

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/POLİPİROL  
ELEKTRODUNUN ELEKTROKİMYASAL ENERJİ  
DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tülin KOSUKOĞLU**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/POLİPİROL ELEKTRODUNUN  
ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tülin KOSUKOĞLU**  
0000-0002-7777-4579

Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS  
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA-2021  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ ONAYI

Tülin KOSUKOĞLU tarafından hazırlanan “İndirgenmiş grafen oksit/polipirol elektrodunun elektrokimyasal enerji depolama özelliklerinin incelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

**Başkan :** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ  
0000-0001-5730-9541  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı İmza

**Üye :** Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY  
0000-0002-7597-1528  
Bursa Uludağ Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı İmza

**Üye :** Doç. Dr. Kadir ERTÜRK  
0000-0002-3827-3501  
Namık Kemal Üniversitesi,  
Fen Edebiyat Fakültesi,  
Fizik Anabilim Dalı İmza

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**

**Enstitü Müdürü**

.././.....

**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

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

**beyan ederim.**

**24/08/2021**

**Tülin KOSUKOĞLU**

EK 8

**TEZ YAYINLANMA  
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI**

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayımlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT/POLİPİROL ELEKTRODUNUN ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Tülin KOSUKOĞLU**  
Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bu çalışmada, polipirol (PPy) ve polipirol/indirgenmiş grafen oksit (PPy/rGO) kompozit materyalleri elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle paslanmaz çelik alttaşlar üzerine sentezlendi. PPy/rGO kompozit malzemesinin üretiminde kullanılan rGO, Hummer's metodu kullanılarak sentezlendi. Yapısal karakterizasyonlar taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) spektroskopisi, Fourier-transformasyon infrared (FTIR) spektroskopisi ile çalışılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal enerji depolama özelliklerini belirlemek ve kapasitans değerlerini hesaplamak için dönüşümlü voltmetri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır.

En yüksek spesifik kapasitans PPy filmi için 10 mV/s tarama hızında 104,22 F/g, 6 A/g akım yoğunluğunda 171,99 F/g olarak elde edilmiştir. PPy filmi için maksimum spesifik enerji 6 A/g' da yapılan ölçüm için 116,67 Wh/kg ve maksimum spesifik güç 15 A/g' da yapılan ölçüm için 8888,89 W/kg olarak elde edilmiştir. PPy elektrodunun 4000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitans değerinin %59,5'ini koruduğu tespit edilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans PPy/rGO kompozit filmi için 10 mV/s tarama hızında 122,53 F/g, 6 A/g akım yoğunluğunda 313,26 F/g olarak elde edilmiştir. PPy/rGO kompozit filmi için maksimum spesifik enerji 6 A/g' da yapılan ölçüm için 212,5 Wh/kg ve maksimum spesifik güç 15 A/g' da yapılan ölçüm için 13026,32 W/kg olarak elde edilmiştir. PPy/rGO elektrodunun, 4000 şarj-deşarj döngüsünden sonra kapasitans değerinin %97,6'sını koruduğu tespit edilmiştir. Alıcı yoğunluğu PPy için  $8,75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ve PPy/rGO için  $1,98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Empedans ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler kullanılarak sistem için uygun eşdeğer devre önerilmiştir. Sonuçlar, üretilen PPy/rGO elektrotlarının süperkapasitör uygulamaları için umut verici materyaller olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hummers Metodu, iletken polimerler, Ppy, PPy/rGO kompozit, süperkapasitör.

2021, ix, +73

## ABSTRACT

MSc Thesis

### INVESTIGATION OF ELEKTROCHEMICAL ENERGY STORAGE PROPERTIES OF REDUCED GRAPHENE OXIDE/POLYPYRROLE ELECTRODE

**Tulin KOSUKOGLU**

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

**Supervisor:** Prof. Dr. Ahmet PEKSOZ

In this study, PPy and PPY/rGO composite materials were synthesized via the electrochemical deposition method on stainless steel surfaces. Graphene oxide (GO) was synthesized by using the Hummer's method. Structural characterizations were worked with scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Fourier-transformation infrared (FTIR) spectroscopy. The cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were used to determine electrochemical energy storage properties and to calculate capacitance values of electrodes.

The highest specific capacitances of 104.22 F/g at 10 mV/s and 171.99 F/g at 6 A/g are determined for the PPy film. The maximum specific energy was obtained 116.67 Wh/kg at 6 A/g and the maximum specific power was obtained 8888.89 W/kg at 15 A/g for the PPy film. It was determined that the PPy electrode retained 59.5% of its capacitance value after 4000 cycles. The highest specific capacitances of 122.53 F/g at 10 mV/s and 313.26 F/g at 6 A/g are determined for the PPY/rGO film. The maximum specific energy was obtained at 212.5 Wh/kg at 6 A/g and the maximum specific power was obtained at 13026.32 W/kg at 15 A/g for the PPY/rGO film. It was determined that the PPY/rGO electrode retained 97.6% of its capacitance value after 4000 cycles. The acceptor densities of the films were found as  $8.75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  for the PPy and PPY/rGO films, respectively. The appropriate equivalent circuits for electrodes were suggested from impedance measurements. The results showed that the produced PPY/rGO electrodes are promising materials for supercapacitor applications.

**Key words:** Conducting polymers, Hummers Method, Ppy, PPY/rGO nanocomposites, supercapacitor.

**2021, ix, +73 pages.**

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde, birçok fedakârlık gösteren, bilgisi ve tecrübesiyle yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalı öğretim üyesi değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ' e teşekkür ederim. Bir bilim insanı olarak derinliğı, özgün bakış açısı, hoşgörüsü ile akademik ve insani boyutta kazandırdıkları için ayrıca şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, emek, bilgi ve tecrübesini her daim paylaşan Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümündeki araştırma grubumuzda doktora öğrencisi olan Seyit Rıza TOKGÖZ' e ve yine çalışmalarımız sırasında bize katkılarını sunan Karaman Üniversitesi öğretim üyesi Araş. Gör. Dr. Yunus Emre Fırat'a teşekkür ederim. Çalışmalarımdaki katkılarından dolayı Dr. Hasan Yıldırım'a teşekkür etmek isterim.

Yüksek lisans süreci boyunca iyi birer yol arkadaşı olan değerli çalışma arkadaşlarım Mürüvvet ARSLAN, Halime SALKIM ve Zinet SAFİ'ye ayrıca teşekkür ederim.

Attığım her adımda beni destekleyen, yanımda olan sevgili eşime, canım aileme ve çalışmalarım sırasında gösterdiği sabır ve olgunluğu ile beni üzmeyen biricik oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tülin KOSUKOĞLU

24/08/2021



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.1.1. İletkenlik.....	4
2.1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları.....	6
2.1.3. Polipirol.....	7
2.2. Grafen.....	8
2.2.1. Grafen oksit.....	10
2.2.2. Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezi.....	11
2.2.3. Grafen oksitin indirgenmesi.....	11
2.3. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri.....	11
2.4. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler).....	14
2.5. Süperkapasitör Çeşitleri.....	16
2.5.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC).....	17
2.5.2. Pseudo (yalancı) kapasitörler.....	17
2.5.3. Hibrit kapasitörler.....	18
2.6. Süperkapasitör Tasarımında Kritik Parametreler.....	18
2.6.1. Spesifik kapasitans ve eşdeğer seri direnci (ESR).....	19
2.6.2. Enerji ve güç yoğunluğu.....	19
2.6.3. Kendi kendine deşarjı.....	20
2.6.4. Sıcaklığa bağlılığı.....	21
2.7. Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları.....	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi.....	22
3.1.1. Elektrodepozisyon sürecini etkileyen parametreler.....	24
3.2. Fizikokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri.....	26
3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)-Enerji dağılımlı X ışınları haritalama (EDX).....	26
3.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR).....	27
3.3. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri.....	28
3.3.1. Dönüşümlü voltametri (CV).....	28
3.3.2. Mott-Schottky.....	31
3.3.3. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD).....	33
3.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	36
3.4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	38
3.4.1. Kullanılan kimyasallar.....	38
3.4.2. Kullanılan cihazlar.....	38
4. BULGULAR.....	40

4.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi.....	40
4.1.1. Grafen oksidin indirgenmesi.....	42
4.2. İnce Filmlerin Kaplanacağı Yüzeylerin Hazırlanması.....	42
4.3. Polipirol (PPy) filmlerinin sentezi .....	43
4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) – Polipirol (PPy) Kompozitinin Sentezi.....	43
4.5. Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri.....	45
4.5.1. FTIR analizi .....	45
4.5.2. SEM analizleri ve EDX haritalama.....	46
4.6. Filmlerin Elektrokimyasal Analizi.....	48
4.6.1. Döngüsel voltammetri analizi .....	49
4.6.2. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) analizi .....	52
4.6.3. Döngü kararlılığı.....	55
4.6.4. Mott-Schottky analizi ve enerji seviyelerinin belirlenmesi .....	56
4.6.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi .....	57
5. SONUÇ .....	62
KAYNAKLAR .....	66
ÖZGEÇMİŞ .....	73

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Amper
C	Kapasitans
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece
cm	Santimetre
d	Elektrotlar arasındaki mesafe
E	Elektrodun gerilimi
$E_{pa}$	Anodik pik gerilimi
$E_{pk}$	Katodik pik gerilimi
eV	Elektron volt
F	Farad
F/g	Farad / gram
g	Gram
Hz	Hertz
I	Akım
$I_p$	Pik akımı
$I_{pa}$	Anodik pik akımı
$I_{pk}$	Katodik pik akımı
m	Kütle
mA	Mili amper
ml	Mililitre
mV	Milivolt
mV/s	Milivolt / saniye
M	Molar
N	Azot
O	Oksijen
P	Güç
Q	Elektriksel yük (C)
R	Direnç
s	Saniye
t	Zaman
V	Volt / Gerilim / Potansiyel
$Z'$ ( $Z_{reel}$ )	Gerçek veya rezistif empedans bileşeni
Z	Genel empedans
$Z''$ ( $Z_{im}$ )	Kapasitif empedans bileşeni
V	Voltaj
$\Delta V$	Gerilim farkı
$\lambda$	Dalgaboyu
$\epsilon$	Dielektrik sabiti
$\epsilon_0$	Boşluğun geçirgenliği
$\mu$	Taşıyıcı hareketliliği
$\mu\text{F}$	Mikrofarad
$\Omega$	Ohm
$\sigma$	İletkenlik

