

**ENERJİ DEPOLAMA İÇİN POLİPİROL/ANTİMON  
OKSİT VE POLİPİROL/ANTİMON OKSİT-KALAY  
OKSİT KOMPOZİT KAPLI ELEKTROTLARININ  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE  
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI**

**PREPARATION, CHARACTERIZATION AND  
SUPERCAPACITOR APPLICATION OF  
POLYPYRROLE/ANTIMONY OXIDE AND  
POLYPYRROLE/ANTIMONY OXIDE-TIN OXIDE  
COMPOSITE COAT ELECTRODES FOR ENERGY  
STORAGE**

**MELİHA GÖZDE ÇEKİÇ**

**PROF. DR. NURAN ÖZÇİÇEK**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

## ÖZET

# ENERJİ DEPOLAMA İÇİN POLİPİROL/ANTİMON OKSİT VE POLİPİROL/ANTİMON OKSİT-KALAY OKSİT KOMPOZİT KAPLI ELEKTROTLARININ HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

MELİHA GÖZDE ÇEKİÇ

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK

Ocak 2023, 72 sayfa

Bu çalışma süperkapasitör elektrot için grafit elektrot yüzeyine pirol (Py) monomeri ve  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren asetonitril çözeltilisinde polipirol (PPy) ve  $\text{SbO}_x$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) bazlı ikili kompozitinin (PPy/ $\text{SbO}_x$ ) ve Py monomeri,  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  ve  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  içeren asetonitril çözeltilisinde PPy,  $\text{SbO}_x$  ve  $\text{SnO}_2$  bazlı üçlü kompozitinin (PPy/ $\text{SbO}_x$ - $\text{SnO}_2$ ) tek basamakta elektrokimyasal sentezini göstermektedir. Grafit levha yüzeyine kaplanan PPy/ $\text{SbO}_x$  ve PPy/ $\text{SbO}_x$ - $\text{SnO}_2$  kompozitleri PPy homopolimeri ile karşılaştırmalı olarak XPS, XRD, TEM, BET FESEM ve EDX yöntemleri ile karakterize edilmiştir. PPy/ $\text{SbO}_x$  kompozitinin ortalama gözenek boyutu 23.9 nm'dir.  $\text{SbO}_x$  ve  $\text{SnO}_2$  anodik potansiyellerde nano boyutta (28.3 – 77.8 nm) oluşmakta ve PPy ile eş zamanlı sentezlenmeleri nedeniyle PPy içinde %1.2 - %1.5 oranında homojen olarak kapsüllenmektedir. İkili ve üçlü kompozit kaplı elektrotlar, CV, EIS ve GCD yöntemleri kullanılarak 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilisinde test edilmiştir. PPy/ $\text{SbO}_x$  ve PPy/ $\text{SbO}_x$ - $\text{SnO}_2$  kompozit kaplı kalem ucu grafit elektrotların spesifik kapasitansları, 1.0 mg  $\text{cm}^{-2}$  kütle

yüklemesi için  $5 \text{ A g}^{-1}$ 'de sırasıyla  $389.5 \text{ F g}^{-1}$  ve  $363.1 \text{ F g}^{-1}$ 'dir. Buna göre  $\text{SbO}_x$  nano-parçacıkları, PPy'nin kapasitif performansını  $\text{SbO}_x$ 'in katalitik etkinliği nedeniyle ikili  $\text{SbO}_x$  ve  $\text{SnO}_2$  nano-parçacıklarından daha fazla arttırmaktadır. Ayrıca  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SbO}_x$ 'in aksine yoğun bir şekilde birikerek kaplamanın gözeneklerini doldurmakta ve iyonların erişimini engelleyerek kapasitansı düşürmektedir. Asimetrik hücrenin anodu için, kaplamanın kararlılığını sağlamak amacıyla PPy/ $\text{SbO}_x$  kompoziti grafit kağıt yüzeyine karboksimetil selüloz (CMC) varlığında sentezlenmiştir. Asimetrik süperkapasitör hücreyi hazırlamak için PPy/ $\text{SbO}_x$ /CMC kompozit ( $10 \text{ mg cm}^{-2}$  yükleme) kaplı grafit kağıt elektrot ile aktif karbon bazlı grafit kağıt elektrot ile birleştirilmiştir. Potansiyel aralığı  $1.4 \text{ V}$ 'a genişlerken  $5 \text{ A g}^{-1}$ 'de döngü ömrü %65 bulunmuş,  $8.3 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğu,  $3.5 \text{ kW kg}^{-1}$  güç yoğunluğu sağlamıştır.  $5 \text{ A g}^{-1}$ 'de %90 kulombik verim ile 1000 döngüden sonra döngü ömrü %65 olarak bulunmuştur. Potansiyel aralığı  $1.2 \text{ V}$  ile sınırlandırıldığında ise döngü ömrü %88'e yükselmiştir. Anodun post-mortem analizi kompozitte PPy'nin yapısal bozunmasının uzun vadeli kararlılığı sınırladığını ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Antimon oksit, Kalay oksit, Polipirol, Kompozit, Elektrosentez, Süperkapasitör

## **ABSTRACT**

# **PREPARATION, CHARACTERIZATION AND SUPERCAPACITOR APPLICATION OF POLYPYRROLE/ANTIMONY OXIDE AND POLYPYRROLE/ANTIMONY OXIDE-TIN OXIDE COMPOSITE COAT ELECTRODES FOR ENERGY STROAGE**

**Meliha Gzde EKİÇ**

**Master of Science, Department of CHEMISTRY**

**Supervisor: Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK**

**January 2023, 72 pages**

The study depicts a one-step electrosynthesis of binary (and also ternary) composite based on polypyrrole (PPy) and SbO<sub>x</sub> (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (PPy/SbO<sub>x</sub>) (and also SnO<sub>2</sub> for PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>) on the pencil graphite electrode in an acetonitrile solution including Py and Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (and also Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) for the supercapacitor electrode. PPy/SbO<sub>x</sub> and PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> composites on graphite plate are characterized by XPS, XRD, TEM, BET, and FESEM by comparing with that of PPy homopolymer. The average pore size of the PPy/SbO<sub>x</sub> composite is 23.9 nm. SbO<sub>x</sub> and SnO<sub>2</sub> form in nano-size (28.3 – 77.8 nm) at anodic potentials and homogeneously encapsulate in PPy at a ratio of 1.2% - 1.5% due to their simultaneous synthesis. The binary and ternary composite-coated electrodes are

tested in 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using CV, EIS, and GCD methods. The specific capacitances of the PPy/SbO<sub>x</sub> and PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> composite-coated pencil graphite electrodes are 389.5 F g<sup>-1</sup> and 363.1 F g<sup>-1</sup>, respectively, at 5 A g<sup>-1</sup> for 1.0 mg cm<sup>-2</sup> loading. Accordingly, SbO<sub>x</sub> nanoparticles enhance the capacitive performance of PPy more than that of the SbO<sub>x</sub> and SnO<sub>2</sub> binary oxide, which is due to the contribution of the catalytic property of SbO<sub>x</sub>. Besides, SnO<sub>2</sub>, unlike SbO<sub>x</sub>, densely accumulates, filling the pores of the coating and reducing the capacitance by preventing accessible ions. For the anode of an asymmetric cell, PPy/SbO<sub>x</sub> is synthesized on graphite paper in the presence of carboxymethyl cellulose (CMC) to provide stability to the coating. PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC composite-coated graphite paper electrode assemblies with an activated carbon-based graphite paper electrode to construct an asymmetric supercapacitor (10 mg cm<sup>-2</sup> loading). While the potential window expands to 1.4 V, it delivers an energy density of 8.3 Wh kg<sup>-1</sup> and a power density of 3.5 kW kg<sup>-1</sup> at 5 A g<sup>-1</sup>. Cycle life is 65% after 1000 cycles with 90% coulombic efficiency at 5 A g<sup>-1</sup>. When the potential range is limited to 1.2 V, the cycle life increases to 88%. Post-mortem analysis of the anode reveals that structural degradation of PPy in the composite limits long-term stability.

**Keywords:** Antimony oxide, Tin oxide, Polypyrrole, Composite, Electrosynthesis, Supercapacitor

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, lisansüstü eğitimim boyunca desteğini her zaman hissettiğim değerli danıőman hocam Prof.Dr. Nuran ÖZÇİÇEK'e,

Desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen hocam Prof.Dr. Kadir PEKMEZ'e,

Tez çalıőmamın her aőamasında yorum ve değerlendirmeleri ile katkıda bulunan hocam Dr.Öğr. Üyesi Erhan KARACA'ya,

Bu tezin tamamlanmasında FYL-2022-19924 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi BAP birimine,

Hayatım boyunca koőulsuz destek veren, tez çalıőmalarımnda desteğini esirgemeyen, yanımda duran ve bunun karőılıđını tam olarak ödeyemeyecđim canım aileme,

Sonsuz Teőekkürler...

Meliha Gözde Çekiç

Ocak 2023, Ankara

# İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| <b>ABSTRACT</b> .....  | iii  |
| TEŞEKKÜR .....   | v    |
| İÇİNDEKİLER.....   | vi   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....  | xii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....   | xiii |
| 1. GİRİŞ .....   | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....   | 3    |
| 2.1. Süperkapasitörler.....  | 3    |
| 2.2. İletken Polimerler .....  | 5    |
| 2.2.1. İletkenlik Mekanizması .....  | 6    |
| 2.2.2. İletken polimerlerin Sentezi .....  | 8    |
| 2.3. Polipirol.....  | 9    |
| 2.4. Metal Oksitler.....   | 11   |
| 2.5. İletken Polimer Metal Oksit Kompozitleri ile İlgili Çalışmalar.....   | 13   |
| 2.6. Antimon Oksit ve Kalay Oksit ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....  | 14   |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....   | 16   |
| 3.1 Kimyasal Malzemeler .....  | 16   |
| 3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar .....  | 16   |
| 3.2.1. Üç Elektrotlu Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması.....  | 16   |
| 3.2.2. PPy/SbO <sub>x</sub> ve PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi .... | 17   |
| 3.2.3. İki Elektrotlu Asimetrik Hücrenin Hazırlanması ve Testleri .....  | 18   |
| 3.2.4. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler.....  | 19   |
| 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları .....   | 21   |
| 3.3.1. Numuların Hazırlanması .....  | 21   |
| 3.3.2. Karakterizasyon Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler.....  | 21   |

|   |    |
|---|----|
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....   | 24 |
| 4.1. PPy/SbO <sub>x</sub> ve PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu ..... | 24 |
| 4.1.1. Asetonitril Ortamında Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ve Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'in Elektrokimyasal Davranışı     | 24 |
| 4.1.2. PPy/SbO <sub>x</sub> Kompozitinin Elektrokimyasal Sentezi .....  | 25 |
| 4.1.3. PPy Homopolimerinin Elektrokimyasal Sentezi .....  | 32 |
| 4.1.4. Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Varlığında Kompozit Oluşumunun Mekanizması.....  | 34 |
| 4.1.5. PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kompozitinin Elektrokimyasal Sentezi.....   | 35 |
| 4.2. PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kaplamalarının Karakterizasyonu.....                               | 38 |
| 4.2.1. PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> ve PPy, Kaplamaların XPS Analizleri .....                        | 38 |
| 4.2.2. PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kaplamalarının XRD Analizleri .....                              | 41 |
| 4.2.3. FESEM, EDX ve TEM .....  | 43 |
| 4.2.3. BET Analizi .....  | 48 |
| 4.3. PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kaplamalarının Elektrokimyasal Empedans Spektrumları.....          | 48 |
| 4.4. PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> Kompozit Kaplı KG elektrotların GCD Testleri.....                  | 51 |
| 4.4. Asimetrik Süperkapasitör Hücre.....  | 54 |
| 5. YORUM.....   | 62 |
| 6. KAYNAKLAR .....  | 64 |
| EKLER.....  | 70 |
| EK 1  | 70 |
| EK 2 – Anketler .....   | 70 |
| EK 3 – Etik Kurul İzin Belgesi .....  | 70 |
| EK 4 - Tezden Türetilmiş Yayınlar .....   | 70 |
| EK 5 - Tezden Türetilmiş Bildiriler.....  | 70 |
| EK 6 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....   | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | 72 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1. 1. Ragone eğrisi [5].....  | 1  |
| Şekil 2. 1. Bazı iletken polimerlerin yapısı [21].....  | 5  |
| Şekil 2. 2. Enerji bant modelleri [18].....   | 6  |
| Şekil 2. 3. Polipirolün polaron ve bipolaron yapısı [18].....   | 7  |
| Şekil 2. 4. İletken polimerde (İP) n-tipi ve p-tipi katkılama işlemi [25].....  | 8  |
| Şekil 2. 5. Elektrokimyasal biriktirilen polipirolün yapısı.....  | 10 |
| Şekil 2. 6. Polipirolün polimerizasyon mekanizması [28]. ....   | 11 |
| Şekil 3. 1. İki elektrotlu sistemde kullanılan GK elektrot ve asimetrik split test hücresi.....   | 19 |
| Şekil 3. 2. Tersinir redoks reaksiyonuna ait CV. ....   | 20 |
| Şekil 4. 1. (a) Kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyinde ( $0.00635 \text{ cm}^2$ ) 100 mM TBABF <sub>4</sub> / asetonitril ortamında (a) 20 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (65 mM HBF ve 185 mM H <sub>2</sub> O varlığında) (b) 250 mM Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 'nin (80 mM HBF <sub>4</sub> ve 960 mM H <sub>2</sub> O varlığında) elektrokimyasal davranışı, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....   | 25 |
| Şekil 4. 2. 100 mM TBABF <sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde 100 mM Py ve (a) 2.0 mM, (b) 5.0 mM, (c) 10 mM, ve (d) 15 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> içeren sentez çözeltilerinde biriktirilen PPy/SbO <sub>x</sub> kompozit kaplı elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV'leri, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .....   | 27 |
| Şekil 4. 3. (a) 75 mM, (b) 100 mM, (c) 125 mM Py ile 5.0 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF <sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde PPy/SbO <sub>x</sub> kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içinde alınmış CV'leri, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ....  | 29 |
| Şekil 4. 4. (a) PPy/SbO <sub>x</sub> kompozitinin KG elektrot yüzeyine 100 mM Py ve 5.0 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF <sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmesi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı (sentez çözeltisi, Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> stok çözeltisinden kaynaklanan 15 mM HBF <sub>4</sub> ve 50 mM H <sub>2</sub> O içermektedir), (b) (a)'da verilen kaplanmış elektrodun sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınmış CV (- -- kaplanmamış KG elektrodun CV), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .... | 30 |

- Şekil 4. 5.** KG elektrot yüzeyine kaplanan PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitin sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde (a) 5 – 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında kaydedilen CV'leri, (b) tarama hızına karşı anodik (I<sub>a</sub>) ve katodik pik (I<sub>k</sub>) akımlarının değişimi..... 31
- Şekil 4. 6.** (a) PPy'nin KG elektrot yüzeyine 100 mM Py içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde (-0.2 V) – (1.2 V) (SCE'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri ile sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı, (b) (a)'da verilen kaplamanın sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV (---kaplanmamış KG elektroda ait CV)  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 33
- Şekil 4. 7.** (a) sadece Py (PPy), (b) Py, HBF<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O (PPy) ve c) Py ve Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (PPy/SbO<sub>x</sub>) içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 34
- Şekil 4. 8.** 100 mM Py, 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve (a) 1.5 mM (b) 2.5 mM (c) 5.0 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozit kaplamaların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 36
- Şekil 4. 9.** (a) PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin KG elektrot yüzeyine 100 mM Py, 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve 1.5 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı (b) (a)'da verilen kaplamanın sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV (---kaplanmamış KG elektroda ait CV),  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 37
- Şekil 4. 10.** (a) PPy, (b) PPy (HBF<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O), (c) PPy/SbO<sub>x</sub>, (d) PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kaplamaların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde alınan CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 38
- Şekil 4. 11.** Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sb 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları. .... 39
- Şekil 4. 12.** Grafit levha yüzeyine kaplanan PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sb 3d, (c) Sn 3d, (d) N 1s XPS spektrumları..... 40
- Şekil 4. 13.** Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sn 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları. .... 41
- Şekil 4. 14.** Grafit levha yüzeyine sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>, PPy/SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplamaların XRD spektrumları. .... 42

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 4. 15. (a)</b> Kaplanmamış ve <b>(b)</b> PPy kaplı grafit levha yüzeylerinin FESEM-SE görüntüleri. ....   | 43 |
| <b>Şekil 4. 16. A.</b> SbO <sub>x</sub> <b>B.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> kaplı grafit levha yüzeyinin <b>(a)</b> FESEM-SE, <b>(b)</b> FESEM-BSE görüntüleri ve <b>(c)</b> bu kaplamaların EDX-Sb haritalamaları. ....  | 44 |
| <b>Şekil 4. 17.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> kaplı grafit levha yüzeyinin EDX spektrumu. ....  | 45 |
| <b>Şekil 4. 18.</b> Grafit levha yüzeyine kaplanan PPy/SbO <sub>x</sub> kompozitin EDX-C (kırmızı nokta), EDX-N (mavi nokta), EDX-F (mor nokta) ve EDX-O (yeşil nokta) haritalamaları. ....  | 45 |
| <b>Şekil 4. 19.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> kaplamaya ait TEM görüntüleri. ....   | 46 |
| <b>Şekil 4. 20.</b> Grafit levha yüzeyine kaplanmış PPy/SbO <sub>x</sub> kompozitinin <b>(a)</b> BET izotermi ve <b>(b)</b> BJH gözenek boyutu dağılımı. ....  | 48 |
| <b>Şekil 4. 21.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> , PPy ve H <sub>2</sub> O ile HBF <sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy, kaplanmış KG elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki EIS ölçümlerinden elde edilen <b>(a)</b> Nyquist, <b>(b)</b> Bode eğrileri. .... | 49 |
| <b>Şekil 4. 22.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> , PPy, H <sub>2</sub> O ve HBF <sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy kaplanmış elektrotlar ve kaplanmamış KG elektrot için sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 5 A g <sup>-1</sup> akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrileri. .... | 52 |
| <b>Şekil 4. 23.</b> KG elektrot yüzeyine CMC varlığında ve yokluğunda sentezlenen PPy/SbO <sub>x</sub> elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilen 5000 döngü boyunca döngü ömründeki değişim. ....   | 53 |
| <b>Şekil 4. 24.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC kaplı (anot) ve karbon bazlı (katot) elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV'leri, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....   | 54 |
| <b>Şekil 4. 25.</b> Asimetrik hücrenin hazırlanması. ....  | 55 |
| <b>Şekil 4. 26.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC kaplı grafit kağıt (GK) (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik hücreye ait (0.0 V) – (1.4 V) aralığında alınan CV, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ....  | 56 |
| <b>Şekil 4. 27.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik hücreye ait EIS ölçümlerinin <b>(a)</b> Nyquist ve <b>(b)</b> Bode eğrileri olarak gösterimi. ....   | 56 |
| <b>Şekil 4. 28.</b> PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC anot ve karbon bazlı katot elektrotlardan hazırlanan asimetrik hücrenin farklı akım yoğunluklarında (5 – 15 A g <sup>-1</sup> ) kaydedilen GCD eğrileri. ....  | 58 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 4. 29.</b> 5 A g <sup>-1</sup> akım yoğunluğunda, (0.0 V) – (1.4 V) potansiyel aralığında asimetrik hücrenin 5000 döngü boyunca elde edilen döngüsel kararlılık test sonuçları. ....                                      | 59 |
| <b>Şekil 4. 30.</b> 5000 döngü sonrasında hücreden ayrılan GK//PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC (anot) yüzeyinin aynı bölgeden alınmış FESEM-SE görüntüleri.....  | 60 |
| <b>Şekil 4. 31.</b> 5000 döngü sonrası hücreden ayrılan GK//PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC elektrodun (a) genel, (b) dekonvole Sb 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları.....  | 61 |
| <b>Şekil 4. 32.</b> 5000 döngü kararlılığı testi öncesinde ve sonrasında hücreden ayrılan GK//PPy/SbO <sub>x</sub> /CMC (anot) yüzeyinin sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde kaydedilen EIS spektrumları. .... | 61 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 2. 1. Bazı iletken polimerlerin maksimum iletkenlik ve katkılama çeşitleri [26].<br>.....   | 8  |
| Çizelge 4. 1. 100 mM Py ve 5.0 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF <sub>4</sub> / asetonitril<br>çözeltilisinde çeşitli potansiyel aralıklarında sentezlenen PPy/SbO <sub>x</sub> kompozit kaplı<br>elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilisinde 100 mV s <sup>-1</sup> 'de alınan CV'lerinden Eşitlik<br>1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (C <sub>m</sub> ) değerleri. (5.0 mM Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> stok<br>çözeltilisi 15 mM HBF <sub>4</sub> ve 50 mM H <sub>2</sub> O içermektedir.)..... | 26 |
| Çizelge 4. 2. KG elektrot yüzeyine farklı koşullarda çok döngülü dönüşümlü voltametri<br>ile sentezleyerek kaplamış elektrotların sulu 100 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilisi içerisinde<br>alınan CV'lerinden hesaplanan spesifik kapasitans (C <sub>m</sub> ) değerleri.....   | 28 |
| Çizelge 4. 3. KG elektrot yüzeyine kaplanmış PPy/SbO <sub>x</sub> kompozit kaplı elektrotlar için<br>farklı tarama hızlarındaki CV'lerinden elde edilen C <sub>m</sub> değerleri. ....  | 32 |
| Çizelge 4. 4. İkili ve üçlü kompozit ve PPy kaplanmış KG elektrotların sulu 100 mM<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilisi içerisinde alınan EIS spektrumlarının R <sub>s</sub> (C <sub>dl</sub> (R <sub>ct</sub> W))C <sub>pc</sub> devresi ile<br>çakıştırılması sonucu elde edilen parametreler. ....  | 51 |
| Çizelge 4. 5. PPy, H <sub>2</sub> O ve HBF <sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy, PPy/SbO <sub>x</sub> , PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub><br>kaplanmış KG elektrotlar için GCD eğrilerinden hesaplanan C <sub>m</sub> değerleri. ....   | 53 |
| Çizelge 4. 6. Hazırlanan asimetrik hücrenin EIS ölçümlerinin R <sub>s</sub> (C <sub>dl</sub> (R <sub>ct</sub> W))C <sub>pc</sub> eşdeğer<br>devre modellemesi ile çakıştırılmasından elde edilen parametreler.....  | 57 |
| Çizelge 4. 7. Asimetrik hücreye ait farklı akım yoğunluklarında alınan GCD eğrilerinden<br>hesaplanan C <sub>m</sub> , E ve P değerleri.....  | 58 |
| Çizelge 5. 1. Literatürde yer alan bazı süperkapasitör çalışmaları ve elde edilen<br>sonuçlar.....  | 63 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| $C_m$          | Spesifik kapasitans       |
| $\Delta t$     | Deşarj süresi             |
| $I_a$ ve $I_c$ | Anodik ve katodik akım    |
| $m$            | Kütle yüklemesi           |
| $E$            | Enerji yoğunluğu          |
| $P$            | Güç yoğunluğu             |
| $R_s$          | Çözelti direnci           |
| $R_{ct}$       | Elektron transfer direnci |
| $C_{dl}$       | Çifte tabaka kapasitansı  |
| $C_{pc}$       | Psödokapasitans           |

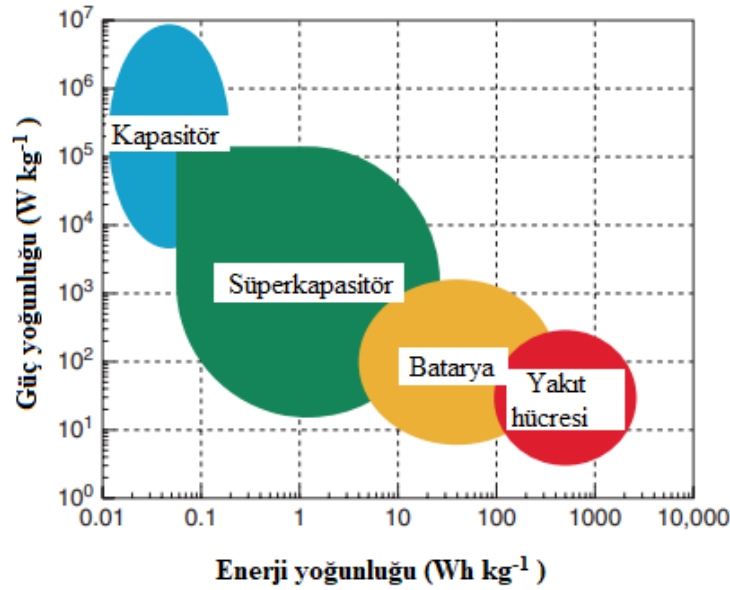
### Kısaltmalar

|       |   |
|-------|---|
| CV    | Dönüşümlü Voltamogram                       |
| EIS   | Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi     |
| GCD   | Galvanostatik şarj-deşarj                   |
| SEM   | Taramalı Elektron Mikroskobu                |
| FESEM | Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SE    | İkincil Elektron                            |
| BSE   | Geri Saçılan Elektron                       |
| EDX   | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi     |
| XRD   | X-Işını Kırınım Difraksiyonu                |
| XPS   | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi         |

|                    |   |
|--------------------|---|
| TEM                | Geçirimli Elektron Mikroskobu                 |
| BET                | Brunauer Emmet Teller                         |
| BJH                | Barrett Joyner Halenda                        |
| EDLC               | Elektriksel Çifte Tabaka Kapasitörü           |
| KGE ve KG          | Kalem ucu grafit elektrot ve kalem ucu grafit |
| GK                 | Grafit kağıt                                  |
| SCE                | Doymuş kalomel elektrot                       |
| Py                 | Pirol   |
| PPy                | Polipirol                                     |
| TBABF <sub>4</sub> | Tetrabütülamonyum tetrafloroborat             |
| CMC                | Karboksimetil selüloz                         |
| PVA                | Polivinil alkol                               |
| PVDF               | Polivinilidin florür                          |

# 1. GİRİŞ

Enerji ve çevre insan yaşamı için önemli konulardır [1]. Fosil yakıtlar dünyada önemli ölçüde karbon birikimlerine sebep olmakta ve sera gazlarına en büyük katkısı sağlamaktadır [2]. Çevre kirliliği gibi önemli bir problemi dikkate alarak sürdürülebilir enerji için enerji depolama aygıtlarına ve bu aygıtlar için umut vaat eden etkili ve düşük maliyetli materyaller geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bataryalar, yakıt hücreleri, süperkapasitörler enerji depolama aygıtlarındandır. Ragone eğrisinde (Şekil 1.1) yüksek enerji yoğunluğunda yakıt hücrelerini, yüksek güç yoğunluğunda ise süperkapasitörleri görmekteyiz. Yakıt hücreleri ve süperkapasitörlerin arasında ise bataryalar bulunmaktadır. Bir başka deyişle süperkapasitörler bataryalara göre düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen güç yoğunlukları yüksektir. Süperkapasitörlerin hızlı şarj-deşarj olabilmeleri, düşükdeşarj süresi ve dögüsel karalılıklarının daha iyi olması gibi özellikleri bataryalara göre üstünlükleridir [3, 4].



Şekil 1. 1. Ragone eğrisi [5].

Süperkapasitörler laptop, dijital kamera, telefon gibi taşınabilir aygıtlarda, forkliftler, yük vinçleri ve elektrikli araçlarda güç sağlayıcı olarak kullanılabilme kapasitesine sahiptir [6, 7]. Süperkapasitörler bataryalar veya yakıt hücreleriyle birlikte kullanıldığında araçlarda frenlemeden gelen enerjiyi depolamakta ve güç sağlayan enerji depolama aygıtı olarak görev almaktadırlar. Bu nedenle düşük emisyonlu hibrit araçlar ve yakıt hücreli



arabalarda oldukça umut verici aygıtlardır. Elektrikli araç üreticileri uygun pil veya süperkapasitörler ile içten yanmalı motorlara alternatif araçlar geliştirmişler. Bunun yanı sıra yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler bir güç kesintisi yaşanması durumunda yedek jeneratörün devreye girmesi arasındaki kısa sürede güç kaynağı olarak kullanılabilen yedek güç kaynağı görevi üstlenirler. Süperkapasitörler için özellikle otomotiv sektörü en hızlı büyüyen pazar olmaktadır ve 2026 yılına kadar 2.7 milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir [8].

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre elektriksel çifte tabaka kapasitörler ve psödokapasitörler olmak üzere genellikle iki gruba ayrılmaktadır [9, 10]. Psödokapasitörler enerjiyi aktif türlerin redoks reaksiyonları sayesinde depolanmaktadır. Psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerler,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi metal oksitler ve bunların kompozitleri kullanılmaktadır. Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi oldukça önemlidir [11]. Gözenekli, geniş yüzey alanına sahip ve iletken elektrot malzeme seçimi ile yüksek enerji kapasitesine ulaşılmaktadır. Bir diğer etken ise elektrolit seçimidir. Elektrolitin konsantrasyonu, çalıştığı potansiyel aralık ve elektrot malzemesi ile arasındaki yük transferi oldukça önemlidir.

Literatürde süperkapasitör için elektrot malzemesi olarak PPy/SbO<sub>x</sub> ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılarak hazırlandığı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında üç elektrotlu hücre kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile PPy ve içinde homojen olarak dağılmış nano boyutta SbO<sub>x</sub> kompozitinin eş zamanlı sentezi grafit elektrot (cam çubuk içine epoksi ile sabitlenmiş kalem ucu grafit elektrot, grafit plaka, grafit levha) yüzeyine gerçekleştirildi ve süperkapasitör hücresinde anodun elektroaktif malzemesi olarak kullanıldı. Ayrıca SnO<sub>2</sub>'nin PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitine etkisini araştırmak için aynı yöntem ile PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompoziti hazırlandı. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş kompozitlerin spektroskopik ve elektrokimyasal özellikleri SEM, XRD, XPS, CV, EIS ve GCD yöntemleri kullanılarak incelendi. Büyük alanlı grafit kağıt yüzeyine belirlenen optimum koşullarda sentezlenmiş PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kompozit anot ve karbon esaslı kaplanmış grafit kağıt elektrot katot PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jel elektroliti içinde süperkapasitör hücresi olarak test edildi ve literatürdeki benzer elektrotların performansı ile karşılaştırıldı.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Süperkapasitörler

Süperkapasitör anot ve katot olmak üzere iki elektrot, seperatör ve elektrotların daldırıldığı elektrolitten oluşmaktadır. Enerji elektriksel çifte tabakanın elektrostatik yük ile veya tersinir redoks reaksiyonun yük transferi ile depolamaktadır [4]. İlk kez 1957 yılında Becker tarafından patent alınarak elektrokimyasal çifte tabaka kapasitörü üretilmiştir. Enerji elektrot ile elektrolit arasında elektrostatik (Faradayik olmayan) yük ile depolanmıştır [1, 12]. Daha sonra 1989'da Rus şirketi ELIT ilk kez simetrik süperkapasitörü tanıtmıştır. 1991 yılında ise Conway grubu tarafından yüksek kapasitansa sahip RuO<sub>2</sub> ile elektrot ile elektrolit arasında indirgenme yükseltgenme reaksiyonları yoluyla yük depolayan (Faradayik proses) psödokapasitörler geliştirilmiştir.

