8 olduğu belirlendi (Şekil 4.32). Literatürde de benzer sonuçlar bulunmaktadır. Örneğin; 200 mV s^{-1} de 1000 döngü sonunda polianilin için % 51, polianilin/karbon nanotüp % 66 ve polianilin/karbon nanotüp/rutenyum oksit % 61 azalma gözlenmiştir [58]. PPy için yapılan bir çalışmada 2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ilk döngüsü 120 F g^{-1} olan spesifik kapasitans değeri 1000 döngü sonunda 60 F g^{-1} a düştüğü ve döngü ömrünün %50 olduğu bildirilmiştir [1]. Bu azalmanın nedeni artan döngüyle beraber aktif maddenin çözünmesi veya yüzeyden ayrılması olarak bildirilmektedir [95]. Fakat gerçek döngü ömrünün bulunabilmesi için 2 elektrotlu süperkapasitör gereklidir [107]. Bu çalışmada 316 SS üzerine biriktirilen PPy filmleri için ilk ve son döngüde spesifik kapasitanslar sırasıyla 458 F g^{-1} ve 59.5 F g^{-1} olup 1000 döngü sonunda döngü ömrü % 13.0 olarak bulundu (Şekil 4.33). 316Ti SS elektrot üzerine biriktirilen filmin döngü ömrünün daha düşük olması elektrot üzerindeki pasif tabakanın çözünmesi yüzünden olabilir.



Şekil 4. 32. TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filminin 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilen 1. ve 1000. döngüsü



Şekil 4. 33. TA ve TX100 içeren polimerizasyon çözeltisinde 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filminin 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilen 1. ve 1000. döngüsü

Kulombik verim süperkapasitörleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. Süperkapasitörlerin kulombik verimleri (η), CD testinden yararlanarak aşağıdaki formülle hesaplanabilir [70].

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100\% \quad (4.5)$$

Burada t_d ve t_c sırasıyla deşarj ve şarj zamanlarıdır.

TA ve TX100 varlığında sentezlenen PPy süperkapasitör elektrot maddelerinin, $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4/\text{su}$ çözeltisinde Pt elektrot için -0.3 V ile 0.65 V aralığında ve 316Ti SS için -0.4 V ile 0.7 V aralığında 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan CD eğrilerinden (Şekil 4.28 ve 29), PPy filmlerinin kulombik verimleri sırasıyla % 65.2 ve % 56.3 olarak belirlenmiştir. Örnek olarak Pt levha üzerine sentezlenen PPy filminin kulombik verimi değerinin hesaplanması aşağıda verilmiştir:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{t_d}{t_c} \times 100\% \\ &= \frac{52.5 \text{ s}}{80.5 \text{ s}} \times 100\% \\ &= 65.2 \% \end{aligned}$$

TA ve TX100 varlığında sentezlenen PPy süperkapasitör elektrot maddesinin **enerji ve güç yoğunluğu** (E ve P) CD eğrilerinden (Şekil 4.30 ve 31) yararlanılarak aşağıdaki formüller ile hesaplanabilir [10, 64, 117].

$$E = \frac{1}{2} \times C \times (\Delta V)^2 \quad (4.6)$$

$$P = \frac{3600 E}{t} = \frac{l \times \Delta V}{2 m} \quad (4.7)$$

Enerji yoğunluğu formülünde C spesifik kapasitans (F) ve ΔV (V) potansiyel aralığıdır. Enerji yoğunluğu buradan W sn kg^{-1} veya J g^{-1} olarak bulunur, 1 W sa =3600 J olduğundan enerji yoğunluğu (E) W sa kg^{-1} olarak verilir.

Güç yoğunluğu formülünde, t deşarj zamanı, l deşarj akımı, ΔV (V) potansiyel aralığı ve m süperkapasitördeki aktif maddenin kütesidir

TA ve TX100 varlığında sentezlenen süperkapasitör elektrot maddelerinin enerji ve güç yoğunluğu, 0.1 M H_2SO_4 /su çözeltisinde Pt elektrot için -0.3 V ile 0.65 V aralığında ve 316Ti SS için -0.4 V ile 0.7 V aralığında 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alınan CD eğrileri kullanılarak hesaplandı. Pt elektrot üzerine elde edilen PPy filmi için enerji yoğunluğu 52.11 Wh kg^{-1} iken, 316Ti SS için 60.81 Wh kg^{-1} olarak belirlendi. 60.8 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu değerinin hesaplanması aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \times C \times (\Delta V)^2 \\ &= \frac{1}{2} \times 398 \frac{F}{g} \times ((0.70 + 0.40) V)^2 \\ &= 218.9 F \frac{1}{g} V^2 \quad \text{Bu denklemde } F = \frac{W s}{V^2} \text{ eşitliğini yerine yazarsak;} \\ &= 218.9 \frac{W s}{V^2} \frac{1}{g} V^2 \times \frac{1 \text{ sa}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \\ &= 60.8 \text{ Wsa } kg^{-1} \end{aligned}$$

Pt elektrot üzerine elde edilen PPy filmi için 5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda güç yoğunluğu 3.402 kW kg^{-1} iken, 316Ti SS için 12.04 kW kg^{-1} olarak belirlendi. 12.0 kW kg^{-1} enerji yoğunluğu değerinin hesaplanması aşağıda verilmiştir;

$$m = \frac{Q_{\text{dep}} \times M}{F \times n} = \frac{5.8 \times 10^{-3} \text{ C} \times 67.09 \text{ g}}{96485 \text{ C} \times 2.25}$$

$$m = 1.79 \times 10^{-6} \text{ g}$$

$$\text{Deşarj akımı: } I = 0.00785 \text{ cm}^2 \times 5 \times 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$= 3.92 \times 10^{-5} \text{ A}$$

$$P = \frac{I \times \Delta V}{2 \times m} = \frac{3.92 \times 10^{-5} \text{ A} \times (0.70 + 0.40) \text{ V}}{2 \times 1.79 \times 10^{-6} \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}$$

$$= 12044 \text{ A V} \frac{1}{\text{kg}} \quad \text{Bu denklemde } W = VA \text{ eşitliğini yerine yazarsak;}$$

$$= 12044 \text{ W} \frac{1}{\text{kg}} \quad P = 12.0 \text{ kW kg}^{-1}$$

Karşılaştırmak için çeşitli akım yoğunluklarında enerji ve güç yoğunlukları hesaplanmış ve Çizelge 4.25 de sunulmuştur. Buna göre yüksek akım yoğunluğunda en yüksek enerji yoğunluğuna Pt üzerine biriktirilmiş PPy filmi sahipken, en yüksek güç yoğunluğuna 316Ti SS üzerine biriktirilmiş PPy filmi sahiptir. Düşük akım yoğunluğunda en yüksek enerji ve güç yoğunluğuna 316Ti SS üzerine biriktirilmiş PPy filmi sahiptir.

Çizelge 4. 24. Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine TA ve TX100 içeren çözeltide biriktirilen PPy filmlerinin CD testinde çeşitli akım yoğunluklarındaki enerji ve güç yoğunluğu değerleri

J / mA cm ⁻²	E / Wh kg ⁻¹		P / kW kg ⁻¹	
	Pt	316Ti SS	Pt	316Ti SS
1	65.6	70.0	0.680	2.41
3	56.3	64.2	2.04	7.25
5	52.1	60.8	3.40	12.0
10	43.7	45.8	6.81	24.1
15	37.7	36.7	10.2	36.3

5. SONUÇLAR

- Pt levha ve 316Ti SS üzerine TA katkılı PPy filminin sentezi için çok basamaklı kronopotansiyometrik yöntemi ve 50 mM Py, 50 mM TA, TBAOH ve 25 mM TBABF₄ 25 mM TX100 içeren asetonitril çözeltisi optimum koşullar olarak belirlendi.
- PPy filminin spesifik kapasitansına en büyük katkının TA den geldiği belirlendi. SEM görüntülerinin sonuçları TA ve TX100 in PPy filminin yüzey alanını arttırdığına işaret etmektedir.
- Optimum polimerizasyon koşullarında elde edilen filmin dönüşümlü voltametri, galvanostatik şarj-deşarj testi ve EIS ile spesifik kapasitansları hesaplandı. Üç metotla elde edilen spesifik kapasitans değerleri her bir durumda farklı parametreler ile ölçüldüğü için benzer sonuçlar vermemektedir [39, 43, 70, 109]. Çizelge 5.1 de Pt levha ve 316Ti SS üzerine biriktirilmiş PPy filmlerinin çeşitli akım yoğunluklarında belirlenen spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları sunulmuştur.