## Simgeler(Devam) Açıklama

%	Yüzde
$\nu$	Frekans
$\omega$	Açısal frekans
$\theta$	Faz Açısı

## Kısaltmalar Açıklama

AC	Alternatif akım
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür
CE	Karşı elektrodu
CV	Döngüsel voltametri
CPE	Sabit faz elemanı
E	Enerji
EDLC	Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler
EDX	Enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESR	Eşdeğer seri direnç
FTIR	Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvanostatik şarj/deşarj
GO	Grafen oksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfirik asit
HCl	Hidroklorik asit
KOH	Potasyum hidroksit
LiCl	Lityum klorür
OCP	Açık devre potansiyeli
RE	Referans elektrodu
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
WE	Çalışma elektrodu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	3
Şekil 2.2. a)Yalıtkan b) yarı-iletken c) iletken bant yapısı .....	4
Şekil 2.3. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. ....	5
Şekil 2.4. PPy'nin açık molekül formülü .....	8
Şekil 2.5. Karbon atomu allotropları.....	9
Şekil 2.6. Grafenin bal peteği örgü şekli.....	9
Şekil 2.7. Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği. ....	13
Şekil 2.8. Süperkapasitörün şematik gösterimi .....	15
Şekil 2.9. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.....	17
Şekil 3.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre .....	23
Şekil 3.2. Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.3. Zeiss Gemini SEM300 Sistemi.....	27
Şekil 3.4. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi.....	28
Şekil 3.5. a) Dönüşümlü voltamtride elektroda uygulanan gerilim programı b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.....	29
Şekil 3.6. a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve b) pseudo kapasitörün dönüşümlü voltamogramı .....	31
Şekil 3.7. Mott-Schottky analizinden elde edilen eğri .....	32
Şekil 3.8. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı .....	33
Şekil 3.9. a) EDLC b) Pseudokapasitif materyallerin galvanostatik şarj/deşarj .....	34
Şekil 3.10. EIS analizinden elde edilen Nyquist Diyagramı .....	37
Şekil 3.11. İdeal bir a) kapasitör ve b) süperkapasitörün Nyquist grafiği.....	37
Şekil 3.12. Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat elektrodepozisyon sistemi .....	39
Şekil 4.1. Hazırlanan çözeltinin karıştırılması .....	41
Şekil 4.2. Grafen oksitin süzülmesi.....	41
Şekil 4.3. Grafen Oksit.....	41
Şekil 4.4. Zaman ayarlı ultrasonik temizleme cihazı .....	43
Şekil 4.5. PPy/rGO kompozit filminin elektrodepozisyonu.....	44
Şekil 4.6. Sentezlenen a) PPy filmi ve b) PPy/rGO kompozit filmi .....	44
Şekil 4.7. a) Paslanmaz çelik b) PPy c) rGO/PPy kompozit filmlerin FTIR spekturumları.....	45
Şekil 4.8. a) PPy filminin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri. b) rGO/PPy kompozit filminin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri .....	47
Şekil 4.8. (Devam) c) PPy filminin EDX element haritalama d) rGO/PPy kompozit filminin EDX element haritalama .....	47
Şekil 4.9. Sentezlenen PPy/rGO kompozit filminin 0,1 M KOH çözeltisi içinde elektrokimyasal ölçümünün yapılması.....	49
Şekil 4.10. a) PPy filmine b) PPy/rGO kompozit filmine ait 0,1 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngümlü dönüşümlü voltamogramları c) PPy ile PPy/rGO kompozit filmlerin 0,1 M KOH çözeltisinde 200 mV/s tarama hızında alınan tek döngümlü dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması d) PPy ile PPy/rGO kompozit filmlerin spesifik kapasitans, tarama hızı grafiği.....	50

Şekil 4.11. a) PPy filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisi b) PPy/rGO kompozit filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisi c) PPy ve PPy/rGO filmleri spesifik kapasitans akım yoğunluğu grafiği d) PPy ve PPy/rGO filmleri için enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu grafiği (Ragon Grafiği).....	53
Şekil 4.12. PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerin spesifik kapasitans döngü kararlılığı..	55
Şekil 4.13. PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerin 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 kHz frekansta elde edilen Mott-Schottky eğrileri.....	56
Şekil 4.14. PPy ve PPy/rGO filmlerine ait 0,1 M KOH çözeltisinde alınan Nyquist grafikleri.....	58
Şekil 4.15. PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerinin faz açısının frekansa bağlı grafiği...	59
Şekil 4.16. PPy/rGO kompozit filmi için eşdeğer devre.....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların birbiri ile karşılaştırılması .....	14
Çizelge 4.1. PPy ve PPy/rGO filmlerin EDX ölçümlerinin sonuçları .....	48
Çizelge 4.2. PPy ve PPy/rGO kompozit elektrotların farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri .....	51
Çizelge 4.3. PPy filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri. ....	54
Çizelge 4.4. PPy/rGO kompozit filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri .....	54
Çizelge 4.5. PPy ve PPy/rGO filmleri için Mott-Schottky parametreleri .....	57
Çizelge 4.6. PPy ve PPy/rGO filmleri için EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devresindeki devre elemanlarının değerleri .....	61
Çizelge 5.1. Literatürde verilen çeşitli PPy kompozit filmleri ve bu çalışmada sentezlenen PPy/rGO filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, kapasite tutma oranı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri.....	64

## 1. GİRİŞ

Sürekli değişen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaçta gün geçtikçe artmaktadır. Enerjinin üretilmesinin yanında enerjinin nasıl depo edileceği, verimliliği ve çevreye verdikleri zararların minimuma indirilmesi konuları da önemlidir. Bu sebeple, yüksek enerji yoğunluğu ve güce sahip enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Daha verimli ve yeni enerji depolama sistemlerine ulaşmak için; malzemelerin elektriksel özelliklerinin araştırılıp incelenmesi ve farklı yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal piller, manyetik enerji depolama, süper iletkenler, sıkıştırılmış hava enerji depolama ve hidrojen depolama... vs. enerji depolamak için tavsiye edilen alternatif cihazlardır. Temiz ve güvenli bir elektrokimyasal enerji depolama aracı olmasının yanı sıra, yüksek güç yoğunlukları, uzun çevrim ömrü, hızlı şarj ve boşalma zaman aralıkları sunan süperkapasitörler bu tür alternatif cihaz olabilir (Simon ve Gogotsi, 2008).

Yapılan çalışmalarda süperkapasitör üretiminde kullanılacak malzeme çeşitleri sunularak çevreye zararlı madde atığı sunmayan yollar önerilmektedir. Bu açıdan, son yıllarda süperkapasitörlerde ilerken polimerler kullanılarak bu cihazların geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır (Laforgue, Simon, Sarrazin ve Fauvarque, 1999; Rudge, Raistrick, Gottesfeld ve Ferraris, 1994). İletken polimerler soy metallerle göre daha ucuz bir malzemedir. Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebilirler. En önemli avantajlarından birisi de hem p- hem de n- katkılanabilmeleridir (Liu, Hsu ve Yang, 2009). Ayrıca iletken polimerler yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolayca getirilebilmektedir. Bu nedenle polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve bunların türevlerini içeren iletken polimerler geliştirilerek süperkapasitör çalışmalarında kullanılmaktadır.

Süperkapasitör uygulamalarında iletken polimerlerle birlikte karbon malzemelerin kullanılması daha iyi özelliklere sahip süperkapasitörler elde edilmesini mümkün kılar. Grafen oksit yüksek ısı iletkenlik, elektriksel iletkenlik, elektron hareketliliği, geniş yüzey alanı ve mekanik sağlamlık gibi üstün özelliklere sahiptir. Karbon malzemeler



iletken polimerlere göre daha fazla çevrim ömrüne sahiptir. Ancak, spesifik kapasitansı ve elektriksel iletkenliği iletken polimerlerden daha düşüktür. İletken polimerlerin karbon malzemelerden daha yüksek kapasitansa sahip olması hem kapasitif hem de faradayik akımın yük depolamaya katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Polimer yapısında yer alan redoks bölgelerinin tekrarlanan redoks süreçlerini karşılayacak kadar kararlı olmaması sebebiyle karbon malzemelere göre daha düşük çevrim ömrü gösterir. (Park, Ko, Park ve Kim, 2002). Bu iki malzemenin birlikte kullanılmasıyla hem uzun çevrim ömrüne sahip hem de yüksek kapasitansa sahip bir süperkapasitör elde edilir.

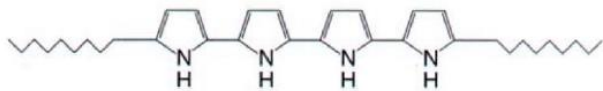
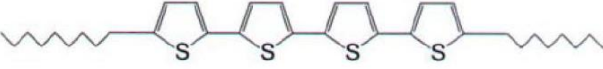

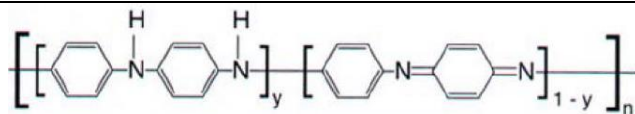
Bu çalışmada, iletken polimer olan polipirol ve indirgenmiş grafen oksit kullanılarak yüksek spesifik kapasitansa ve yük yoğunluğuna sahip, soy metallerle yapılan süperkapasitörlere göre daha ekonomik ve uzun kullanım ömrüne sahip ve çevreye daha az zarar veren süperkapasitör aktif malzemelerinin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Çalışmada öncelikle, PPy filmi ve PPy/rGO kompozit filmi sentezlenecek ve elde edilen filmlerin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX), yöntemleri kullanılarak karakterizasyonlarının yapılacaktır. Ayrıca dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak süperkapasitör davranışları üzerine çalışılacaktır. Elde edilecek EIS sonuçlarına uygun eşdeğer devre belirlenecektir. Elde edilen sonuçlara bilimsel olarak yorumlamalar yapılacaktır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. İletken Polimerler

Birden çok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllere polimer denir (Saçak, 2006). Polimerler kolay işlenebilme, esneklik, estetik görünüm, hafif ve ucuz olmaları ve kimyasal açıdan aktif olmamaları gibi üstün özelliklere sahiptir ancak elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Metaller ise zor işlenebilme, ağır, pahalı olmalarının aksine yapıları içinde serbest hareket eden elektronları nedeniyle, yüksek iletkenliğe sahiptirler. Metaller ile polimerlerin bu üstün özellikleri birlikte kullanılarak iletken polimerlerin iletkenlik özelliği taşınmaları sağlanmıştır. Sentetik metal olarak bilinen iletken polimerler, konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir monomerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile elde edilir. İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içerirler. Polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerler mevcutsa polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilir. Bunu ana zincirdeki konjuge çiftli bağlar sağlar. Bu sebeple iletken polimerler, elektrik, elektronik, manyetik ve optik özellikler bakımından polimerlerden farklıdır. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri Şekil 2.1’de gösterilmektedir.