Elektriksel çifte tabaka kapasitöründe (EDLC) elektrot, elektrolit içine daldırıldığında elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde çifte tabaka oluşmakta ve yükler bu ara yüzeyde elektrostatik olarak depolanmaktadır [12, 13]. Burada elektrot ile elektrolit arasında yük transferi gerçekleşmediğinden kapasitans aktif elektrot malzemesinin yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi özelliklere bağlıdır. EDLC'de şarj prosesinde elektronlar dış döngüden katottan anoda doğru taşınır ve anyonlar anoda doğru hareket ederken katyonlar katoda doğru hareket etmektedir [14]. Deşarj prosesinde de bu olayın tersi gerçekleşmektedir. Böylece elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çifte tabakada enerji depolanmaktadır. EDLC yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve kapasitansı elektrot malzemesi ile ilişkili olduğundan gözenekli ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, grafen ve karbon nanotüp gibi karbon bazlı elektrot malzemeleri kullanılmaktadır.

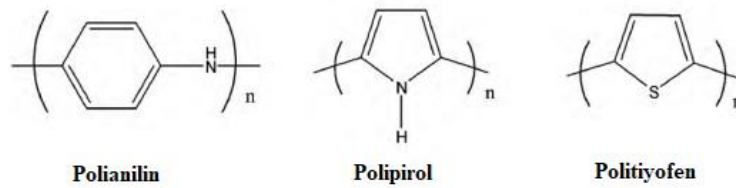
Psödokapasitörlerde ise aktif elektrot malzemesinin yüzeyinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları sayesinde enerji depolanmaktadır. Metal oksitler, metal hidrürler, iletken polimerler ve bunların kompozitleri elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [14, 15]. Psödokapasitörde voltaj uygulandığında elektrot materyali üzerinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları meydana gelir bu da süperkapasitör hücreden geçen akım ile sonuçlanmaktadır [16]. Elektrot yüzeyinde meydana gelen faradayik prosesler metal oksitlerin tersinir redoks reaksiyonları ve iletken polimer bazlı elektrotların tersinir elektrokimyasal doping/dedoping yoluyla gerçekleşmektedir.

Psödokapasitörler, EDLC'e göre daha yüksek kapasitans değeri ve enerji yoğunluğu sergilemektedir. Fakat psödokapasitörler faradayik prosesin faradayik olmayan proseslere göre daha yavaş olmasından dolayı genel olarak EDLC'e göre daha düşük güç yoğunluğuna sahiptirler. Bu noktada hücrenin enerji ve güç yoğunluğunu iyileştirmek için EDLC'lerin elektrot malzemelerinin ve psödokapasitör elektrot malzemelerinin birlikte kullanıldığı hibrit süperkapasitör ve asimetrik elektrot yapıları yaygın olarak kullanılmaktadır. 2000 yılından beri süperkapasitörlerde enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, spesifik kapasitans açısından bir sıçrama olmuştur [12]. İlk kez 2007 yılında kullanılan hibrit süperkapasitörlerde, hem faradayik hemde faradayik olmayan prosesleri kullanan EDLC tek bir aygıtta birleştirilmiştir. Bu sistem faradayik elektrodun yüksek spesifik kapasitans ile yüksek enerji yoğunluğunu ve faradayik olmayan elektrotdan kaynaklanan yüksek güç yoğunluğunu sağlamaktadır [1, 7].

Hibrit süperkapasitörler kompozit, asimetrik ve batarya tipi olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Kompozit hibrit süperkapasitör, elektrot olarak hem karbon bazlı hem de metal oksitlerin özelliklerini birleştirerek spesifik kapasitans, döngüsel kararlılık sağlamaktadır [2, 7, 17]. Karbon, psödokapasitif materyal ile elektrolit arasındaki etkileşimi arttıran yüzey alanını sağlarken metal oksit ise redoks reaksiyonları sayesinde yük depolamaktadır. Asimetrik hibrit süperkapasitörler, biri faradayik olmayan EDLC'nin diğeri de faradayik psödokapasitör elektrot malzemeleri olmak üzere iki farklı elektrottan oluşmaktadır. Biri kapasitif elektrot, diğeri faradayik elektrot olarak çalıştığından, güç ve enerji yoğunluğu gereksinimini karşılamak için aynı anda çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Karbon bazlı elektrot katot olurken metal oksitlerin veya iletken polimerlerin kullanıldığı elektrot anot olmaktadır. Katodun uzun döngüsel kararlılığı ve anodun yüksek kapasitans avantajlarını birleştirerek yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde edilmektedir. Simetrik hibrit süperkapasitörlerde elektrotlar aynı malzemeden oluşmaktadır. Batarya tipi hibrit süperkapasitörde, pil elektrodu ile süperkapasitör elektrodunun birleşimini vermektedir. Bu konfigürasyon, pillerin özelliklerini ve süper kapasitörlerin şarj sürelerini birleştirerek ve hem süper kapasitör hem de pilin özelliklerini tek bir hücrede elde ederek hem daha yüksek enerjili kapasitörlere hem de daha yüksek güce sahip pillere olan ihtiyacı karşılar.

## 2.2. İletken Polimerler

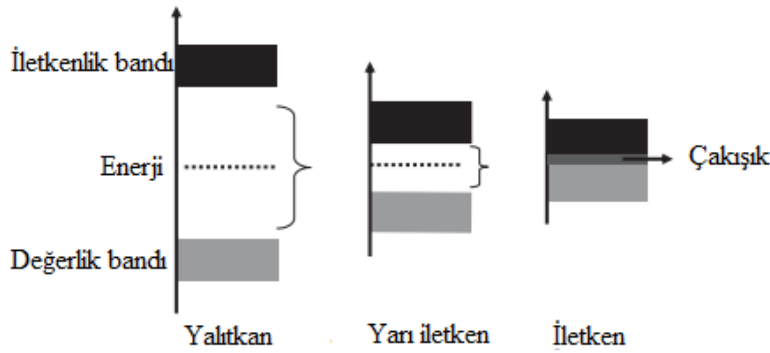
İletken polimerler, polimer zinciri boyunca konjuge bağlar aracılığı ile elektriği ileten polimerlerdir [10]. Polimer zinciri boyunca yük hareketliliği veya delokalizasyonu sağlayan polimerdeki tek ve çift bağların varlığıdır. Böylece polimer zincirindeki  $\pi$  bağlı elektronların delokalizasyonu ile iletkenlik sağlanır [18]. İletken polimerlerin iletkenliği dopant olarak adlandırılan katyonik veya anyonik türler varlığında kimyasal veya elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elde edilmektedir [19]. 1977 yılında Shirakawa, Heeger, MacDiarmid tarafından konjuge polimer olan poliasetilenle elektriksel iletkenliğin raporlanmasıyla iletken polimerler birçok araştırmacının ilgisini çekmeye başlamıştır [20]. Şekil 2.1’de bazı iletken polimerlerin yapısı verilmektedir [21]. 2000 yılında iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesiyle kimya alanında Nobel ödülü almışlardır. 1985 yılında ise MacDiarmid polianilin özelliklerini keşfetti [22]. Polianilin, anilin yükseltgeyici kullanarak kimyasal polimerizasyon veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilir. 1979 yılında polipirol ve 1980 yılında polianilinden sonra 1982 yılında politiyofen ilk defa hazırlanmıştır. Organik polimerlerin özelliği ile yarı iletkenlerin özelliklerinin birleşmesiyle iletken polimerler sensör, kataliz, batarya ve süperkapasitör gibi enerji depolama uygulamalarında kullanılmaktadır [20]. Ancak poliasetilenin havadaki yüksek kimyasal kararsızlığı bilimsel çalışmaları sınırlamıştır [19]. Polipirol, polianilin, politiyofen ve türevleri yüksek iletkenlik, kolay polimerizasyon ve düşük maliyet nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanılan başlıca iletken polimerlerdir [12]. Bu iletken polimerler iyi iletkenlik, döngüsel kararlılık, geniş spesifik alanı ve büyük kapasitans değeri ile süperkapasitör uygulamalarında tercih edilmektedir [23]. Ayrıca iletken polimerlerin kullanıldığı süperkapasitör elektrotlarının esneklik ve işlenebilirlik gibi fiziksel avantajlara da sahiptir. Bu nedenlerle elektriksel olarak iletken polimerler faradayik psödokapasitör için umut verici elektrot malzemeleridir.



Şekil 2. 1. Bazı iletken polimerlerin yapısı [21].

### 2.2.1. İletkenlik Mekanizması

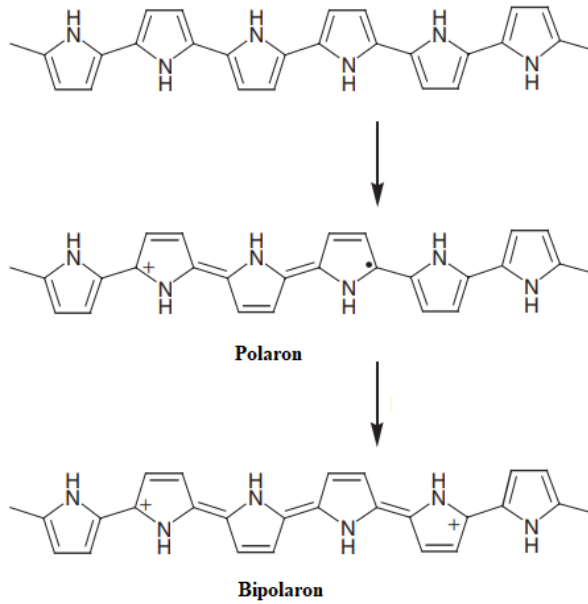
Konjuge polimerler,  $\pi$  değerlik bandı ile  $\pi^*$  iletkenlik bandı yapılarını içeren delokalize  $\pi$  elektron yapısına sahiptir [24]. İletken polimerlerin temel durumunda değerlik bantları tamamen dolu iken iletkenlik bantları tamamen boştur. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) değerlik bandını ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) iletkenlik bandını oluşturmaktadır ve arasındaki boşluk konguje polimerin bant aralığı olarak adlandırmaktadır (Şekil 2.2). İletken polimerler için bant aralığı 1.5 – 3.0 eV değerindedir.



Şekil 2. 2. Enerji bant modelleri [18].

Yarı iletkenlerde bant aralığı dardır ve oda sıcaklığında elektronların termal olarak uyarılması ile değerlik bandından iletkenlik bandına geçiş olur [18]. Fakat iletken polimerlerin elektriksel özellikleri yarı iletkenlerde tanımlanan mekanizma ile gerçekleşmemektedir. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği doping yoluyla konjuge  $\pi$  sisteminde yüklerin taşınması ile gerçekleşmektedir. İletken polimerlerde gerçekleşen elektronik olayları açıklamak için polaron, soliton ve bipolaron kavramları kullanılmaktadır. İletken polimerler, konjuge polimer zincirini p-doped ve n-doped halde katkılayabilmektedir [16, 24]. Pozitif yüklü polimerler p-katkılı olarak adlandırılır ve polimer zinciri boyunca elektron nötrlüğünü sağlamak için karşı anyon ile katkılanır. İndirgenme ile negatif yüklü polimerler n-katkılı olarak adlandırılırken zincir boyunca elektron nötralitesini sağlamak için karşı katyon ile katkılanırlar. Katkılama işlemi sonucunda HOMO'nun enerji seviyesi artar veya LUMO'nun enerji seviyesi azalır ve böylece iletkenlik artmış olur. Polimer zincirine bir elektron verilmesi veya polimer zincirinden bir elektron koparılması sonrasında oluşan radikal katyon veya radikal

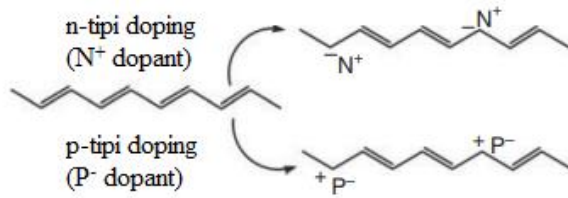
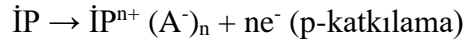
anyonların birbirinden ayrılması ile nötr, pozitif veya negatif soliton ortaya çıkmaktadır [25]. Soliton polimer zincirinde katkılama işlemi ile ortaya çıkan bozulma durumunun temel halidir. Tek bir eşleşmemiş elektron bulunduran polaron yeni bir elektronik seviye ile sonuçlanmaktadır. Dikasyon veya dianyon oluşumuna bipolaron denilmektedir. Bipolaron iki farklı polaron durumunun birleşmesi gibi düşünülebilir. Ancak iki polaron durumunda daha düşük enerjiye sahiptir. Şekil 2.3'te polipirolün polaron ve bipolaron yapısı gösterilmektedir [18, 26]. Polipirolün  $\pi$  konjuge yapısından bir elektronun uzaklaştırılmasıyla polaron olarak adlandırılan katyon radikali oluşmaktadır. Polimer zincirinden bir elektronun çıkarılmasıyla polipirol zincir yapısında kinoid yapılar oluşmaktadır. Bu yapısal bozukluk dört pirol halkasını kapsamaktadır. Polimer zincirinden bir elektron daha alındığında yine dört pirol halkasına uzanan bipolaron yapısı oluşmaktadır.



**Şekil 2. 3.** Polipirolün polaron ve bipolaron yapısı [18].

Doping işlemi, iletken polimerlerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi iyot,  $AsF_5$ ,  $H_2SO_4$  gibi elektron alıcı türler veya alkali metaller gibi elektron verici türler ile yapılmaktadır [25]. p-tipi katkılamada elektronların değerlik bandından yani iletken polimerin HOMO'sundan yükseltgen madde tarafından alınmasıdır. Bu yükseltgen madde p-tipi dopant olarak tanımlanmaktadır. p-tipi dopant iletken polimeri yükseltgeyerek pozitif

yüklü polimer oluşturur. n-tipi katkılamada indirgeyici madde tarafından konjuge polimere bir elektronunun vermesiyle gerçekleşmektedir. İndirgeyici madde n-tipi dopant olarak tanımlanmaktadır. İletken polimer indirgenir ve negatif yüklü bir polimere dönüşür. Polimer zincirinde p-tipi ve n-tipi katkılama esnasında dopant kullanılmasıyla elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgenme tepkimeleri aşağıdaki gibidir [21, 26] (Şekil 2.4, Çizelge 2.1).



Şekil 2. 4. İletken polimerde (İP) n-tipi ve p-tipi katkılama işlemi [25].

Çizelge 2. 1. Bazı iletken polimerlerin maksimum iletkenlik ve katkılama çeşitleri [26].

| Polimer         |  | Maksimum iletkenlik | Katkılama çeşidi |
|-----------------|--|---------------------|------------------|
| Poliasetilen    |  | 200 - 1000          | n,p              |
| Poliparafenilen |  | 500                 | n,p              |
| Polipirol       |  | 40 - 200            | p                |
| Politiyofen     |  | 10 - 100            | p                |

### 2.2.2. İletken polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanabilir [20]. Kimyasal polimerizasyon monomer ve demir klorür ( $FeCl_3$ ) gibi yükseltgen içeren çözeltide gerçekleşmektedir [9]. Yükseltgen madde monomeri yükseltgeyerek katyon

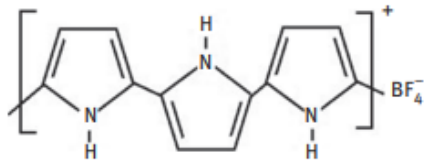
radikali oluşturur. Oluşan katyon radikal diğer monomer veya katyon radikali ile reaksiyona girerek dimer yapısını oluşturur. Yükseltgenme ve reaksiyona girme işlemlerinin devam etmesiyle büyüyen zincir iletken polimerleri oluşturur. Elektrokimyasal polimerizasyonda ise elektrolit varlığında monomerin anodik oksidasyonu ile elektrot yüzeyine biriktirilmesi ile gerçekleşmektedir [20]. Kimyasal polimerizasyon ile iletken polimer toz olarak sentezlenirken elektrokimyasal polimerizasyon da çalışma elektrodu üzerine film şeklinde biriktirilmektedir [18-20, 27]. Elektrokimyasal polimerizasyonun ilk basamağı yükseltgenme potansiyelinde aromatik halkasının oksidasyonu ile radikal katyon oluşmaktadır. Radikal-radikal birleşmesiyle iki protonun ayrılması ardından dimer oluşumu gerçekleşir. Dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikal oluşmaktadır. Polimerizasyon monomerlerin katyon radikalleri ile oligomer radikallerine bağlanması ile devam eder. Elektrot çevresinde radikallerin tükenmesiyle polimerizasyon işlemi sonlanmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal polimerizasyonda oluşan katyon radikalleri elektrot yüzeyine yakın bulunmaktadır ve çevresini nötr monomerden ziyade katyon radikalleri ile çevrelenmektedir. Kimyasal polimerizasyon ile kıyaslandığında, elektrokimyasal polimerizasyon polimerin morfolojisi, elektrokimyasal potansiyeli, polimerizasyon hızı ve film kalınlığının kontrol edilmesi gibi avantajlara sahiptir. İletken polimerler hızlı redoks tepkimeleriyle kapasitans sağlarlar. Yükseltgenme meydana geldiğinde iyonlar polimer zincirine aktarılır ve indirgenme sırasında polimer zincirindeki iyonlar elektrolite geçerler [16]. İletken polimerlere iyonların aktarılmasıyla yükü dengelemek için pozitif veya negatif olarak yüklenebilirler. Böylece iletken polimerler indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlar ile polimer zinciri üzerindeki delokalize olan elektronlar sayesinde elektriksel iletkenlik kazanırlar.

### **2.3. Polipirol**

Polipirol psödokapasitörler için en yaygın kullanılan p-tipi iletken polimerlerden biridir. Yüksek iletkenlik, hızlı şarj-deşarj, düşük maliyet ve yüksek enerji yoğunluğu gibi özelliklerine sahiptir [10]. Polipirol pirol siyahı olarak 1916'da kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Polipirol kimyasal yöntem ile sentezlendiğinde  $FeCl_3$  gibi yaygın kullanılan yükseltgen kullanılmaktadır [18, 19]. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak polipirol ilk kez 1968 yılında Dall'Olio ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile sentezlendiğinde genellikle asetonitril gibi



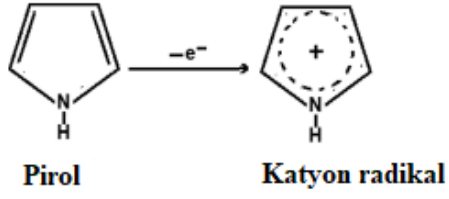
susuz ortam ve elektrot olarak grafit, platin ve çelik elektrot tercih edilmektedir. Piyrolün asetonitril içerisinde elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle platin elektrot üzerine biriktirildiği çalışma 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Polipirol genellikle tek yüklü veya çok yüklü anyonlar ile katkılanmaktadır. Asetonitril içindeki pirolün  $\text{Et}_4\text{N}^{3+}\text{BF}_4^-$  destek elektrolit varlığında elektrokimyasal polimerizasyonunda oluşan filmlerde polimer zincirinde 4:1 oranda  $\text{BF}_4^-$  iyonları bulunmaktadır (Şekil 2.5) [28].



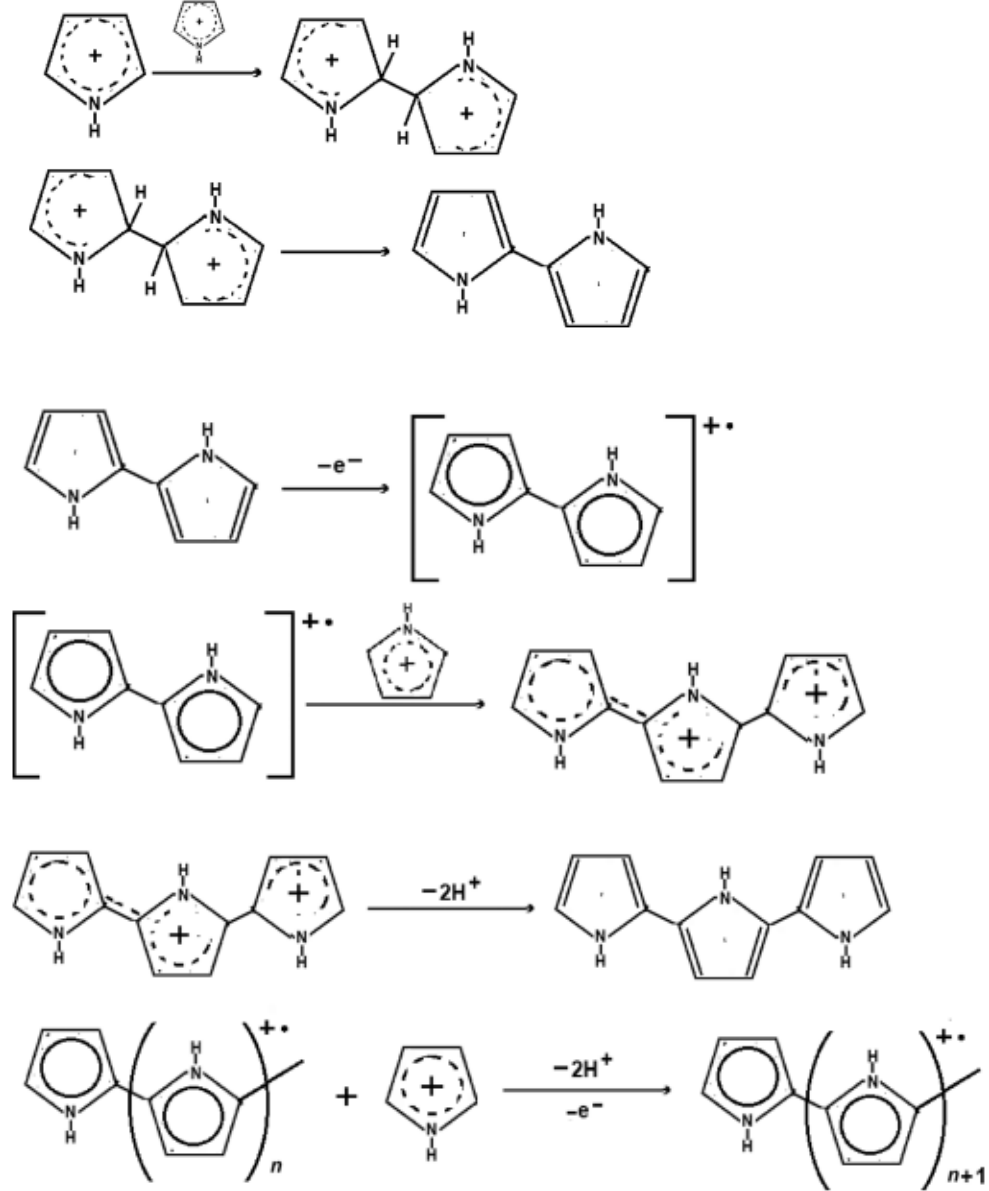
Şekil 2. 5. Elektrokimyasal biriktirilen polipirolün yapısı.

Üretilen film miktarı veya kullanılan elektrodun etkin alanı biliniyorsa üretilen filmin kalınlığı uygulanan akım ile kontrol edilebilir [28]. Bu kontrol elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonunun sahip olduğu stokiyometri ile mümkün olmaktadır. Akım yoğunluğu elektrolit çözeltinin direncine, pirolün derişimine ve uygulanan voltaja bağlıdır. Yüksek potansiyelerde film iletkenliğini kaybeder ve elektrot yüzeyinden kolayca sıyrılır. Ayrıca çok asidik çözeltilerde polipirol daha pürüzlü bir görünüm almaktadır. Polipirolün polimerizasyonu pirolün tek elektronlu yükseltgenmesiyle katyon radikalini oluşturmasıyla başlamaktadır. Polipirolün oluşum mekanizması iki katyon radikalinin birleşmesini içermektedir. Polipirolün polimerizasyon mekanizması Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

Polipirolün polimerizasyon mekanizmasında bir katyon radikali nötr pirol monomeri ile reaksiyona girerek dimer katyon radikalini oluşturmaktadır [28]. Dimer katyon radikali iki proton ve bir elektron kaybederek nötr aromatik dimer yapısı oluşturmaktadır. Polimer zincir büyümesi katyon radikalleri, nötr monomer ve oligomer arasındaki tekrarlanan reaksiyonlar ile devam etmektedir. Zincir büyümesi iki katyon radikalinin reaksiyona girmesiyle gerçekleştiği gibi bir katyon radikali ile nötr pirol substratı ile reaksiyonu ile devam edebilir.



**Dimerizasyon**



**Şekil 2. 6.** Polipirolün polimerizasyon mekanizması [28].

**2.4. Metal Oksitler**

Metal oksitler yüksek spesifik kapasitans değerine ve karbon bazlı elektrotlara kıyasla yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektrot malzemeleridir [29]. Rutenyum oksit ( $\text{RuO}_2$ ),

mangan oksit ( $MnO_2$ ), nikel oksit ( $NiO$ ), kobalt oksit ( $Co_3O_4$ ) ve vanadyum oksit ( $V_2O_5$ ) faradayik yük transfer proseslerinde yüksek spesifik kapasitans değerleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan metal oksitlerdir [7]. Metal oksitlerin kapasitansını iyileştirmek için üç koşul bulunmaktadır: iyi bir elektriksel iletkenlik, iki veya daha fazla yükseltgenme basamağı veya metal iyonları tersinmez olmamalı (yapı değişikliği olmadan) bir arada bulunması ve şarj-deşarj esnasında yüksek kimyasal kararlılık. İlk kez 1971 yılında sulu  $H_2SO_4$  sulu elektrolitinde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak  $RuO_2$  çalışmaya başlanmıştır [30]. Elektrolit ile hızlı redoks reaksiyonu indirgenme ve yükseltgenme basamaklarındaki dönüşümün kolay olmasını sağlar [12].  $RuO_2$  yüksek elektriksel iletkenlik, üç farklı yükseltgenme basamağına sahip olması, geniş potansiyel aralığı, yüksek kimyasal kararlılık, uzun döngüsel kararlılık, tersinir redoks reaksiyon nedeniyle ilgi çekici elektrot malzemesi olmuştur. Fakat  $RuO_2$  yüksek maliyet ve toksik olması sebebiyle dezavantajları vardır. Metal oksitler arasında kobalt oksit ve nikel oksit yüksek kapasitans değeri göstermektedir. Kobalt oksit alkali çözeltilerde elektrolit ile reaksiyona girme yeteneği, düşük maliyetli ve çevre dostu olmasından dolayı iyi elektrokimyasal performansa sahiptir. Nikel oksit de alkali çözeltilerde kullanılan elektrot malzemelerindedir. Ayrıca yüksek teorik spesifik kapasitans, kolay sentez, çevre dostu olması, bol bulunması ve düşük maliyet özellikleri vardır. Fakat kobalt oksit ve nikel oksit daha düşük döngüsel kararlılığa sahiptir ve nikel oksitin yüksek elektriksel direnci vardır. Mangan oksit yüksek kapasitans, yüksek tersinirlik, iyi kararlılık, çevre dostu olması, şarj-deşarj esnasında hızlı anyon/kasyon difüzyon özelliklerine sahiptir. Vanadyum oksit çözelti ve yüzey arasında redoks reaksiyonlarını veren çoklu yükseltgenme basamağına ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ) sahiptir. Vanadyum oksit enerji depolama için ideal psödokapasitör elektrot malzemesi yapan katmanlı yapıya sahiptir. Bunlara ek olarak mükemmel uzun döngüsel kararlılığa sahiptir. Demir oksit ise negatif potansiyel aralığı ile ilgi çekmektedir. Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemelerinin elektriksel iletkenliği oldukça önemlidir [14].  $MnO_2$ ,  $NiO$  ve  $Co_3O_4$  elektrot malzemesi olarak düşük iletkenlik göstermektedir. Bundan dolayı elektrolitteki iyonların transferini sınırlar ve yük depolamada yavaş elektrokimyasal proseslere neden olur. İletkenlikteki bu sorunu çözmek için yüksek iletkenlik değerine sahip farklı geçiş metal/metal iyonları verilebilir. Bu metal oksitlere ek olarak  $Cr_2O_3$  ve  $SnO_2$ 'de yüksek kimyasal kararlılık, düşük maliyet, toksik olmaması, yüksek yük transferi ile süperkapasitör elektrot malzemeleri için kullanılan elektrot malzemelerindedir [14].  $Cr_2O_3$  ise p-tipi yarı iletkenidir ve düşük maliyet, kolay erişebilirlik, yüksek teorik kapasitans değerine sahiptir. Kapasitif

performansını düşük iletkenliği sınırlamaktadır. SnO<sub>2</sub> önemli n-tipi yarı iletkenlerden biridir ve yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip olması nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında dikkat çekici elektrot malzemesidir. Fakat SnO<sub>2</sub> düşük iletkenlik değerine sahiptir. SnO<sub>2</sub>'nin uygun dopant ile kullanılması bu elektriksel özelliğin iyileştirilmesinde etkilidir. Bunun yanında Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitik özelliğine sahiptir. Antimon genellikle dopant olarak kullanılmaktadır [31].