Çizelge 5. 1. TA ve TX100 içeren çözeltide Pt levha ve 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin üç metotla elde edilen spesifik kapasitans değerleri ve enerji ve güç yoğunluğu

CV			Galvanostatik CD Testi						EIS		
V/ mV s ⁻¹	C _m / F g ⁻¹		I _d / mA cm ⁻²	C _m / F g ⁻¹		E / Wh kg ⁻¹		P / kW kg ⁻¹		C _m / F g ⁻¹	
	Pt	316TiSS		Pt	316TiSS	Pt	316TiSS	Pt	316TiSS	Pt	316TiSS
100	379	367	15	286	240	37.7	36.7	10.2	36.3	217	170
50	432	383	10	331	300	43.7	45.8	6.81	24.1		
20	479	434	5	395	398	52.1	60.8	3.40	12.0		
10	550	498	3	427	420	56.3	64.2	2.04	7.25		
5	610	529	1	497	458	65.6	70.0	0.68	2.41		

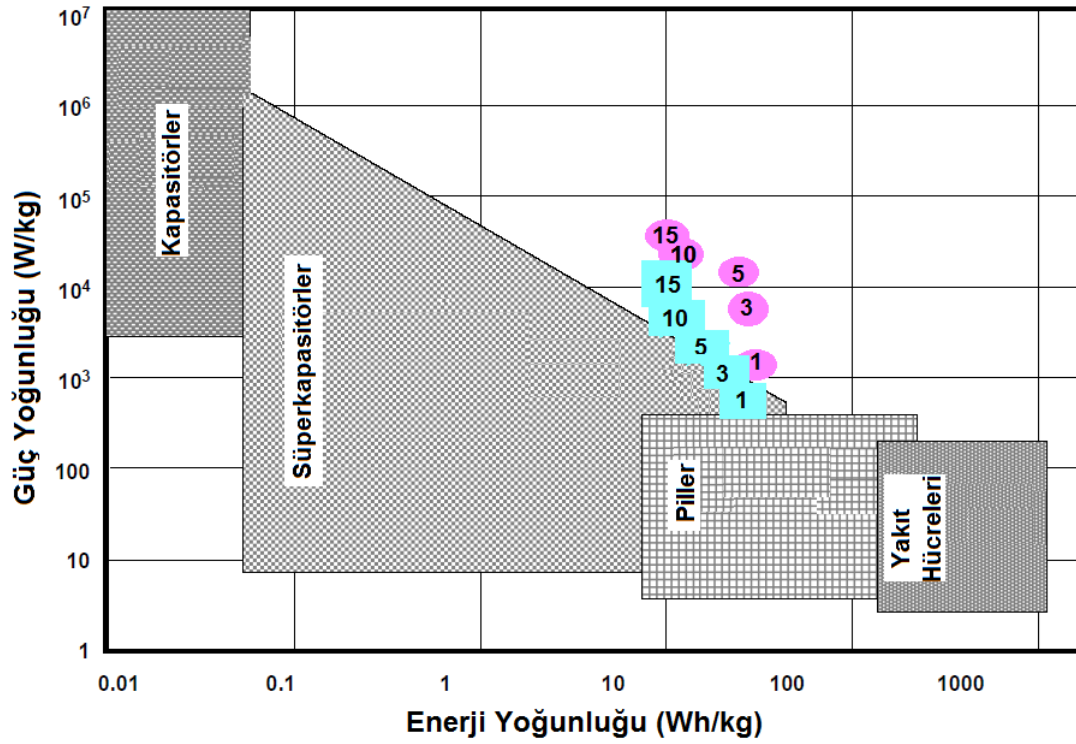
Bu çalışmada elde edilen veriler literatürde ki benzer çalışmaların verileriyle (Çizelge 5.2) karşılaştırıldığında bu çalışmada hazırlanan PPy kaplamanın spesifik kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğunun literatürdekilerin bir çoğundan daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu araştırmada hazırlanan kaplamalar büyük ölçekte yapılacak çalışmalarla denenebilir ve gelecekte bu malzemeler piller yerine kullanılmaya aday olabilir.

Çizelge 5. 2. Literatürdeki süperkapasitör örnekleri

Literatür	$C_m/F\ g^{-1}$	$P/kW\ kg^{-1}$	$E/Wh\ kg^{-1}$	Uygulanan akım yoğunluğu ve/veya tarama hızı
PPy/SDPA ^[118]	97	0.57	22.87	20mV s ⁻¹ /5 mA cm ⁻²
PPy/ Nafion ^[38]	344	4.3	14.6	5mV s ⁻¹ /1000mV s ⁻¹
PPy /ClO ₄ ^[119]	355	3.7	12.3	1000mV s ⁻¹ /5mV s ⁻¹
PTh/ TA/ CTAB ^[45]	156	0.52	14	1.00mA cm ⁻² /5mV s ⁻¹
PPy /H ₂ SO ₄ ^[37]	400	-	250	5.00mA cm ⁻² / 50 mV s ⁻¹
PPy/NSA ^[40]	343	-	-	2 mV s ⁻¹
CNT/PPy/MnO ₂ composite ^[65]	281	-	-	20 mV s ⁻¹
Bu çalışma (Pt)	479	3.40	52.1	20mV s ⁻¹ /5 mA cm ⁻²
Bu çalışma (SS)	434	12.0	60.8	20mV s ⁻¹ /5 mA cm ⁻²

Optimum polimerizasyon koşullarında elde edilen kaplamaların galvanostatik CD testi ile elde edilen güç ve enerji yoğunlukları ragone eğrisine yerleştirildiğinde hazırlanan PPy kaplamaların kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğuna yakıt

hücreleri ve pillerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla birlikte EIS sonuçları da göz önünde bulundurularak kaplamalar birbiriyle karşılaştırıldığında ise iki kaplama yaklaşık olarak birbiriyle benzer sonuçlar vermekle birlikte 316Ti SS biraz daha yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 4.34). Bunun nedeni bu kaplamanın çalıştığı potansiyel aralığı 1.1 V, (-0.4V ile 0.7 V aralığında) iken Pt elektrot üzerine hazırlanan PPy kaplamanın ki ise 0.95 V (-0.3 V ile 0.65 V aralığında) olmasıdır.



Şekil 5.1. Pt levha (■) ve 316Ti SS (●) yüzeyine TA ve TX100 içeren çözeltide biriktirilen PPy filmlerinin çeşitli akım yoğunluklarında saptanan güç ve enerji yoğunluğu verilerinin ragone eğrisindeki yerleri