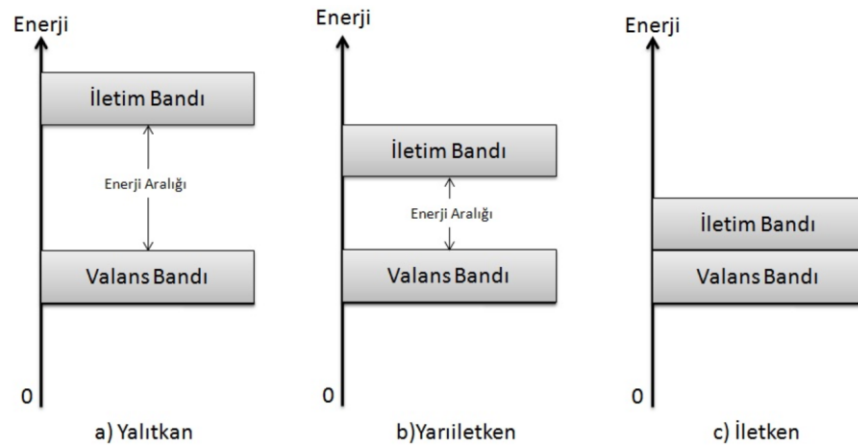
Polimer	Yapısı
Polipirol	
Politiyofen	
Poli-parafenilen	
Polianilin	

Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

### 2.1.1. İletkenlik

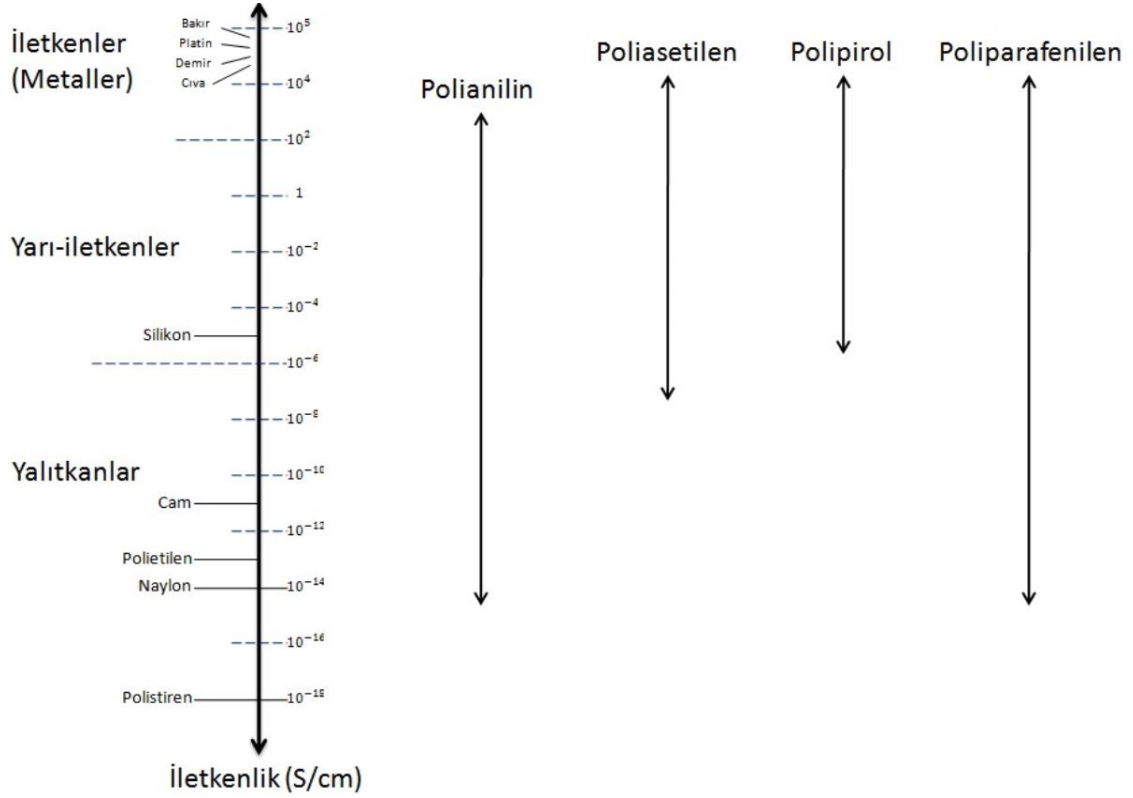
Band teorisi, elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramlardan birisidir (Batır, 2009). Metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlikte Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoride, en düşük enerjili boş banda iletim bandı ve en yüksek enerjili dolu banda da değerlik bandı denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, bant boşluğu yasak enerji aralığı (Band gap,  $E_0$ ) adı verilen bir değeri verir. Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki mesafeye bağlıdır.

Bir malzemenin iletken olması için serbest elektronlarının bulunması gerekmektedir. Dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması serbest elektronların bulunmasını ve malzemenin iletken olmasını sağlar. Enerji değerlik bandı iletken malzemelerde ne boş ne de çok doludur. Yalıtkanlarda ise, enerji bantlarından biri (değerlik bandı) elektronlarla tamamen doludur ve ondan sonra gelen boş enerji bandı (iletkenlik bandı) ile arasındaki enerji farkı büyüktür. Yarıiletkenlerde ise enerji aralığı iletkenlerle yalıtkanlar arasında değer alır ve elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçişi söz konusu olur. Yarı iletkenlerde, değerlik bandı ile elektrik bandı arasındaki enerji farkı (1 – 4 eV arasında), elektronların geçebileceği ölçüdedir (Koyuncu, 2008). Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde enerji bant yapısı şematik olarak Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. a) Yalıtkan b) yarı-iletken c) iletken bant yapısı (Saçak, 2006)

Şekil 2.3'te iletken polimerlerin sahip olduğu iletkenlik değerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması gösterilmiştir. İletken polimerlerin iletkenlik değerlerinin  $1,0 \times 10^{-7}$  ve  $1,0 \times 10^2$  S/cm aralığında değiştiği görülmektedir.



**Şekil 2.3.** İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban, 2005).

Polimerleri yüksek düzeyde iletken hale getirebilmek için konjugasyonun yanında polimere katkılama (doping) işlemi yapılması da önerilmektedir. Katkılama işlemiyle konjuge çift bağlı polimerlerin elektrokimyasal ve kimyasal olarak iletkenliği değiştirilebilmektedir (Yıldız, Arca ve Pekmez, 1993). Polimerlerin iletkenliğini artırmak için yapılan katkılama işlemi iki şekilde gerçekleştirilir. Pozitif katkılama, değerlik bandındaki elektronları azaltarak, negatif katkılama, iletkenlik bandındaki elektronları artırarak yapılır. İletkenliği sağlayacak olan elektronlar katkılama işlemiyle verilir veya alınır. Polimer örgüsünde bu şekilde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenlik bu boşluklar sayesinde açıklanabilir. Başka yerden artı yüklü bir atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Elektrik iletimi

bu işlemler ardaşık zincir boyunca veya zincirler arasında tekrarlanması ile sağlanır (Saçak, 2006).

Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), bir malzeme içindeki yük taşıyıcılarından ve bu yük taşıyıcılarının hareket etme yeteneklerinden kaynaklanır.

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

Burada;  $\mu$  taşıyıcı hareketliliğini,  $e$  elektronik yükü,  $n$  birim hacim başına yük taşıyıcıların sayısını göstermektedir. İletken polimerlerde iletkenlik süreci katkılama ve zincirler arası elektron iletimi olmak üzere iki önemli mekanizma ile açıklanabilir;

1. İletken polimerler hazırlamak için yapılan katkılama işlemi, konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir polimerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Yükseltgenmede, değerlik kabuğundaki elektronların yükseltgen reaktif sayesinde kopması ile  $k$  kabuğu pozitif hale gelir ve bu işlem p-tipi katkılama olarak isimlendirilir. İndirgenmede ise indirgen reaktif sayesinde boş iletkenlik bandına elektron verilir ki bu işlem de n-tipi katkılama olarak isimlendirilir.

2. Atlama(hopping) adı verilen polimer zincirinde elektron yükünün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynaması ile de iletkenlik gerçekleşebilir.  $\pi$ -bağı polimer zinciri boyunca  $\pi$ -elektronun delokalizasyonu ile zincirler arası elektron transfer etkileşimleriyle üç boyutlu geçişe genişlemiş olan, yük taşıyıcı hareketliliğini sağlar (Kivelson ve Heeger, 1988). Çoğunlukla birkaç eV geniş  $\pi$ -elektron band genişlikleri (Kivelson ve Heeger, 1988; Stokheim, Elsenbaumer ve Reynolds, 1997), göreceli yüksek taşıyıcı hareketliliğini sağlayabilir.

### **2.1.2. İletken polimerlerin kullanım alanları**

İletken polimerler, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri, kolay işlenebilmeleri, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmeleri nedeniyle çok çeşitli uygulama alanına sahiptirler ve bu özellikler onları ilgi çekici

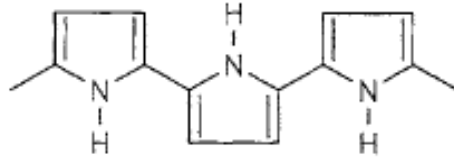
kılmıştır. Ancak, bozulmalar ve yapısal düzensizlikler nedeniyle elektriksel ve mekanik özellikleri hala sınırlıdır. Yapılan araştırmalar ile iletken polimerlerin mevcut özelliklerin keşfedilmesi ve farklı uygulamalarda kullanılmak üzere çeşitli malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

İletken polimerler elektrokromik cihazlar, yarıiletken çipler, entegre devreler, güneş pilleri, nanoyapılar, biyosensörler, fotovoltaj cihazlar, bilgisayar yazıcıları, ışık yayan diyotlar, korozyon ve şarj edilebilir piller gibi bir çok uygulama alanında kullanılmaktadırlar.

İletken polimerler, süperkapasitörlerde olması beklenen yüksek iletkenlik, kapasite ve voltaj penceresi, esneklik, az maliyet ve düşük çevresel etki avantajlarına sahiptir. (Kulesza ve diğerleri, 2006). Kompleks ve dinamik yapıya sahip polipirol, politiyofen, polianilin gibi iletken polimerler elektrik enerji depolama sistemleri için uygun malzemelerdir. Polipirol (PPy), katı faz cihazları ve elektronikler gibi çok sayıda alanda kullanılabilmesine olanak sağlayan fiziksel ve elektriksel özellikleri nedeniyle en çok çalışılan polimerlerden biridir (Wise, Winek, Trantolo, Cooper ve Gresser, 1998). Elektrokimyasal yöntemle tersinir bir şekilde katılabilir olması iletken polimerleri şarj edilebilir bataryaların yapımı için uygun hale getirmektedir.