## 2.5. İletken Polimer Metal Oksit Kompozitleri ile İlgili Çalışmalar

Süperkapasitör malzemesi olarak PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO üçlü kompozitinin hidrotermal sentez ile sentezlendiği çalışmada 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde spesifik kapasitans (C<sub>m</sub>) değeri 140 F g<sup>-1</sup> bulunurken 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 5000 döngü sonrasında kapasitansının %93'ünü korumuştur. Ayrıca 0.1 kW kg<sup>-1</sup> spesifik güç yoğunluğunda 19.5 Wh kg<sup>-1</sup> spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir [32]. Potansiyostatik elektrokimyasal sentez ile elde edilen PPy/GO/ZnO nanokompozit 1 A g<sup>-1</sup>'de 94.6 F g<sup>-1</sup> spesifik kapasitans sergilemiştir. Hazırlanan elektrot malzemesi 1000 döngüden sonra kapasitansının %74'ünü korumuş ve 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 10.65 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu ile 258.26 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğuna ulaşmıştır [33]. PPy/rGO/ZrO<sub>2</sub> üçlü kompozitinin elektrokimyasal sentezi ile 1 M KCl içerisinde C<sub>m</sub> değeri 341 F g<sup>-1</sup> bulunmuştur. 0.5 A g<sup>-1</sup>'de 1000 döngü sonrasında kapasitansının %5 artması ile ZrO<sub>2</sub>'in kararlılığı iyileştirdiği görülmüştür [34]. PPy'nin 3 boyutlu karnabahar benzeri yapıdaki NiO'e kapsülenererek hazırlanan PPy/NiO kompozitinin elektrokimyasal özelliklerinin araştırıldığı çalışmada kompozite ait C<sub>m</sub> değeri 1 A g<sup>-1</sup>'de 595 F g<sup>-1</sup> bulunmuştur. Hazırlanan kompozit 1000 döngü sonrasında kapasitansının %80.7'sini korumuştur [35]. Elektrokimyasal olarak biriktirilen PPy-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kompozitinin C<sub>m</sub> değeri 412 F g<sup>-1</sup> bulunmuştur. Elde edilen süperkapasitör elektrot malzemesi 5000 döngüden sonra kapasitansının %80'ini korurken 800 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda 82 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu elde edilmiştir [36]. NiO/CoO/PPy kompozitinin elektrokimyasal olarak biriktirildiği çalışmada 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda C<sub>m</sub> değeri 1123 F g<sup>-1</sup> bulunmuştur. 5000 döngü sonrasında kapasitesinin %90.1'ini korumuştur. NiO/CoO/PPy ve aktif karbondan oluşan asimetrik süperkapasitör hücrenin 801 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda 35.9 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu bulunmuştur [37]. PPy/CoO<sub>x</sub>/Na-CMC, PPy/NiO<sub>x</sub>/Na-CMC, PPy/MnO<sub>x</sub>/Na-CMC ve PPy/FeO<sub>x</sub>/Na-CMC kompozitlerinin incelendiği çalışmada en yüksek C<sub>m</sub> değeri PPy/MnO<sub>x</sub>/Na-CMC kompozitinde 463 F g<sup>-1</sup> değerinde ve en düşük C<sub>m</sub> değeri PPy/FeO<sub>x</sub>/Na-CMC

kompozitinde  $311 \text{ F g}^{-1}$  değeri bulunmuştur.  $0.5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $0.29 \text{ kW kg}^{-1}$  güç yoğunluğu ve  $15.0 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğu sağlayan PPy/MnO<sub>x</sub>/Na-CMC kompozitinin simetrik süperkapasitör hücresinin  $2.5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğundaki 5000 döngü sonrasında enerji ve güç yoğunluklarının %62'sini korumuştur [38].

## 2.6. Antimon Oksit ve Kalay Oksit ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Literatürde süperkapasitör uygulamaları için aktif elektrot malzemesi olarak bu çalışmada gerçekleştirilmesi planlanan PPy/antimon oksit kompozitindeki bileşenlerin susuz ortamda eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak lityum iyon batarya (LiIBs) ve sodyum iyon batarya (NaIBs) uygulamalarında antimon oksit ve kompozitleri başarıyla kullanılmıştır. Aşağıda, literatürde bulunan ve genellikle kimyasal olarak sentezlenmiş Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren elektrot malzemesi ile ilgili çalışmaların özetleri yer almaktadır. Ayrıca bu çalışmada PPy/antimon oksit–kalay oksit kompozitinin sentezlenmesi de planlandığı için kalay oksit ile ilgili çalışmaların özetleri de sunulmuştur.

NaIBs için sulu ortamda PPy nanotel yapıda biriktirilen tabaka üzerine Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün elektrokimyasal olarak sentezlendiği ve PPy kompoziti ile ilgili olan tek çalışmada iki tabakalı olarak hazırlanan PPy/Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrodun iyi döngüsel performans ve yüksek şarj kapasitesi gösterdiği; sonuçta anot malzemesi olarak ümit verici elektrotlardan birisi olduğu bildirildi [39]. NaIBs için elektrokimyasal biriktirme ile Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrodunun hazırlandığı çalışmada 50 döngü sonrasında  $613.2 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasitansını sürdürdüğü, başlangıç kapasitansının %98.78'ini koruduğu ve kulombik veriminin %95 olduğu bildirilmektedir [40]. Bir başka çalışmada ise LiIBs için elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle hem kalın hem de ince Sb ve Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüksek kapasiteli anot malzemesi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir [41]. Sb ve Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano partikülleri galvanostatik biriktirme ile LiIBs için anot malzemesi olarak incelendiği çalışmada Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in içeriğine bağlı olarak piller ve bu tür kaplamalar için teorik kapasite  $660 - 1103 \text{ mAh g}^{-1}$ 'dir. Bu çalışmada %25 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren kaplama ile  $770 \text{ mAh g}^{-1}$  teorik kapasite elde edilirken deneysel olarak  $640 \text{ mAh g}^{-1}$  tersinir kapasite bulunmuştur [42]. LiIBs için kimyasal yöntem ile sentezlenen Sb–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompoziti  $790.9 \text{ mAh g}^{-1}$  yüksek tersinir kapasite sergilemiş ve  $200 \text{ mA g}^{-1}$  akım yoğunluğunda 200 döngü sonrasında kapasitansının %93.8'ini korumuştur [43]. Karbon ara katmanlı Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>

kompozitinin hidrotermal yöntem ile sentezlendiği sodyum-iyon batarya çalışmasında ise 100 döngü sonrası  $1500 \text{ mA g}^{-1}$ 'de kapasite  $269 \text{ mAh g}^{-1}$  bulunmuştur. Bu çalışmalarda  $\text{SnO}_2$ 'nin kapasitansa katkı sağladığı  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 'ün de kapasite kaybını önlediği bildirilmiştir [44].

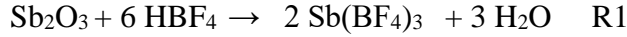
Literatürde enerji depolama için aktif madde olarak kalay oksitini kullandığı çalışmalarda genellikle kimyasal sentez yöntemi kullanılmıştır. Bunlardan bazılarının özetleri aşağıda sunulmuştur. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kimyasal sentezlenmiş grafen/PPy/ $\text{SnO}_2$  nanokompoziti kullanıldığında  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içinde  $1 \text{ mV s}^{-1}$ 'de spesifik kapasitans  $616 \text{ F g}^{-1}$ , güç yoğunluğu  $9973.26 \text{ W kg}^{-1}$  ve enerji yoğunluğu  $19.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dir [45]. Süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak  $\text{SnO}_2$ 'nin PPy ile kompoziti (PPy/ $\text{SnO}_2$ ) kimyasal olarak sentezlenmiş,  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içinde  $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 'de spesifik kapasitans değeri  $523 \text{ F g}^{-1}$  bulunmuş, 1500 döngü sonrasında kapasitesinin %94'ünü korumuştur [46].  $\text{SnO}_2$ 'nin diğer iletken polimerler ile oluşturduğu kimyasal olarak sentezlenmiş kompozitlerin kullanıldığı süperkapasitör çalışmaların ilkinde [47], grafen/PEDOT/ $\text{SnO}_2$  elektrot malzemesinin  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içinde spesifik kapasitansı  $184 \text{ F g}^{-1}$  iken  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $180 \text{ F g}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içinde  $238.3 \text{ W kg}^{-1}$  güç yoğunluğundayken  $22 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğuna ve  $5803.3 \text{ W kg}^{-1}$  gibi yüksek bir güç yoğunluğundayken  $17.1 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğuna sahip olması geniş bir aralıkta çalışabildiğini göstermiştir. Diğer yandan  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $253 \text{ W kg}^{-1}$  güç yoğunluğundayken  $23.4 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğuna ve  $3684 \text{ W kg}^{-1}$  yüksek güç yoğunluğundayken  $10.2 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğuna ulaşmıştır.  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde  $1 \text{ A g}^{-1}$ 'de 5000 döngüden sonra bile kapasitesinin sırasıyla %100 ve %70'ini korumuştur. Bir başka çalışmada kimyasal olarak sentezlenen grafen/PANI/ $\text{SnO}_2$  kompozitinin  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içerisindeki elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde  $5 \text{ mV s}^{-1}$ 'de spesifik kapasitans değeri  $913.4 \text{ F g}^{-1}$  olarak bulunurken 1000 döngü sonrasında başlangıçtaki kapasitesinin %90.8'ini koruduğu bildirilmiştir [48]. PANI/ $\text{SnO}_2$  nanokompozitinin kimyasal olarak sentezlendiği çalışmada spesifik kapasitans  $501 \text{ F g}^{-1}$ , güç yoğunluğu  $960.6 \text{ W kg}^{-1}$  ve enerji yoğunluğu  $66.8 \text{ Wh kg}^{-1}$  olarak bulunmuştur. 2000 galvanostatik şarj deşarj döngüsünden sonra kapasitesinin %85.8'inin korunduğu görülmüştür [49]. PANI/ $\text{SnO}_2$  lifli nanokompozitinin sentezlendiği çalışmada ise  $25 \text{ mV s}^{-1}$ 'de spesifik kapasitansı  $173 \text{ F g}^{-1}$  olarak bulunmuştur [50]. Kimyasal olarak sentezlenmiş rGO/PANI/ $\text{SnO}_2$  (GSP) kompozitinin  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içerisinde üç elektrotlu

hücrede incelendiği çalışmada 2 A g<sup>-1</sup>'de spesifik kapasitans değeri 340 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş ve 1000 döngü sonrasında kapasitansının %98'ini koruduğu bildirilmiştir [51]. GSP ve rGO dan hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücresinde ise güç yoğunluğu 1.07 kW kg<sup>-1</sup> ve enerji yoğunluğu 12 Wh kg<sup>-1</sup> olduğu gösterilmiştir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kimyasal Malzemeler

Polimerizasyon çözeltilinde kullanılan pirol (Py) damıtılarak hazırlandı ve azot gazı altında buzdolabında saklandı. Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren stok çözeltileri, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SnO'nun asetonitril ortamında 70°C'de aşırı miktarda HBF<sub>4</sub> içeren ortamda hazırlandı [52]:



Bu reaksiyonlara göre Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> stok çözeltileri polimerizasyon ortamına eklendiğinde belirli bir miktarda HBF<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O gelmektedir [52].

Asetonitril (HPLC saflıkta, Merck), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fisher Chemical), HBF<sub>4</sub> (Sigma, su içinde ağırlıkça yaklaşık %51), SnO (Fisher chemicals), tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>, Acros Organics), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka), karboksimetil selüloz (CMC, Sigma), karbon siyahı (Sigma) ve aktif karbon (Sigma) doğrudan kullanıldı.

#### 3.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

##### 3.2.1. Üç Elektrotlu Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Elektrokimyasal sentez ve elektrokimyasal karakterizasyon üç elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirildi. Deneysel çalışmada beş boyunlu elektrokimyasal hücrede üç giriş referans, karşıt ve çalışma elektrotları için ve geriye kalan iki giriş ise gaz giriş ve çıkışı için kullanıldı. Hücre K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yıkama çözeltilisi daha sonra saf su ile yıkandı ve 80°C etüv içerisinde bir saat kurutulduktan sonra kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş) (asetonitril/TBABF<sub>4</sub> (100 mM) çözeltilisi içinde) ile doymuş kalomel elektrot (SCE) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanıldı. Çalışma elektrotları olarak optimizasyon çalışmalarında cam çubuk içine epoksi ile sabitlenmiş kalem ucu grafit elektrot (KG, 0.0314 cm<sup>2</sup>), karakterizasyon çalışmalarında grafit plaka (1.0 cm<sup>2</sup>) ve

süperkapasitör hücre kurulumunda grafit kağıt (GK, karbon gaz difüzyon elektrodu, SGL Carbon GDL 39 AA, 1.0 cm<sup>2</sup>) elektrotlar kullanıldı. Her kaplamadan önce, KG elektrot yüzeyi sırasıyla 600 ile 4000 arasında tane büyüklüğü olan zımpara kağıtları ile parlatıldı ve kullanılmadan önce asetonitril çözeltisinde yıkandı. Elektrokimyasal deneyler CH Instruments 660B ve Gamry Reference 3000 kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal sentez gerçekleştirilmeden önce çözeltiden oksijeni uzaklaştırmak için beş dakika azot gazı (Linde) geçirildi.

### 3.2.2. PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi

PPy, PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplamalarının elektrokimyasal sentezi 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirildi. PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin tek basamakta elektrosentezi, 100 mM TBABF<sub>4</sub>, Py ve Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 15 mM HBF<sub>4</sub> ve 50 mM H<sub>2</sub>O içerir) içeren bir asetonitril çözeltisi (sentez çözeltisi) içinde gerçekleştirildi. PPy ve SbO<sub>x</sub>, 100 mV s<sup>-1</sup>'de belirlenen optimum potansiyel aralığında, (-0.2 V) - (1.2 V), Ag/AgCl'ye karşı çok döngümlü dönüşümlü voltametri ile sentezlendi. Kompozitin grafit elektrot yüzeyine tek basamakta eş zamanlı sentezi ile SbO<sub>x</sub>'un PPy/SbO<sub>x</sub> kaplaması içinde homojen dağılımı sağlandı. Optimum Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> konsantrasyonunu bulmak için kompozit sentezi 100 mM Py ve 2.0 - 15 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren biriktirme çözeltilerinde gerçekleştirildi. Optimum Py konsantrasyonunu belirlemek için de 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sabit tutulurken Py derişimi 75 - 125 mM aralığında denendi. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitin sentezi ise PPy/SbO<sub>x</sub> biriktirilmesinde kullanılan çözeltiliye 1.5 - 5.0 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eklenerek gerçekleştirildi. Karşılaştırma için PPy homopolimeri, SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplamalarında aynı koşullarda sentezlendi. Kaplamaların kütle yüklemesi, karşılaştırma için yaklaşık 1.0 mg cm<sup>-2</sup>'de sabit tutuldu. Kaplamaların elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri kullanılarak yüksek iyon hareketliliğine sahip [7, 53] sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mM) çözeltisinde test edildi. GCD ölçümleri, 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda gerçekleştirildi. Kaplamaların spesifik kapasitansları, sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde SCE'ye karşı (-0.3 V) - (0.65 V) aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogram (CV) ve GCD eğrileri kullanılarak hesaplandı. EIS ölçümleri 100000 Hz'den 0.01 Hz'e kadar açık devre potansiyelinde 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirildi. EIS parametreleri,



ZSimpwin V3.50 yazılımında  $\chi^2$  değeri düşük olacak şekilde ( $3 \times 10^{-3}$ ) bir eşdeğer devre modeli kullanılarak belirlendi.

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kaplanmış elektrodun spesifik kapasitans ( $C_m, F g^{-1}$ ) değeri, aşağıdaki denklemden hesaplandı [54]:

$$Cm = \frac{(Ia + Ic)}{2m(dV/dt)} \quad [\text{Eşitlik 1}]$$

burada  $Ia$  ve  $Ic$  (A), sırasıyla CV eğrisinin anodik ve katodik akım  $m$  (g) elektrot yüzeyine kaplanan aktif malzemenin kütle yüklemesi ve  $dV/dt$  ( $V s^{-1}$ ) tarama hızıdır.  $m$  ise aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı [55].

$$m = \frac{Q_{dep} \times M}{F \times n} \quad [\text{Eşitlik 2}]$$

Eşitlikte yer alan  $Q_{dep}$  film biriktirilirken harcanan yük miktarı (C), M pirolün molekül kütlesi ( $67.09 g mol^{-1}$ ), F Faraday sabiti (96450 C), n ise katılanmış PPy'nin monomer birimi başına aktarılan elektron sayısı olan 2.25 değeri kullanıldı [56, 57].

GCD yöntemi kullanılarak kaplanmış elektrodun spesifik kapasitans ( $C_m, F g^{-1}$ ) değerleri, aşağıdaki denklemden hesaplandı [54]:

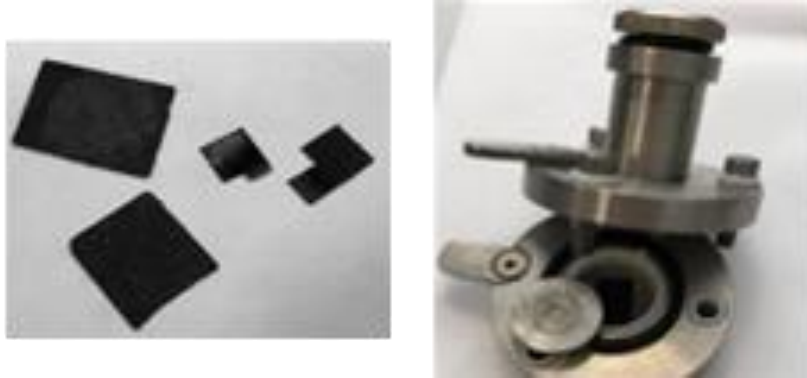
$$Cm = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad [\text{Eşitlik 3}]$$

burada  $I$  akım değeri,  $\Delta t$  deşarj süresi,  $m$  kaplamanın kütle yüklemesi ve  $\Delta V$  potansiyel aralığıdır [54].

### 3.2.3. İki Elektrotlu Asimetrik Hücrenin Hazırlanması ve Testleri

İki elektrotlu asimetrik hücrede anot ve katot olarak grafit kağıt (GK 1.0 cm<sup>2</sup> (1.0 cm x 1.0 cm)) elektrotlar aktif elektrot malzemeleri kaplandıktan sonra kullanıldı (Şekil 3.1). Anot olarak belirlenen optimum koşullarda çok döngümlü dönüşümlü voltametri ile sentez çözeltisinde hazırlanan PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kompozit kaplı GK elektrot kullanıldı. Burada CMC anot aktif malzemesinin fiziksel dayanımını arttırmak için bağlayıcı olarak kullanıldı. Katodun aktif malzemesi ise karbon siyahı (%10), aktif karbon (%80) ve PVDF (%10) bağlayıcısının N-metil-2-pirolidon çözücüsü içinde homojen olarak karıştırılmasıyla hazırlandı. Bulamaç, 150 µm kalınlığında, doktor blade tekniği kullanılarak GK yüzeyine sıvandığı ve etüvde 12 saat boyunca 80°C'de kurutuldu. Anot ve katot benzer yük değerlerini sağlaması ( $q_+ = q_-$ ) için aktif malzemelerin kütle yüklemeleri

yaklaşık  $10 \text{ mg cm}^{-2}$ 'de sabit tutuldu. Potansiyel aralığını belirlemek için anot ve katot elektrotlarının CV'leri sulu  $100 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde kaydedildi. Jel elektrolit,  $50 \text{ mL}$  su içinde  $5.00 \text{ g PVA}$  ve  $5.00 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  karıştırılarak  $80^\circ\text{C}$ 'de hazırlandı. Seperatör olarak kullanılan cam mikrofiber filtre kağıdının (Whatman GF/A) önüne ve arkasına jel elektrolit uygulandı ve asimetrik süperkapasitör hücresi kapatıldı. Hazırlanan hücre, dönüşümlü voltametri, EIS ve GCD kullanılarak polivinil alkol (PVA)/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  jel elektroliti içinde elektrokimyasal performansı test edildi. Eşdeğer devre modeli kullanılarak hücrenin iç direnci belirlendi. GCD ölçümleri çeşitli akım yoğunluklarında ( $5\text{-}15 \text{ A g}^{-1}$ ) gerçekleştirildi. Döngü ömrü testleri,  $5 \text{ A g}^{-1}$ 'de  $1000$  döngü ve  $5000$  döngü kullanılarak yapıldı. Post-mortem (şarj – deşarj sonrası) analizi  $5000$  döngüden sonra hücrenin parçalara ayrılmasıyla gerçekleştirildi. Hücreden ayrılan anot asetonitril ve saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu ve şarj-deşarj sırasında yüzeyde gerçekleşen olayları izleyebilmek için SEM, XPS ve EIS analizleri gerçekleştirildi.

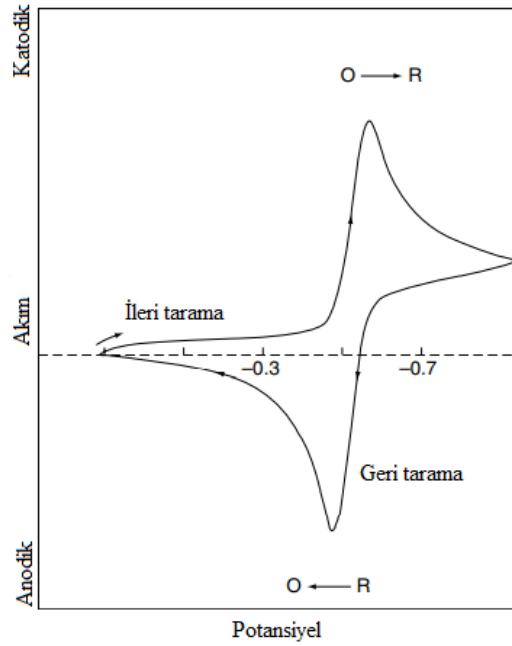


**Şekil 3. 1.** İki elektrotlu sistemde kullanılan GK elektrot ve asimetrik split test hücresi.

#### **3.2.4. Elektrokimyasal Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler**

Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında kalitatif bilgi elde edilen en yaygın tekniktir [58]. Redoks proseslerin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonları ve ardışık kimyasal reaksiyonları veya adsorpsiyon prosesler hakkında hızlı bilgi sağlamaktadır. Potansiyel taraması boyunca uygulanan potansiyelin sonucu olarak bir akım değeri ölçülmektedir ve ortaya çıkan akım-potansiyel grafiğine dönüşümlü voltammogram (CV) denir. [Şekil 3.2](#)'de tek potansiyel döngüsü esnasında tersinir redoks çiftinin cevabı olan CV gösterilmektedir [59]. Süperkapasitörlerin kapasitif özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İdeal bir kapasitörde kapasitif akım ile

tarama hızının doğrusal ilişkisi ile dikdörtgen şeklinde karakteristik voltamogram oluşmaktadır.



**Şekil 3. 2.** Tersinir redoks reaksiyonuna ait CV.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) malzemelerin elektriksel özelliklerini ve ara yüzeylerini karakterize etmek için kullanılan bir yöntemdir [60]. EIS yöntemi ile genellikle elektrokimyasal hücreye uygulanan AC potansiyele karşılık AC akım sinyali ölçülmektedir [61]. Elektrot – elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler empedans spektrumuna karşılık gelen bir elektriksel eşdeğer devre ile modellenmektedir. Modellenen basit bir devre çifte tabaka kapasitansını ( $C_{dl}$ ), elektrolit çözeltisinin direncini ( $R_s$ ), elektron transfer direncini ( $R_{ct}$ ) ve çözeltide bulunan iyonların elektroda difüzyonunun sonucu oluşan warburg empedansını ( $W$ ) içermektedir [59]. EIS ölçümleri genellikle membranlar, iletken polimerler, bataryalar ve süperkapasitörlerde elektrot kinetiğinin incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır [62].

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testi bir süperkapasitör hücresinin kapasitansını belirlemek için GCD eğrilerinin kullanıldığı elektrokimyasal bir tekniktir. Bu testte elektrotlara sabit bir akım uygulanmaktadır. Referans elektroda karşı çalışma elektrodunun potansiyeli zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir [63]. GCD testinde kapasitör hücresi sabit bir akım uygulanması ile şarj edilerek belirlenen

potansiyel aralığında şarj-deşarj süreleri incelenir. İdeal kapasitör hücresinde voltajı zamanla şarj vedeşarj edilirken orantılı olarak artar ve azalır. Böylece doğrusal V-t eğrileri elde edilir. Şarj-deşarj testinde hücrenin döngüsel verimliliği birçok döngü ile gerçekleştirilmektedir. Bunun yanı sıra spesifik enerji, spesifik güç ve kulombik etkinlik parametreleri GCD eğrileri kullanılarak hesaplanır [64].

### **3.3. Karakterizasyon Çalışmaları**

#### **3.3.1. Numuların Hazırlanması**

Karakterizasyon çalışmaları için kompozitler grafit levha elektrot yüzeyine sentezlendi. Belirlenen optimum koşullarda biriktirildikten sonra, kaplamalar reaksiyona girmemiş monomeri veya çözünebilir oligomerleri uzaklaştırmak için beş dakika asetonitril içine daldırıldı, kurutuldu, ardından karakterizasyon çalışmalarında kullanıldı. Kaplamalar X-Işıları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi Specs-Flex X-ray foto elektron spektroskopisi cihazı (Specs-Flex), X-Işıları Kırınım Difraktometresi (XRD) ile XRD analizi PANalytical/Empyrean cihazı (PANalytical Empyrean) ile 45 keV ve 40 mA altında Cu K $\alpha$  ışınması ile incelendi. Kaplamaların yapı ve morfolojisi Alan Emisyonlu Elektron Mikroskopu (FESEM), NOVANANOSEM 650 FEI cihazı ile, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) analizi ve elementel haritalama EDAX AMETEK cihazı ile karakterize edildi. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) görüntüleri 120 keV hızlandırma voltajında FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin CTEM kullanılarak kaydedildi. Örnek hazırlama işlemi yüzeyden sıyrılan kompozitin alkol ile dispers edilerek TEM gridine damlatılmasıyla gerçekleştirildi. Brunauer Emmet Teller (BET) analizleri (azot adsorpsiyon desorpsiyon ölçümleri) 77 K de Tristar II Plus adsorption analyzer cihazı ile 2 saat boyunca 70°C gaz uzaklaştırma (degassed) işleminden sonra gerçekleştirildi.

#### **3.3.2. Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Yöntemler**

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile saf veya çok bileşenli numunelerin nicel ve nitel analizleri hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [65], XRD yöntemi başlangıçta toz örnekleri incelemek için tasarlanmış olsa da kristalin agraletleri incelemek için daha fazla kullanılmaktadır. XRD kristal fazların yapısının hassas bir şekilde incelenmesine olanak tanır [66]. Bu yöntem X-ışınlarının atomik düzlemler tarafından kırınımına ve kırınan açının tespitine dayanmaktadır. X-ışını demetinin geliş açısını sürekli değiştirerek, gelen

ve kırınım demeti arasındaki açıya karşı bir kırınım yoğunluğu spektrumu kaydedilir [67]. X-ışını kırınım desenleri kristalografi kütüphaneleri ile eşleştirilerek kristal numuneleri tanımlanmaktadır.

XPS, temel seviyedeki elektronun  $h\nu$  enerjili bir foton tarafından fırlatıldığı foto-emisyon olayıdır. Yayılan foto-elektronların enerjisi spektrometre ile ölçülerek elde edilen verilerden XPS spektrumları oluşturulur [68]. Fotonun enerjisi atomda bulunan elektronun bağlanma enerjisinden büyük olduğu için elektron bağlanma enerjisi ve fotonun enerji arasındaki fark kadar bir kinetik enerji ile fırlatılmaktadır. Spektrumda yer alan her bir pikin bağlanma enerjileri elementin tanımlanmasını sağlamaktadır [69].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikro yapıların morfolojisi ve kimyasal bileşimlerinin incelendiği analizdir [70, 71]. SEM numunenin yüzeyini taramak için odaklanmış elektron demeti kullanarak sinyaller oluşturur. Bu sinyaller katot ışın tüpünde görsel sinyale dönüştürülmektedir. Görüntü oluşumu elektron ışını ile numene arasındaki etkileşime bağlıdır. Numunede bulunan elektronlar tarafından yüzeyine gönderilen elektron ışınının geniş açılı sapmasından kaynaklanan elastik saçılmaya geri saçılan elektronlar (BSE) denir. BSE saçılmaları SEM'de numunenin kompozisyonu ve topografik bilgisini vermektedir. Numune atom çekirdeği ile elektronun çarpışması sonucunda 50 eV'dan büyük bir enerji ile geri dönmesine neden olmaktadır. Numunedeki elektronların gelen elektron ile etkileşmesi sonucunda uyarılmasıyla 50 eV'dan küçük enerjili ikincil elektronların (SE) üretilmektedir, numunenin morfolojisi hakkında bilgi veren yüzey görüntüleri elde edilmektedir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) malzemelerin mikro ve nano yapı analizi için kullanılan yöntemlerden birisidir [72]. Numune yüzeyine elektron tabancasından yayılan elektron demeti gönderilir. Elektronlar, atomlar ile elastik ve elastik olmayan saçılma ile etkileşmektedir. Bu nedenle numune, nesnenin yoğunluğa, elementin bileşimine ve istenilen çözünürlüğe bağlı olarak 100 keV elektron için numune 5-100 nm aralığında çok ince olmalıdır [73]. Bir yoğunlaştırıcı mercekle aydınlatılan numune alanının ve aydınlatma açıklığının değişmesine izin vermektedir. Numune arkasında elektron yoğunluğunun dağılımı bir floresan ekran üzerindeki mercekle sistemi ile görüntülenmektedir. SEM ve TEM yöntemleri karşılaştırıldığında, SEM'de elektron ışını

tek bir noktaya odaklanır ve numune boyunca sırayla taranır ve malzemenin yüzeyini incelerken TEM’de elektron ışını tanımlanmış tek bir alana gelmekte ve malzemenin iç yapısını incelemektedir [74].