KAYNAKLAR

- [1] Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41, 797-828, **2012**.
- [2] Sawangphruk, M., S. Pinitsoontorn, and J. Limtrakul, Surfactant-Assisted Electrodeposition and Improved Electrochemical Capacitance of Silver-Doped Manganese Oxide Pseudocapacitor Electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 2623-2629, **2012**.
- [3] Yakuphanoglu, F. and M.E. Aydin, Effects of Polymerization Medium on Electrical Conductivity and Optical Properties of Organic Semiconductor-Based Polypyrrole. *Polymer Engineering and Science*, 47, 1016-1020, **2007**.
- [4] Andréa S. Liu, a.M.A.S.O., Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solution. *J Braz Chem Soc*, 18, **2007**.
- [5] Martins, J.I., et al., Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminium in Aqueous Tartaric Solution. *Electrochimica Acta*, 51, 5802-5810, **2006**.
- [6] Ryu, H., et al., Polypyrrole Film on 55% Al-Zn-Coated Steel for Corrosion Prevention. *Corrosion Science*, 56, 67-77, **2012**.
- [7] Halper, M.S. and J.C. Ellenbogen, Supercapacitors: A Brief Overview. *MITRE*, 1-34, **2006**.
- [8] Sahay, K. and B. Dwivedi, Supercapacitors Energy Storage System for Power Quality Improvement: An Overview. *J Electrical Systems x-x*, 1-8, **2009**.
- [9] Ozan Erdiñç, M. Uzunođlu, and B. Vural, Hibrit Alternatif Enerji Sistemlerinde Kullanılan Enerji Depolama Üniteleri. *Elektrik Mühendisliđi Bölümü Yıldız Teknik Üniversitesi*, 116-121, **2012**.
- [10] Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum, USA, **1999**.
- [11] Soloveichik, G.L., Battery Technologies for Large-Scale Stationary Energy Storage. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2, 503-27, **2011**.
- [12] Mallika, S. and R.S. Kumar, Review on Ultracapacitor - Battery Interface for Energy Management System. *International Journal of Engineering and Technology*, 3, 37-43, **2011**.
- [13] Viswanathan, B., *An Introduction to Energy Sources*, MADRAS, **2006**.
- [14] Tallner, C. and S. Lannetoft, Batteries or Supercapacitors as Energy Storage in Hevs? *Industrial Electrical Engineering and Automation*, 1-71, **2005**.
- [15] Douglas, H. and P. Pillay, Sizing Ultracapacitors for Hybrid Electric Vehicles. *Iecon 2005: Thirty-First Annual Conference of the Ieee Industrial Electronics Society, Vols 1-3*, 1599-1604, **2005**.
- [16] Chongfu, Z., *Carbon Nanotube Based Electrochemical Supercapacitors*, Georgia Institute of Technology, USA, 1-194, **2006**.

- [17] Lee, Y.J., et al., Electrochemical Properties of Mn-Doped Activated Carbon Aerogel as Electrode Material for Supercapacitor. *Current Applied Physics*, 12, 233-237, **2012**.
- [18] Zhou, X., C. Peng, and G.Z. Chen, 20 V Stack of Aqueous Supercapacitors with Carbon (-), Titanium Bipolar Plates and Cnt-Polypyrrole Composite (+). *AIChE Journal*, 58, 974-983, **2012**.
- [19] Shi, C. and I. Zhitomirsky, Electrodeposition and Capacitive Behavior of Films for Electrodes of Electrochemical Supercapacitors. *Nanoscale Res Lett*, 5, 518-23, **2010**.
- [20] Wang, Y.-L., Y.-Q. Zhao, and C.-L. Xu, May 3d Nickel Foam Electrode Be the Promising Choice for Supercapacitors? *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 829-834, **2011**.
- [21] Chen, W.-C. and T.-C. Wen, Electrochemical and Capacitive Properties of Polyaniline-Implanted Porous Carbon Electrode for Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 117, 273-282, **2003**.
- [22] Fic, K., G. Lota, and E. Frackowiak, Effect of Surfactants on Capacitance Properties of Carbon Electrodes. *Electrochimica Acta*, 60, 206-212, **2012**.
- [23] Ingram, M.D., H. Staesche, and K.S. Ryder, Activated Polypyrrole Electrodes for High-Power Supercapacitor Applications. *Solid State Ionics*, 169, 51-57, **2004**.
- [24] Senthilkumar, B., P. Thenamirtham, and R. Kalai Selvan, Structural and Electrochemical Properties of Polythiophene. *Applied Surface Science*, 257, 9063-9067, **2011**.
- [25] Sen, P. and A. De, Electrochemical Performances of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-NiFe₂O₄ Nanocomposite as Electrode for Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 55, 4677-4684, **2010**.
- [26] Walton, D.J., Electrically Conducting Polymers. *Materials & Design*, 11, 142-152, **1990**.
- [27] Mehmet, S., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1-525, **2005**.
- [28] Prasanna, C., *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, 1-645, **1999**.
- [29] Hideki, S., M.A. G., and H.A. J., *Kungl. Vetenskapsakademien*, The Royal Swedish Academy of Sciences, Sweden, 1-16, **2000**.
- [30] Moliton, A. and R.C. Hiorns, Review of Electronic and Optical Properties of Semiconducting π -Conjugated Polymers: Applications in Optoelectronics. *Polymer International*, 53, 1397-1412, **2004**.
- [31] Plieth, W., *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, 0-450, **2007**.
- [32] Skotheim, T.A. and J.R. Reynolds, *Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, CRC Press, **2007**.
- [33] Freund, M.S. and B.A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, Wiley, Great Britain, 1-326, **2007**.
- [34] Singh, N.H., *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic Press, London, 1-351, **2001**.

- [35] Girija, T.C. and M.V. Sangaranarayanan, Analysis of Polyaniline-Based Nickel Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 156, 705-711, **2006**.
- [36] Mastragostino, M., C. Arbizzani, and F. Soavi, Conducting Polymers as Electrode Materials in Supercapacitors. *Solid State Ionics*, 148, 493-498, **2002**.
- [37] Sharma, R.K., A.C. Rastogi, and S.B. Desu, Pulse Polymerized Polypyrrole Electrodes for High Energy Density Electrochemical Supercapacitor. *Electrochemistry Communications*, 10, 268-272, **2008**.
- [38] Kim, B.C., J.M. Ko, and G.G. Wallace, A Novel Capacitor Material Based on Nafion-Doped Polypyrrole. *Journal of Power Sources*, 177, 665-668, **2008**.
- [39] Zhang, J., et al., Synthesis of Polypyrrole Film by Pulse Galvanostatic Method and Its Application as Supercapacitor Electrode Materials. *Journal of Materials Science*, 45, 1947-1954, **2010**.
- [40] Ariyanayagamkumarappa, D.K. and I. Zhitomirsky, Electropolymerization of Polypyrrole Films on Stainless Steel Substrates for Electrodes of Electrochemical Supercapacitors. *Synthetic Metals*, 162, 868-872, **2012**.
- [41] Xu, Y., et al., Capacitance Properties of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Polypyrrole Composites. *Journal of Power Sources*, 159, 370-373, **2006**.
- [42] Liu, A.R., et al., Electrochemical Deposition of Polypyrrole/Sulfonated Graphene Composite Films. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 22783-22789, **2010**.
- [43] Chen, W.C., T.C. Wen, and H.S. Teng, Polyaniline-Deposited Porous Carbon Electrode for Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 48, 641-649, **2003**.
- [44] Mondal, S.K., K. Barai, and N. Munichandraiah, High Capacitance Properties of Polyaniline by Electrochemical Deposition on a Porous Carbon Substrate. *Electrochimica Acta*, 52, 3258-3264, **2007**.
- [45] Gnanakan, S.R.P., N. Muruganatham, and A. Subramania, Organic Acid Doped Polythiophene Nanoparticles as Electrode Material for Redox Supercapacitors. *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 788-793, **2011**.
- [46] Kalpana, D., Y.S. Lee, and Y. Sato, New, Low-Cost, High-Power Poly(O-Anisidine-Co-Metanilic Acid)/Activated Carbon Electrode for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 190, 592-595, **2009**.
- [47] Grodzka, E., et al., Capacitance Properties of Electrochemically Deposited Polyazulene Films. *Electrochimica Acta*, 55, 970-978, **2010**.
- [48] Kwon, W.J., et al., Preparation of Polypyrrole Nanoparticles in Mixed Surfactants System. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1324-1329, **2008**.
- [49] Snook, G.A., P. Kao, and A.S. Best, Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *Journal of Power Sources*, 196, 1-12, **2011**.