### **2.1.3. Polipirol**

Polipirol (PPy), pirol (Py) monomerinden polimerizasyonundan elde edilen organik polimerdir. PPy, diğer iletkenlerin içinde yüksek iletkenliği ve kolay işlenebilirliği ile özel bir yere sahiptir. İlk defa 1916'da Angeli tarafından pirolün  $H_2O_2$  ile sentezinden pirol siyahı olarak bilinen amorf toz bir ürün halinde elde edilen polipirolün açık molekül formülü Şekil 2.4'te verilmiştir.



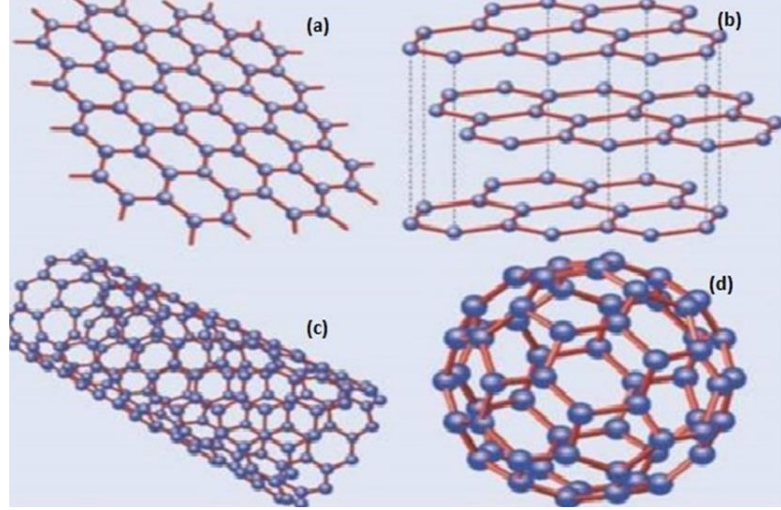
**Şekil 2.4.** PPy'nin açık molekül formülü (Holze, 2001).

PPy'nin iletkenliği yaklaşık olarak  $10^{-5}$ - $2 \times 10^2$  S/cm aralığında yer alır ve normal koşullarda olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda da (673 K'e kadar) kararlıdır. Ayrıca çok iyi bir elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Bu nedenler PPy'nin diğer katkılanmış polimerlere göre üstün olmasını sağlar (Holze, 2001).

Son yıllarda iletken polimer matrisli nanokompozitler de araştırmacılar için ilgi çekici konulardan olmuştur. Polipirol fiziksel ve elektriksel özelliklerinin iyi olması nedeniyle bu nanokompozitler için farklı uygulamalarda kullanılmak üzere en çok araştırılan iletken polimerlerden biridir. Ancak polipirol kırılgenlik ve düşük ara yüzey alanı gibi zayıflıklara sahiptir. Bu nedenle yapısal ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla PPy içeren farklı kompozit malzemeler üzerine çalışılmaktadır. Bir iletken polimer ile bir dolgu maddesi birleşerek kompozit oluşturduğunda benzersiz elektriksel özelliklere sahip bir malzemenin elde edilmesi sağlanır (Migahed, Fahmy, Ishra ve Barakat, 2004). Son zamanlarda yapılan araştırmalar, PPy ve karbonun bir araya gelmesi ile elde edilen nanokompozit malzemelerin ana malzemenin daha iyi iletkenlik ve kapasitans değerine sahip olduğunu göstermiştir (Basnayaka, Ram, Stefanakos ve Kumar, 2013).

## 2.2. Grafen

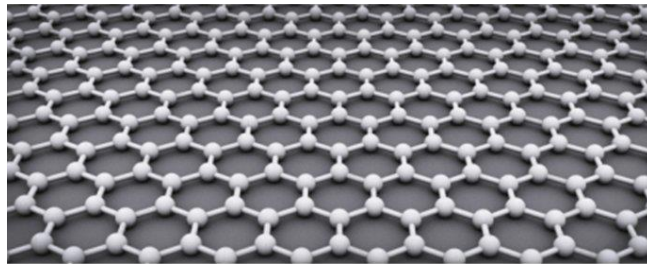
Karbon gezegenimizde en çok bulunan elementlerden biridir. Karbon yaşam için temel madde olmasının yanında eşsiz özellikleri ile neredeyse her yapıda karbonun bulunması nedeniyle organik kimyanın da temelini oluşturur. Bütün organik moleküllerde karbon bulunur ve sıfıncı boyuttan üçüncü boyuta allotropları olan tek elementtir. Şekil 2.5'te karbon atomunun en önemli allotropları görünmektedir.



**Şekil 2.5.** Karbon atomu allotropları

**a)** Grafen (2D), **b)** Grafit (3D), **c)** Nanotüp (1D), **d)** Fullerene (0D) (Castro, 2009)

Allotropların yapısını ilk defa 1950’lerde ortaya çıkaran bilim adamı Linus Pauling grafit yapısını “Grafit, grafen olarak bildiğimiz dev molekül tabakalarından oluşmaktadır.” şeklinde tanımlamaktadır. Bu şekilde düşünüldüğünde diğer tüm allotropların yapı taşı grafen diyebiliriz. Grafeni kovalent bağ ile bağlı bulunan karbon atomlarının altılı bal peteği örgüsünde mükemmel dizilmesiyle meydana gelen üstün özelliklere sahip tek katmanlı bir nanomalzeme olarak tanımlayabiliriz (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6.** Grafenin bal peteği örgü şekli

Grafen, grafit karbonunun tek katmanlı halidir. Grafenin yapısındaki karbon-karbon arası bağ uzunluğu 0,142 nm’dir. Oda sıcaklığında, grafen içindeki elektronlar kütesiz rölativistik parçacıklar gibi davranır ve bu nedenle grafen kendine özgü özellikler



gösterir. Bu üstün özellikler, geniş yüzey alanı ( $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), yüksek elektron mobilitesi ( $200 \text{ 000 cm}^2/\text{Vs}$ ), yüksek ısı iletkenliği ( $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) yüksek young modülü ( $\sim 1100 \text{ Gpa}$ ) ve yüksek optik geçirgenlik değeri ( $\sim \% 97,7$ ) olarak sıralanabilir (Abdolhosseinzadeh, Asgharzadeh ve Kim, 2015). 2004 yılında keşfedilen grafen, keşfinden bu yana hızla artan ilgi görmüştür. Grafen bilinen en ince malzeme olmasının yanında sahip olduğu güçlü karbon bağları onun en sağlam malzemelerden biri olmasını sağlamıştır. Yaklaşık olarak çelikten 100 kat daha güçlü olup, kolaylıkla esneyebilir. Bu nedenle değişik formlardaki malzemelerin yüzeylerine kaplanabilir. Sahip olduğu bu üstün özellikler nedeniyle transparan elektrotlar, alan etkili transistörler, sensörler, temiz enerji cihazları, organik fotovoltaiik cihazlar gibi birçok alanda kullanılır. Yine bu benzersiz özellikler grafeni enerji depolamada süper kapasitörler için iyi bir materyal haline getirmektedir.

### **2.2.1. Grafen oksit**

Grafen oksiti, grafit katmanlarının oksitlenerek ayrılmış tek katlı hali olarak tanımlayabiliriz. Grafite benzer tabakalı yapıya sahip grafitten farklı olarak grafen oksit (GO) içindeki karbon atomları düzlemi fazla miktarda oksijenli gruplar tarafından sarılmıştır. Grafen oksitin yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunur. Grafen oksitin içerdiği fonksiyonel grupların C:O oranı 3'ten düşük ve tipik olarak 2'ye yakındır (Bianco ve diğerleri, 2013). Grafen oksidin yüzey alanı grafeninkinden daha az olmasına rağmen, grafen oksit muhtemelen yüzeydeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle yüksek bir kapasitans sergilemiştir. Grafene kıyasla grafen oksit daha iyi döngü kararlılığı oranı göstermiştir. İyi performans ve düşük maliyet nedeniyle grafen oksit, süperkapasitörlerdeki elektrot materyali olarak grafenden daha iyi bir seçenek olarak kabul edilir (Xu ve diğerleri, 2011).

Grafen oksit; Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers Yöntemleri gibi yöntemler ile sentezlenmektedir. Grafen oksit üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda, üretimin kolay, maliyetin düşük ve endüstriye uygulanabilir olması açısından Hummers metodu diğer üretim yöntemlerinin önüne geçmektedir.

### **2.2.2. Hummers yöntemi ile grafen oksit (GO) sentezi**

Hummers metodu ile grafen oksit elde edilirken oksitleyici malzemeler kullanılmaktadır. Bu metod ile grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve sülfürik asitle tepkimeye sokulmaktadır (Marcano ve diğerleri, 2010). Oksidasyon işleminden sonra grafit yapısı içeresine epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları yerleşmektedir. Karıştırma işlemi ile su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, katmanlar arasına yerleşir katmanlar birbirinden uzaklaşır. Böylelikle hidrofob özellik gösteren grafit, hidrofil özellik ve dağılma gösteren GO'ye dönüşür (Ke ve diğerleri, 2014). Çözücülerde kolaylıkla çözünmesi, dielektrik özellik göstermesi, şeffaf olması, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle GO'in kullanım alanları her geçen gün artmaktadır.

### **2.2.3. Grafen oksitin indirgenmesi**

Grafen oksitin özelliklerini geliştirmek için önemli bir adımdır ve bu işlemi oksijen içeren grupların parçalanması ile grafen oksitin yalnızca karbon içeren forma çevrilmesi olarak tanımlanabiliriz. İndirgeme işlemi, grafen oksidin nispeten orijinal haline geri dönerek özelliklerini ve bilhassa elektriksel iletkenliği iyileştirmesini sağlar (Pei ve Cheng, 2012).

Grafen oksit indirgenmesinde literatürde başlıca üç yöntem kullanılır. Bu yöntemler, termal tavlama yöntemiyle indirgeme (Xie, Sha, Ma ve Han 2013), kimyasal indirgeme (Chua ve Pumera, 2014) ve çok adımlı indirgeme (Eda, Fanchini ve Chhowalla 2008) olarak sıralanabilir.