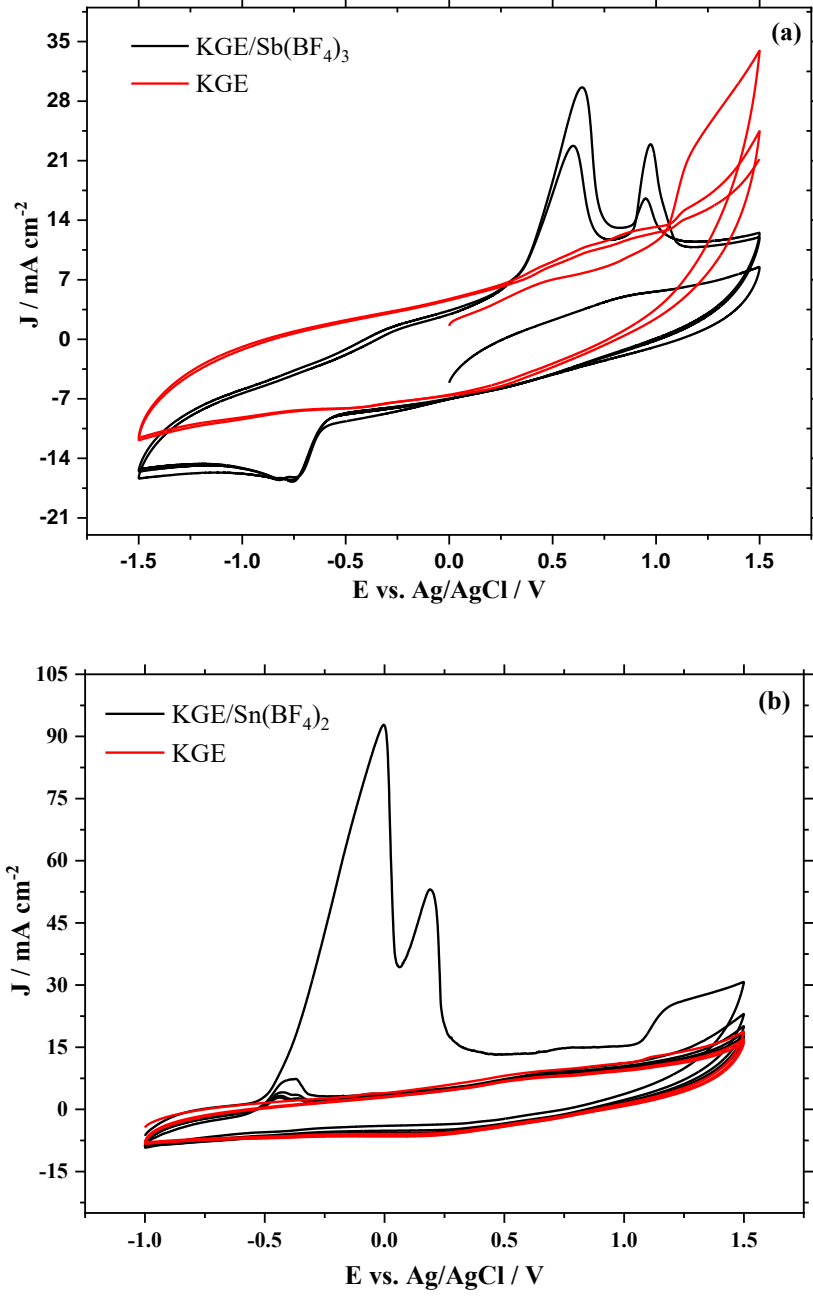
BET teorisi Stephen Brunauer, Paul Emmett ve Edward Teller tarafından 1938 yılında geliştirilmiştir [75]. BET analizlerinde genellikle azot ( $N_2$ ) kullanılmaktadır. Gaz ve katı fazlar arasındaki etkileşim zayıf olduğundan saptanabilir miktarda adsorpsiyon elde etmek için yüzey sıvı  $N_2$  kullanılarak soğutulur. Daha sonra miktarı bilinen  $N_2$  gazı örnek içerisine gönderilir. BET analizi malzemenin gözenek hacmini, çapını ve yüzey alanını belirlemeyi mümkün kılmaktadır [76]. Bir katının çevresiyle özellikle sıvı ve gazla etkileşime girdiği bölge yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır. Maddenin yüzey alanı katı yüzeyinde gazın fiziksel adsorpsiyonu ve yüzeydeki monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorplanan gaz miktarının hesaplanmasıyla belirlenir [77]. Adsorpsiyon tabakaları oluştuğundan sonra adsorbe edilen azotun malzemeden salınması ve miktarının ölçülmesi için örnek ısıtılır. Toplanan veriler bağıl basıncın fonksiyonu olarak adsorplanan gaz miktarını gösteren eğri BET izoterminin formları olarak sunulmaktadır [75].

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kompozitlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Asetonitril Ortamında Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'in Elektrokimyasal Davranışı

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyine SbO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub> ve PPy'in sırasıyla Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve Py monomerinden eş zamanlı olarak sentezi gerçekleştirileceğinden öncelikle asidik asetonitril ortamında Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal davranışları incelendi. Şekil 4.1 'de 20 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve 250 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren ve içermeyen HBF<sub>4</sub> + TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltilerinde KG elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltamogramları (CV) karşılaştırılmıştır. Şekil 4.1 (a) da 0.6 V ve 1.0 V'da (Ag/AgCl'ye karşı) gözlenen keskin pikler, Sb<sup>3+</sup>'ün -0.5 V'dan daha negatif potansiyelerde Sb metali olarak biriktirildikten sonra Sb<sup>3+</sup> ve Sb<sup>5+</sup> 'e yükseltgenmesine ait olduğu söylenebilir. Geri döngüde indirgenme piklerinin bulunmaması bu yükseltgenmelerinin tersinmez olduğunu bir başka deyişle ortamda bulunun HBF<sub>4</sub>'den gelen az miktardaki H<sub>2</sub>O ile SbO<sub>x</sub> (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)'e dönüşmektedir (Bkz. Bölüm 4.2). Şekil 4.1 (b)'de 0.0 V ve 0.2 V'daki (Ag/AgCl'ye karşı) geniş pikler ise negatif potansiyelerde elektrot yüzeyinde Sn metali olarak biriktirildikten sonra Sn<sup>2+</sup> ve Sn<sup>4+</sup> 'ya yükseltgenmesine atfedilebilir. Bu yükseltgenmeler de tersinmez olup HBF<sub>4</sub>'den gelen az miktardaki H<sub>2</sub>O sayesinde elektrot yüzeyine SnO<sub>2</sub> (Bkz. Bölüm 4.2) olarak birikmektedir. Bu voltamogramlar pozitif potansiyelerde asetonitril ortamında antimona ve kalaya ait her iki yükseltgenme basamağının bulunabileceğini göstermektedir.



**Şekil 4. 1.** (a) Kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyinde (0.00635 cm<sup>2</sup>) 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril ortamında (a) 20 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (65 mM HBF ve 185 mM H<sub>2</sub>O varlığında) (b) 250 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'nin (80 mM HBF<sub>4</sub> ve 960 mM H<sub>2</sub>O varlığında) elektrokimyasal davranışı,  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.1.2. PPy/SbO<sub>x</sub> Kompozitinin Elektrokimyasal Sentezi

Py monomeri ve Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile PPy ve SbO<sub>x</sub>'in eş zamanlı sentezi yoluyla KG elektrot yüzeyine

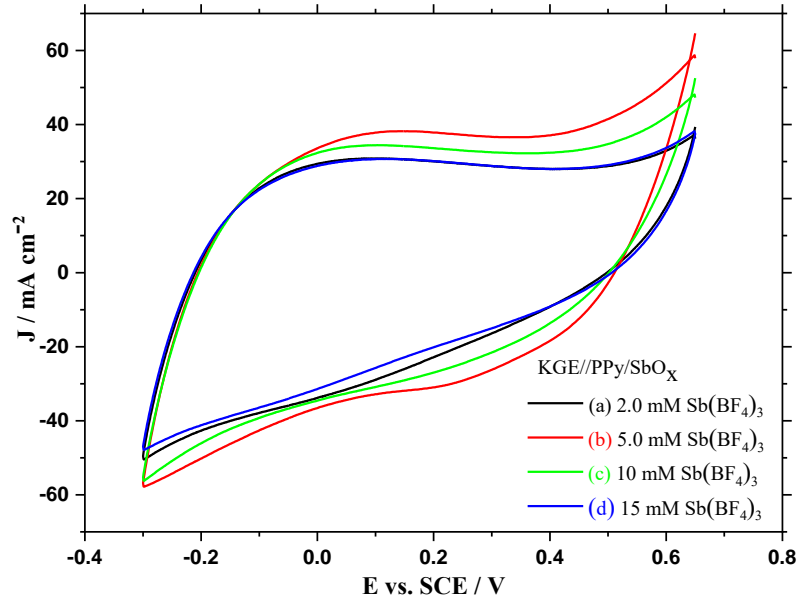


(0.0314 cm<sup>2</sup>) PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin biriktirilmesi çalışıldı. Öncelikle 100 mM Py ve 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde çeşitli potansiyel aralıklarında PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitleri sentezlenerek dönüşümlü voltametri uygulanacak olan optimum alt ve üst potansiyel değerleri belirlendi. Burada kullanılan 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stok çözeltisi 15 mM HBF<sub>4</sub> ve 50 mM H<sub>2</sub>O içermektedir. Karşılaştırmak için tüm kaplamaların kütle yüklemesi 1.0 mg cm<sup>-2</sup> 'de sabit tutuldu. Çok döngülü dönüşümlü voltametri ile kompozit kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde CV'leri alındı ve Eşitlik 1'den spesifik kapasitans (C<sub>m</sub>) değerleri hesaplandı (Çizelge 4.1). Alt potansiyel -0.2 V (Ag/AgCl'ye karşı) ve üst potansiyel 1.2 V (Ag/AgCl'ye karşı) olduğunda sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitin en yüksek C<sub>m</sub> değerine sahip olduğu belirlendi ve bundan sonraki çalışmalarda kompozit sentezi için bu potansiyel aralığı kullanıldı.

**Çizelge 4. 1.** 100 mM Py ve 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde çeşitli potansiyel aralıklarında sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 100 mV s<sup>-1</sup>'de alınan CV'lerinden Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans (C<sub>m</sub>) değerleri. (5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stok çözeltisi 15 mM HBF<sub>4</sub> ve 50 mM H<sub>2</sub>O içermektedir.).

| <b>Elektrot</b>           | <b>Potansiyel aralığı /<br/>V vs.Ag/AgCl</b> | <b>C<sub>m</sub> /<br/>F g<sup>-1</sup></b> |
|---------------------------|--|---|
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub> | (-1.0) – (0.8)                               | 36.8  |
|                           | (-1.0) – (1.0)                               | 54.1  |
|                           | <b>(-1.0) – (1.2)</b>                        | <b>130.6</b>                                |
|                           | (-1.0) – (1.4)                               | 49.7  |
|                           | (-1.0) – (1.6)                               | 48.9  |
|                           | (0.0) – (1.2)                                | 106.2                                       |
|                           | <b>(-0.2) – (1.2)</b>                        | <b>352.2</b>                                |
|                           | (-0.4) – (1.2)                               | 105.3                                       |
|                           | (-0.6) – (1.2)                               | 101.3                                       |

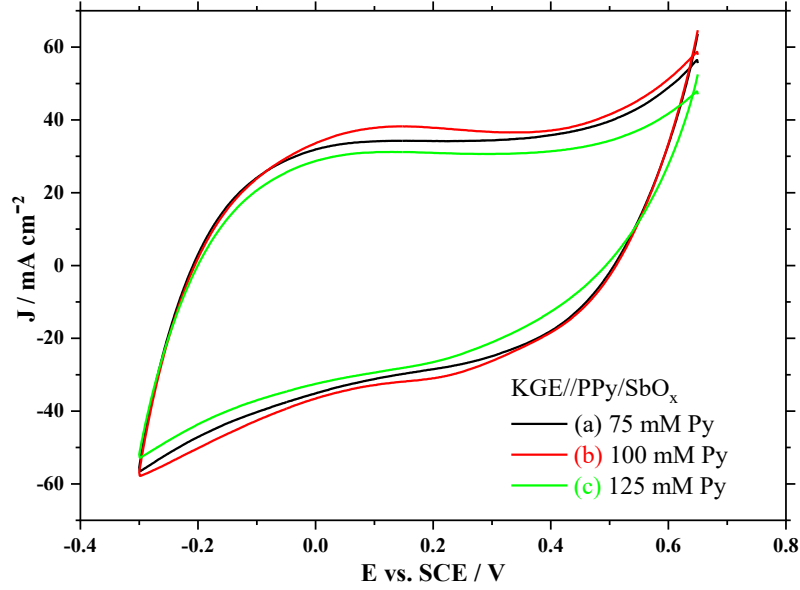
İkinci olarak optimum  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  derişimini belirlemek için 100 mM Py ve çeşitli derişimlerde (2.0 – 15 mM)  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren asetonitril çözeltilerinde (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında çok döngülü tarama yapılarak PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitlerinin sentezi gerçekleştirildi. Kaplamaların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV'leri Şekil 4.2'de verilmektedir. Voltamogramlar karşılaştırıldığında 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren sentez çözeltisinde elde edilen kaplamanın en yüksek elektroaktiviteye, dolayısıyla en iyi kapasitif davranışa sahip olduğu görülmektedir. Kompozit kaplı elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV'lerinden C<sub>m</sub> değerleri hesaplandı (Eşitlik 1) ve sonuçlar Çizelge 4.2'de sunuldu. Buna göre 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren sentez çözeltisinde hazırlanan PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrodun en yüksek C<sub>m</sub> değerine sahip olduğu (352.2 F g<sup>-1</sup>) belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  optimum derişim olarak kullanılmıştır. Son olarak sentez çözeltisine eklenen Py monomerinin derişimi incelendi ve  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  derişimi sabit tutulurken (5.0 mM), farklı derişimde (75, 100 ve 125 mM) Py eklenerek (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitlerinin sentezi gerçekleştirildi. Kompozit kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan voltamogramları Şekil 4.3'de sunulmuştur. Buna göre en iyi kapasitif özellik sergileyen kompozit kaplı elektrodun 100 mM Py monomeri içeren sentez çözeltisinde elde edilen kaplama (352.2 F g<sup>-1</sup>) olduğu belirlendi (Çizelge 4.2).



Şekil 4. 2. 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde 100 mM Py ve (a) 2.0 mM, (b) 5.0 mM, (c) 10 mM, ve (d) 15 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren sentez çözeltilerinde biriktirilen PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Çizelge 4. 2.** KG elektrot yüzeyine farklı koşullarda çok döngülü dönüşümlü voltametri ile sentezleyerek kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV'lerinden hesaplanan spesifik kapasitans (C<sub>m</sub>) değerleri.

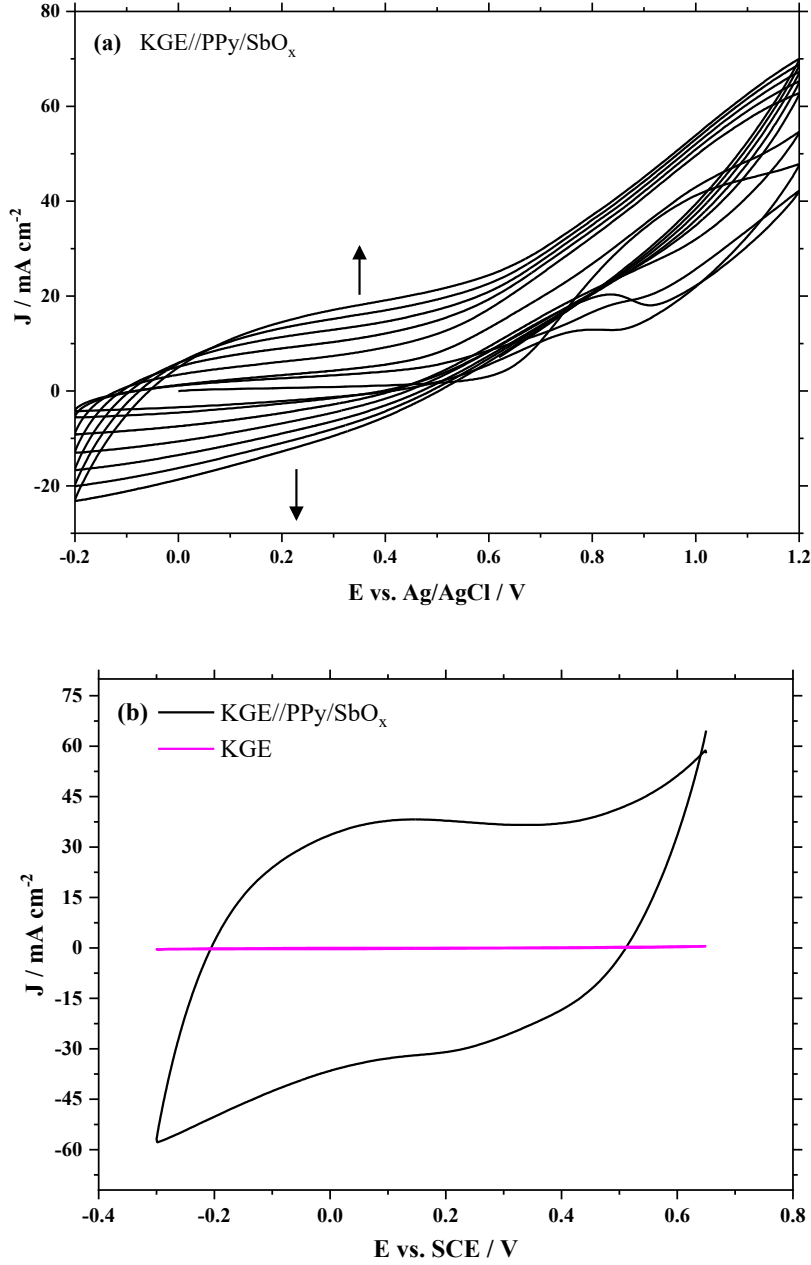
| Elektrot                                    | Sentez çözeltisi  | C <sub>m</sub> / F g <sup>-1</sup> |              |
|---|---|------------------------------------|--------------|
| KGE   |   | 1.6                                |              |
| KGE//PPy                                    | Py + TBABF <sub>4</sub>   | 269.6                              |              |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub>                   |   | <b>c<sub>Sb(BF4)3</sub> / mM</b>   |              |
|   | Py + Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + TBABF <sub>4</sub>                                   | 2.0                                | 257.7        |
|   |   | <b>5.0</b>                         | <b>352.2</b> |
|   |   | 10                                 | 295.2        |
|   |   | 15                                 | 243.3        |
|   |   | <b>c<sub>piro1</sub> / mM</b>      |              |
|   | Py + Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + TBABF <sub>4</sub>                                   | 75                                 | 329.5        |
|   |   | <b>100</b>                         | <b>352.2</b> |
|   |   | 125                                | 297.5        |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub> |   | <b>c<sub>Sn(BF4)3</sub> / mM</b>   |              |
|   | Py + Sb(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +TBABF <sub>4</sub> | <b>1.5</b>                         | <b>298.5</b> |
|   |   | 2.5                                | 291.9        |
|   |   | 5.0                                | 233.7        |



**Şekil 4. 3.** (a) 75 mM, (b) 100 mM, (c) 125 mM Py ile 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren 100 mM  $\text{TBABF}_4$ /asetonitril çözeltisinde PPy/ $\text{SbO}_x$  kaplanmış elektrotların sulu 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde alınmış CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

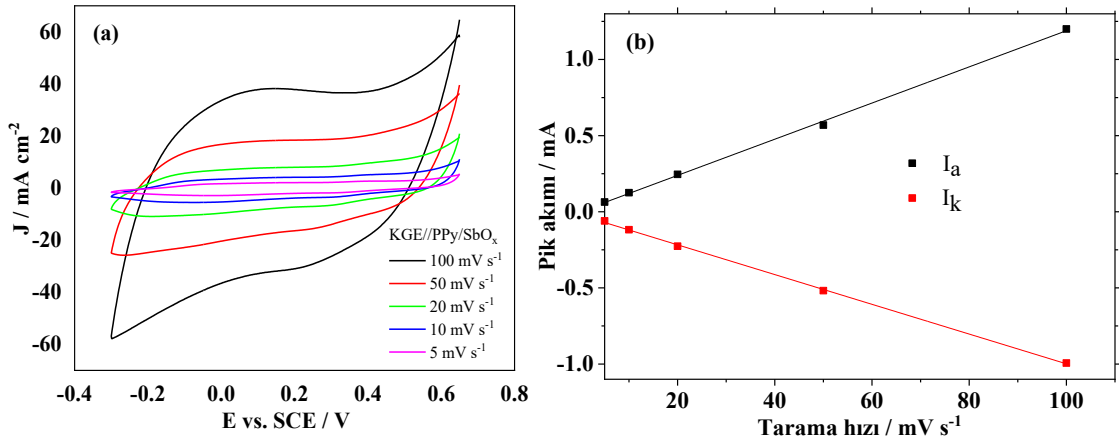
Optimum derişim olarak belirlenen 100 mM Py ve 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  içeren 100 mM  $\text{TBABF}_4$ /asetonitril çözeltisinde KG elektrot yüzeyine PPy/ $\text{SbO}_x$  kompozitinin ( $1.0 \text{ mg cm}^{-2}$ ) sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı **Şekil 4.4 (a)**'da sunulmuştur. Buna göre 0.6 V'dan daha pozitif potansiyellerde Py monomeri yükseltgenir ve sırasıyla pirol kation radikallerinin birleşmesi, proton kaybı, dimer oluşumu, dimer yükseltgenmesi, dimer ile pirol kation radikalının birleşmesi, proton kaybı, oligomer oluşumu.... mekanizması ile PPy oluşmuştur. Eş zamanlı olarak 0.6 V'dan daha pozitif potansiyellerde  $\text{SbO}_x$  ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ ) (Bkz Bölüm 4.2) oluşmaktadır. Her döngü sonrasında (0.0 V) – (0.6 V) (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki geniş yükseltgenme ve geri döngüdeki (0.5 V) – (-0.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki geniş indirgenme pik şiddetlerinin giderek artması elektrot yüzeyine biriktirilen PPy/ $\text{SbO}_x$  kompozit miktarının giderek arttığına işaret etmektedir.  $1.0 \text{ mg cm}^{-2}$  kütle yüklemesine ulaşıldığında biriktirme sonlandırıldı ve elektrot yüzeyinde siyah renkli bir kaplama gözlemlendi. Bu elektrodun sulu 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisinde (-0.3 V) – (0.65 V) (SCE'ye karşı) aralığında CV'si alındığında biriktirilen kaplamaya ait geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerinin bulunması (**Şekil 4.4 (b)**) kompozit kaplamanın elektroaktif olduğunu göstermektedir.

CV'nin dikdörtgenimsi şekli PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğuna işaret etmektedir [78].



**Şekil 4. 4. (a)** PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin KG elektrot yüzeyine 100 mM Py ve 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmesi esnasında alınan çok döngümlü voltamogramı (sentez çözeltisi, Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stok çözeltisinden kaynaklanan 15 mM HBF<sub>4</sub> ve 50 mM H<sub>2</sub>O içermektedir), **(b)** (a)'da verilen kaplanmış elektrodun sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınmış CV (--- kaplanmamış KG elektrodun CV),  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı elektrodun farklı tarama hızlarında (5 - 100 mV s<sup>-1</sup>) CV'leri alındığında **Şekil 4.5 (a)**'dan görüldüğü gibi CV'lerinin dikdörtgenimsi şekli neredeyse tüm tarama hızlarında korunmaktadır. Tarama hızına karşı CV'lerin her birinin 0.2 V'daki anodik pik akım (I<sub>a</sub>) ve katodik pik akım (I<sub>k</sub>) değerleri grafiğe geçirildiğinde (**Şekil 4.5 (b)**) pik akımlarının tarama hızı ile doğru orantılı olarak artması yüzeye tutunmuş bir maddenin (PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitin) redoks reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir [79]. Her bir tarama hızında C<sub>m</sub> değerleri hesaplandı ve **Çizelge 4.3**'te sunuldu. Buradan tarama hızının artırılmasıyla C<sub>m</sub> değerinin azaldığı görülmektedir. Yüksek tarama hızlarında iletken polimerlerin yavaş faradayik redoks kinetiği nedeniyle elektrot yanıtının sınırlandığı bilinmektedir [80, 81]. Yine de PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı elektrot, 5 mV s<sup>-1</sup>'den 100 mV s<sup>-1</sup>'e kadar kapasitesinin %79'unu korumaktadır; bu da onun yüksek hız kapasitesine sahip olduğunu gösterir.



**Şekil 4. 5.** KG elektrot yüzeyine kaplanan PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitin sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde **(a)** 5 – 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında kaydedilen CV'leri, **(b)** tarama hızına karşı anodik (I<sub>a</sub>) ve katodik pik (I<sub>k</sub>) akımlarının değişimi.

**Çizelge 4. 3.** KG elektrot yüzeyine kaplanmış PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrotlar için farklı tarama hızlarındaki CV'lerinden elde edilen C<sub>m</sub> değerleri.

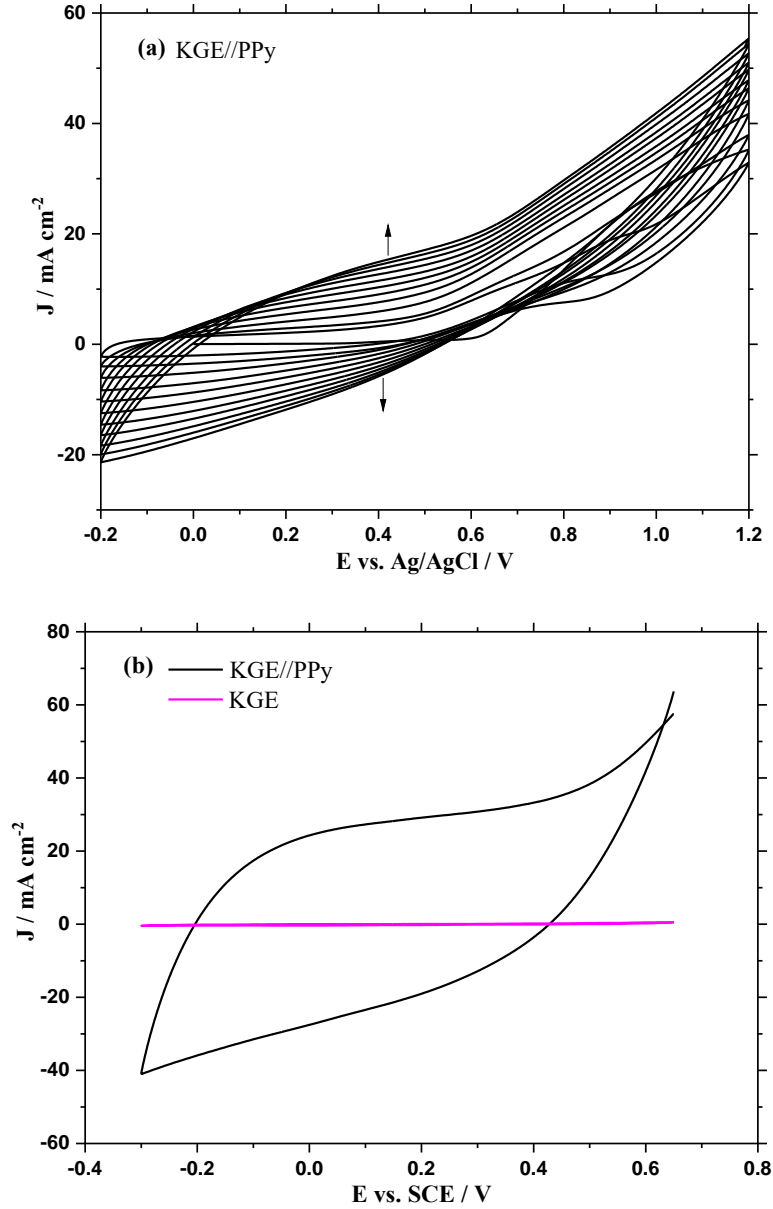
| $\nu / \text{mV s}^{-1}$ | $C_m / \text{F g}^{-1}$ |
|--------------------------|-------------------------|
| 5                        | 445.2                   |
| 10                       | 438.4                   |
| 20                       | 417.5                   |
| 50                       | 364.4                   |
| 100                      | 352.2                   |

#### 4.1.3. PPy Homopolimerinin Elektrokimyasal Sentezi

PPy/SbO<sub>x</sub> kompoziti içindeki SbO<sub>x</sub>'in etkisini araştırmak için kompozit kaplamada uygulanan koşullarda, 100 mM Py monomeri içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub> / asetonitril çözeltisinde çok döngülü dönüşümlü voltametri ile (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) potansiyel aralığında 1.0 mg cm<sup>-2</sup> kütle yüklemesinde, PPy biriktirildi. PPy'nin elektrot yüzeyine kaplanması sırasında alınan çok döngülü voltamogram [Şekil 4.6 \(a\)](#)'de gösterilmiştir. 0.6 V'dan daha pozitif potansiyelerde Py monomeri yükseltgenir ve PPy oluşmaya başlar. Her döngü sonrasında (0.0 V) – (0.6 V) (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki yükseltgenme ve geri döngüdeki (0.5 V) – (-0.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki indirgenme pik şiddetlerinin giderek artması biriktirilen PPy'in giderek arttığını göstermektedir. 1.0 mg cm<sup>-2</sup> kütle yüklemesine ulaşıldığında elektrot yüzeyinde siyah renkli bir kaplama gözlemlendi. Kaplanmış elektrodun sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde (-0.3 V) – (0.65 V) (SCE'ye karşı) aralığında CV'si alındığında ortaya çıkan geniş yükseltgenme ve indirgenme pikleri ([Şekil 4.6 \(b\)](#)) PPy'nin elektroaktif olduğunu göstermektedir. CV'nin dikdörtgenimsi şekli ise kaplanmış elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğuna işaret etmektedir [78].