- [50] ANSARI, R., Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *E-Journal of Chemistry*, 3, 186-201, **2006**.
- [51] Fic, K., G. Lota, and E. Frackowiak, Electrochemical Properties of Supercapacitors Operating in Aqueous Electrolyte with Surfactants. *Electrochimica Acta*, 55, 7484-7488, **2010**.
- [52] Kimya, S., *Hammaddeler Ansiklopedisi*, 522, **2012**.
- [53] Devaraj, S. and N. Munichandraiah, The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 During Electrochemical Deposition of MnO₂ on Its Capacitance Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 154, A901, **2007**.
- [54] Girija, T.C. and M.V. Sangaranarayanan, Polyaniline-Based Nickel Electrodes for Electrochemical Supercapacitors—Influence of Triton X-100. *Journal of Power Sources*, 159, 1519-1526, **2006**.
- [55] Atilla, Y., G. Ömer, and B. Sema, *Enstrümantel Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Hacettepe/Ankara, 1-506, **1997**.
- [56] Scott, A.F., W.H. Reinmuth, and D.E. Smith, *Electrochemistry*, USA, **1994**.
- [57] Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, WILEY-VCH, Canada, **2006**.
- [58] Ko, J.M., et al., Supercapacitive Properties of Composite Electrodes Consisting of Polyaniline, Carbon Nanotube, and RuO₂. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 1331-1337, **2009**.
- [59] Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, A John Wiley & Sons, Inc., United States of America, **2005**.
- [60] Modiba, P., *Electrolytes for Redox Flow Battery Systems*, University of Stellenbosch, Republic of South Africa, 1-160, **2010**.
- [61] YAKAR, E., *Elektropolimerizasyon Yontemiyle Polipirol Ve Polianilin İle Kaplanmis Aluminyumun Asidik Korozyonunun Onlenmesinde Farkli Anyonların Etkileri*, KOCAELI UNIVERSİTESİ, Kocaeli, **2005**.
- [62] Smith, K.C.A. and C.W. Oatley, The Scanning Electron Microscope and Its Fields of Application. *British Journal of Applied Physics*, 6, 391-399, **1955**.
- [63] Skoog, D.A. and D.M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace College Publishers, USA, 1-849, **1981**.
- [64] Zheng, L.P., et al., The Effects of Surface Modification on the Supercapacitive Behaviors of Carbon Derived from Calcium Carbide. *Journal of Materials Science*, 45, 6030-6037, **2010**.
- [65] Sivakkumar, S.R., et al., Performance Evaluation of Cnt/Polypyrrole/MnO₂ Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta*, 52, 7377-7385, **2007**.
- [66] Snook, G.A., et al., Achieving High Electrode Specific Capacitance with Materials of Low Mass Specific Capacitance: Potentiostatically Grown Thick Micro-Nanoporous PEDOT Films. *Electrochemistry Communications*, 9, 83-88, **2007**.

- [67] Yan, J., et al., Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density. *Advanced Functional Materials*, 22, 2632-2641, **2012**.
- [68] Iwama, E., et al., Characterization of Commercial Supercapacitors for Low Temperature Applications. *Journal of Power Sources*, 219, 235-239, **2012**.
- [69] Zoski, C.G., *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, The Netherlands, 1-879, **2007**.
- [70] Ghenaatian, H.R., et al., Electrochemical Investigations of Self-Doped Polyaniline Nanofibers as a New Electroactive Material for High Performance Redox Supercapacitor. *Synthetic Metals*, 159, 1717-1722, **2009**.
- [71] Dai, Q. and J. Rabani, Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Anthocyanin Dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 17-24, **2002**.
- [72] Pud, A.A., Stability and Degradation of Conducting Polymers in Electrochemical Systems. *Synthetic Metals*, 66, 1-18, **1994**.
- [73] Wee, G., et al., Synthesis and Electrochemical Properties of Electrospun V₂O₅ Nanofibers as Supercapacitor Electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 6720, **2010**.
- [74] Li, F., J.J. Shi, and X. Qin, Synthesis and Supercapacitor Characteristics of Pani/Cnts Composites. *Chinese Science Bulletin*, 55, 1100-1106, **2010**.
- [75] Frackowiak, E. and F. Beguin, Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon*, 39, 937-950, **2001**.
- [76] Liua, A.S. and M.A.S. Oliveira, Corrosion Control of Aluminum Surfaces by Polypyrrole Films: Influence of Electrolyte. *Materials Research*, 10, 205-209, **2007**.
- [77] Xie, Y. and H. Du, Electrochemical Capacitance Performance of Polypyrrole–Titania Nanotube Hybrid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 2683-2689, **2012**.
- [78] Aslan, E., P. Camurlu, and L. Toppare, Synthesis and Electrochromic Properties of a Symmetric Polythiophene Derivative: Decanedionic Acid Bis-(2-Thiophene-3-Yl-Ether)Ester and Its Copolymer with Thiophene. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42, 451-462, **2007**.
- [79] Wang, D., et al., Spontaneous Growth of Free-Standing Polypyrrole Films at an Air/Ionic Liquid Interface. *Langmuir*, 26, 14405-8, **2010**.
- [80] Ünür, E., et al., Conducting Copolymers of Polytetrahydrofuran and Their Electrochromic Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 1014-1023, **2005**.
- [81] Kerman, I., et al., Thiophene Ended E-Caprolactone Conducting Copolymers and Their Electrochromic Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 42, 509-520, **2005**.
- [82] Latonen, R.M., C. Kvarnström, and A. Ivaska, In Situ Uv–Vis and Ftir Attenuated Total Reflectance Studies on the Electrochemically Synthesized Copolymer from Biphenyl and 3-Octylthiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 512, 36-48, **2001**.