## **2.3. Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri**

Elektrik enerjisine olan ihtiyacımızın her geçen gün artması elektrik enerjisinin hayatımızdaki önemini arttırmaktadır. Enerji kaynaklarının sınırlı olması yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen enerjinin depolanması konusunu gündeme getirmektedir. Sürdürülebilir enerji sistemleri, yenilenebilir enerjinin daha fazla kullanılması yönünde gelişmektedir. Enerjiyi akıllı bir şekilde üretip, iletmek, dönüştürmek ve depolamak son

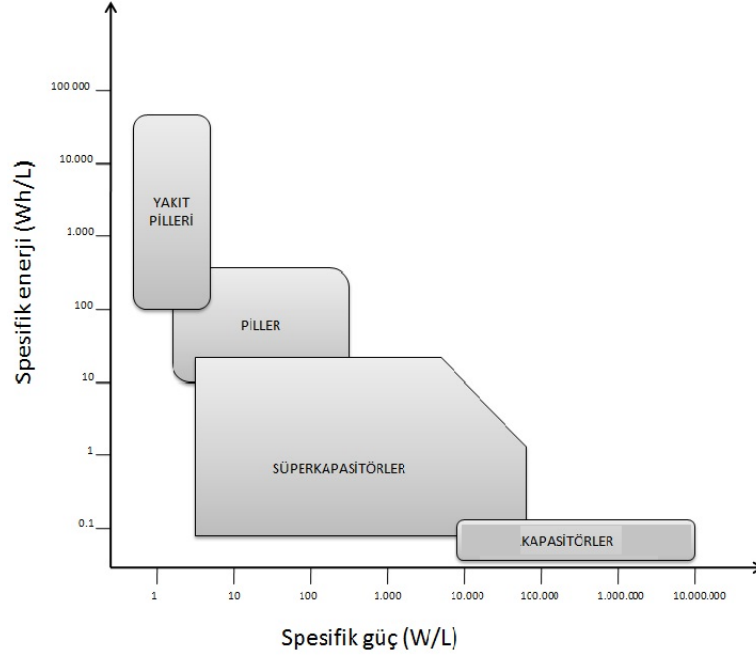
derece önemlidir. Elektrik enerjisi depolama cihazları geliştirmek için birçok büyük ölçekli araştırmalar yapılmıştır. Bu alışmalar sonucunda; volan, yakıt hücreleri, aküler, elektrokimyasal kondansatörler ve konvansiyonel kondansatörler gibi enerji depolama sistemleri ve cihazları için birçok teknik uygulamaya konmuştur.

Enerji depolamada amaç bir yandan enerjinin kullanıldığı yerlerde oluşan atık enerjiyi depolamak diğer yandan, sadece belirli zamanlarda enerji verebilen yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisini depolayarak, enerji üretim zamanı ile ihtiyaç arasında oluşabilecek farkı gidermektir.

Elektrik enerjisinin bir g ağından başka bir enerji türüne dönüştürülerek ihtiyaç olduğunda kullanılmak üzere depo edilmesi elektriksel enerji depolama sistemleri sayesinde gerçekleşir.

Elektrik enerjisi farklı iki şekilde depolanabilmektedir. Faradayik olmayan elektrik enerji depolanması ile elektrostatik olarak doğrudan kapasitörün plakaları yüzeyinde negatif ve pozitif elektrik yükü olarak depolanabilir. İkinci bir alternatif ise farklı potansiyele sahip elektrotlar arasında Faradayik yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucunda elde edilen kimyasal enerjinin salınan yükler ile elektrik işine dönüşmesi olarak açıklayabileceğimiz kimyasal enerjinin pillerde depolanması ile dolaylı olarak depolanabilir. Pil ve kapasitörler, geleneksel enerji depolama sistemleri olarak bilinmektedir.

Çeşitli enerji depolama sistemleri için spesifik enerji-spesifik güç grafiği, Ragone grafiği (şekil 2.7) ile verilir. Ragone grafiğinde enerji yoğunluğu (düşey eksen) ne kadar enerjinin depolanabileceğini, güç yoğunluğu (dikey eksen) ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilceğini tanımlamaktadır. [http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone\\_chart](http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_chart) ( Erişim Tarihi: 30 Temmuz 2021)



**Şekil 2.7.** Çeşitli enerji depolama sistemleri için spesifik enerji-spesifik güç grafiği (Conway, 1999).

Bu grafiği incelediğimizde en fazla alanı süperkapasitörler kapsadığını görürüz (Conway, 1999). Yakıt pilleri piller gibi kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir ancak pillerdeki gibi kimyasal enerji yakıt pilinde depolanmaz. Yakıt pili sistemine sürekli bir yakıt ve oksitleyici beslemesi yapılır. Besleme sürdüğü müddetçe de elektrik enerjisi elde etmek mümkündür. Enerjinin uzun süreli kullanımını gerektiren uygulamalar içinse yüksek enerji yoğunluğuna ancak sınırlı güç çıkışına sahip olan piller uygundur. Kapasitörlerde ise elektrostatik olarak elektrik enerji depolaması yapılır. Kapasitörler, enerjiyi çok yüksek hızda ulaştırırlar. Piller de kapasitörler de yüksek enerji ve güç yoğunluğuna ihtiyaç duyulan uygulamalarda yetersiz kalmaktadırlar. Enerji depolama sistemleri güç ve enerji yoğunluğu açısından karşılaştırıldığında süperkapasitörler bataryalarla elektrolitik kapasitörlerin arasındaki boşluğu doldurmaktadır. Çizelge 2.1 bataryalarla süperkapasitörlerin başlıca farklılıklarını özetlemektedir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

**Çizelge 2.1.** Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların birbiri ile karşılaştırılması

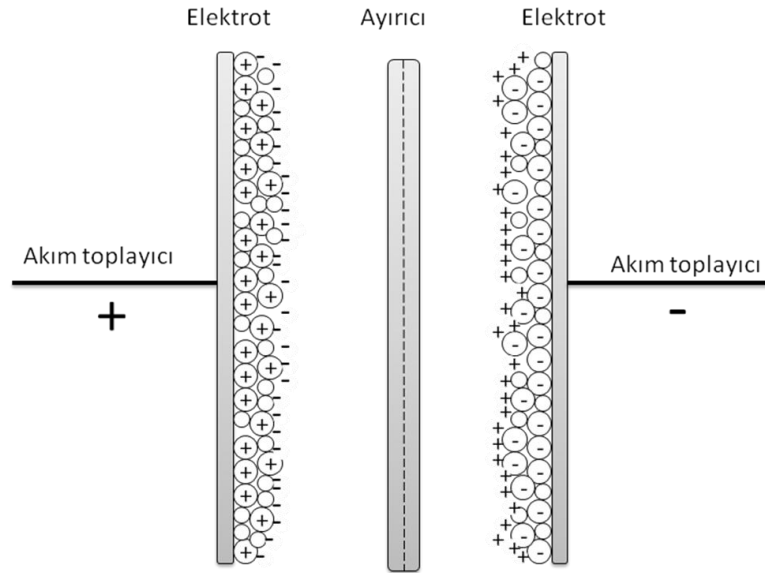
	<b>Batarya</b>	<b>Elektrostatik Kapasitör</b>	<b>Süperkapasitör</b>
<b>Deşarj Süresi (s)</b>	0,3-3	$10^{-6}$ - $10^{-3}$	0,3-30
<b>Şarj Süresi (s)</b>	1-5	$10^{-6}$ - $10^{-3}$	0,3-30
<b>Enerji Yoğunluğu (Wh kg<sup>-1</sup>)</b>	10-100	<0,1	1-10
<b>Spesifik Gücü (W kg<sup>-1</sup>)</b>	50-200	>10,000	~1000
<b>Şarj-deşarj Verimliliği</b>	0,7-0,85	~1	0,85-0,98
<b>Döngü Sayısı</b>	500-2000	>500,000	>100,000

Süperkapasitörler elektrodun tamamında değil sadece elektrot yüzeyinde elektrik yükü depoladıklarından bataryalarla karşılaştırıldıklarında daha az enerji yoğunluğuna sahip olma eğilimindedirler. Bu sebeple süperkapasitörler yüksek oranda çalışabilirler ve yüksek spesifik güç sağlayabilirler (Lota, Centeno, Frackowiak ve Stoeckli, 2008). Bunun yanı sıra süperkapasitör materyallerinin çoğu redoks reaksiyonlarında yer almadığı için elektrotta az bir bozulma gerçekleşir. Bu da iyi bir döngü karakteristiğine sahip olmasına neden olur (Zhang ve diğerleri, 2009).

#### **2.4. Süperkapasitörler (Elektrokimyasal Kapasitörler)**

Süperkapasitörleri, normal kapasitörler ile piller arasında bulunan depolama aygıtları olarak tanımlayabiliriz (Conway, 1999). Süperkapasitörler, ultrakapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler olarak bilinir ve klasik kapasitörlerin çok gelişmiş halleridir (Şekil 2.8). Süperkapasitörler klasik kapasitörler gibi çalışmaktadır; hızlı şarj-deşarj ve uzun çevrim ömrü sağlayan statik yük ayırımı formunda enerjiyi depolarlar (White ve Slade, 2003).

Elektrokimyasal çift tabakanın elektrik alanı içerisinde enerji depolama özelliğine sahip olan süperkapasitörler, birtakım metal oksitlerin ya da gözenekli karbon gibi yüksek yüzey alana sahip malzemelerin ara yüzeyinde, elektrot-elektrolit arasında şarj ve deşarj prensibi ile çalışan cihazlardır (Vladimir, Alexander, ve Yuriy, 2015). Süperkapasitörler enerjiyi hızlı depolama ve serbest bırakma konusunda uygun cihazlardır. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörlerle aynı temel ilkelere sahiptirler. Ancak süperkapasitörlerin kapasitanslarının daha fazla olması için iyonik elektrolit iletkenliğinin, iyonik ayırıcı iletkenliğinin, elektronik ayırıcı direncinin, elektrot elektronik iletkenliğinin, elektrot yüzey alanının yüksek olması, ayırıcı ve elektrot kalınlığının düşük olması gerekmektedir.



**Şekil 2.8.** Süperkapasitörün şematik gösterimi

Süperkapasitörlerin sahip olduğu elemanlar aşağıdaki gibidir (Balakrishnan ve Subramanian, 2014);

**Elektrotlar:** Elektrolit ile temas sağlayan yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar sayesinde süperkapasitörlerde yüksek kapasitanslar elde edilir. Bunun yanı sıra elektrotların elektrokimyasal olarak inert olması gerektiği için, yüksek reaktiviteye

sahip metal oksitler, karbon, grafit, iletken polimerler ve bunlarla oluşturulan kompozitler kullanılabilir.