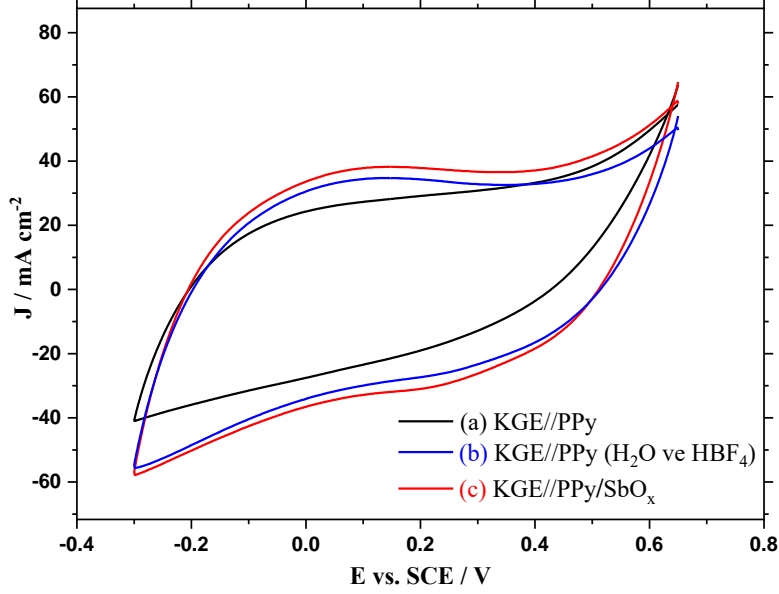
PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin optimum koşullarda kaplanması için sentez çözeltisine eklenen 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stok çözeltisinden kaynaklanan 15 mM HBF<sub>4</sub> ve 50 mM H<sub>2</sub>O gelmektedir. Sadece SbO<sub>x</sub>'in PPy üzerine kapasitif etkisini anlayabilmek için 100 mM Py içeren 100 mM / asetonitril çözeltisine aynı derişimde HBF<sub>4</sub> (65 mM) ve H<sub>2</sub>O (185 mM) eklendi; KG elektrot yüzeyine HBF<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O varlığında PPy sentezlendi. [Şekil 4.7](#)'de sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan bu kaplamaya ait voltamogram (321.5 F g<sup>-1</sup>),

sadece Py varlığında sentezlenen PPy ( $269.6 \text{ F g}^{-1}$ ) ve  $5.0 \text{ mM Sb(BF}_4)_3$  ile Py varlığında sentezlenen kompozit kaplamaların ki ( $352.2 \text{ F g}^{-1}$ ), ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.2).  $C_m$  değerleri karşılaştırıldığında  $\text{SbO}_x$ 'in, PPy'nin kapasitif özelliğini geliştirdiği ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak hem PPy hem de kaplama içine homojen olarak hapsolmuş  $\text{SbO}_x$ 'in redoks özelliğe sahip olmaları, kompozit kaplamanın kapasitif özelliğinin kaynağı olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 4. 6.** (a) PPy'nin KG elektrot yüzeyine  $100 \text{ mM Py}$  içeren  $100 \text{ mM TBABF}_4 /$  asetonitril çözeltisinde ( $-0.2 \text{ V} - (1.2 \text{ V})$  (SCE'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri ile sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı, (b) (a)'da verilen kaplamanın sulu  $100 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisinde alınan CV (---kaplanmamış KG elektroda ait CV)  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

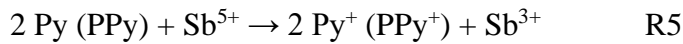
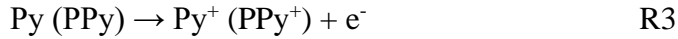




**Şekil 4. 7.** (a) sadece Py (PPy), (b) Py, HBF<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O (PPy) ve c) Py ve Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (PPy/SbO<sub>x</sub>) içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde kaplanmış elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan voltamogramları,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.1.4. Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Varlığında Kompozit Oluşumunun Mekanizması

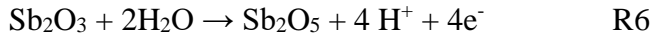
Py'nin elektro-yükseltgenmesi esnasında (R3), düşük değerlikli antimon (Sb<sup>3+</sup>) iyonları yüksek değerliğe (Sb<sup>5+</sup>) yükseltgenir (R4). Böylece Py'nin yükseltgenmiş formları hem elektrokimyasal (R3) hem de kimyasal (R5) olarak üretilmiş olur. Sb<sup>5+</sup>'nin eş zamanlı elektrokimyasal olarak üretimi çok daha fazla Py<sup>+</sup> (PPy<sup>+</sup>) oluşmasına sebep olur. PPy'ye kıyasla PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin daha yüksek C<sub>m</sub> değerine sahip olması, türler arasındaki katalitik reaksiyonun (R5) geçerliliğini gösterir.



Katalitik reaksiyona ek olarak, C<sub>m</sub> değerindeki iyileşme, kompozit kaplamada bulunan SbO<sub>x</sub>'in psödokapasitif/faradayik reaksiyonu (R6) ile ilişkilendirilebilir [28, 29]. Sonuçta sentez çözeltisinde bulunan belirli bir miktardaki Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'ün, PPy büyümesini katalizlediği (R5) ve SbO<sub>x</sub> sentezi nedeniyle kompozit kaplamanın kapasitesine katkı sağladığı (R6) (psödokapasitif davranışı sayesinde) sonucuna varılabilir. Sentez çözeltisinde 5.0 mM'den daha yüksek Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bulunduğunda, daha fazla katalitik katkı

(R5) nedeniyle PPy aşırı-yükseltgenir [30, 31]; öte yandan, düşük  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  konsantrasyonlarında katalitik reaksiyon (R5) ve  $\text{SbO}_x$  birikimi yeterli değildir.

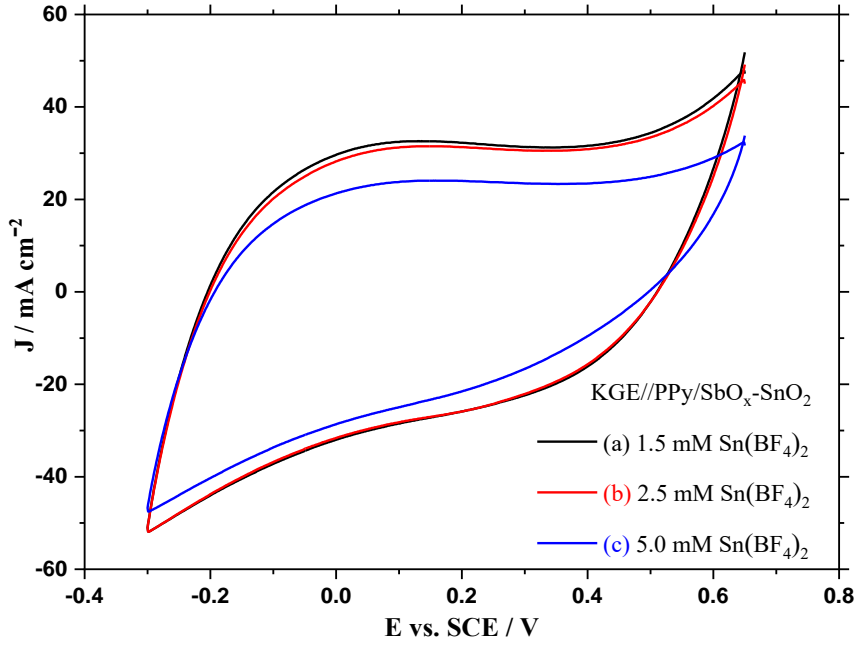
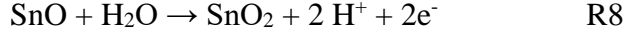
Sonuç olarak kompozitin yükseltgenmesi (süperkapasitörün şarj işlemi) sırasında hem PPy [13, 36] hem de  $\text{SbO}_x$ 'un [82, 83] psödokapasitif/faradayik reaksiyonları nedeniyle R6 ve R7 reaksiyonları meydana gelir; öte yandan, indirgenmesi (süperkapasitörün deşarj işlemi) sırasında ters reaksiyonlar gerçekleşir.



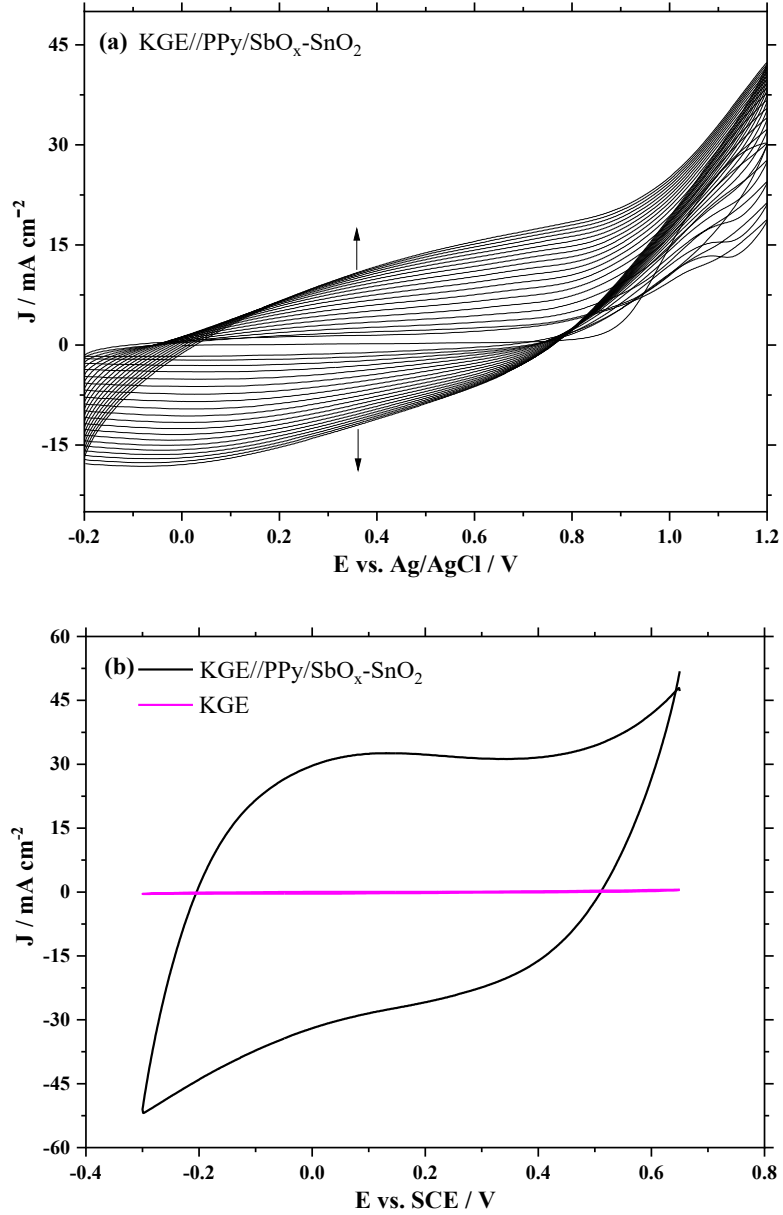
#### 4.1.5. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kompozitinin Elektrokimyasal Sentezi

Bu çalışmada PPy/SbO<sub>x</sub> kompozit kaplı elektrodun kapasitansını daha da arttırmak için pillerde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ile birlikte sıkça kullanılan  $\text{SnO}_2$ 'in eş zamanlı sentezi ile PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> üçlü kompoziti denendi. Sentez çözeltisine Py monomeri ve  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  ile birlikte  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  eklendi ve çok döngülü dönüşümlü voltametri ile (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında KG elektrot yüzeyine PPy,  $\text{SbO}_x$  ve  $\text{SnO}_2$ 'nin eş zamanlı sentezi gerçekleştirildi. Optimum  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  derişimini belirlemek amacıyla 100 mM Py, 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  ve farklı derişimlerde (1.5, 2.5 ve 5.0 mM)  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltilerinde PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitleri sentezlendi ve bu elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde CV'leri alındı (Şekil 4.8). Bu voltamogramlar incelendiğinde kaplamada  $\text{SnO}_2$  miktarı arttıkça dikdörtgenimsi şeklin altında kalan alanın azaldığı görülmektedir. Eşitlik 1 kullanılarak PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kaplanmış elektrotların  $C_m$  değerleri hesaplandığında (Çizelge 4.2), sentez çözeltisinde 1.5 mM ve 2.5 mM  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  arasında fazla bir fark olmamakla birlikte 1.5 mM  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  bulunan sentez çözeltisinde elde edilen kaplamanın en yüksek  $C_m$  değerine (298.5 F g<sup>-1</sup>) sahip olduğu belirlendi. Bu kaplama esnasında alınan çok döngülü voltamogram ve sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV Şekil 4.9'de sunulmuştur. Buna göre PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamanın  $C_m$  değeri 352.2 F g<sup>-1</sup> 'den, çözelti ortamına 1.5 mM  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  eklenmesiyle 298.5 F g<sup>-1</sup> değerine düşmüştür. Sonuç olarak asetonitril ortamında  $\text{SbO}_x$  ve  $\text{SnO}_2$ 'in birlikte sentezlenmesi elde edilen kaplamanın içine elektrolitin girip çıkmasının engellenmesine bir başka deyişle asetonitrilde eş zamanlı olarak sentezlenen  $\text{SnO}_2$ 'in PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamanın gözeneklerini kapatmasına (Bkz. Bölüm 3.2) dolayısıyla literatürde verilen sonuçların tersine spesifik kapasitenin düşmesine neden olabilir [84,

85]. Halbuki üçlü kompozitte PPy (R7) ve  $\text{SbO}_x$ 'e (R6) ek olarak  $\text{SnO}_2$ 'inde [86, 87] (R8) psödokapasitif/faradayik reaksiyonunun gerçekleşmesi nedeniyle kapasitansın artması beklenirdi. Bu durumda kaplamanın morfolojik yapısının kapasite üzerinde daha etkin rol oynadığı sonucuna varılabilir.



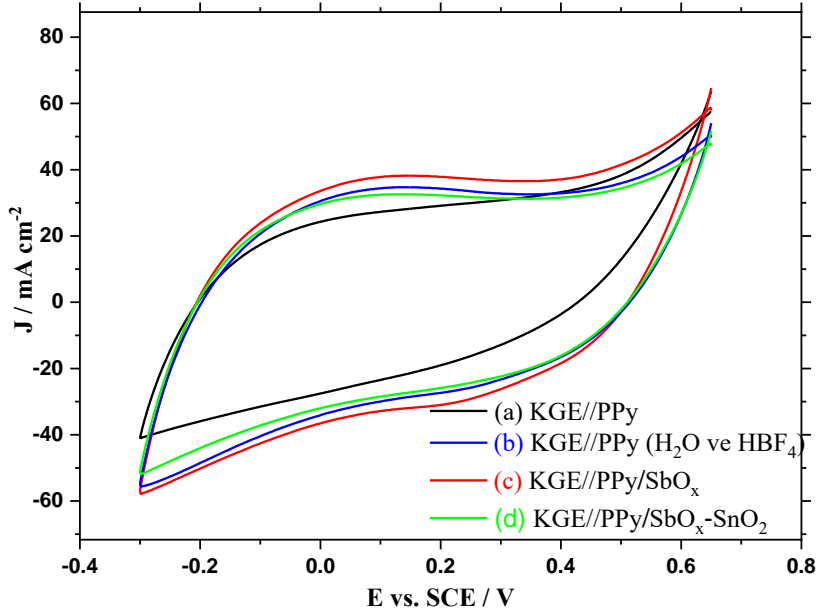
**Şekil 4. 8.** 100 mM Py, 5.0 mM  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  ve (a) 1.5 mM (b) 2.5 mM (c) 5.0 mM  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  içeren 100 mM  $\text{TBABF}_4$  / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy/ $\text{SbO}_x$ - $\text{SnO}_2$  kompozit kaplamaların sulu 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Şekil 4. 9. (a)** PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin KG elektrot yüzeyine 100 mM Py, 5.0 mM Sb(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve 1.5 mM Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogramı **(b)** (a)'da verilen kaplamanın sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan CV (---kaplanmamış KG elektroda ait CV),  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Çizelge 4.2'de sunulan homopolimer ve kompozit kaplanmış elektrotların  $C_m$  değerleri göz önünde bulundurulduğunda SbO<sub>x</sub>'in PPy'nin spesifik kapasitansını arttırmakla birlikte SnO<sub>2</sub>'nin PPy/SbO<sub>x</sub> kapasitansı üzerinde iyileştirici bir etkisi olmadığı sonucuna

varılmaktadır. Şekil 4.10'de  $\text{HBF}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  varlığında ve yokluğunda sentezlenmiş PPy kaplamaların, optimum koşullarda sentezlenmiş PPy/ $\text{SbO}_x$  ve PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$  kompozit kaplamalarının sulu 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CV'leri karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4. 10. (a) PPy, (b) PPy ( $\text{HBF}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ), (c) PPy/ $\text{SbO}_x$ , (d) PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$  kaplamaların sulu 100 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde alınan CV'leri,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

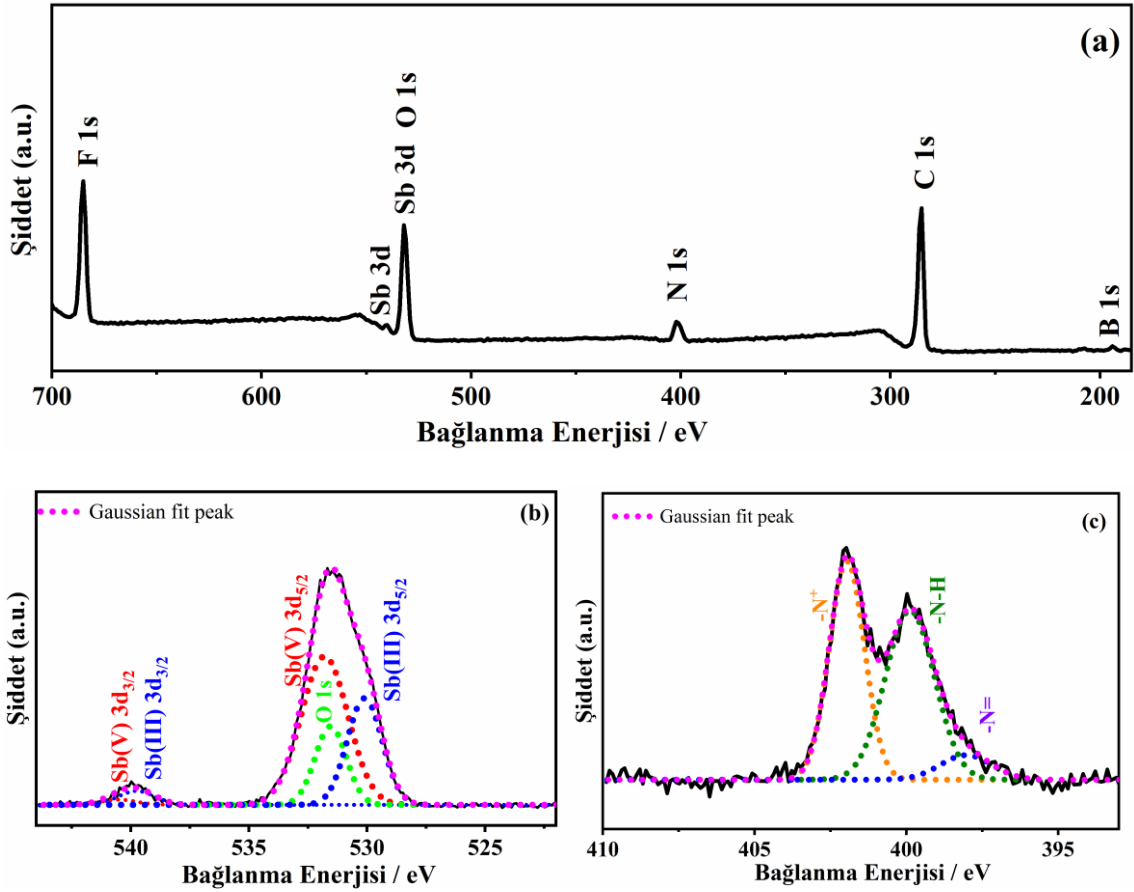
## 4.2. PPy/ $\text{SbO}_x$ , PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$ Kaplamalarının Karakterizasyonu

TBABF<sub>4</sub>/asetonitril ortamında grafit levha yüzeyine belirlenen optimum koşullarda PPy/ $\text{SbO}_x$  ve PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$  kaplamaları (-0.2 V) – (1.2 V) (Ag/AgCl'ye karşı) aralığında ve  $100 \text{ mV s}^{-1}$ 'de çok döngülü dönüşümlü voltametri ile sentezlenen kaplamaların X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-Işını Kırınım Difraksiyonu (XRD), Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Brunauer Emmet Teller (BET) analizleri gerçekleştirildi.

### 4.2.1. PPy/ $\text{SbO}_x$ , PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$ ve PPy, Kaplamaların XPS Analizleri

PPy/ $\text{SbO}_x$ , PPy/ $\text{SbO}_x\text{-SnO}_2$  ve karşılaştırmak için PPy/ $\text{SnO}_2$  kaplamalarının XPS analizleri gerçekleştirildi. PPy/ $\text{SbO}_x$  kompozitinin spektrumunda antimon oksite ait Sb 3d piki, PPy'ye ait C ve N pikleri yanında  $\text{BF}_4^-$  ile katılanmasından dolayı B ve F pikleri gözlemlendi (Şekil 4.11 (a)). Şekil 4.11 (b)'de 544 ile 522 eV arasındaki Sb pikleri dekonvole

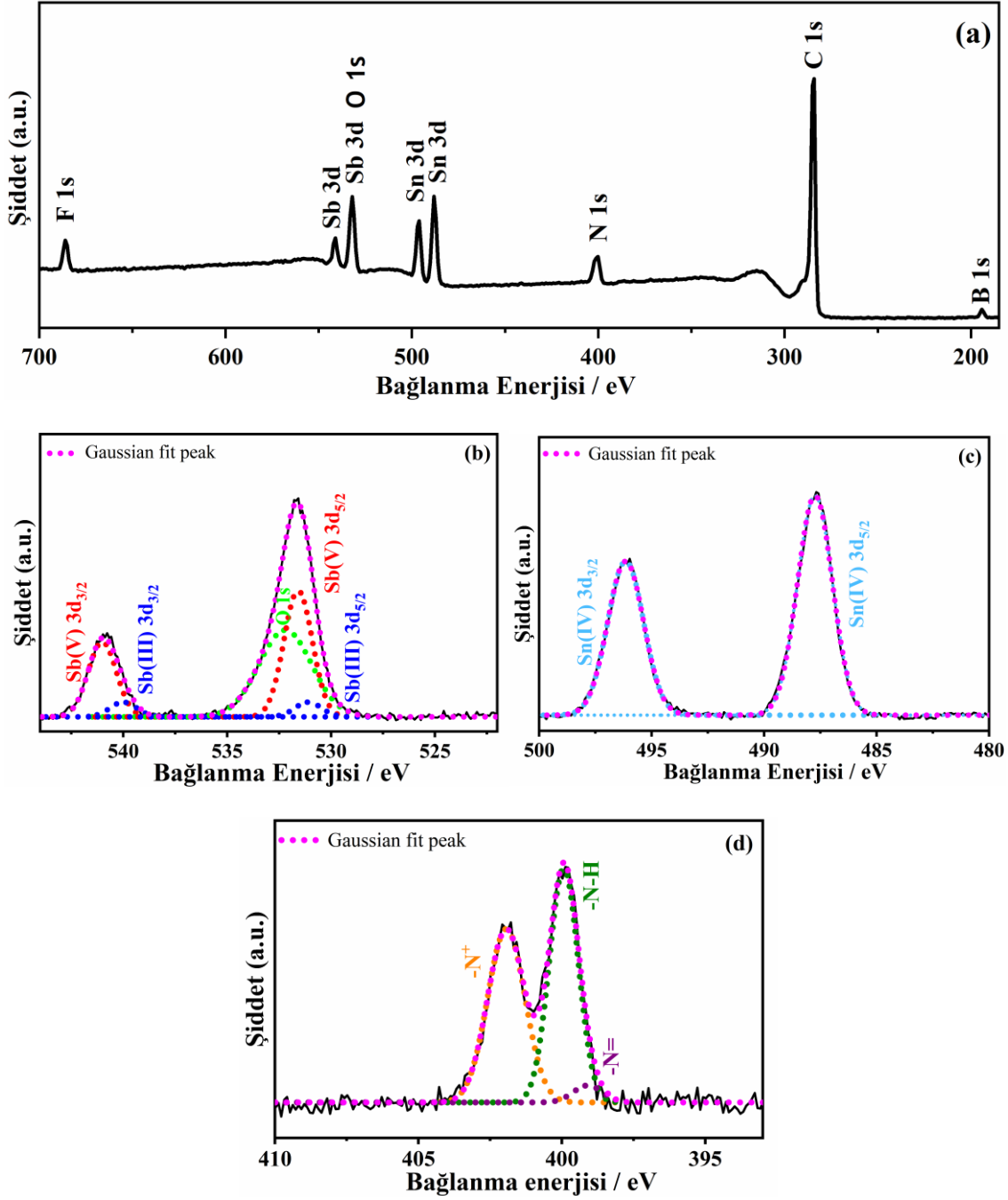
edildiğinde 539.7 eV, 531.1 eV, 540.5 eV, 531.8 eV, 531.5 eV’da ki pikler sırasıyla Sb(III) 3d<sub>3/2</sub>, Sb(III) 3d<sub>5/2</sub>, Sb(V) 3d<sub>3/2</sub>, Sb(V) 3d<sub>5/2</sub> ve O 1s’e aittir. Buradan kompozit yapısında hem Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SbO<sub>x</sub>) bulunduğu anlaşılmaktadır. PPy’ e ait N 1s piki dekonvole edildiğinde (Şekil 4.11 (c)) 398.0 eV’taki –N=, 399.9 eV’taki N-H ve 402.0 eV’taki -N<sup>+</sup> piklerin görülmesi PPy’ün kısmen yükseltgendiğine işaret etmektedir [88-91].



Şekil 4. 11. Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sb 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları.

PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin genel XPS spektrumunda Sb 3d, Sn 3d, N 1s, C 1s, B 1s, F 1s ve O 1s pikleri görülmektedir (Şekil 4.12 (a)). Sb, Sn ve N pikleri dekonvole edildiğinde Sb(III) 3d<sub>3/2</sub>, Sb(III) 3d<sub>5/2</sub>, Sb(V) 3d<sub>3/2</sub>, Sb(V) 3d<sub>5/2</sub>, Sn(IV) 3d<sub>3/2</sub>, Sn(IV) 3d<sub>5/2</sub>, -N=, N-H ve -N<sup>+</sup> pikleri belirlenmiştir (Şekil 4.12 (b-d)). Sonuç olarak antimon, Sb(III) ve Sb(V) olmak üzere her iki değerlik basamağındaki oksitlerini oluştururken kalay

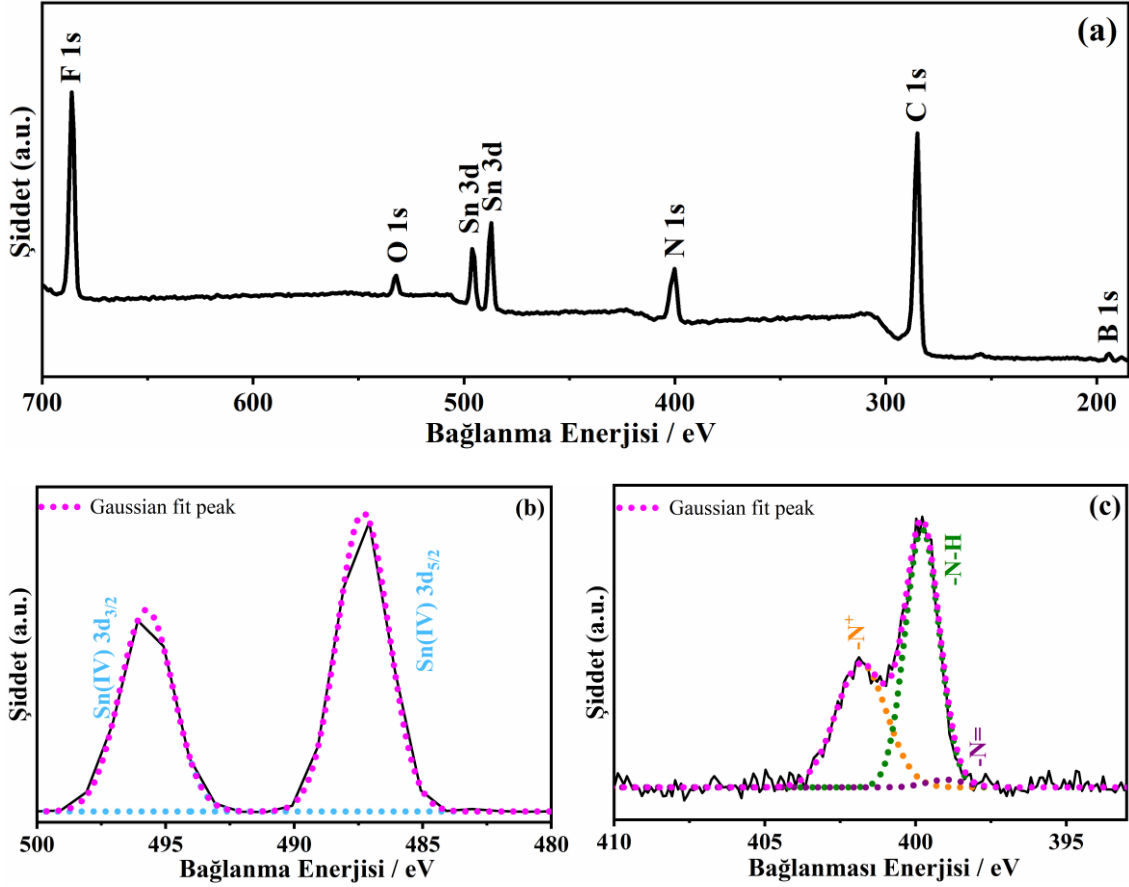
sadece Sn(IV) oksit olarak birikmektedir. İkili kompozitte olduğu gibi üçlü kompozitte de PPy kısmen yükseltgenmiş olarak bulunmaktadır.



**Şekil 4. 12.** Grafit levha yüzeyine kaplanan PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sb 3d, (c) Sn 3d, (d) N 1s XPS spektrumları.

PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitinin XPS spektrumunda (Şekil 4.13) Sn 3d, C 1s, N 1s, F 1s, B 1s ve O 1s piklerinin gözlenmesi kompozit yapısında hem kalay oksit hem de kısmen

yükseltgenmiş PPy bulunduğunu göstermektedir. Sn 3d piki dekonvole edildiğinde 495.8 eV ve 487.3 eV'daki pikler sırasıyla Sn(IV) 3d<sub>3/2</sub> ve Sn(IV) 3d<sub>5/2</sub>'ye aittir [88]. Buradan kompozit yapısında üçlü kompozitte olduğu gibi sadece SnO<sub>2</sub> bulunduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4. 13.** Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitinin (a) genel, (b) Sn 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları.