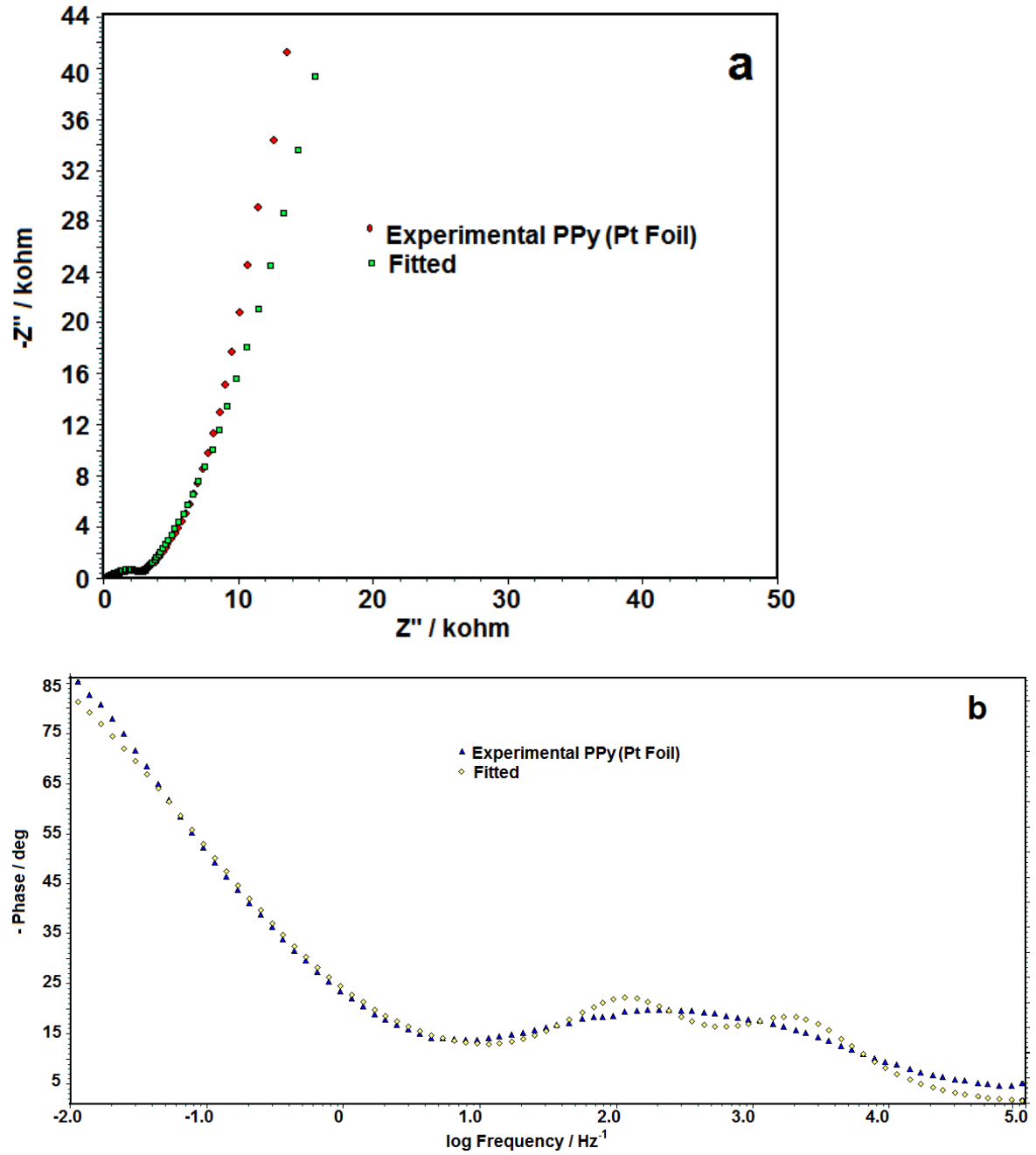
- [83] Gunaydin, O., et al., Synthesis of Conducting Polysiloxane – Polypyrrole Graft Copolymers. *Polymer Bulletin (Berlin)*, 47, 501-508, **2002**.
- [84] Dubal, D.P., et al., Porous Polypyrrole Clusters Prepared by Electropolymerization for a High Performance Supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 3044, **2012**.
- [85] Castro, J.L., et al., Surface-Enhanced Raman Scattering of Tartaric and Malic Acids Adsorbed on Silver Colloids. *Vibrational Spectroscopy*, 39, 240-243, **2005**.
- [86] Bazzaoui, M., et al., New Single-Step Electrosynthesis Process of Homogeneous and Strongly Adherent Polypyrrole Films on Iron Electrodes in Aqueous Medium. *Electrochimica Acta*, 47, 2953-2962, **2002**.
- [87] Olk, C.H., C.P. Beetz, and J. Heremans, Raman-Spectra During the Electropolymerization of Polypyrrole. *Journal of Materials Research*, 3, 984-988, **1988**.
- [88] Alia, J.M. and H.G.M. Edwards, Ft-Raman Study of Ionic Interactions in Lithium and Silver Tetrafluoroborate Solutions in Acrylonitrile. *Journal of Solution Chemistry*, 29, 781-797, **2000**.
- [89] Liu, J.L., et al., Porous Polyaniline Exhibits Highly Enhanced Electrochemical Capacitance Performance. *Electrochimica Acta*, 55, 5819-5822, **2010**.
- [90] S., L., V. Dyke, and C.R. Martin, Electrochemical Investigations of Electronically Conductive Polymers. 4. By Controlling the Supermolecular Structure, Charge Transport Rates Can Be Enhanced. *Langmuir*, 6, 1118-1123, **1990**.
- [91] Liu, F.-J., T.-F. Hsu, and C.-H. Yang, 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, **2009**.
- [92] Yağan, A., N.Ö. Pekmez, and A. Yıldız, Poly(N-Methylaniline) Coatings on Stainless Steel by Electropolymerization. *Corrosion Science*, 49, 2905-2919, **2007**.
- [93] Bülent, Z., P. Nuran Özçiçek, and K. Esmâ, Electrochemical Synthesis of Bilayer Coatings of Poly(N-Methylaniline) and Polypyrrole on Mild Steel and Their Corrosion Protection Performances. *Electrochimica Acta*, 56, **2011**.
- [94] Dündükcü, M. and F. Köleli, Electrochemical Synthesis of Polyindole on 304-Stainless Steel in LiClO₄–Acetonitrile Solution and Its Corrosion Performance. *Progress in Organic Coatings*, 55, 324-329, **2006**.
- [95] Girija, T.C. and M.V. Sangaranarayanan, Investigation of Polyaniline-Coated Stainless Steel Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Synthetic Metals*, 156, 244-250, **2006**.
- [96] Chang, J.-K., C.-M. Wu, and I.W. Sun, Nano-Architected Co(OH)₂ Electrodes Constructed Using an Easily-Manipulated Electrochemical Protocol for High-Performance Energy Storage Applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3729, **2010**.

- [97] Hermas, A.A., M. Nakayama, and K. Ogura, Enrichment of Chromium-Content in Passive Layers on Stainless Steel Coated with Polyaniline. *Electrochimica Acta*, 50, 2001-2007, **2005**.
- [98] Adamczyk, L. and P.J. Kulesza, Fabrication of Composite Coatings of 4-(Pyrrole-1-Yl) Benzoate-Modified Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene with Phosphomolybdate and Their Application in Corrosion Protection. *Electrochimica Acta*, 56, 3649-3655, **2011**.
- [99] Sigman, J., et al., Fabrication of Perovskite-Based High-Value Integrated Capacitors by Chemical Solution Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 1851-1857, **2008**.
- [100] Şahin, Y., et al., Electrochemical Synthesis of Sulfonated Polypyrrole in Fso3h/Acetonitrile Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 526-533, **2004**.
- [101] Dubal, D.P., W.B. Kim, and C.D. Lokhande, Surfactant Assisted Electrodeposition of MnO₂ Thin Films: Improved Supercapacitive Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 10050-10054, **2011**.
- [102] Li, F., et al., One-Step Synthesis of Graphene/SnO₂ Nanocomposites and Its Application in Electrochemical Supercapacitors. *Nanotechnology*, 20, 7, **2009**.
- [103] Wu, Q.-F., et al., Electrochemical Capacitance of Polypyrrole Nanowire Prepared by Using Cetyltrimethylammonium Bromide (Ctab) as Soft Template. *Materials Chemistry and Physics*, 101, 367-371, **2007**.
- [104] Kwon, J.S., et al., Nafion-Doped Polypyrrole as a Supercapacitor Electrode in Ionic Liquid. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 520, 262/[538]-266/[542], **2010**.
- [105] Mitra, S., K.S. Lokesh, and S. Sampath, Exfoliated Graphite–Ruthenium Oxide Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 185, 1544-1549, **2008**.
- [106] Chen, C.F. and C.M. Wang, Ruthenium Purple-Containing Zeolite Modified Electrodes and Their Application for the Detection of Glucose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 466, 82-89, **1999**.
- [107] Ramya, R. and M.V. Sangaranarayanan, Analysis of Polypyrrole-Coated Stainless Steel Electrodes – Estimation of Specific Capacitances and Construction of Equivalent Circuits. *J Chem Sci*, 120, 25-31, **2008**.
- [108] Castagno, K.R.L., V. Dalmoro, and D.S. Azambuja, Characterization and Corrosion of Polypyrrole/Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Electropolymerised on Aluminum Alloy 1100. *Materials Chemistry and Physics*, 130, 721-726, **2011**.
- [109] Meher, S.K., P. Justin, and G.R. Rao, Nanoscale Morphology Dependent Pseudocapacitance of NiO: Influence of Intercalating Anions During Synthesis. *Nanoscale*, 3, 683-92, **2011**.
- [110] Li, X. and B. Wei, Facile Synthesis and Super Capacitive Behavior of Swnt/MnO₂ Hybrid Films. *Nano Energy*, 1, 479-487, **2012**.