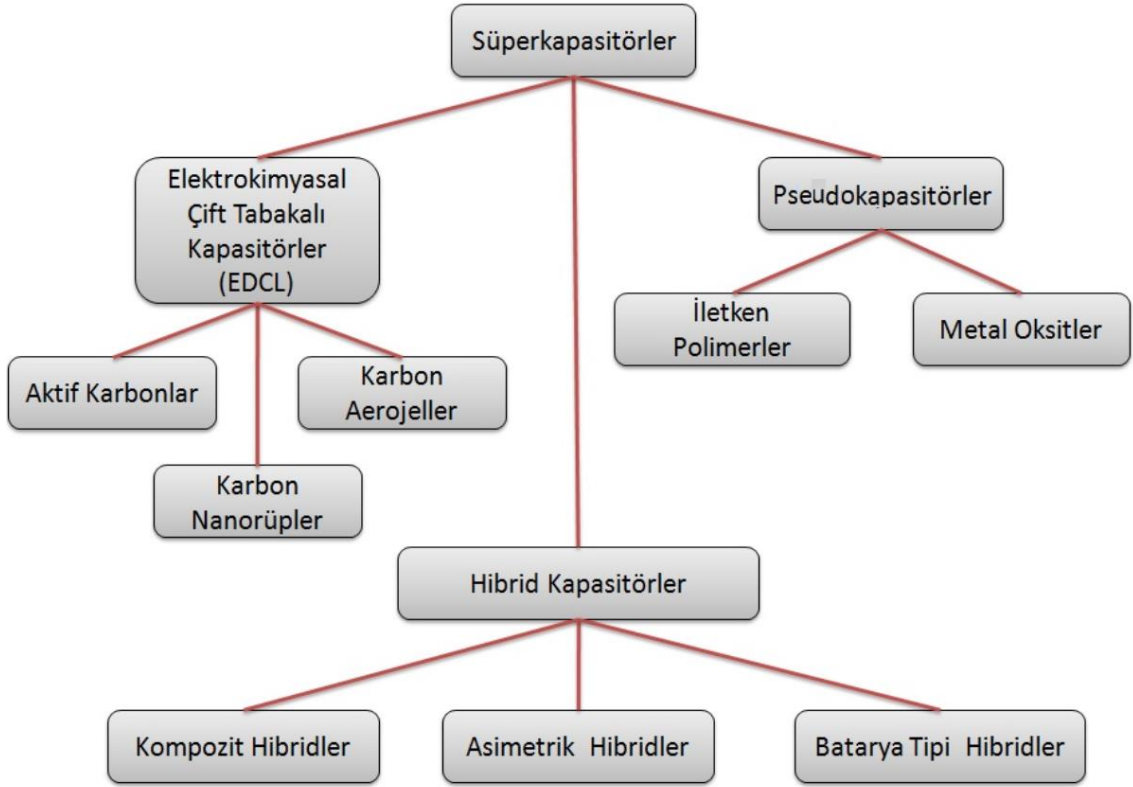
**Elektrolit:** Katı, organik veya sulu formda elektrolitler kullanılabilir. Elektrolitler, süperkapasitör performansını önemli derecede etkiler. Kullanılan elektrolitin yüksek iletkenliğe ve kapasitörün olası en yüksek voltajda çalışmasına imkân veren elektrokimyasal kararlılığa sahip olması istenir.

**Ayırıcı (Seperatör):** Seçilen elektrolite göre çeşitli ayırıcılar kullanmak mümkündür. Örneğin organik elektrolitlerde polimer ya da kâğıt ayırıcılar, sulu elektrolitlerde ise cam fiber ya da seramik ayırıcılar kullanmak daha uygun olur. Ayırıcıların sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir(Zhan, Zhu, Odavic, Wu ve Thomas, 2017);

- Ayırıcı yalıtkan olmalıdır.
- Elektrolit iyon geçirimsizliği ile minimum iyonik direnç göstermelidirler.
- Mekanik dayanıklılık göstererek hücrede meydana gelen basınç ve hacim değişikliklerine direnmelidir.
- Ayırıcılar, elektrolit tarafından kolayca ıslanabilmelidir.

## 2.5. Süperkapasitör Çeşitleri

Yük depolama mekanizması ve kullanılan aktif malzemeye göre süper kapasitörler; elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör (EDLC), pseudokapasitör ve hibrit kapasitör olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bu sınıflandırma hücre tasarımı, elektrot malzemeleri ve temel çalışma prensipleri (fiziksel ya da kimyasal ya da bu ikisinin kombinasyonu) gözönünde bulundurularak yapılır (Conte, 2010). Şekil 2.9'da süperkapasitörlerin sınıflandırılması gösterilmiştir (Marcano ve diğerleri, 2010).



**Şekil 2.9.** Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

### 2.5.1. Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC)

EDLC elektrolit maddesindeki çözülmüş yüklü iyonların kapasitörün aktif materyalinde soğurulmasına esasına dayanır. Elektrot malzemesinde aktif karbon, karbon fiber, karbon nanotüp, karbon aerojel grafen gibi karbon tabanlı materyaller kullanılan EDLC’de, elektriksel yükler elektrot malzeme de geleneksel kapasitörlere benzer şekilde elektrostatik olarak depolanır veya boşaltılır. Yük ayrışımı elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Yük depolanması elektrostatik şekilde gerçekleştiği için elektrotlarda faradayik (redoks) bir reaksiyon gerçekleşmez.

### 2.5.2. Pseudo (yalancı) kapasitörler

Pseudo kapasitörlerde iletken polimer ve metal oksit elektrot malzemesi olarak kullanılır. Pseudo kapasitörler hızlı ve tersinir yüzey redoks tepkimesi temeline dayanır ve bu kapasitörlerde yükleme (veya boşalma) elektrokimyasal olarak aktif madde



üzerinde yük aktarımı şeklinde gerçekleşir. Yük depolama olayı redoks işlemi ile (faradayik yol ile) gerçekleştirildiği için pseudo kapasitörlerin çalışma prensibi kısmen pile benzer bir davranış sergilerler. Pseudo kapasitif malzemelerin üzerinde en çok durulan sınıfları geçiş metal oksitleri (özellikle rutenyum oksit) ve iletken polimerler, örneğin polipirol (PPy), polianilin (PANI) gibi ya da politiofen türevleri (PTh)'dir.

### **2.5.3. Hibrit kapasitörler**

Hibrit kapasitörler, faradayik ve faradayik olmayan yani bir elektrodu çift katmanlı (karbon) malzemeden, diğer elektrodu pseudo kapasitif malzemeden (geçiş metal oksitler veya iletken polimerler) elektrotların birleştirilmesi ile oluşturulan yüksek kapasitanslı kapasitörlerdir. Elektrotlar aynı zamanda çift tabaka kapasitans ve pseudo kapasitans özelliği gösterirler. EDLC'lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak mümkündür. Hibrit kapasitörlerin, kompozit, asimetrik ve pil tipi olmak üzere üç çeşidi vardır. Kompozit kapasitörlerde, iletken polimerler veya metal oksitlerle birlikte karbon bazlı malzemeler kullanılır. Karbon malzemelerin kullanılması kapasitif çift tabaka yükü ve yüksek yüzey alanı sağlarken, pseudokapasitif malzeme faradayik reaksiyonlar sebebiyle kapasitansın artmasını sağlar. Faradayik olmayan EDLC elektrot ile faradayik pseudo kapasitörlerin birleştirilmesiyle ise asimetrik hibrit kapasitörler oluşturulur. Pil tipi hibrit kapasitörlerde süperkapasitör elektrotu ile pil elektrotu birleştirilerek yüksek enerjili süperkapasitörler ve yüksek güçlü piller elde etmek mümkündür (Balakrishnan ve Subramanian, 2014; Peng, Zhang, Jewell ve Chen, 2008).

### **2.6. Süperkapasitör Tasarımında Kritik Parametreler**

Süperkapasitörü yüksek düzeyde bir enerji yoğunluğu veya yüksek güç yoğunluğu gerektiren belirli bir uygulama için tasarlamak amacıyla çok sayıda araştırma yapılmış ve süperkapasitör performansının ağırlıklı olarak aşağıdaki faktörlerle karakterize edildiği ortaya koyulmuştur.

### 2.6.1. Spesifik kapasitans ve eşdeğer seri direnci (ESR)

Kapasitans (C), elektrokimyasal kapasitörlerin enerjiyi depoladığı mekanizmaya bağlıdır. Tipik bir paralel plaka kondansatörü için, farad (F) cinsinden ölçülen kapasitans, doğrudan elektrotun spesifik yüzey alanı (SSA) ve elektrolitin göreceli geçirgenliği ile orantılıdır ve çift katmanın etkin kalınlığıyla ters orantılıdır.

$$C = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A)/D \quad (2.2)$$

Burada;  $\epsilon_0$ , serbest alan geçirgenliği ve  $\epsilon_r$ , levhalar arasındaki malzemenin dielektrik sabitidir (veya bağıl geçirgenlik).

Kapasitör performansını elektrot malzemesinin yoğunluğu önemli ölçüde etkiler. Bu parametreler genellikle gravimetrik enerji (Wh/kg) ve güç (W/kg) yoğunlukları olarak ifade edilir. Bir elektrot malzemesinin en önemli karakteristiği, cihazın gravimetrik (F/g) veya hacimsel kapasitans (F/cc) gibi spesifik kapasitans parametreleridir. Süperkapasitör güç kapasitesinin ana göstergesi, doğru akım direnci veya eşdeğer seri direnci (ESR) temel alır. Toplam sistem verimliliği ve döngü kararlılığı daha düşük bir ESR ile artar. Elektrot malzemesinin elektronik direnci, elektrot ve akım toplayıcı arasındaki ara yüzey direnci, ayırıcı içerisinde geçen iyonların direnci ve elektrolitin asal direnci, süperkapasitör cihazlarında dirence katkıda bulunan faktörlerdir.

### 2.6.2. Enerji ve güç yoğunluğu

Bir süperkapasitörün iki temel özelliği enerji ve güç yoğunluğudur. Yüklü bir kondansatörde depolanan elektrik enerjisi, +Q ve -Q yüklerini voltaj farkı (V)'nda, barındıran plakalar arasında kurulur. Dolayısıyla, depolanan enerji (E) Denklem 2.3.'te görüldüğü gibi elde edilir:

$$E = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot \Delta V = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (2.3)$$

Voltaj ve kapasitans en yüksek seviyelerde olduğunda maksimum enerji yoğunluğu elde edilir. Ancak bu değer sadece eşdeğer seri direnci veya paralel kaçak direncine sahip olmayan ideal EDLC'lerde geçerlidir ve teorik maksimum enerji yoğunluğunu yansıtmaktadır (Conway, 1999).