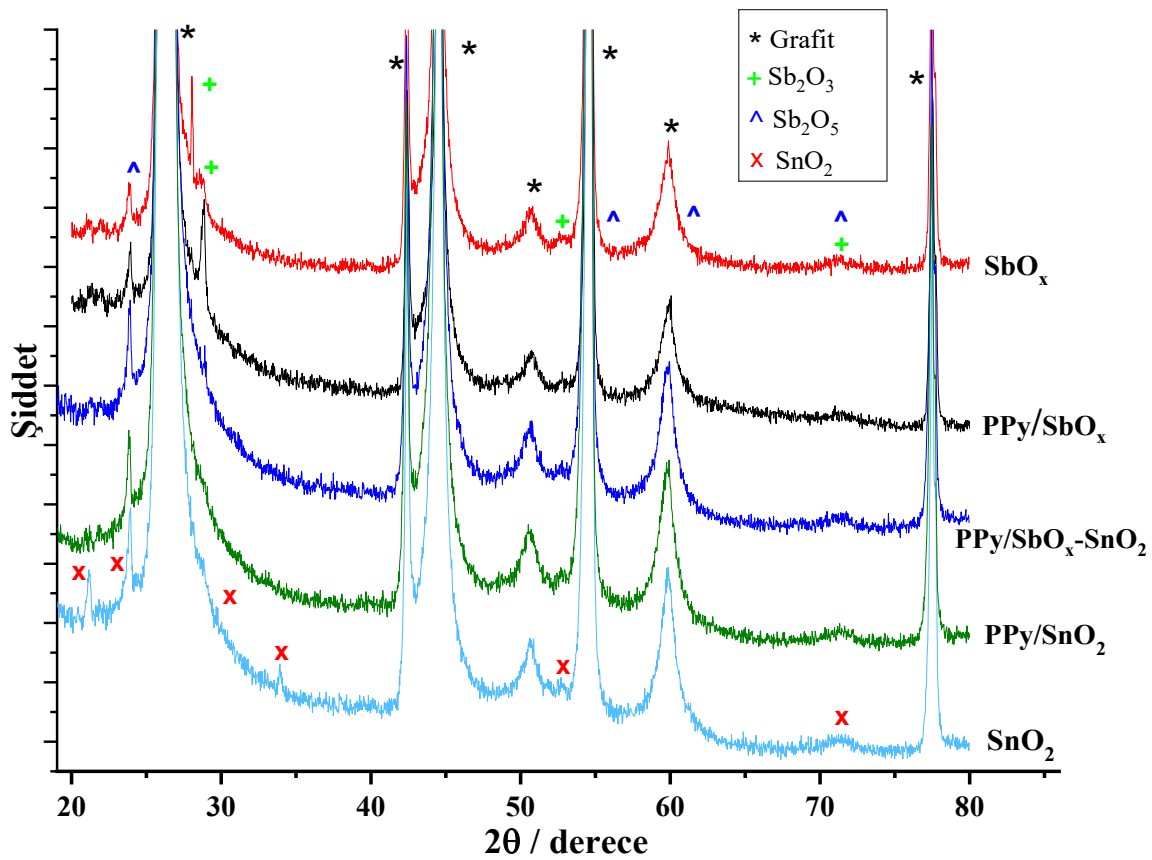
PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin XPS spektrumları karşılaştırıldığında PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitine ait -N<sup>+</sup> piki diğerine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir (Şekil 4.11(c) ve 4.13 (c)). Bu sonuçtan kompozitlerin ikisi de aynı koşullarda sentezlendiği halde elektrokimyasal olarak yükseltgenen Sb<sup>+5</sup>'nin katalitik reaksiyonunun (R5) PPy oluşumu ve katkılanması üzerindeki etkinliğini göstermektedir.

#### 4.2.2. PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kaplamalarının XRD Analizleri

Grafit levha yüzeyine biriktirilen PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> ve ayrıca PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin XRD analizleri gerçekleştirildi. Karşılaştırma yapmak için SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub>



aynı koşullar altında Py monomeri bulunmayan sentez çözeltisinde grafit levha yüzeyine biriktirildi ve XRD spektrumları alındı (Şekil 4.14). Bütün spektrumlarda gözlenen  $26.4^\circ$ ,  $42.3^\circ$ ,  $44.5^\circ$ ,  $50.7^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $59.9^\circ$  ve  $77.5^\circ$ 'deki pikler grafit (JCPDS: 26-1076) levha substrata aittir. PPy/SbO<sub>x</sub> kompoziti için  $28.1^\circ$ ,  $28.6^\circ$ ,  $52.6^\circ$ ,  $71.2^\circ$  ve  $71.2^\circ$ ,  $55.2^\circ$ ,  $60.9^\circ$ ,  $23.9^\circ$ 'de gözlenen pikler sırasıyla Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 43-1071) ve Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 'e (JCPDS: 50-1376) aittir. PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitinin XRD spektrumunda gözlenen  $29.8^\circ$ ,  $23.8^\circ$ ,  $21.2^\circ$ ,  $33.9^\circ$ ,  $52.8^\circ$  ve  $71.2^\circ$ 'deki pikler SnO<sub>2</sub>'e (JCPDS: 29-1484) aittir. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin XRD spektrumunda Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve SnO<sub>2</sub>'e ait piklerin bulunması ikili kompozitlerdeki gibi oksitlerin biriktiğini göstermektedir.



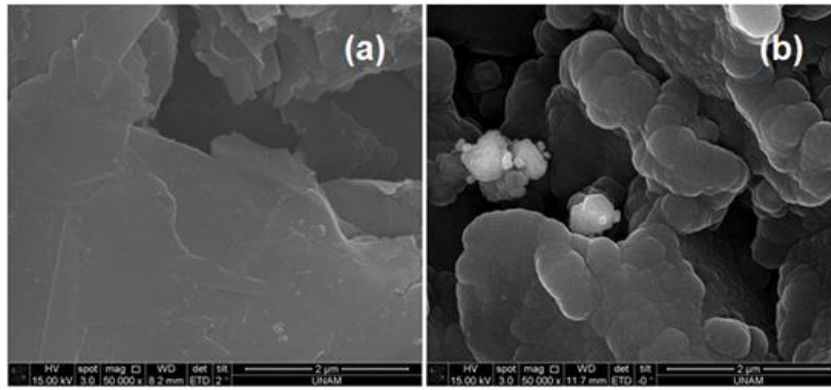
Şekil 4. 14. Grafit levha yüzeyine sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>, PPy/SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplamaların XRD spektrumları.

Scherrer denklemi ile metal oksitlerin kristal boyutları hesaplandığında yaklaşık olarak Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için 77.8 nm, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> için 28.3 nm ve SnO<sub>2</sub> için 28.9 nm değerleri elde edildi. Bu da elektrokimyasal yolla sentezlenen metal oksitlerin nano yapıda olduğunu göstermektedir. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kaplanmanın XRD spektrumunda SnO<sub>2</sub> ve SbO<sub>x</sub>'in

bütün pikleri metal oksitlerin tek başına sentezlendiği yüzeylerin spektrumlarınıninkinden daha düşük şiddette olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni bu metal oksitlerin kompozit içinde az miktarda, %1.5 ve %1.2 oranında (Bkz. Bölüm 4.2.3.EDX haritalamaları), bulunması olmalıdır.

#### 4.2.3. FESEM, EDX ve TEM

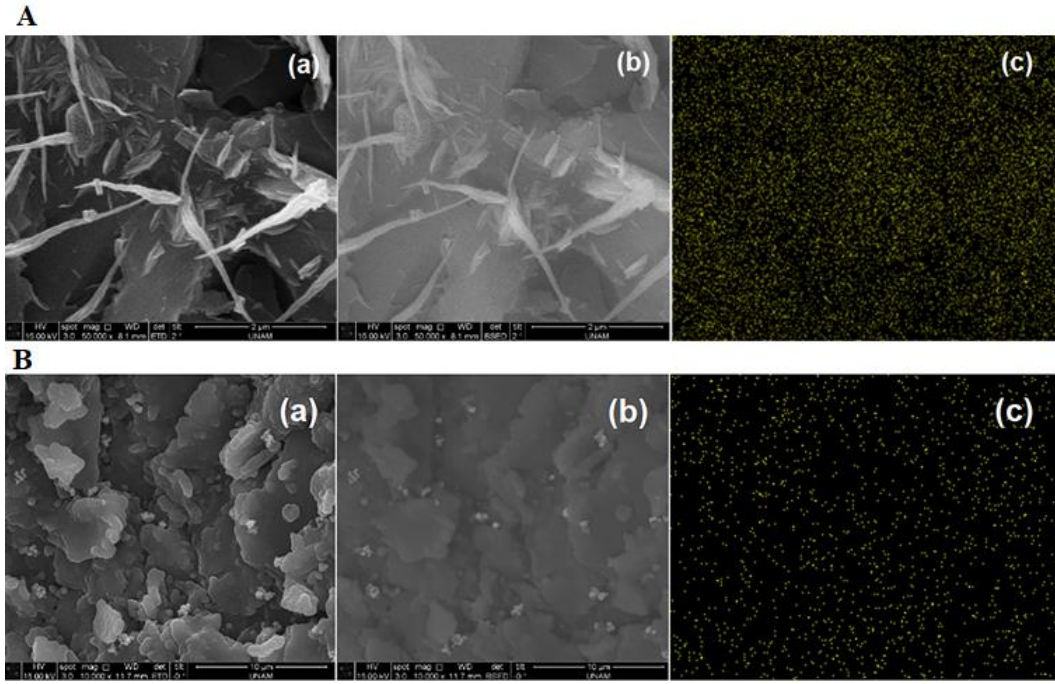
Grafit levha yüzeyine sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin FESEM çalışmaları gerçekleştirilmiş ve aynı koşullarda sentezlenen PPy, SbO<sub>x</sub>, SnO<sub>2</sub>, PPy/SnO<sub>2</sub> kaplamalarınıninkilerle karşılaştırılmıştır. PPy homopolimeri ile kaplanmış ve kaplanmamış grafit levha yüzeylerinin FESEM-ikincil elektron (FESEM-SE) görüntüleri karşılaştırıldığında (Şekil 4.15) PPy'e ait karnabahar yapısı açıkça görülmektedir. [92].



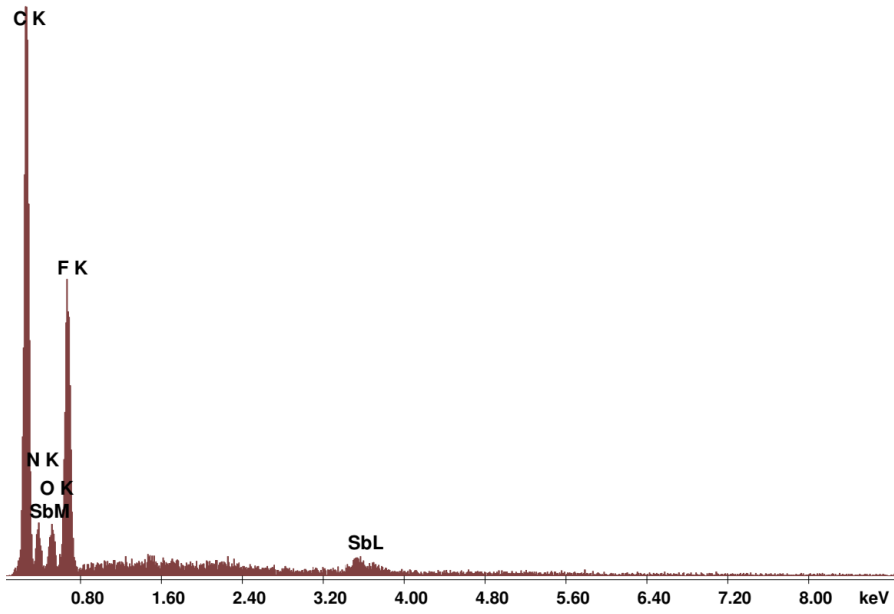
Şekil 4. 15. (a) Kaplanmamış ve (b) PPy kaplı grafit levha yüzeylerinin FESEM-SE görüntüleri.

Grafit levha yüzeyine sentezlenen SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamalarına ait FESEM-SE görüntüleri ve FESEM- geri saçılan elektron (FESEM-BSE) görüntüleri Şekil 4.16'da sunulmuştur. SbO<sub>x</sub> in elektrokimyasal sentezi Py monomeri içermeyen PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitine ait sentez çözeltisinde ve koşullarında gerçekleştirilmiştir. SbO<sub>x</sub> tek başına sentezlendiğinde düzensiz çubuklar [93] şeklinde oluşurken (Şekil 4.16A (a), (b)), SbO<sub>x</sub>, PPy ile eş zamanlı biriktirildiğinde (PPy/SbO<sub>x</sub>) Şekil 4.16.B (a), (b)'de görüldüğü gibi PPy e ait karnabahar yapıları üzerinde kürecikler halinde oluşmaktadır. EDX analizi gerçekleştirildiğinde C, N, O, F ve Sb elementlerine ait pikler görülmekte (Şekil 4.17), ve bu elementlerin EDX haritalamaları alındığında PPy ve SbO<sub>x</sub>'in grafit plaka yüzeyinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.16B (c)). Bu homojen

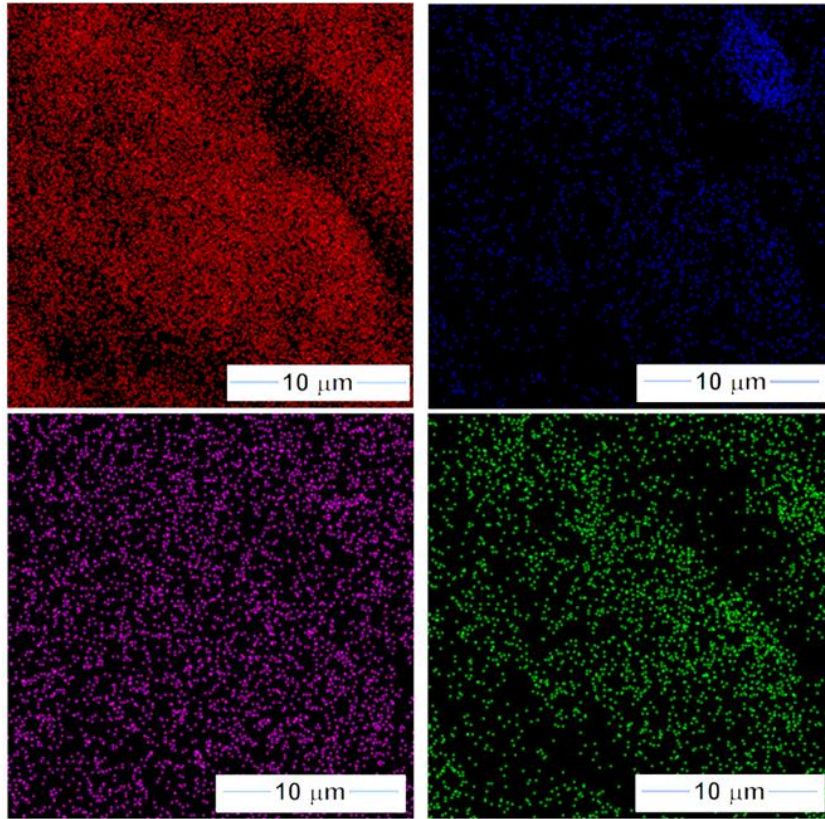
dağılımın PPy ve  $SbO_x$  'in eş zamanlı elektrokimyasal sentezinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sadece  $SbO_x$  biriktirilmiş elektrot yüzeyinin Sb-EDX haritası alındığında da (Şekil 4.16.A (c)) elektrokimyasal sentezlenmesi nedeniyle yüzeye homojen olarak dağıldığı görülmektedir. PPy/ $SbO_x$  kompozit kaplamannın Sb-EDX haritalamasından (Şekil 4.16.B (c)) Sb'un kompozit içindeki oranının %1.3 olduğu bulunmuştur. Etil alkol içinde dağıtılmış PPy/ $SbO_x$  kompozitinin TEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 4.19)  $SbO_x$  küreciklerinin PPy içine hapsoldüğü belirlenmiştir.



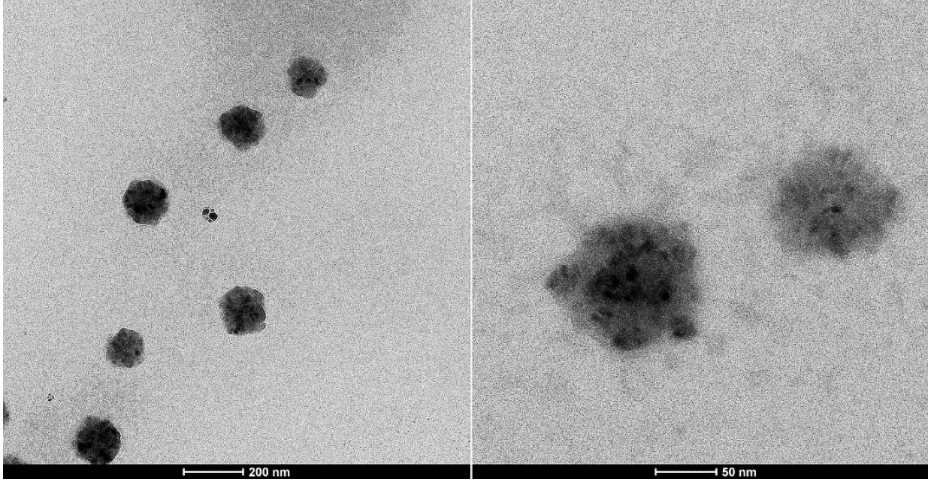
**Şekil 4. 16. A.**  $SbO_x$  **B.** PPy/ $SbO_x$  kaplı grafit levha yüzeyinin (a) FESEM-SE, (b) FESEM-BSE görüntüleri ve (c) bu kaplamaların EDX-Sb haritalamaları.



Şekil 4. 17. PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı grafit levha yüzeyinin EDX spektrumu.

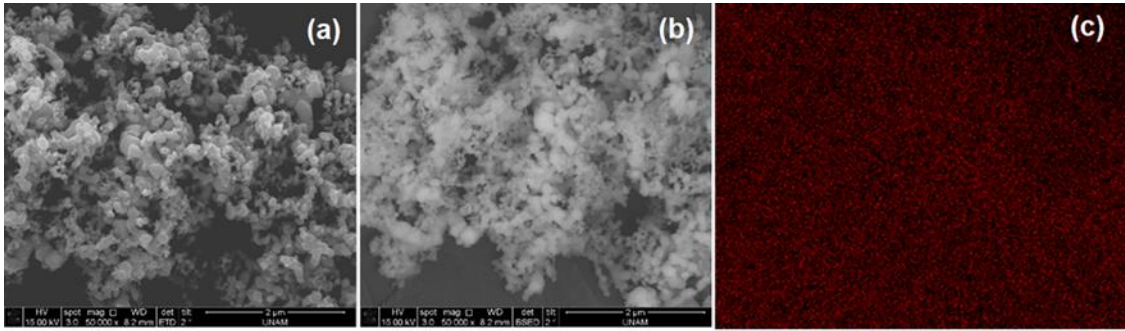


Şekil 4. 18. Grafit levha yüzeyine kaplanan PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitin EDX-C (kırmızı nokta), EDX-N (mavi nokta), EDX-F (mor nokta) ve EDX-O (yeşil nokta) haritalamaları.



**Şekil 4. 19.** PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamaya ait TEM görüntüleri.

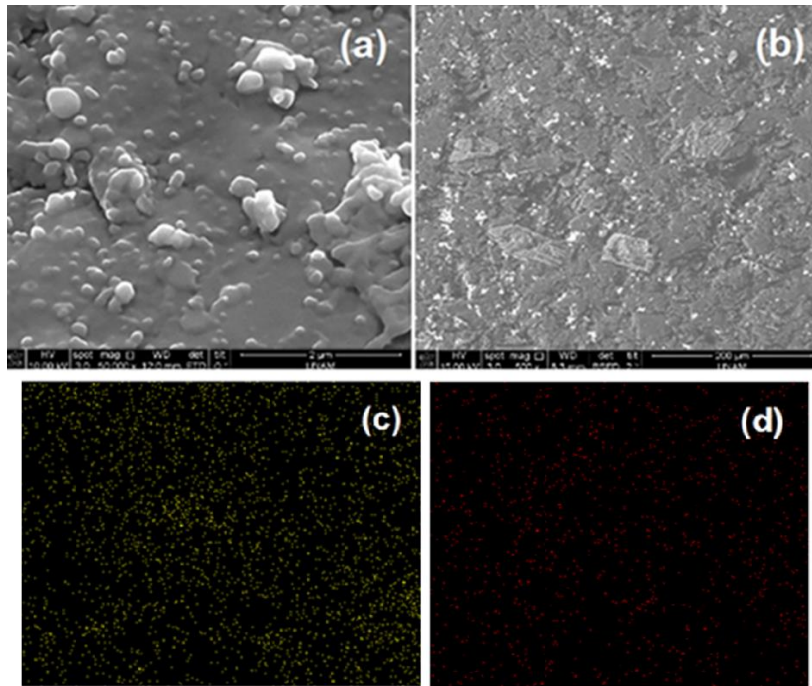
Elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> üçlü kompozit ve karşılaştırmak için PPy/SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub> kaplanmış grafit levha yüzeylerine ait FESEM-SE, FESEM-BSE görüntüleri ve EDX haritalamaları kaydedildi ve [Şekil 4.20-4.22](#)'de sunuldu. [Şekil 4.16A](#) ile [Şekil 4.20](#) karşılaştırıldığında SnO<sub>2</sub>, SbO<sub>x</sub>'e göre daha yoğun ve amorf bir şekilde yığılmış kürecikler olarak biriktiği anlaşılmaktadır [94, 95].



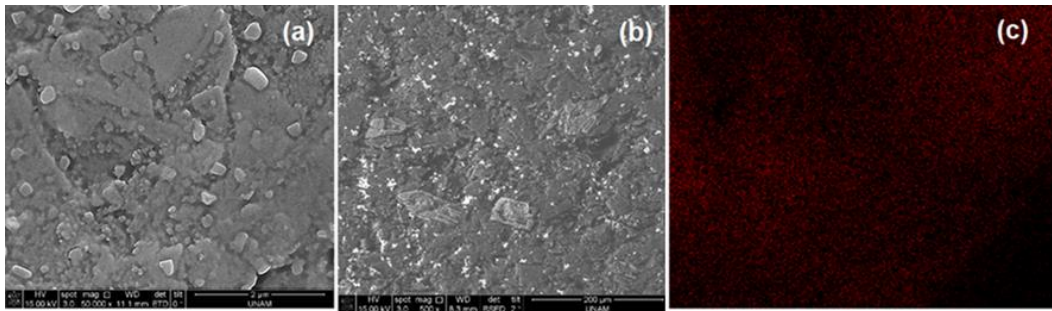
**Şekil 4. 20.** SnO<sub>2</sub> kaplı grafit levha yüzeyinin (a) FESEM-SE ve (b) FESEM-BSE görüntüleri, (c) EDX-Sn haritalaması.

PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinden farklı olarak ([Şekil 4.16B \(a\)](#)), PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> ve PPy/SnO<sub>2</sub> kompozit kaplamalarının FESEM-SE görüntülerinin birbirlerine benzedikleri ([Şekil 4.21 ve 4.22 \(a\)](#)), bir başka deyişle SnO<sub>2</sub>'in kaplamada oluşan gözenekleri yoğun bir şekilde kapatması nedeniyle düz bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> ile PPy/SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin FESEM-BSE görüntüleri ve EDX haritalamalarından metal oksitlerin kaplama içinde homojen olarak dağıldığı anlaşılmaktadır ([Şekil 4.20 ve 4.21](#)).

PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozit kaplamanın EDX haritalamalarından (Şekil 4.20 (c), (d)) SnO<sub>2</sub> ve SbO<sub>x</sub>'in grafit levha yüzeyinde sırasıyla %1.5 ve %1.2 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinin morfolojisini SbO<sub>x</sub> den daha çok SnO<sub>2</sub> etkilemektedir. SnO<sub>2</sub>'in yığın şeklinde birikmesi ikili ve üçlü kompozitlerin morfolojisini etkilemekte ve gözeneksiz bir yapı oluşmasına neden olmaktadır. Literatürde bulunan çalışmalara göre gözeneksiz yapının iyon difüzyonu için uygun olmadığı bilinmektedir [96]. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> (298.5 F g<sup>-1</sup>) kompozitinin PPy/SbO<sub>x</sub>'e (352.2 F g<sup>-1</sup>) göre spesifik kapasitesindeki düşüşün nedeni bu durum ile açıklanabilir.



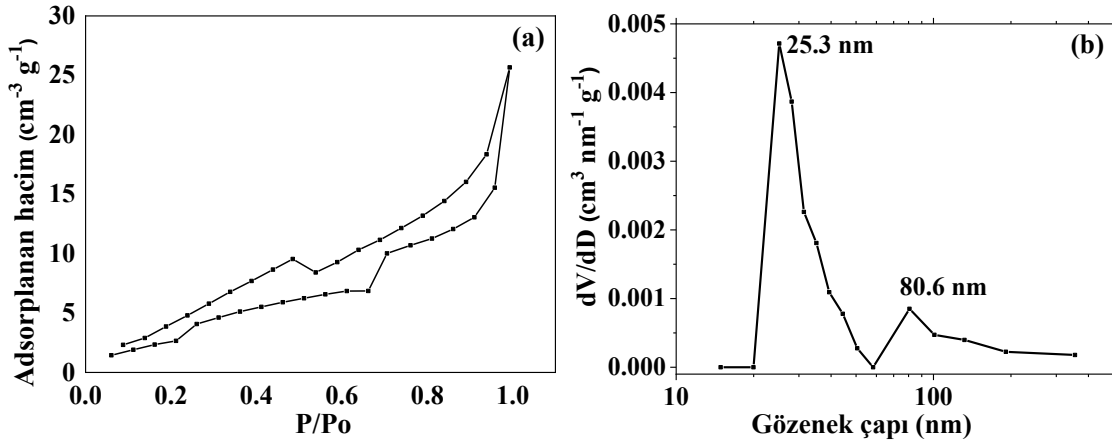
Şekil 4. 21. PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin (a) FESEM-SE ve (b) FESEM-BSE görüntüleri; kaplamanın (c) EDX-Sb ve (d) EDX-Sn haritalamaları.



Şekil 4. 22. PPy/SnO<sub>2</sub> kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin (a) FESEM-SE ve (b) FESEM-BSE görüntüleri, (c) EDX-Sn haritalaması.

### 4.2.3. BET Analizi

BET yöntemi ile PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı grafit levhanın azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılım analizleri yapılmıştır. Şekil 4.23 (a) incelendiğinde standart azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon miktarlarının bağıl basıncın artmasıyla üstel olarak arttığı ortaya çıkmıştır. UPAC sınıflandırmasına göre [97], kompozitin izotermi tip IV olup büyük miktarlarda mezogözeneğin (10 nm'nin üzerinde) varlığını gösterir. Gözenek boyut dağılımı incelendiğinde ise 25.3 nm ve 80.6 nm gözenek çaplarına sahip iki modlu bir boyut dağılımı gözlemlendi (Şekil 4.23 (b)). Kompozitin birden fazla (iki) moda sahip olması bu yapının ana bileşeni olan PPy'nin amorf yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır. Gözenek boyutları (20 - 100 nm) veya tane boyutları geniş bir aralıkta dağılan böyle bir yapı, elektrolit iyonlarının erişebileceği geniş bir yüzey alanı sağlar. Kompozit kaplamanın ortalama gözenek boyutu 23.9 nm ve yüzey alanı 11.1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>'dir. PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı grafit levhanın yüzey alanı, PPy kaplı elektrodunkinden (4.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) yaklaşık 2.5 kat daha fazladır, bu da SbO<sub>x</sub> parçacıklarının PPy kaplamaya morfolojik katkısını ortaya koymaktadır.

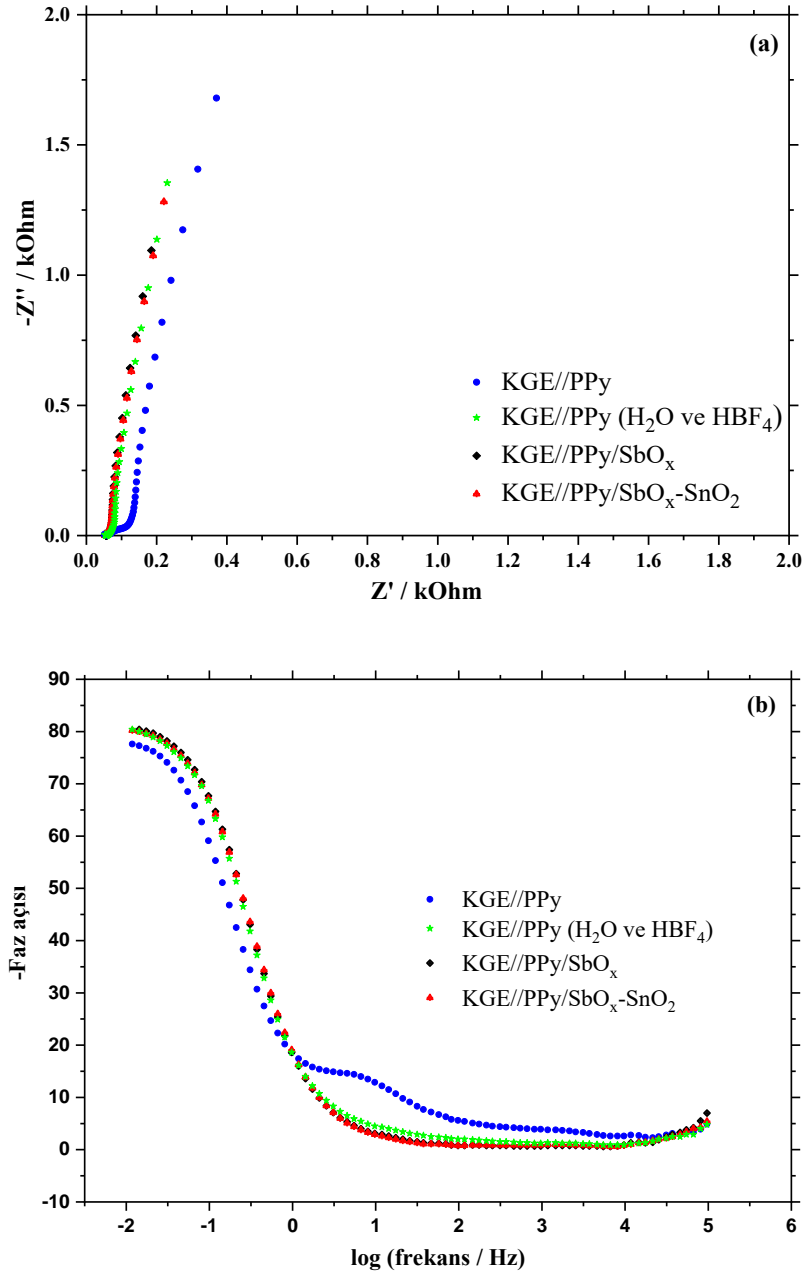


Şekil 4. 20. Grafit levha yüzeyine kaplanmış PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin (a) BET izotermi ve (b) BJH gözenek boyutu dağılımı.