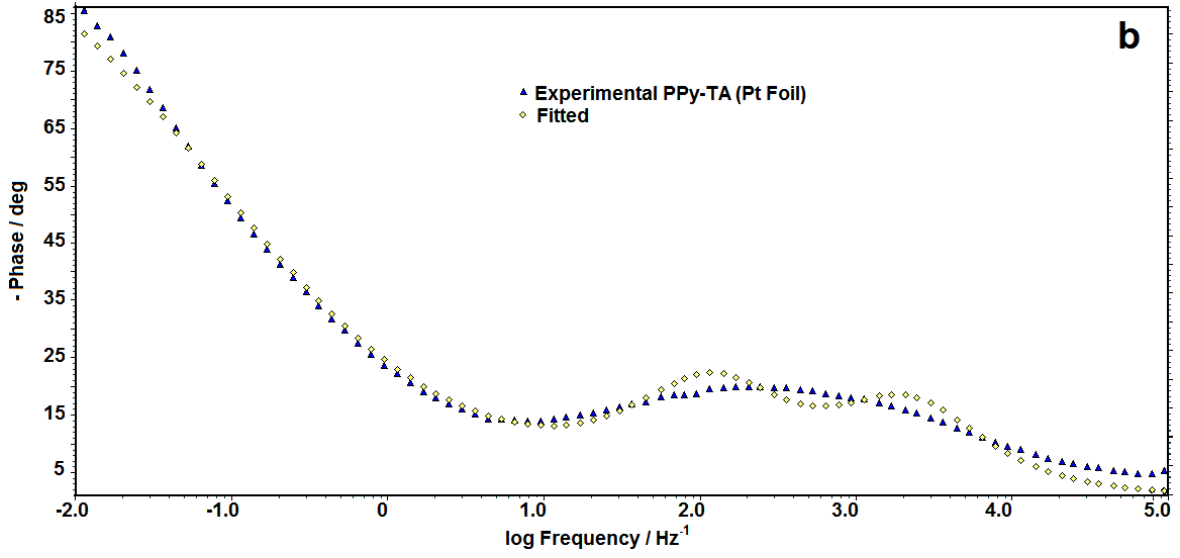
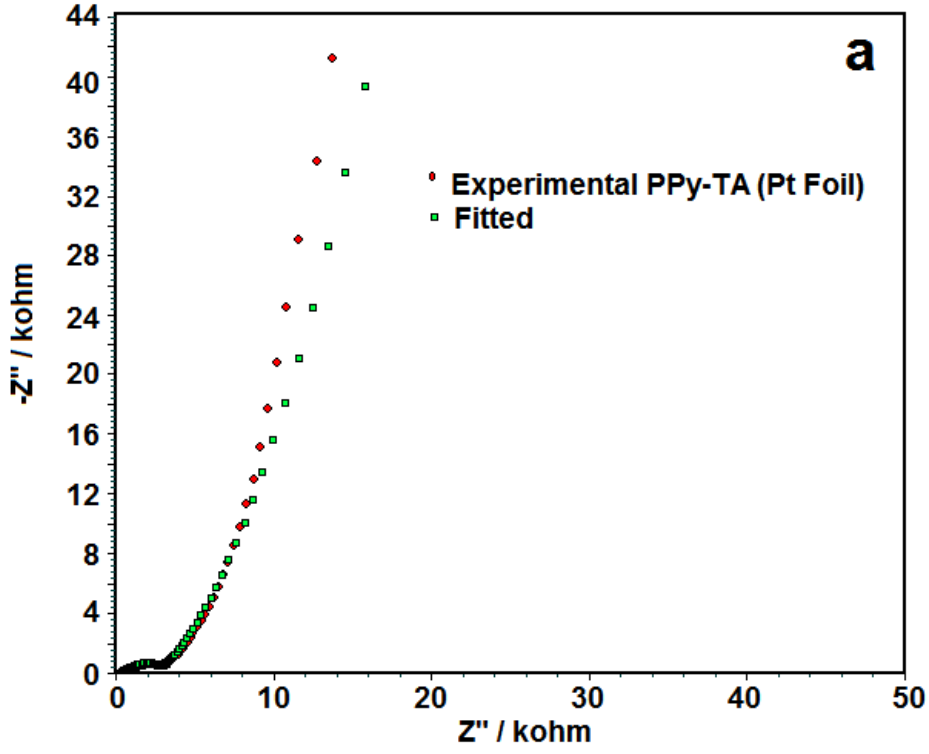
- [111] Duran, B. and G. Bereket, Cyclic Voltammetric Synthesis of Poly(N-Methyl Pyrrole) on Copper and Effects of Polymerization Parameters on Corrosion Performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 5246-5255, **2012**.
- [112] Fusalba, F., et al., Electrochemical Characterization of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte and Its Evaluation as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 148, A1-A6, **2001**.
- [113] Liu, R., S.I. Cho, and S.B. Lee, Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Nanotubes as Electrode Materials for a High-Powered Supercapacitor. *Nanotechnology*, 19, 215710, **2008**.
- [114] Arbizzani, C., M. Mastragostino, and F. Soavi, New Trends in Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 100, 164-170, **2001**.
- [115] Ferraris, J.P., et al., Performance Evaluation of Poly 3-(Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications. *Chemistry of Materials*, 10, 3528-3535, **1998**.
- [116] Idris, N.H., et al., Effects of Polypyrrole on the Performance of Nickel Oxide Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Research*, 26, 860-866, **2011**.
- [117] Sumboja, A., et al., Nanoarchitected Current Collector for High Rate Capability of Polyaniline Based Supercapacitor Electrode. *Electrochimica Acta*, 65, 190-195, **2012**.
- [118] Ghenaatian, H.R., M.F. Mousavi, and M.S. Rahmanifar, High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Two Nanostructured Conducting Polymers: Self-Doped Polyaniline and Polypyrrole Nanofibers. *Electrochimica Acta*, 78, 212-222, **2012**.
- [119] Fusalba, F. and D. Belanger, Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline-Polypyrrole from Organic Acidic Medium. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 9044-9054, **1999**.

EK

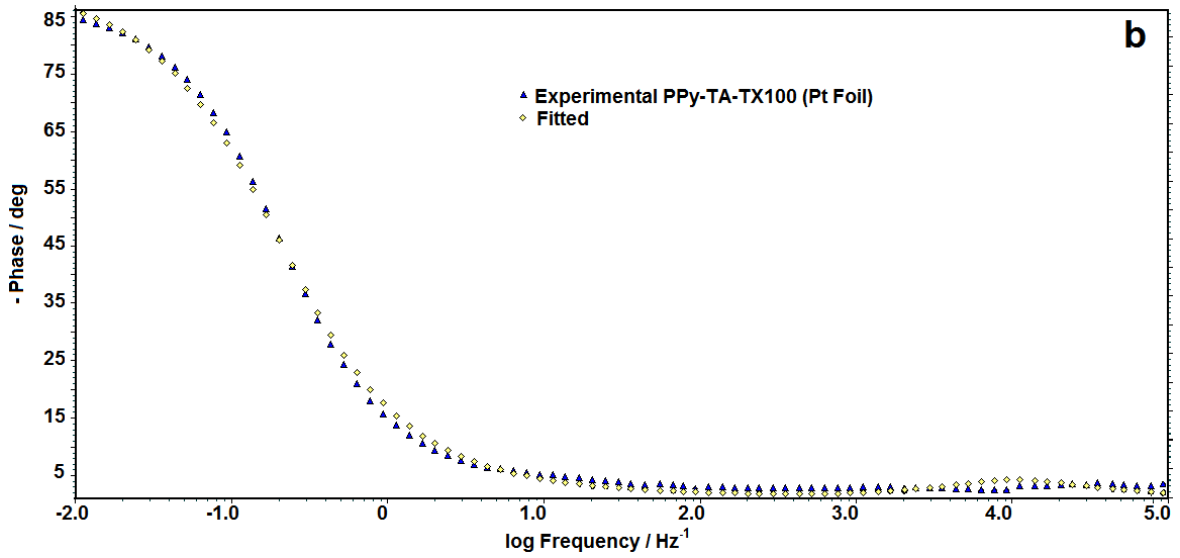
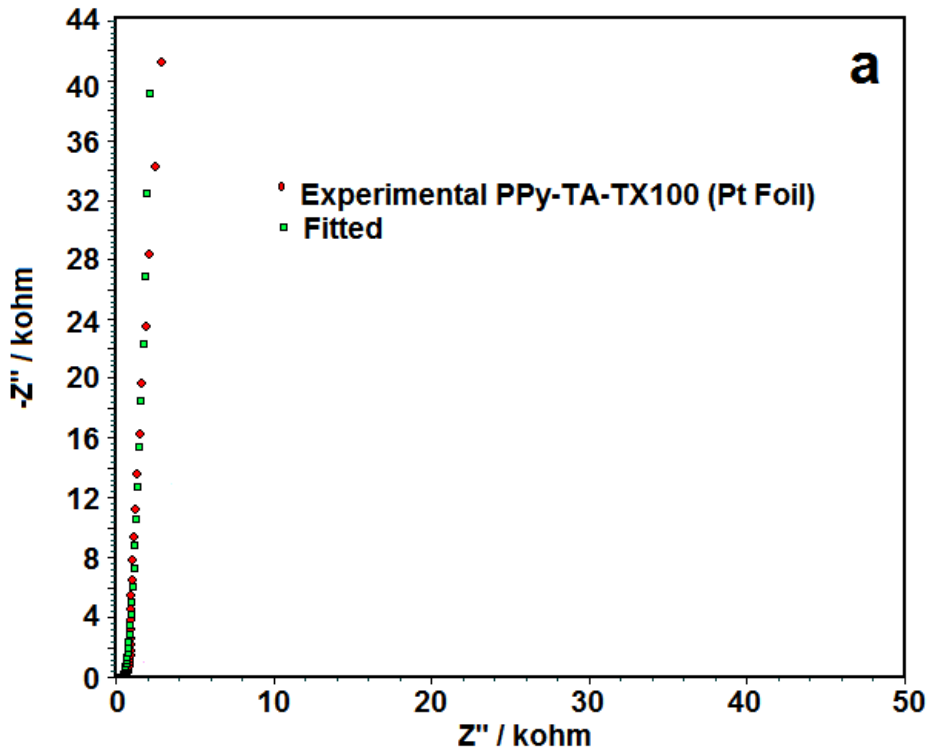
Ek 1. Deneysel Empedans Eğrileri ile Çakıştırılmış Teorik Empedans Eğrileri