Güç yoğunluğu, diferansiyel potansiyel (V) ile akım (I) çarpımı olarak tanımlanabilir, ancak bir kapasitörün dâhili direnci maksimum gücünü sınırlar. Potansiyel, normal olarak hücrenin dâhili seri direncin ( $R_s$ ) neden olduğu omik bir IR düşüşünden veya kinetik kutuplaşmanın etkilerinden dolayı artan akım ile azalır. Denklem (2.4)'te açıklandığı gibi maksimum güç iletimi düşünüldüğünde maksimum boşalma akımı  $I_{maks}$ ,  $V_i$ (başlangıç potansiyeli)/ $2R_s$ 'dir, böylece maksimum potansiyel  $V_i/2$  olarak tanımlanabilir:

$$P_{maks} = I \cdot (V_i - IR_s) = I_{maks} \cdot V_{maks} = \frac{1}{4R_s} \cdot V^2 = \frac{E}{t} \quad (2.4)$$

Bu denklemlerden süperkapasitörün enerjisini ve güç yoğunluğunu etkileyen üç önemi değişkenin V, C ve  $R_s$  olduğunu söyleyebiliriz. Maksimum enerji yoğunluğunun, kapasitans ve çalışma voltaj aralığıyla orantılı olması, elektrolitin kararlılığı içinde kapasitansı ve süperkapasitör voltajını arttırmanın, enerji yoğunluğunu arttırmada etkili bir yöntem olduğu anlamına gelir. Böyle bir iyileştirme, elektrot malzemelerinin spesifik kapasitansının arttırılmasıyla ve uygun elektrolitler seçilerek sağlanabilir. Denklem (2.4), ESR ne kadar büyük olursa, güç yoğunluğunun daha düşük olacağını gösterir. Hedef, güç yoğunluğunu artırarak süperkapasitör performansını iyileştirmek ise amaç ESR'yi azaltmak olmalıdır.

### 2.6.3. Kendi kendine deşarjı

Elektrostatik yüklü süperkapasitörlerin voltajlarını termodinamik veya kinetik olarak dengeleyen bir mekanizması yoktur. Bu nedenle, şarj durumu kolaylıkla bozulabilir ve bu kendi kendine deşarj olmalarına neden olur. Bu konuda az çalışma yapılmasına rağmen elektrostatik olarak belirlenen bir potansiyel farkın, bir yabancı madde veya iç

redoks reaksiyonlarından kurulan bir depolarizasyon işlemi tarafından kolaylıkla bozulabileceği bilinmektedir (Weiss, Haiwon, Hirofumi ve Kim, 2008). Kendinden deşarj, voltajda bir gerileme oluşturarak şarjın kaybolması, kondansatörün arızalı hale gelmesine neden olur. Süperkapasitörlerin kendi kendine deşarj davranışı, enerji depolamada güvenilir bir faktör oluşturur.

#### **2.6.4. Sıcaklığa bağlılığı**

Tipik çalışma sıcaklıkları -40 °C ila 70 °C arasında değişir. Bununla birlikte, yüksek güç gerektiren çalışma koşullarında içsel ısı üretimi, cihazın sıcaklığını yükseltir ve çevrim ömrü performansı etkilenir. Kapasitans bozunmaları da sıcaklıktan etkilenir. Sonuç olarak sıcaklık, enerji kullanılabilirliği, kapasitans ve malzeme ömrü üzerinde rol oynar.

#### **2.7. Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları**

Süperkapasitörlerin kullanım alanlarını güç depolama ve sağlama, güç kalite uygulamaları ve yedekleme, güvenlik ve düşük bakım gerektiren uygulamalar olarak üç ana grupta toplayabiliriz. Süperkapasitörler yaygın olarak tüketici elektronik ürünlerinde kullanılmaktadır. Kamera flaşı, hoparlör, cep telefonu, elektrik motoru, fotoğraf makinesi, video kamera, cep bilgisayarı, cep telefonu klavye tuşları, elektro şok cihazı, video kaydedici, TV uydu alıcısı, araba ses sistemi, taksimetre, radyo istasyonu hafıza yedekleyici yapısında süperkapasitör bulunur. Güç kesintisi olduğunda saat veya program fonksiyonu yedekleyici işlevinden dolayı alarmlı saat, kesintisiz güç kaynağı (UPS), kahve makinesi yapısında da süperkapasitör bulunur. Süperkapasitörler güneş enerjisi ile çalışan güneş panelleri ve güneş lambalarında da kullanılmaktadır.

Araştırmalar düşük maliyet, yüksek kapasitans ve yüksek voltaj gerektiren süperkapasitör uygulamaları üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Süperkapasitörler genellikle piller, yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlar veya geleneksel kapasitörler ile birlikte kullanılmaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Burada tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan yöntem ve materyaller anlatılmaktadır. Bu çalışmada PPy filmi ve PPy/rGO kompozit filmi paslanmaz çelik alttaş üzerine elektrodepozisyon tekniğiyle üretilmiştir ve filmlerin yapısal, elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.1. Elektrodepozisyon Yöntemi

Elektrodepozisyon yöntemi, elektrolitik bir çözeltilen metal iyonlarının indirgenerek/yükseltgenerek katı alt taban üzerinde ince film oluşturulması işlemidir. İçerisinde elektron aktarılması reaksiyonu gerçekleşen ve bu reaksiyonun ortaya çıkardığı enerji ile elektriksel iş yapabilen düzeneğe elektrokimyasal hücre denir.

**Elektrolit:** Film üzerinde biriktirilecek maddenin serbest iyonlarını içeren sulu çözeltilidir.

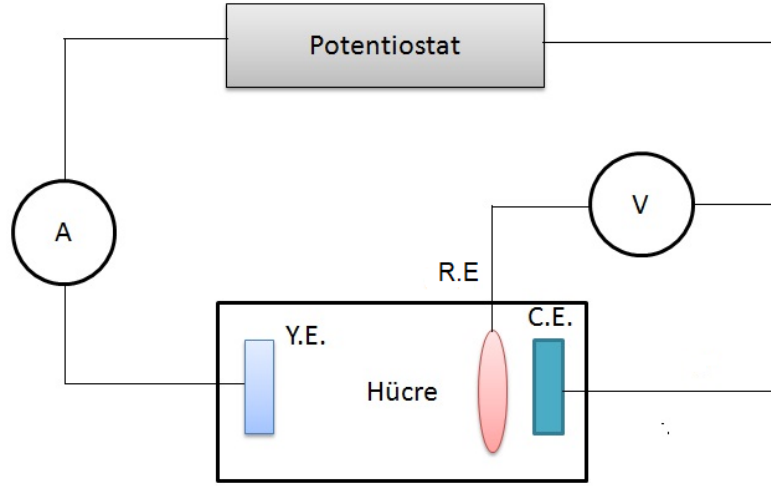
**Anot:** Yükseltgenme olayının meydana geldiği elektrota denir.

**Katot:** İndirgenme olayının meydana geldiği elektrota denir.

Elektrokimyasal hücrenin tamamlanması için dıştan bir bağlantı yapılması gerekir. Elektrokimyasal hücre, bir elektrolit çözeltilisine temas halinde bulunan ikili veya üçlü elektrot sisteminden ibarettir.

Elektrolit çözeltinin hazırlanmasında kullanılan çözücünün protik özelliği, anodik ve katodik gerilim değeri, dielektrik sabiti, polaritesi, viskozitesi, fiyatı ve çevreye verdiği zarar gibi özellikleri de önemlidir (Say ve diğerleri, 2009). Üç elektrotlu sistemde kullanılan elektrotlar çalışma, yardımcı ve referans elektrot olarak adlandırılır.

Potansiyel çalışma elektrot ile referans elektrot arasında uygulanır ancak akımın ölçümü karşıt elektrot ile çalışma elektrot arasında gerçekleştirilir. Şekil 3.1'de üç elektrotlu kimyasal hücrenin yapısı görülmektedir.



**Şekil 3.1.** Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

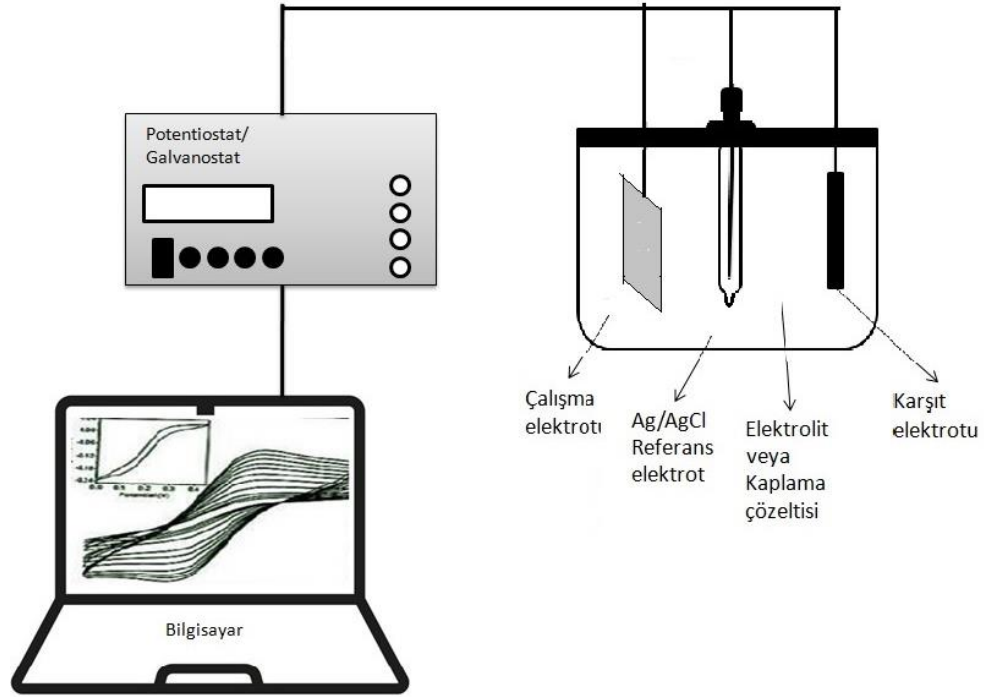
**Çalışma Elektrodu:** Kaplamanın ve yükseltgenme/indirgenme süreçlerinin gerçekleştiği, potansiyelin kontrol edildiği ve akımın ölçüldüğü elektrottur. Çalışma elektrotunun yüzeyinin iletken olması gerekir. Çelik, platin, paladyum, altın, gümüş ve nikel çalışma elektrodu olarak kullanılan popüler malzemelerdir. Elektrotların polarizasyonu arttırılması için yüzey alanları küçük tutulur. İdeal bir çalışma elektrotunun sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir:

- İyi bir iletken olmalı
- Uygulanan potansiyel aralıklarında tepkime gerçekleştirilmemeli
- Katodik bölgede negatif potansiyel aralığı geniş olmalı
- İstenilen boyutlara getirilebilmeli ve kullanışlı olmalı.