### 4.3. PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kaplamalarının Elektrokimyasal Empedans Spektrumları

PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozit kaplı ve karşılaştırmak için PPy ve H<sub>2</sub>O ile HBF<sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy kaplı KG elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu için

sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 kHz - 10 mHz frekans aralığında EIS ölçümleri gerçekleştirildi ve kaydedilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.24’de verildi.



Şekil 4. 21. PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>, PPy ve H<sub>2</sub>O ile HBF<sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy, kaplanmış KG elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki EIS ölçümlerinden elde edilen (a) Nyquist, (b) Bode eğrileri.

Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin gerçek eksenle kesişimi elektrot malzemenin iç direncinin, elektrolitin iyonik direncinin ve elektrot ile akım



toplayıcı arasındaki direncin toplamı olan çözelti direncini ( $R_s$ ) vermektedir [98]. Ayrıca Nyquist eğrisindeki yarım dairenin çapı elektrolit ile elektrot arasındaki yük transfer direncine ( $R_{ct}$ ) karşılık gelmektedir. Nyquist eğrisinin düşük frekanslarında gözlenen dik çıkış [98] ve Bode eğrisinde maksimum faz açısının yüksek olması kaplamanın kapasitif davranışının göstergesidir [99]. Spektrumlar karşılaştırıldığında Nyquist eğrilerindeki en dik çıkış ve Bode eğrisindeki en yüksek maksimum faz açısı bir başka deyişle en iyi kapasitif davranış PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamasında görülmektedir. Kapasitif davranıştaki bu iyileşme sentez çözeltisinde bulunan Sb<sup>3+</sup>'nin PPy'in büyümesine ve katkılanmasına ve ayrıca psödokapasitif özelliğine sahip olan SbO<sub>x</sub>'in varlığına bağlanabilir.

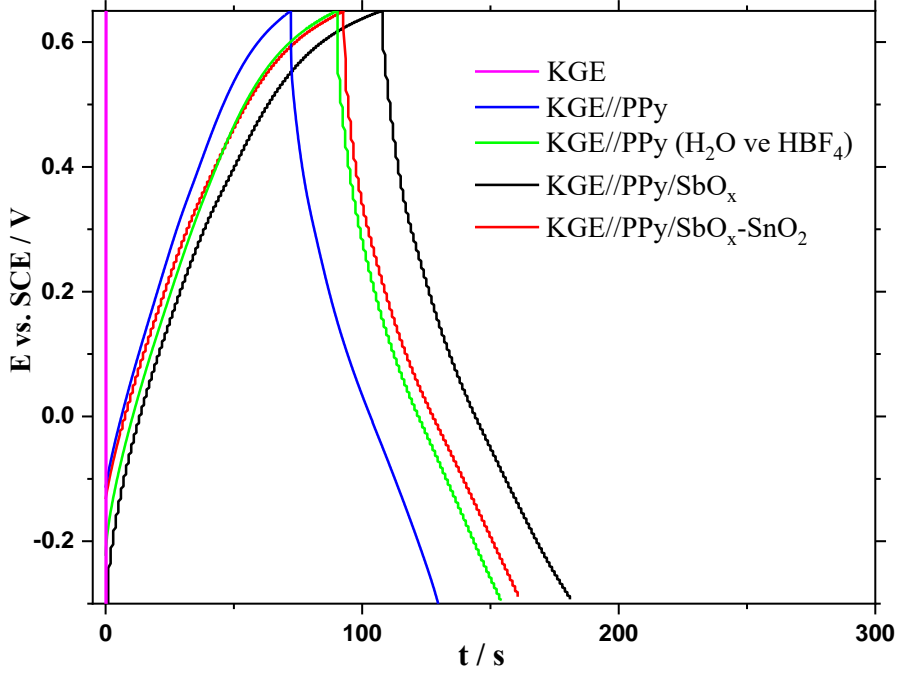
ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak Nyquist ve Bode eğrileri ile en iyi çakışan  $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$  eşdeğer devre modellenmesi kullanılmış ve buradan bulunan parametrelerin değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Eşdeğer devre modellenmesinde yer alan  $R_s$  çözelti direnci,  $C_{dl}$  çifte tabaka kapasitansı,  $R_{ct}$  yük transfer direnci,  $W$  Warburg direnci ve  $C_{pc}$  psödokapasitans parametrelerine karşılık gelmektedir. PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında (Çizelge 4.4), PPy'in içine az miktarda SbO<sub>x</sub> (%1.3) hapsedildiğinde  $R_{ct}$  değeri  $1.05 \Omega \text{ cm}^2$ 'den  $0.044 \Omega \text{ cm}^2$ 'e düşerken  $C_{pc}$  değeri  $0.29 \text{ F cm}^{-2}$ 'den  $0.38 \text{ F cm}^{-2}$ 'e yükseldi ve neredeyse Warburg direncinde değişme olmadı. PPy, SbO<sub>x</sub> ve SnO<sub>2</sub> ile birlikte sentezlendiğinde ise  $R_{ct}$  değeri yeniden  $0.075 \Omega \text{ cm}^2$  değerine yükseldi. Bu sonuçlar PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı elektrodun kapasitif davranışının PPy ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kaplı elektrotlarınkine göre daha iyi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinde Warburg direncinin de PPy/SbO<sub>x</sub>'e göre daha yüksek olması SnO<sub>2</sub>'in kaplamadaki gözenek direncini arttırdığını doğrulamaktadır.

**Çizelge 4. 4.** İkili ve üçlü kompozit ve PPy kaplanmış KG elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan EIS spektrumlarının  $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$  devresi ile çakıştırılması sonucu elde edilen parametreler.

| Elektrot   | $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | $W / \Omega \text{ s}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$ | $C_{pc} / \text{F cm}^{-2}$ | $\chi^2$ |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------|----------|
| KGE  | 2.00                        | 0.07                        | 7800                           | ---   | ---                         | 0.0052   |
| KGE//PPy   | 1.95                        | 0.0095                      | 1.05                           | 0.45  | 0.29                        | 0.0036   |
| KGE//PPy (H <sub>2</sub> O ve HBF <sub>4</sub> ) | 1.77                        | 0.0049                      | 0.12                           | 0.79  | 0.32                        | 0.00082  |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub>                        | 1.88                        | 0.32                        | 0.044                          | 0.46  | 0.38                        | 0.00200  |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub>      | 1.83                        | 0.0014                      | 0.075                          | 0.82  | 0.33                        | 0.00092  |

#### 4.4. PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Kompozit Kaplı KG elektrotların GCD Testleri

Üç elektrotlu sistemde yapılan Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) testi ile ticari sonuçlara en yakın  $C_m$  değerleri elde edildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır. GCD testinde sabit akım yoğunluğu uygulanır ve zamana karşı potansiyel grafiği, şarj-deşarj eğrisi, elde edilir [100]. PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin ve karşılaştırmak için PPy ile H<sub>2</sub>O ve HBF<sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy kaplanmış KG elektrotların GCD testleri sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde (-0.3 V) – (0.65 V) aralığında 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda gerçekleştirildi (Şekil 4.25). Üçgen benzeri şarj-deşarj eğrilerinde doğrusal olmayan bir profilin sergilenmesi kompozit kaplı elektrotların psödokapasitif özelliğe sahip olduğunu doğrular [101].



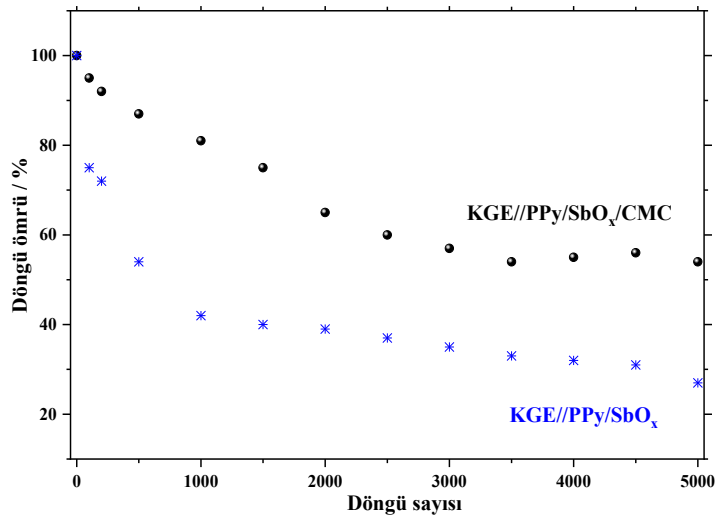
**Şekil 4. 22.** PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>, PPy, H<sub>2</sub>O ve HBF<sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy kaplanmış elektrotlar ve kaplanmamış KG elektrot için sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrileri.

GCD eğrilerinden yararlanarak kaplanmış elektrotlar için  $C_m$  değerleri [Eşitlik 3](#)'ten hesaplanmış ve sonuçlar [Çizelge 4.5](#)'te sunulmuştur. Kompozit kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> elektroduna ait  $C_m$  değeri (363.1 F g<sup>-1</sup>) PPy/SbO<sub>x</sub> elektrodundan daha düşüktür. Bunun nedeni SnO<sub>2</sub>'nin kaplamadaki gözenekleri doldurması olmalıdır (Bkz. Bölüm 4.2.3). Sonuçta en yüksek  $C_m$  değerine veya [Şekil 4.25](#)'deki şarj-deşarj eğrilerinden en yüksekdeşarj süresine sahip kompozitin PPy/SbO<sub>x</sub> (389.5 F g<sup>-1</sup>) olduğu belirlendi. PPy kaplamanın  $C_m$  değeri, SbO<sub>x</sub> ilavesiyle (PPy/SbO<sub>x</sub>) yaklaşık olarak 1.3 kat artmış ve kaplanmamış elektrodunkinden (1.1 F g<sup>-1</sup>) yaklaşık olarak 4x10<sup>2</sup> kat daha büyük olduğu belirlenmiştir. CV sonuçları ile uyumlu olan bu artış, Sb<sup>5+</sup>'nin PPy'nin büyümesi ve katılanması (R5) üzerindeki katalitik etkisi, PPy'e ek olarak SbO<sub>x</sub>'in psödokapasitif özelliği, SbO<sub>x</sub>'in nano boyutta sentezlenebilmesi, PPy ve SbO<sub>x</sub>'in eş zamanlı sentezi sayesinde homojen dağılımlı kompozit elde edilmesi, PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı elektrot yüzey alanının (veya kaplamanın gözenek boyutunun) yüksek olması ile ilişkilendirilebilir.

**Çizelge 4. 5.** PPy, H<sub>2</sub>O ve HBF<sub>4</sub> varlığında sentezlenen PPy, PPy/SbO<sub>x</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kaplanmış KG elektrotlar için GCD eğrilerinden hesaplanan C<sub>m</sub> değerleri.

| Elektrot   | C <sub>m</sub> / F g <sup>-1</sup> |
|--|------------------------------------|
| KGE  | 1.1                                |
| KGE//PPy   | 304.7                              |
| KGE//PPy (H <sub>2</sub> O ve HBF <sub>4</sub> ) | 342.1                              |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub>                        | 389.5                              |
| KGE//PPy/SbO <sub>x</sub> -SnO <sub>2</sub>      | 363.1                              |

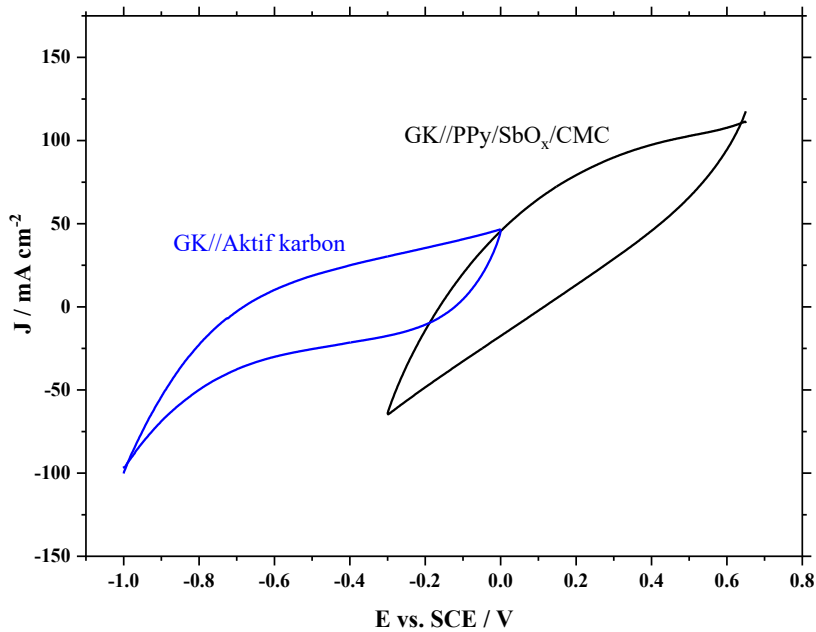
Elektrot yüzeyindeki kompozit kaplamanın dolup boşalması esnasında pul pul dökülmesini önlemek için bağlayıcı olarak karboksimetil selüloz (CMC) kullanılmaktadır [54]. CMC'nin PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamanın döngü kararlılığı üzerindeki etkisi, sentez çözeltisine 5.0 mg L<sup>-1</sup> CMC eklenerek incelendi. PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kaplı KG elektrodun 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 5000 döngü boyunca GCD eğrileri alınarak test edildi ve PPy/SbO<sub>x</sub> kaplı elektrodunki ile karşılaştırıldı (Şekil 4.26). Kapasite korunması, CMC ilavesiyle 1000 döngüden sonra %42'den %81'e ve 5000 döngüden sonra %27'den %54'e yükseldi. Sonuçta, bu çalışmada sentezlenen kompozit kaplamada da CMC'nin varlığı kaplamayı mekanik olarak ciddi seviyede koruduğu ortaya çıktı.



**Şekil 4. 23.** KG elektrot yüzeyine CMC varlığında ve yokluğunda sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub> elektrotların sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilen 5000 döngü boyunca döngü ömründeki değişim.

#### 4.4. Asimetrik Süperkapasitör Hücre

Asimetrik hücrede enerji yoğunluğunun ana kaynağı olan anot aktif malzemesi olarak bu çalışmada en yüksek  $C_m$  değerine sahip olan %1.3 oranında nano boyutlu  $SbO_x$  (4.3 - 13.2 nm) hapsolmuş PPy temelli kompozit kullanıldı. PPy/ $SbO_x$ /CMC kompozitinin sentezi büyük alanlı ( $1.0 \text{ cm}^2$ ) grafit kağıt (GK) elektrot yüzeyine 400 mM Py, 20 mM  $Sb(BF_4)_2$  ve  $5 \text{ mg L}^{-1}$  CMC içeren 100 mM TBABF<sub>4</sub>/asetonitril çözeltisinde  $10 \text{ mV s}^{-1}$ 'de (0.2 V) – (1.2 V) aralığında çok döngülü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. Asimetrik hücreye güç yoğunluğu sağlayan ana kaynak olan katodun aktif elektrot malzemesi ise gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı malzemedir. Bu malzeme %10 karbon siyahı, %80 aktif karbon ve %10 PVDF bağlayıcının N-metil-2-pirolidon çözeltisinde homojen olarak karıştırılmasıyla elde edildi. Bu karışımın doktor blade metodu kullanılarak  $150 \text{ } \mu\text{m}$  kalınlığında GK yüzeyine uygulanması ile katot hazırlandı. Anot ve katot elektrot aktif malzemelerinin kütle yüklemeleri, benzer yük değerlerini ( $q_+ = q_-$ ) sağlaması için yaklaşık  $10 \text{ mg cm}^{-2}$ 'de sabit tutuldu. Şekil 4.27 katot ve anot olarak hazırlanan sırasıyla karbon bazlı ve PPy/ $SbO_x$ /CMC kompozit kaplı elektrotların üç elektrotlu hücrede sulu 100 mM  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV'lerini göstermektedir. Buna göre karbon bazlı elektrot (-1.0 V) – (0.0 V) aralığında ve PPy/ $SbO_x$ /CMC kaplı elektrot (-0.3 V) – (0.65 V) aralığında kapasitif davranış sergilemiş ve hücrenin maksimum potansiyel aralığı 1.65 V olarak belirlenmiştir.



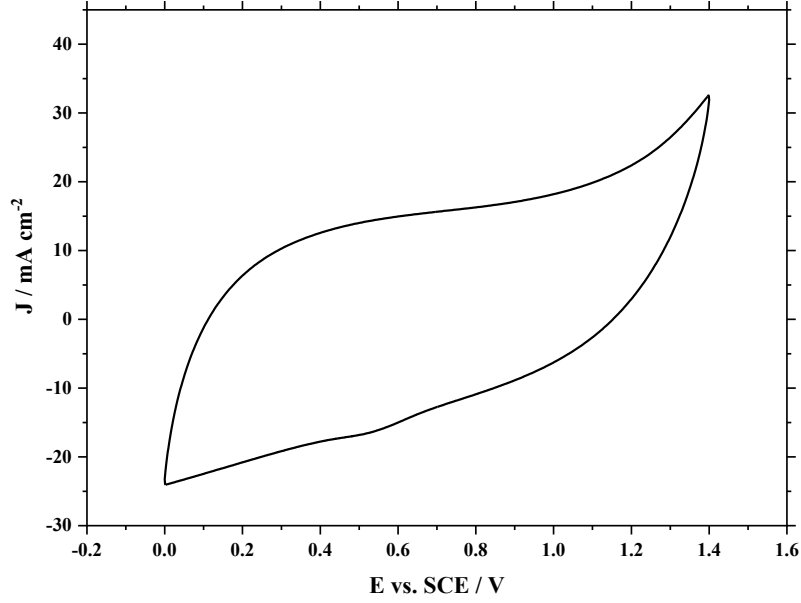
Şekil 4. 24. PPy/ $SbO_x$ /CMC kaplı (anot) ve karbon bazlı (katot) elektrotların sulu 100 mM  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV'leri,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Asimetrik hücre içinde kullanılan PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jel elektrolit, 50 mL su içerisindeki 5 g PVA ve 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in 80°C'de karıştırarak ısıtılmasıyla hazırlandı. Ardından jel elektrolit cam mikrofiber filtrelili seperatörün ön ve arka kısımlarına uygulandı. Seperatörün ön ve arka kısmına katot ve anot yerleştirildikten sonra hücre kapatıldı (Şekil 4.28) ve CV, EIS ve GCD analizleri yapılarak hazırlanan asimetrik hücrenin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirildi.

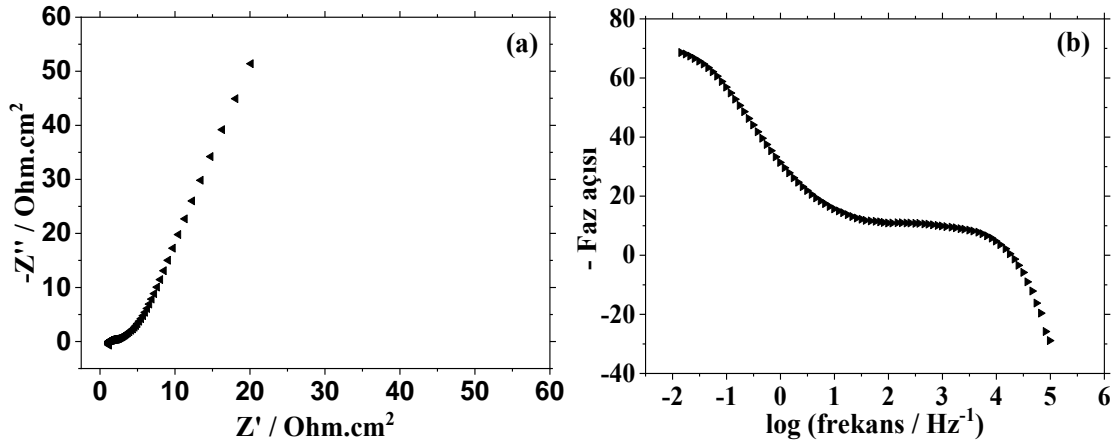


Şekil 4. 25. Asimetrik hücrenin hazırlanması.

10 mg cm<sup>-2</sup> kütle yüklemeli anot ve katottan hazırlanmış asimetrik hücrenin (0.0 V) – (1.4 V) aralığında alınan CV'sinin ve EIS ölçümünden elde edilen verilerin Nyquist ve Bode eğrileri olarak gösterimi sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'de verilmiştir. CV eğrilerinin dikdörtgenimsi şekli hazırlanan hücrenin kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrisinde düşük frekanslardaki dik çıkış ve Bode eğrisinde düşük frekanslarda gözlenen maksimum faz açısınının 70° 'ye yakın olması hazırlanan hücrenin kapasitif davranışı ile ilişkilendirilebilir. ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak EIS verilerinden  $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$  eşdeğer devre modellenmesi ile elde edilen parametreler Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Buna göre hazırlanan asimetrik hücre 0.73 ohm cm<sup>2</sup> gibi düşük bir iç dirence sahiptir.



**Şekil 4. 26.** PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kaplı grafit kağıt (GK) (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik hücreye ait (0.0 V) – (1.4 V) aralığında alınan CV,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

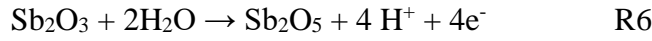


**Şekil 4. 27.** PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik hücreye ait EIS ölçümlerinin (a) Nyquist ve (b) Bode eğrileri olarak gösterimi.

**Çizelge 4. 6.** Hazırlanan asimetrik hücrenin EIS ölçümlerinin  $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$  eşdeğer devre modellemesi ile karşılaştırılmasından elde edilen parametreler.

|                        | $R_s /$<br>$\Omega \text{ cm}^2$ | $C_{dl} /$<br>$F \text{ cm}^{-2}$ | $R_{ct} /$<br>$\Omega \text{ cm}^2$ | $W /$<br>$\Omega \text{ s}^{-1/2} \text{ cm}^{-2}$ | $C_{pc} /$<br>$F \text{ cm}^{-2}$ | $\chi^2$ |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|----------|
| <b>Asimetrik Hücre</b> | 1.34                             | 0.00026                           | 0.73                                | 0.12   | 0.31                              | 0.014    |

Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücrenin (0.0 V) – (1.4 V) aralığında farklı akım yoğunluklarında (5 – 15 A g<sup>-1</sup>) GCD testi yapıldı (**Şekil 4.31**). Süperkapasitörün şarj işlemi sırasında hem PPy [13, 36] hem de SbO<sub>x</sub>'un [82, 83] psödokapasitif özelliği nedeniyle R6 ve R7 reaksiyonları meydana gelerek kompozitin yükseltgenmesi, süperkapasitörün deşarj işlemi sırasında ters reaksiyonlar meydana gelerek (indirgenmesi) gerçekleşir.



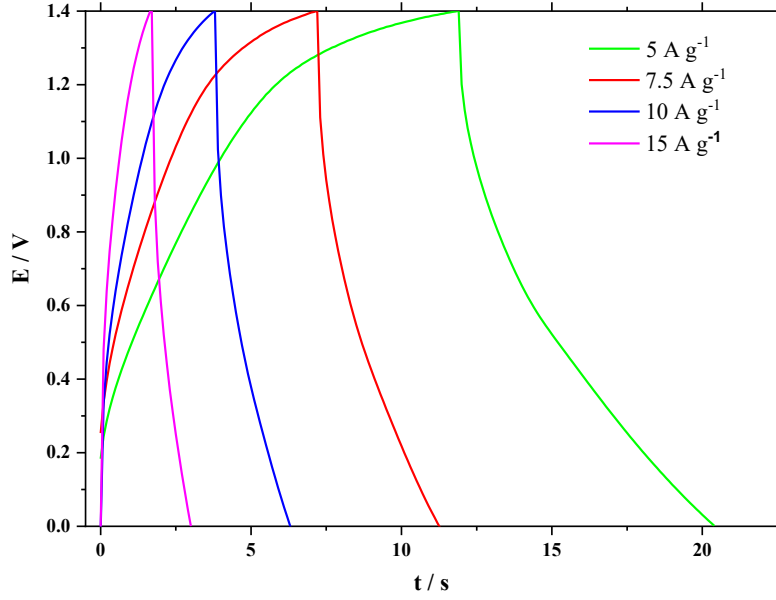
Uygulanan akım yoğunluğu arttıkça GCD eğrilerindeki deşarj sürelerinin hafifçe azaldığı görülmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında (veya CV'de yüksek tarama hızlarında) elektrodun mevcut tepkisi yavaş faradayik redoks kinetiği nedeniyle, bir başka deyişle elektrolitin elektrot malzemesine giriş çıkışında difüzyon sınırlaması nedeniyle, üçgen davranışın bozulması gerçekleşmektedir [102]. Düşük akım yoğunluklarında ise kompozit yapısında bulunan PPy'nin aşırı yükseltgenmesi veya kompozitin yüzeyden pul pul dökülmesi nedeniyle üçgen tipi davranışın bozulması gerçekleşir. Yine de **Şekil 4.31**'den görüldüğü gibi her bir akım yoğunluğunda kaydedilen eğrinin süperkapasitif davranışın göstergesi olan üçgen benzeri şeklini korumaktadır. Farklı akım yoğunluklarında alınan şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan C<sub>m</sub>, enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla Eşitlik 3 ve aşağıda verilen Eşitlik 4 ve Eşitlik 5'teki formüller kullanılarak hesaplanmış [103, 104] ve sonuçlar **Çizelge 4.7**'de verilmiştir.

$$E = \frac{C \times V^2}{2 \times 3.6} \quad (\text{Eşitlik 4})$$

$$P = \frac{E \times 3600}{t} \quad (\text{Eşitlik 5})$$



$E$  enerji yoğunluğu,  $\Delta V$  potansiyel aralığı,  $P$  güç yoğunluğu ve  $t$  deşarj süresidir. Çizelge 4.7'ye göre yüksek akım yoğunluklarına doğru gidildikçe asimetrik hücrenin  $C_m$  değerleri ve dolayısıyla enerji yoğunluğu azalırken güç yoğunluğu da artmaktadır [105].

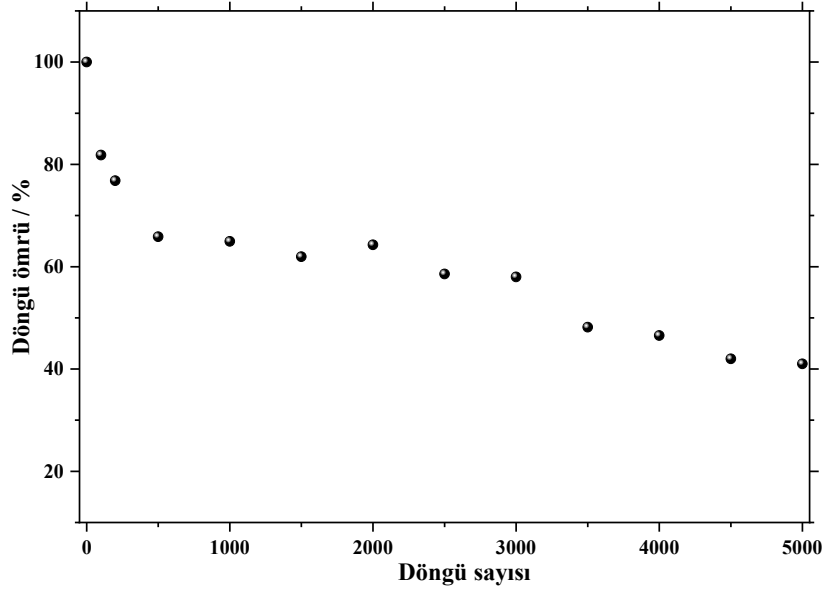


Şekil 4. 28. PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC anot ve karbon bazlı katot elektrotlardan hazırlanan asimetrik hücrenin farklı akım yoğunluklarında (5 – 15 A g<sup>-1</sup>) kaydedilen GCD eğrileri.

Çizelge 4. 7. Asimetrik hücreye ait farklı akım yoğunluklarında alınan GCD eğrilerinden hesaplanan  $C_m$ ,  $E$  ve  $P$  değerleri.

| $J / A g^{-1}$ | $C_m / F g^{-1}$ | $E / Wh kg^{-1}$ | $P / kW kg^{-1}$ |
|----------------|------------------|------------------|------------------|
| 5.0            | 30.4             | 8.26             | 3.50             |
| 7.5            | 21.9             | 5.95             | 5.25             |
| 10             | 18.7             | 5.09             | 6.99             |
| 15             | 14.2             | 3.86             | 10.5             |

Asimetrik süperkapasitör hücre için uzun döngülü GCD testi (0.0 V) – (1.4 V) potansiyel aralığında ve 5.0 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 5000 döngü ile gerçekleştirilmiş ve döngü kararlılığı Şekil 4.32'de verilmiştir.



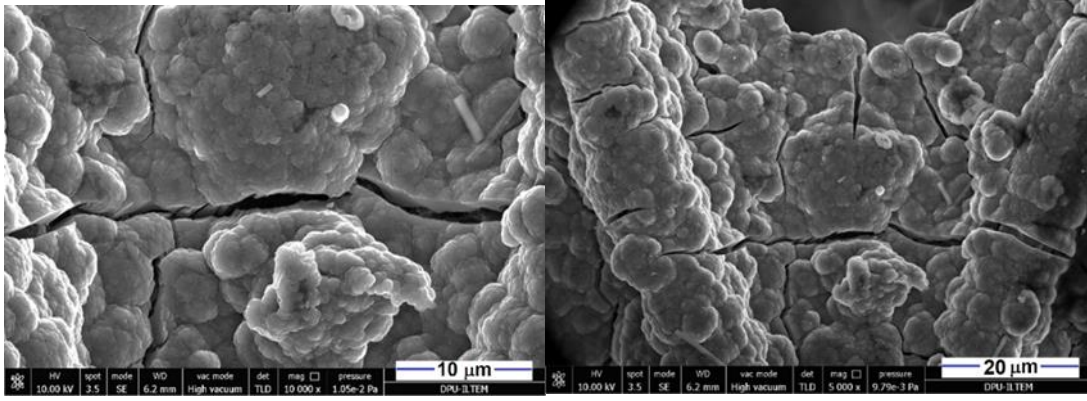
**Şekil 4. 29.** 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda, (0.0 V) – (1.4 V) potansiyel aralığında asimetrik hücrenin 5000 döngü boyunca elde edilen döngüsel kararlılık test sonuçları.