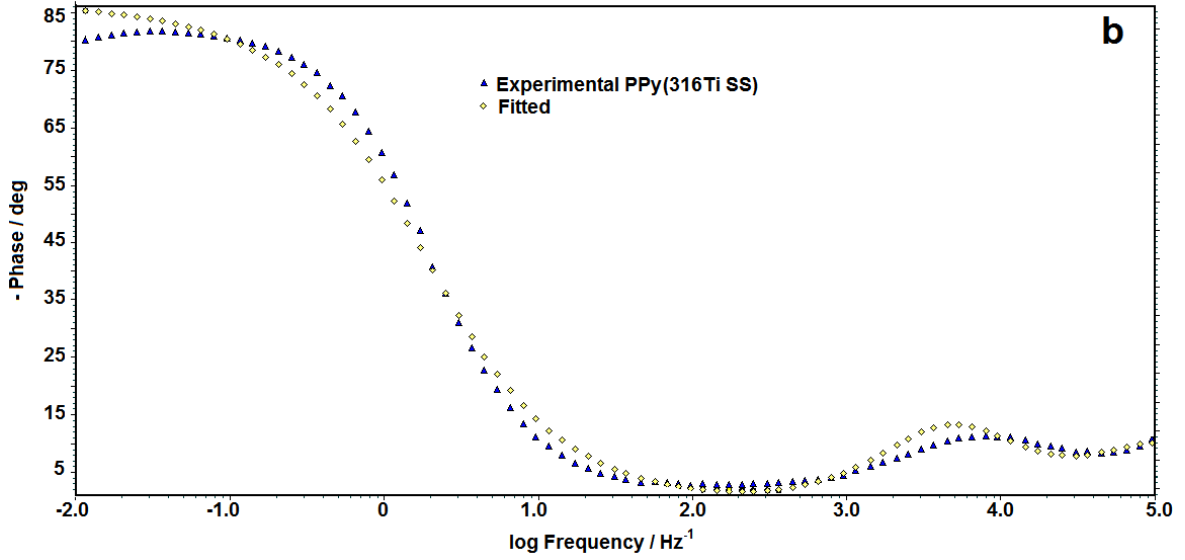
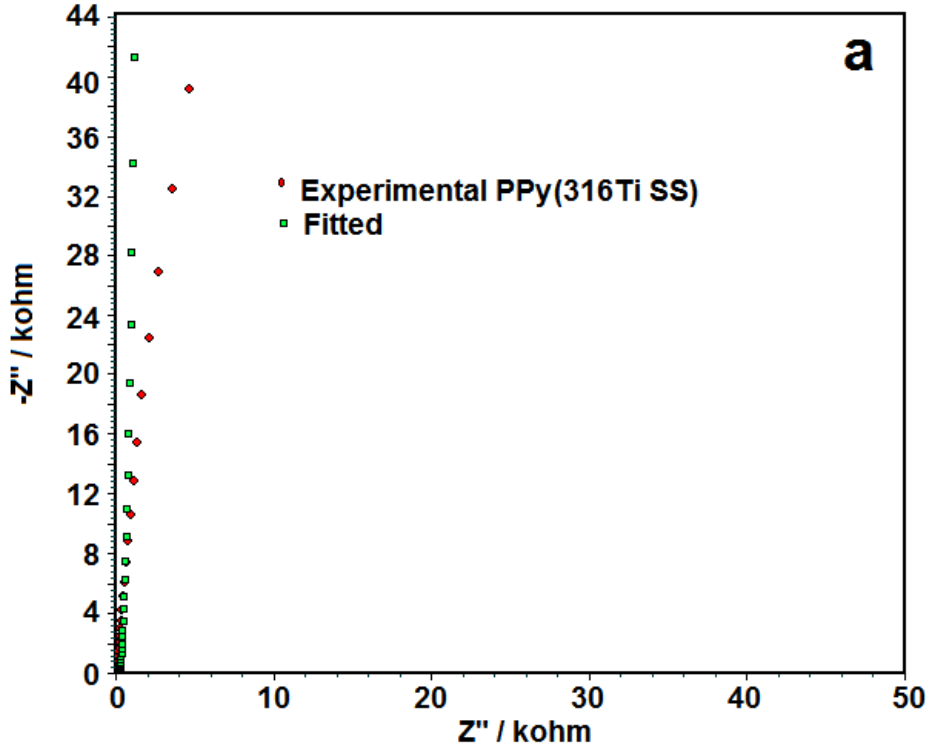
Ek 1. 1. Şekil 4.25 deki (TA içermeyen çözeltide Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı- \log (frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğriler.



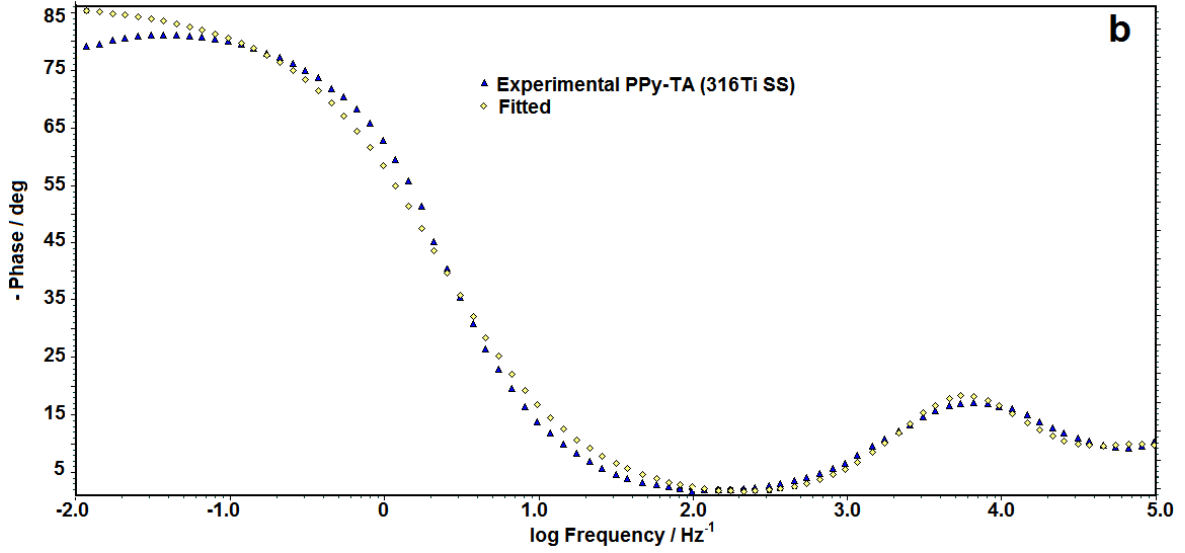
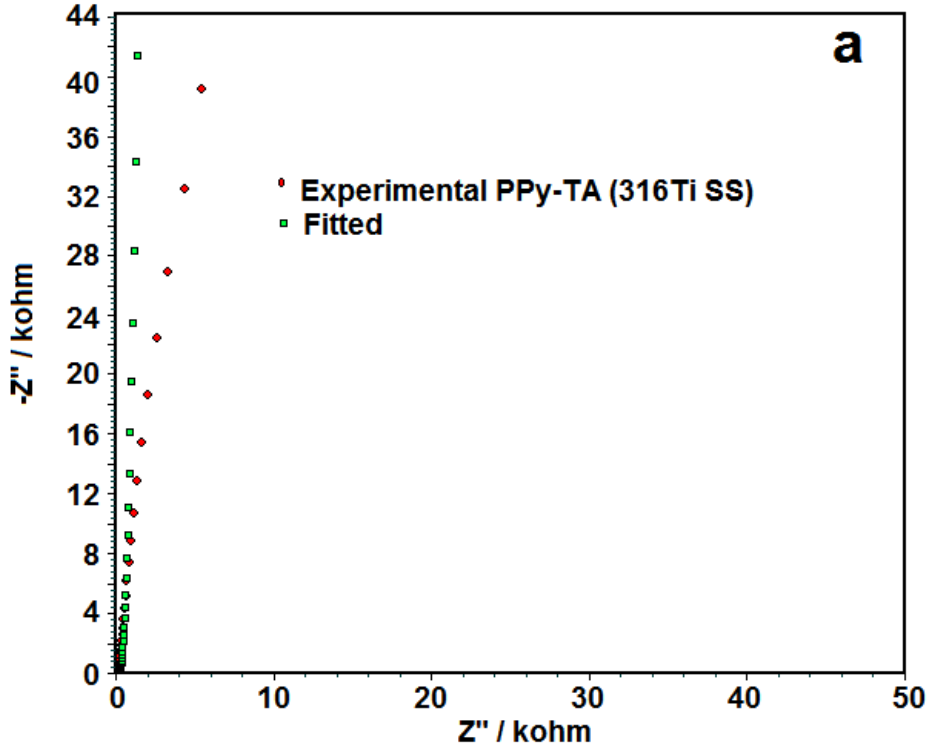
Ek 1. 2. Şekil 4.25 deki (TA içeren çözeltide Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı-log(frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğriler.



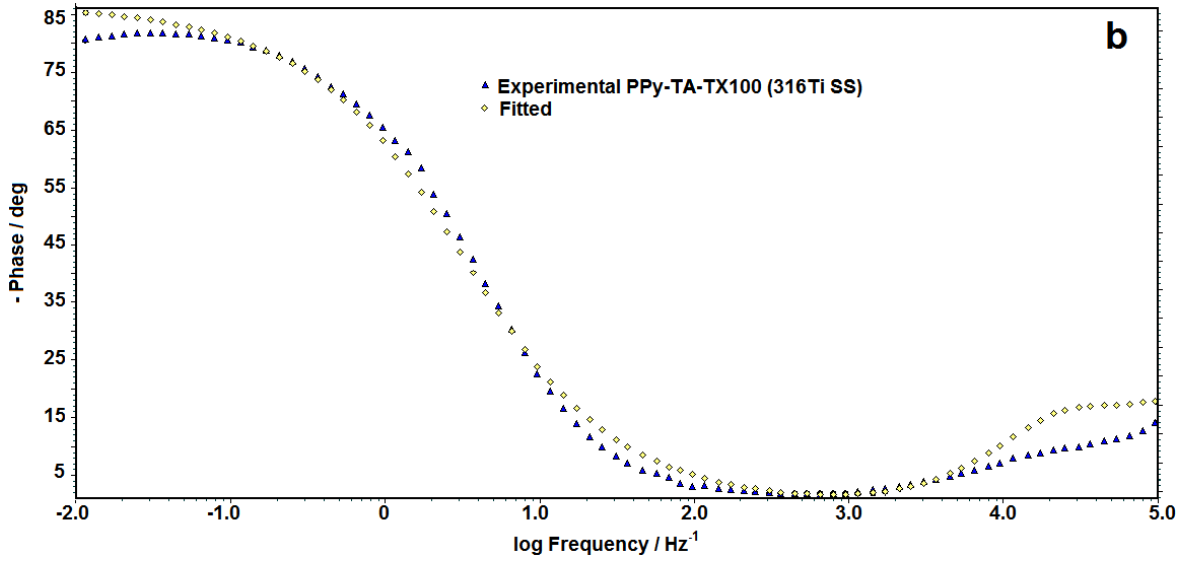
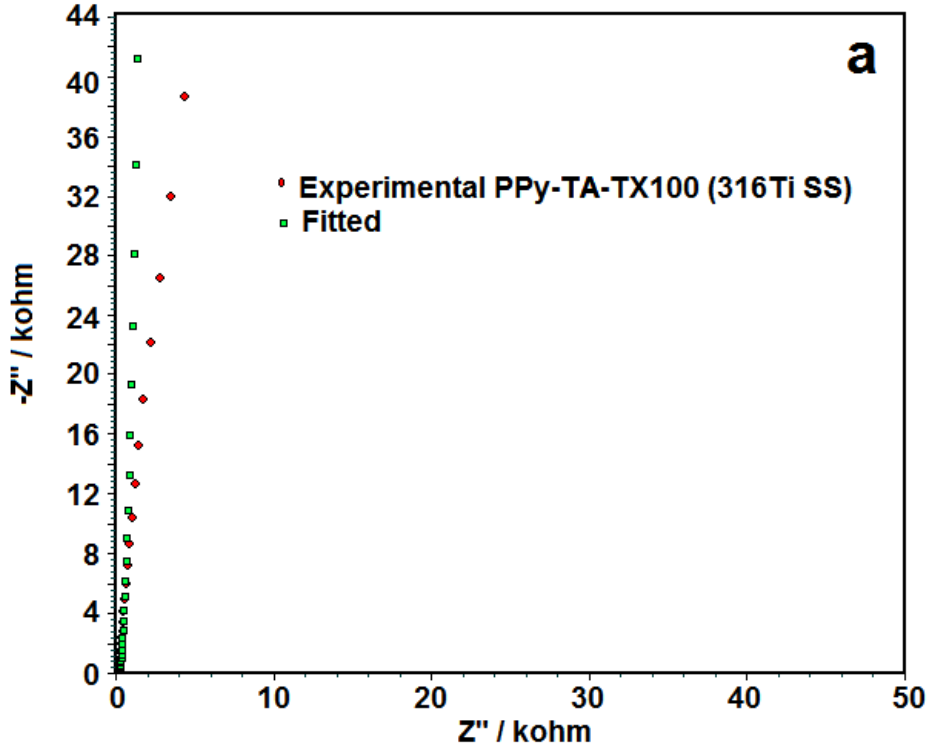
Ek 1. 3. Şekil 4.25 deki (TA ve TX100 içeren çözeltide Pt levha yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı- \log (frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri



Ek 1. 4. Şekil 4.26 daki (TA içermeyen çözeltide 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı-log(frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri



Ek 1. 5. Şekil 4.26 daki (TA içeren çözeltide 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı- $\log(\text{frekans})$ eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri



Ek 1. 6. Şekil 4.26 daki (TA ve TX100 içeren çözeltide 316Ti SS yüzeyine biriktirilen PPy filmlerinin açık devre potansiyelinde alınan) a) Nyquist eğrileri b) faz açısı-log(frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Erhan Karaca
Doğum Yeri : Çankırı
Medeni Hali : Bekar
E-posta : ekaraca1989@hacettepe.edu.tr

Eğitim:

Lise : 2003 - 2006 Ankara Cumhuriyet Lisesi / Ankara
Lisans : 2006 - 2011 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi

İş Deneyimi

Kimyager, Mart 2013 - ... Teknologis Teknoloji Yönetimi ve Danışmanlık Ltd. Şti.

Deneyim Alanları

Büyük ölçekte enerji depolama

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Enerji Depolaması İçin Tartarik Asit Katkılanmış Polipirol Bazlı Süperkapasitör Malzemelerinin Sentezi, Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, 47890,41TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Posterler

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF SUPERCAPACITOR MATERIALS BASED ON TARTARIC ACID DOPED POLYPYRROLE IN ACETONITRILE FOR ENERGY STORAGE, When China Meets Turkey “Energy Matters”