Hücrenin döngü kararlılığı 1000 döngüden sonra 5 A g<sup>-1</sup>'de %65 olarak hesaplanmış ve iletken polimer esaslı bir kaplama olmasına rağmen 5000 döngüden sonra bile kapasitesinin %41'ini korumuştur. Potansiyel aralığı 1.2 V ile sınırlandırıldığında ise döngüsel kararlılık 1000 döngüden sonra %88'e yükselmiştir. Ayrıca asimetrik hücrenin kulombik verimi şarj-deşarj eğrilerinden Eşitlik 6 kullanılarak hesaplanmış ve 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda %90 olarak belirlenmiştir.

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 6})$$

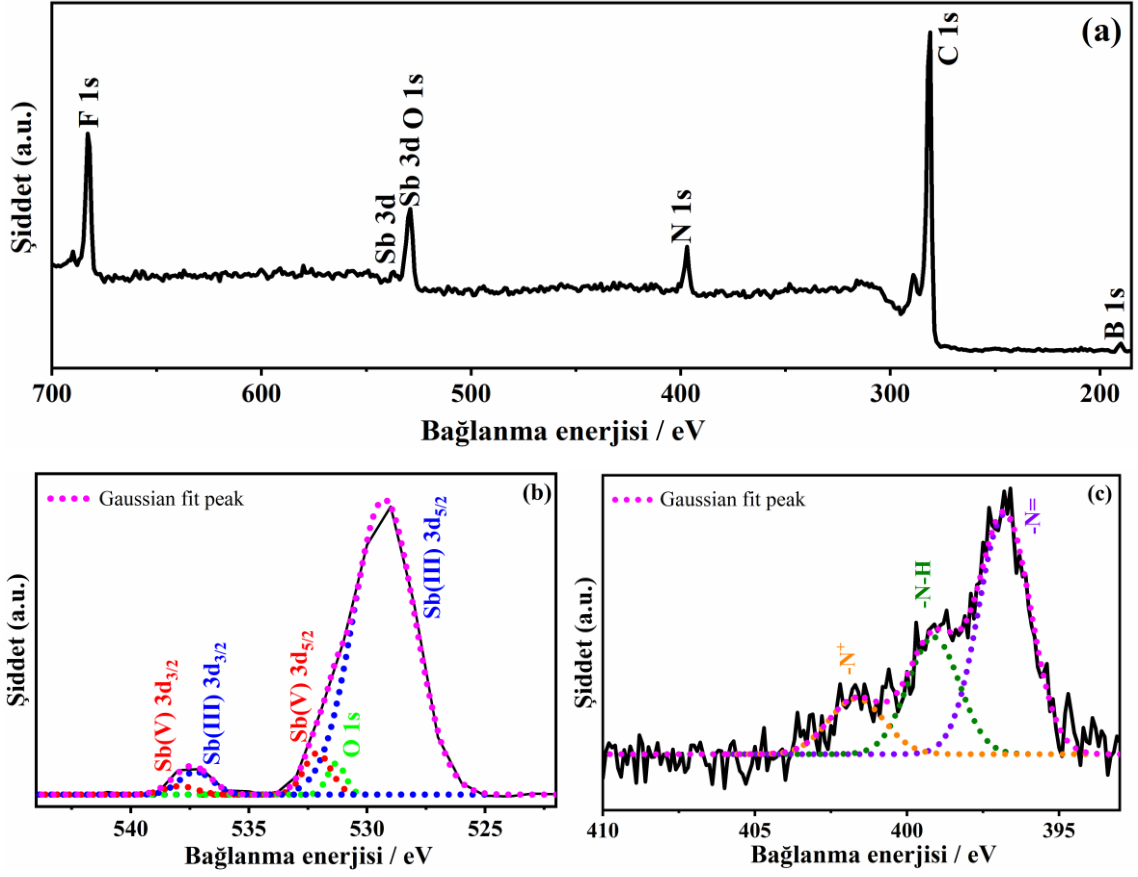
Formülde yer alan  $\eta$  kulombik verim,  $t_d$ deşarj süresi ve  $t_c$  şarj süresidir [106].

Post-mortem (şarj –deşarj sonrası) analiz için, hücre 5000 döngü testinden sonra asimetrik süperkapasitör hücresi parçalarına ayrıldı. Anot deiyonize su ile yıkandı, kurutuldu ve daha sonra gerçekleşen değişiklikleri belirlemek için SEM, XPS ve EIS analizleri yapıldı. SEM görüntülerinde yüzeyde mikro çatlaklar gözlemlendi (Şekil 4.33). Bunun başlıca nedeni, PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kaplamasındaki ana bileşen olan PPy'nin şarj/deşarj işlemi (dolup boşalması) esnasında şişip büzülmesi ve/veya yüzeyden kısmen pul pul dökülmesi olabilir [107, 108].

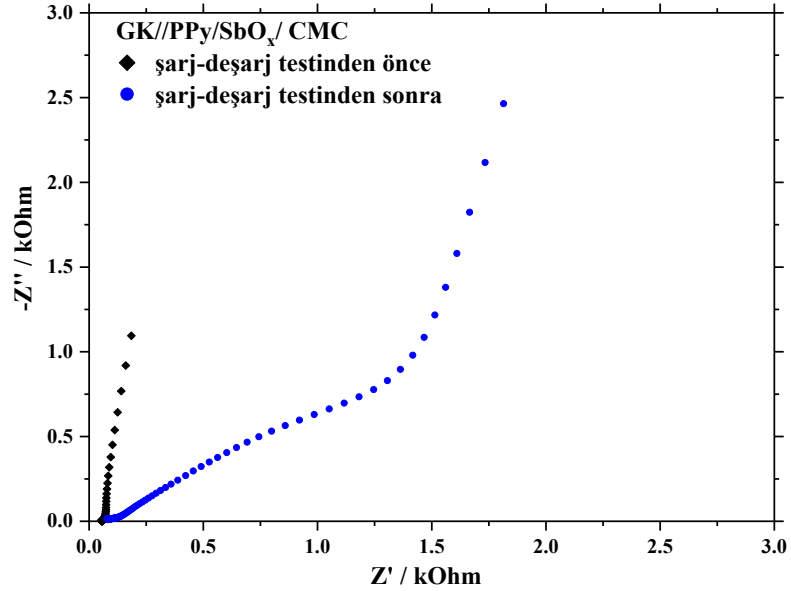


**Şekil 4. 30.** 5000 döngü sonrasında hücreden ayrılan GK//PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC (anot) yüzeyinin aynı bölgeden alınmış FESEM-SE görüntüleri.

Anodun XPS analizinde (Şekil 4.34) C, N, B, F, Sb ve O piklerinin hala görülmesi kaplamanın yüzeyden ayrılmadığını göstermektedir. Denkavole edilmiş N 1s ve Sb 3d pikleri analiz edildiğinde, -N<sup>+</sup>'nın -N='ye oranı döngü testi öncesine kıyasla (Şekil 4.11) önemli ölçüde azaldı; Sb(III)'ün Sb(V)'e oranı arttı. Bu davranış, PPy ve SbO<sub>x</sub>'un psödokapasitif özelliklerini doğrulamıştır. Buna göre PPy, 5000 döngü şarj işlemi boyunca giderek aşırı oksitlenir. Bu nedenle, SbO<sub>x</sub> tersinir olarak indirgenebilirken, ana bileşen olan PPy tekrar indirgenemez. Sonuç olarak, 5000 döngünün sonunda hücrenin döngü ömrü azalır. EIS testinde kompozit kaplı elektrotun R<sub>ct</sub> değerinin 0.044 ohm cm<sup>2</sup>'den 5000 döngüden sonra 94.2 ohm cm<sup>2</sup>'ye artması (Şekil 4.35) bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4. 31. 5000 döngü sonrası hücreden ayrılan GK//PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC elektrodun (a) genel, (b) dekonvole Sb 3d ve (c) N 1s XPS spektrumları.



Şekil 4. 32. 5000 döngü kararlılığı testi öncesinde ve sonrasında hücreden ayrılan GK//PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC (anot) yüzeyinin sulu 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde kaydedilen EIS spektrumları.

## 5. YORUM

- Bu çalışmada süperkapasitör anot aktif elektrot malzemesi olarak grafit elektrot yüzeyine pirol (Py, 100 mM),  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  (5.0 mM) içeren TBABF<sub>4</sub> (100 mM)/asetonitril çözeltilinde PPy/SbO<sub>x</sub> kompoziti ve Py (100 mM),  $\text{Sb}(\text{BF}_4)_3$  (5.0 mM),  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  (1.5 mM) içeren TBABF<sub>4</sub> (100 mM)/asetonitril çözeltilinde PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompoziti çok döngülü dönüşümlü voltametri yöntemi ile PPy ve metal oksitler eş zamanlı sentezi gerçekleştirildi.
- Asetonitril ortamında sentezlenen PPy/SbO<sub>x</sub> ve PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitlerinin CV ve GCD testlerinin sonuçlarına göre her iki yöntemde de PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinin daha yüksek C<sub>m</sub> değerine sahip olduğu belirlendi. GCD testine göre PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamanın kapasitansı (389.5 F g<sup>-1</sup>) PPy/SbO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub> kaplamanın kapasitansından (363.1 F g<sup>-1</sup>) daha büyüktür. Buradan SbO<sub>x</sub>, PPy kaplamanın kapasitansını artırırken SnO<sub>2</sub>, PPy/SbO<sub>x</sub> kaplamasının gözeneklerini yoğun bir şekilde kapatması nedeniyle kapasitansı düşürdüğü sonucuna varıldı. BET analizi de bu sonucu doğruladı, TEM analiz sonucu SbO<sub>x</sub>'in büyüyen PPy içine hapsediğini gösterdi.
- XPS analizlerinden PPy/SbO<sub>x</sub> kompozitinde Sb(III) ve Sb(V) değerlikleri bulunurken PPy/SbO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> kompozitinde ek olarak sadece Sn(IV) değerliği bulunmaktadır. PPy ise ikili kompozitte (PPy/SbO<sub>x</sub>) olduğu gibi üçlü kompozitinde de (PPy/SbO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>) kısmen yükseltgenmiş formda bulunmaktadır. XRD ve FESEM sonuçları da göz önünde bulundurularak kompozitlerde %1.2 - %1.5 oranında nanoboyutlu (28.3 – 77.8 nm) SbO<sub>x</sub> (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve SnO<sub>2</sub> sentezlendiği ve kaplama içinde homojen olarak dağıldığı sonucuna varıldı. Nano boyutlu SbO<sub>x</sub>'in düşük miktarına rağmen homojen dağılımı sayesinde spesifik kapasitans üzerinde iyi bir etkiye sahip olduğu ortaya çıkarıldı.
- Asimetrik süperkapasitör hücre hazırlamak için anot aktif elektrot malzemesi olarak grafit kağıt yüzeyine PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC sentezlendi ve katot aktif elektrot malzemesi olarak grafit kağıt yüzeyine karbon bazlı malzeme kullanıldı. PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jel elektroliti içinde anot ve katodun birleştirilmesiyle hazırlanan düşük iç dirence (0.73 ohm cm<sup>2</sup>) sahip asimetrik hücre 5 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 8.3 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu, 3.5 kW kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğu sergiledi ve kulombik

verimi %90, döngü ömrü ise %65 bulundu. Potansiyel aralık 1.2 V ile sınırlandırıldığında döngüsel kararlılık %88'e yükseldi.

- Anodun post-mortem (şarj – deşarj sonrası) analizi, PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kaplamasındaki ana bileşen olan PPy'nin şarj/deşarj işlemi (dolup boşalması) esnasında şişip büzülmesi ve/veya yüzeyden kısmen pul pul döküldüğünü gösterdi. Buna ek olarak SbO<sub>x</sub>'in tersinir olarak indirgenemediğini; öte yandan PPy 5000 döngülü şarj işlemi sırasında kademeli olarak aşırı oksitlenmesi nedeniyle tekrar indirgenemediğini gösterdi.
- [Çizelge 5.1](#)'de literatürde yer alan asimetrik süperkapasitörlerle ilgili bazı çalışmalar yer almaktadır. Bu çalışmada hazırlanan asimetrik hücre, karşılaştırılabilir bir enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve çevrim kararlılığı ile iyi elektrokimyasal performans sergilemektedir. Pek çok benzer süperkapasitör bildirilmiş olsa da PPy/SbO<sub>x</sub>/CMC kompoziti, sentez kolaylığı ve çevre dostu olması bakımından farklılık gösterir. Asetonitril ortamında tek basamakta sentezlenen homojen dağılmış nano boyutlu SbO<sub>x</sub> ile PPy kompozitinin etkin anot aktif malzemesi olarak kullanılabilmesi sonucuna varılabilir.

**Çizelge 5. 1.** Literatürde yer alan bazı süperkapasitör çalışmaları ve elde edilen sonuçlar.

| Elektrot                                 | Spesifik kapasitans / A g <sup>-1</sup> | Güç yoğunluğu / kW kg <sup>-1</sup> | Enerji yoğunluğu / Wh kg <sup>-1</sup> | Döngü Ömrü   | Referans   |
|--|---|-------------------------------------|--|--------------|------------|
| PPy/PbO <sub>x</sub>                     | 377                                     | 0.29                                | 22                                     | %94 (5000)   | [54]       |
| PPy/ZnO                                  | 161.02                                  | 0.16                                | 8.022                                  | %70.7 (5000) | [109]      |
| Palladyum oksit/PPy/rGO                  | 595                                     | 4.30                                | 131                                    | %88 (5000)   | [110]      |
| PPy/NiO                                  | 679                                     | 0.50                                | 94.4                                   | %83.9 (1000) | [111]      |
| Ag-intc. PG/PPy-Ag-Ag <sub>2</sub> O-CMC | 500                                     | 0.51                                | 23.6                                   | %62 (5000)   | [112]      |
| PPy/GO/ZnO                               | 94.6                                    | 0.26                                | 10.65                                  | %74 (1000)   | [33]       |
| SnO <sub>2</sub> /PPy                    | 523                                     | -                                   | -                                      | %94 (1500)   | [113]      |
| PPy/SbO <sub>x</sub>                     | 389.5                                   | 3.50                                | 8.26                                   | %65 (1000)   | Bu çalışma |

## 6. KAYNAKLAR

1. Sharma, K., A. Arora, and S.K. Tripathi, *Review of supercapacitors: Materials and devices*. Journal of Energy Storage, 2019. **21**: p. 801-825.
2. Najib, S. and E. Erdem, *Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review*. Nanoscale Advances, 2019. **1**(8): p. 2817-2827.
3. Raza, W., et al., *Recent advancements in supercapacitor technology*. Nano Energy, 2018. **52**: p. 441-473.
4. Meng, Q., et al., *Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials*. Nano Energy, 2017. **36**: p. 268-285.
5. Kim, B.K., et al., *Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion*. Handbook of clean energy systems, 2015: p. 1-25.
6. Iro, Z.S., C. Subramani, and S. Dash, *A brief review on electrode materials for supercapacitor*. Int. J. Electrochem. Sci, 2016. **11**(12): p. 10628-10643.
7. Sharma, P. and V. Kumar, *Current technology of supercapacitors: A review*. Journal of Electronic Materials, 2020. **49**(6): p. 3520-3532.
8. Lasrado, D., S. Ahankari, and K.K. Kar, *Global Trends in Supercapacitors*, in *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III*. 2021, Springer. p. 329-365.
9. Zhao, C., et al., *Conducting polymer composites for unconventional solid-state supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(9): p. 4677-4699.
10. Shown, I., et al., *Conducting polymer-based flexible supercapacitor*. Energy Science & Engineering, 2015. **3**(1): p. 2-26.
11. Sharma, P. and V. Kumar, *Study of electrode and electrolyte material of supercapacitor*. Materials Today: Proceedings, 2020. **33**: p. 1573-1578.
12. Shaikh, N.S., et al., *Novel electrodes for supercapacitor: Conducting polymers, metal oxides, chalcogenides, carbides, nitrides, MXenes, and their composites with graphene*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **893**: p. 161998.
13. Dubey, R. and V. Guruviah, *Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage*. Ionics, 2019. **25**(4): p. 1419-1445.
14. Liu, R., et al., *Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors*. Chemical Engineering Journal, 2021. **412**: p. 128611.
15. Chodankar, N.R., et al., *True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors*. Small, 2020. **16**(37): p. 2002806.
16. Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 797-828.
17. Muzaffar, A., et al., *A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **101**: p. 123-145.
18. Freund, M.S. and B.A. Deore, *Self-doped conducting polymers*. 2007: John Wiley & Sons.
19. Chandrasekhar, P., *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. 2013: Springer Science & Business Media.

20. Sadki, S., et al., *The mechanisms of pyrrole electropolymerization*. Chemical Society Reviews, 2000. **29**(5): p. 283-293.
21. Snook, G.A., P. Kao, and A.S. Best, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. Journal of power sources, 2011. **196**(1): p. 1-12.
22. Inzelt, G., *Rise and rise of conducting polymers*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(7): p. 1711-1718.
23. Kausar, A., *Overview on conducting polymer in energy storage and energy conversion system*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2017. **54**(9): p. 640-653.
24. Li, Y., *Conducting polymers*, in *Organic optoelectronic materials*. 2015, Springer. p. 23-50.
25. Kar, P., *Doping in conjugated polymers*. 2013: John Wiley & Sons.
26. Bredas, J.L. and G.B. Street, *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*. Accounts of Chemical Research, 1985. **18**(10): p. 309-315.
27. Friebe, C., et al., *Metal-containing polymers via electropolymerization*. Advanced Materials, 2012. **24**(3): p. 332-345.
28. Subramanian, M.N., *Electroactive Polymers: Synthesis and Applications*. 2021: Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
29. Abdah, M.A.A.M., et al., *Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors*. Materials & Design, 2020. **186**: p. 108199.
30. Hu, Y., *Carbon and metal oxides based nanomaterials for flexible high performance asymmetric supercapacitors*. 2017: National University of Singapore (Singapore).
31. Allen, J.P., et al., *Electronic structures of antimony oxides*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(28): p. 14759-14769.
32. Moiseowicz, A., et al., *Polypyrrole/iron oxide/reduced graphene oxide ternary composite as a binderless electrode material with high cyclic stability for supercapacitors*. Composites Part B: Engineering, 2017. **109**: p. 23-29.
33. Chee, W., et al., *Performance of flexible and binderless polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide supercapacitor electrode in a symmetrical two-electrode configuration*. Electrochimica Acta, 2015. **157**: p. 88-94.
34. Alves, A.P.P., et al., *One-step electrodeposited 3D-ternary composite of zirconia nanoparticles, rGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance*. Nano Energy, 2017. **31**: p. 225-232.
35. Ji, W., et al., *Polypyrrole encapsulation on flower-like porous NiO for advanced high-performance supercapacitors*. Chemical Communications, 2015. **51**(36): p. 7669-7672.
36. Bai, M.-H., et al., *Electrochemical codeposition of vanadium oxide and polypyrrole for high-performance supercapacitor with high working voltage*. ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(15): p. 12656-12664.
37. Shen, Z.-M., et al., *Facile co-deposition of NiO-CoO-PPy composite for asymmetric supercapacitors*. Journal of Energy Storage, 2022. **51**: p. 104475.
38. Karaca, E., et al., *Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications*. Electrochimica Acta, 2019. **305**: p. 502-513.
39. Nam, D.H., et al., *High-performance Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anode materials using a polypyrrole nanowire network for Na-ion batteries*. small, 2015. **11**(24): p. 2885-2892.



40. Hong, K.-S., et al. *Enhanced Electrochemical Performance of Sb and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite By Electrodeposition for Na-Ion Batteries*. in *ECS Meeting Abstracts*. 2014. IOP Publishing.
41. Bryngelsson, H., et al., *Electrodeposition and electrochemical characterisation of thick and thin coatings of Sb and Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for Li-ion battery anodes*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(3): p. 1062-1073.
42. Bryngelsson, H., et al., *Electrodeposited Sb and Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle coatings as anode materials for Li-ion batteries*. *Chemistry of materials*, 2007. **19**(5): p. 1170-1180.
43. Zhou, X.-z., et al., *Facile synthesis of Sb@ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composite with superior lithium-storage performance*. *Journal of Central South University*, 2019. **26**(6): p. 1493-1502.
44. Zhang, G., et al., *Carbon-Interlayer SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Core-Shell Structure Anodes for Sodium-Ion Batteries*. *Frontiers in Energy Research*, 2021: p. 366.
45. Wang, W., et al., *Graphene/SnO<sub>2</sub>/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials*. *Rsc Advances*, 2012. **2**(27): p. 10268-10274.
46. Hamidouche, F., et al., *Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub>/polypyrrole composites for supercapacitor applications*. *Journal of Molecular Structure*, 2021: p. 131964.
47. Wang, W., et al., *One-pot synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub>/PEDOT ternary electrode material for supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2013. **108**: p. 118-126.
48. Jin, Y. and M. Jia, *Design and synthesis of nanostructured graphene-SnO<sub>2</sub>-polyaniline ternary composite and their excellent supercapacitor performance*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015. **464**: p. 17-25.
49. Luo, Z., et al., *Synthesis of polyaniline/SnO<sub>2</sub> nanocomposite and its improved electrochemical performance*. *Materials Research Bulletin*, 2014. **60**: p. 105-110.
50. Manivel, P., et al., *Optical and electrochemical studies of polyaniline/SnO<sub>2</sub> fibrous nanocomposites*. *Materials Research Bulletin*, 2013. **48**(2): p. 640-645.
51. Kandasamy, M., et al., *Experimental and Theoretical Investigation of the Energy-Storage Behavior of a Polyaniline-Linked Reduced-Graphene-Oxide-Sn O<sub>2</sub> Ternary Nanohybrid Electrode*. *Physical Review Applied*, 2020. **14**(2): p. 024067.
52. Aydin, D.Y., M. GÜRÜ, and F. Akkurt, *Investigation Of Synthesis Parameters Of Antimony Fluoroborate And Its Usability As A Flame Retardant For Cellulosic Fabrics*. *Cellulose Chem. Technol*, 2021. **55**(7-8): p. 893-900.
53. An, C., et al., *Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives*. *Nanoscale Advances*, 2019. **1**(12): p. 4644-4658.
54. Karaca, E., et al., *One-step electrosynthesis of polypyrrole/PbOx composite in acetonitrile as supercapacitor electrode material*. *Synthetic Metals*, 2019. **247**: p. 255-267.
55. Karaca, E., N.Ö. Pekmez, and K. Pekmez, *Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor*. *Electrochimica Acta*, 2014. **147**: p. 545-556.
56. 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*, 2009. **191**(2): p. 678-683.

57. Van Dyke, L.S. and C.R. Martin, *Electrochemical investigations of electronically conductive polymers. 4. Controlling the supermolecular structure allows charge transport rates to be enhanced*. Langmuir, 1990. **6**(6): p. 1118-1123.
58. Gharbi, O., et al., *Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements*. Electrochimica Acta, 2020. **343**: p. 136109.
59. Wang, J., *Analytical electrochemistry*. New York, USA: Wiley, 2006. **10**: p. 0471790303.
60. Macdonald, J.R. and W.B. Johnson, *Fundamentals of impedance spectroscopy*. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, 2018: p. 1-20.
61. Instruments, G., *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*. G. Instruments, Complex impedance in Corrosion, 2007: p. 1-30.
62. Ates, M., *Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces*. Progress in Organic Coatings, 2011. **71**(1): p. 1-10.
63. Rajagopalan, R. and A. Balakrishnan, *Innovations in engineered porous materials for energy generation and storage applications*. 2018: CRC Press.
64. Winie, T., A.K. Arof, and S. Thomas, *Polymer electrolytes: characterization techniques and energy applications*. 2019: John Wiley & Sons.
65. Khan, H., et al., *Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(6): p. 1255-1266.
66. Epp, J., *X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*, in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 81-124.
67. Leng, Y., *Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods*. 2009: John Wiley & Sons.
68. Watts, J.F. and J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. 2019: John Wiley & Sons.
69. Andrade, J.D., *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*, in *Surface and interfacial aspects of biomedical polymers*. 1985, Springer. p. 105-195.
70. Zhou, W., et al., *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*, in *Scanning microscopy for nanotechnology*. 2006, Springer. p. 1-40.
71. Inkson, B., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 17-43.
72. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
73. Reimer, L., *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Vol. 36. 2013: Springer.
74. Inkson, B.J., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. 2016, Elsevier. p. 17-43.
75. Hwang, N. and A.R. Barron, *BET surface area analysis of nanoparticles*. The Connexions project, 2011: p. 1-11.
76. Gupta, R.K., *Organic Electrodes*.
77. Naderi, M., *Surface area: brunauer–emmett–teller (BET)*, in *Progress in filtration and separation*. 2015, Elsevier. p. 585-608.

78. SuongáOu, F., *Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes*. Chemical Communications, 2008(20): p. 2373-2375.
79. Ali, G.A., et al., *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitor application*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014. **18**(9): p. 2505-2512.
80. Odin, C. and M. Nechtschein, *Slow relaxation in conducting polymers*. Physical review letters, 1991. **67**(9): p. 1114.
81. Andrieux, C., et al., *Fast scan rate cyclic voltammetry for conducting polymers electropolymerized on ultramicroelectrodes*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1991. **305**(1): p. 153-162.
82. Xue, B., et al. *Electrochemical Oxidation of Imazethapyr on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub> Anode for Waste Water Treatment*. in *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. 2009. IEEE.
83. González-Fuentes, M.A., et al., *Synthesis and Characterization of Uncracked IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxide Films Using Organic Precursors and Their Application for the Oxidation of Tartrazine and Dibenzothiophene*. INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2021. **16**(3).
84. Du, Y., et al., *Nano SnO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combined with CNTs as a high-capacity lithium storage material*. Applied Surface Science, 2021. **543**: p. 148870.
85. Tian, Q., et al., *Reducing the excessive interior space of SnO<sub>2</sub>@ C nanotubes by encapsulating SnO<sub>2</sub> nanowires for high lithium storage*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **820**: p. 153404.
86. Yavuz, A., K. Kaplan, and M. Bedir, *SnO-SnO<sub>2</sub> film on carbon steel cycling in a choline chloride-based ionic liquid electrolyte for energy storage devices*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. **877**: p. 114635.
87. Kim, A.-Y., et al., *Hierarchical hollow dual Core-Shell carbon nanowall-encapsulated p-n SnO/SnO<sub>2</sub> heterostructured anode for high-performance lithium-ion-based energy storage*. Carbon, 2019. **153**: p. 62-72.
88. Delfani, E., et al., *Novel mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> active material in high-performance capacitive deionization*. RSC Advances, 2022. **12**(2): p. 907-920.
89. Costa, I., et al., *Sb doping of VLS synthesized SnO<sub>2</sub> nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 2018. **695**: p. 125-130.
90. Süzer, Ş., et al., *XPS investigations on conducting polymers*. Turkish Journal of Chemistry, 1998. **22**(1): p. 59-66.
91. Yang, J., et al., *Unlocking the energy storage potential of polypyrrole via electrochemical graphene oxide for high performance zinc-ion hybrid supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2021. **516**: p. 230663.
92. Sanches, E.A., et al., *Nanostructured polypyrrole powder: a structural and morphological characterization*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**.
93. Ye, C., et al., *Controlled synthesis of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, nanowires, and nanoribbons*. Journal of Nanomaterials, 2006. **2006**.
94. Etacheri, V., et al., *Ordered network of interconnected SnO<sub>2</sub> nanoparticles for excellent lithium-ion storage*. Advanced Energy Materials, 2015. **5**(5): p. 1401289.
95. Ristić, M., et al., *Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route*. Journal of non-crystalline solids, 2002. **303**(2): p. 270-280.
96. Dave, B.C., et al., *Sol-gel-derived corrosion-protection coatings*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **32**(1): p. 143-147.

97. Schneider, P., *Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited*. Applied Catalysis A: General, 1995. **129**(2): p. 157-165.
98. Wang, Y., et al., *Supercapacitor devices based on graphene materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(30): p. 13103-13107.
99. Uppugalla, S., U. Male, and P. Srinivasan, *Design and synthesis of heteroatoms doped carbon/polyaniline hybrid material for high performance electrode in supercapacitor application*. Electrochimica Acta, 2014. **146**: p. 242-248.
100. Ramya, R., R. Sivasubramanian, and M. Sangaranarayanan, *Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—progress and prospects*. Electrochimica Acta, 2013. **101**: p. 109-129.
101. Tabrizi, A.G., et al., *Vanadium oxide assisted synthesis of polyaniline nanoarrays on graphene oxide sheets and its application in supercapacitors*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017. **798**: p. 34-41.
102. Malak, A., et al., *Hybrid materials for supercapacitor application*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(5): p. 811-816.
103. Zhang, J., et al., *A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(10): p. 4009-4015.
104. Sun, W. and X. Chen, *Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2009. **193**(2): p. 924-929.
105. Wang, Y.-G., Z.-D. Wang, and Y.-Y. Xia, *An asymmetric supercapacitor using RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube composite and activated carbon electrodes*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(28): p. 5641-5646.
106. Karaca, E., *Enerji Depolanması İçin Tartarik Asit Katkılanmış Polipirrol Bazlı Süper Kapasitör Malzemelerinin Sentezi*. 2013.
107. Cui, L., et al., *SnO<sub>2</sub> nanoparticles@ polypyrrole nanowires composite as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(4): p. 2195-2201.
108. Abdollahi, H., et al., *Fabrication and investigation of high performance CNT-incorporated tin-oxide supercapacitor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018. **29**(9): p. 7468-7479.
109. Xue, J., et al., *High-performance ordered porous Polypyrrole/ZnO films with improved specific capacitance for supercapacitors*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **256**: p. 123591.
110. Jose, J., et al., *Emerging ternary nanocomposite of rGO draped palladium oxide/polypyrrole for high performance supercapacitors*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **855**: p. 157481.
111. El Nady, J., et al., *One-step electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode*. Scientific Reports, 2022. **12**(1): p. 1-10.
112. Karaca, E., et al., *Galvanostatic synthesis of nanostructured Ag-Ag<sub>2</sub>O dispersed PPy composite on graphite electrode for supercapacitor applications*. International Journal of Energy Research, 2020. **44**(1): p. 158-170.
113. Hamidouche, F., et al., *Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub>/polypyrrole composites for supercapacitor applications*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1251**: p. 131964.