**Referans Elektrotu:** İç direnç değeri çok yüksektir ve üzerinden nerdeyse hiç akım geçmez. Bu nedenle kendisine özgü herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen bir potansiyele sahiptir. En sık kullanılanları ise doymuş kalomel elektrot (SCE), Ag/AgCl ve Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'dir. Uygun bir referans elektrotunun sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibidir:

- Tersinir özellikte ve Nernst eşitliğine uygun olmalı
- Zamana bağlı kararlı bir potansiyele sahip olmalı
- Herhangi bir dış etkende (sıcaklık, basınç, nem vb.) değişmemelidir.

**Karşıt Elektrot:** Karşıt elektrot devreyi tamamlayıcı bir görev üstlenir. Kullanım amacı uygulanan gerilim sonucu oluşacak olan akımın grafit tel ve çalışma elektrotu arasında gerçekleşmesini sağlayarak referans (Ag/AgCl) elektrotun geriliminin sabit kalmasını sağlamaktır. Hücre içerisindeki gerçekleşen reaksiyonlara etkisi yoktur, inerttir yani indirgenmez/yükseltgenmez. Genellikle platin ve grafit gibi aktif olmayan malzemeler kullanılır.



**Şekil 3.2.** Elektrodepozisyon sisteminin şematik gösterimi

### 3.1.1. Elektrodepozisyon sürecini etkileyen parametreler

Elektrodepozisyon işleminde depozisyona etki eden parametreler önemlidir. Bu parametreler istenilen özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi konusunda filmlerin özelliklerine doğrudan etki ederler. Elektrodepozisyonu etkileyen faktörler arasında

depozit edilen maddelerin çözeltilerdeki konsantrasyonları, çözelti pH'ı, çözelti içerisinde katkı maddelerinin bulunması, depozisyon (katot) potansiyeli, çözeltinin sıcaklığı, uygulanan akımın şekli (puls ya da sürekli olması) ve yoğunluğu gibi etkiler sayılabilir (Brenner, 1963).

Etkili bir elektrokimyasal depolama işleminin gerçekleştirilebilmesi için en önemli unsur elektrolit çözeltisidir. Çözelti içindeki madde miktarlarına yani çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak depozit edilen madde miktarları dolayısıyla elde edilen ürün değişebilir.

**Çözeltinin pH derecesi:** pH, bir çözeltilerdeki hidrojen iyonlarının aktifliğinin eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$\text{pH} = -\log_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (3.1)$$

Sulu çözeltilerde daima  $H^+$  iyonları bulunur. Bu nedenle katot elektrotu üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sırasında hidrojen gazı çıkışı da söz konusu olur. Film yüzeye biriktirildikçe çözeltilerdeki hidrojen iyonlarının derişimi artar ve çözelti pH'ı azalır. Özellikle düşük pH ve yüksek potansiyelde oluşan hidrojen çıkışı filmin yapısını ve akım verimliliğini değiştirir. pH'ın sabit tutulması adına çözeltilere tampon çözeltiler ilave edilmelidir.

**Çözelti Sıcaklığı:** Elektronik iletimlerde sıcaklık artışı elektrik iletimini olumsuz etkiler. Ancak elektrolitik iletimlerde sıcaklık artışı iyon aktivitesini arttırdığı için iletme olumlu katkı sağlar.

**Akım Yoğunluğu:** Çalışma elektrodunun birim yüzeyinden geçen akım miktarı şeklinde tanımlanır. Akım yoğunluğu, filmin yüzey morfolojisini ve kristal yapısını etkiler. Yüksek akım yoğunlukları filmin hızlı büyümesine ve bunun sonucu olarak da üretilen filmlerin daha gözenekli yapıda olmasına neden olduğundan filmler, kaplamak istediğimiz malzemeye uygun akım yoğunluklarında üretilmelidir.



**Akım Biçiminin Etkisi:** Film kalitesini etkileyen başka bir unsur da akımın sürekli veya puls biçiminde uygulanmasıdır. Elektrodpozisyon sırasında akımın pulslu uygulanması depozit dağılımını etkileyerek yüzeydeki pürüzlerin oluşumunu engeller ve homojen bir film elde edilmesini sağlar.

### **3.2. Fizikokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri**

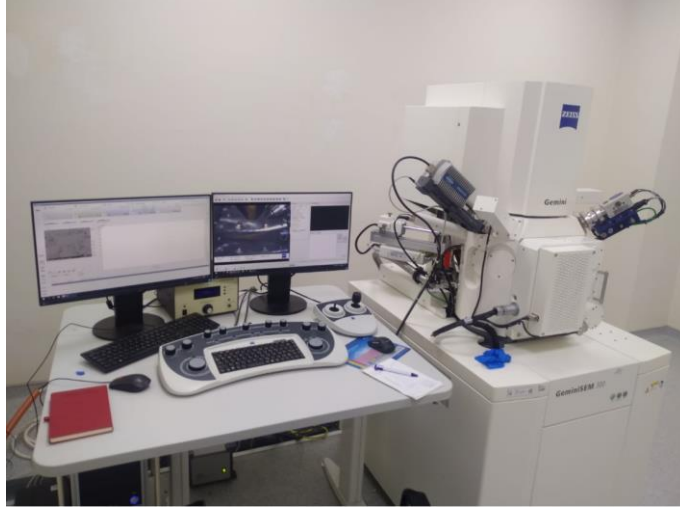
#### **3.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)-Enerji dağılımlı X ışınları haritalama (EDX)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), filmlerin yüzey morfolojisini ve mikro yapısını değerlendirmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte filmlerin yüzeylerinin topografik görüntüsü elde edilerek, örneğin farklı yüzey derinlikleri ile ilgili bilgi edinilmektedir (Fahlman, 2007). SEM'nun çözünürlüğü birkaç nm'ye kadar ulaşmakta ve 10x–300000x arasında büyütmede çalışılabilmektedir. Ayrıca malzemenin yüzeyine yakın bölgelerindeki kompozisyonu üzerine de bilgi edinilmektedir.

SEM cihazının temel çalışma prensibi; odaklanmış elektron demetinin bir numune yüzeyini tarayıp, o yüzeyden görüntü elde edilmesine dayanmaktadır. Cihazın ürettiği yüksek enerjili elektronlar çeşitli sinyaller elde etmek için numunenin yüzeyine odaklanır. Numune yüzeyi boyunca elektron demetleri taranır. Elektronlar etkileşime geçtikten sonra atomik kompozisyonu numune atomlarıyla etkileşerek değişik sinyaller üretirler. Bu sinyaller dedektörler tarafından algılanarak, absorbe edilen elektronların yoğunluğuna göre parlaklık derecesi belirlenir ve dijital resim olarak kaydedilir. SEM için az miktarda, vakum ile uyumlu örnek gerekmektedir.

Elde edilen filmlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla yapılan SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçümleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS GEMİNİ SEM300 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Şekil 3.3'te filmlerimizin analizinin yapıldığı Bursa Teknik Üniversite Merkez Laboratuvarı'nda bulunan cihazı görülmektedir. Ayrıca cihazın EDX dedektörü ile kalitatif ve kantitatif kimyasal analizler, yüzeyin elemental haritası yapılmıştır. EDX analizi, bir numunenin elemental bileşimini elde etmek amacıyla kullanılır ve sadece

SEM analizi ile sağlanandan daha nicel bir sonuç sağlar. SEM ve EDX analizlerinin kombinasyonu kapsamlı bir metalürjik değerlendirme sağlar.



**Şekil 3.3.** Zeiss Gemini SEM300 Sistemi

### 3.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), bir çeşit titreşim spektroskopisidir. FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yönteminde ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısı ölçülür (Skoog, Holler, ve Nieman, 1998).

Elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi bölgesi  $14000\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR;  $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR;  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR;  $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç bölümden oluşur. Molekülün titreşim hareketleri IR ışınlarını soğurmaktadır. Her kimyasal bağın kendine özgü bir titreşim frekansı vardır. Bağların esneme ve bükülme hareketleri nedeniyle bir moleküldeki bir grup atom (mesela  $\text{CH}_2$ ) birden fazla titreşim moduna sahip olabilir. Bir titreşim molekülün dipol momentini değiştirirse molekül aynı frekansa sahip bir foton soğurur. Birçok molekülün titreşim frekansı, kızılötesi ışığın frekans aralığına denk gelir. Yöntem, molekül içi bağların titreşim ve dönme hareketleri ile bağların üzerine düşürülen kızılötesi ışınların soğurulması esasına dayanır. Işıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınarak hızlı ve yüksek çözünürlükte

spektrumlar elde edilebilir. FTIR ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılır. Katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı tespit edilebilir.

FTIR ile malzemenin kısa sürede analiz edilmesi ve detaylı bilgi elde edilmesinin yanı sıra analizleri gerçekleştirmek için gerekli malzeme maliyetinin olmaması bu yöntemi oldukça avantajlı hale getirmektedir. Numunelerin FTIR analizi B.U.Ü Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı kullanılarak 450-4000 nm aralığında alınmıştır (Şekil 3.4).



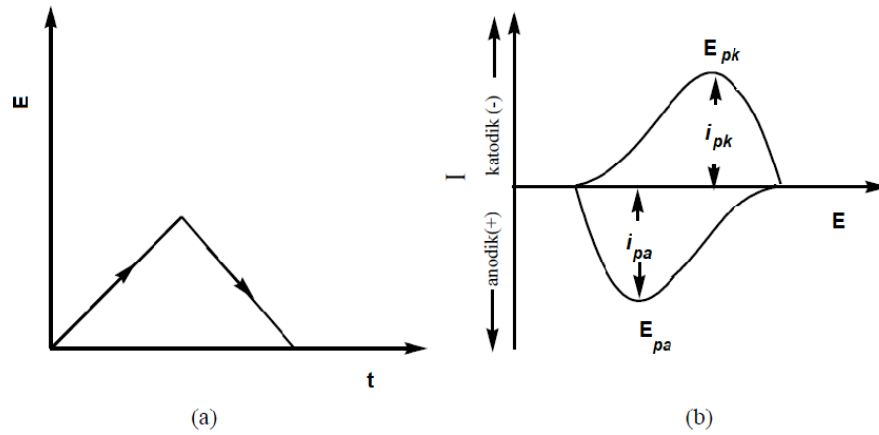
**Şekil 3.4.** Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi

### **3.3. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri**

#### **3.3.1. Dönüşümlü voltametri (CV)**

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal hücrede oluşan akımın kontrol edildiği elektrokimyasal bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametride üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılır. Bu teknikte çalışma elektrodunun (WE) voltajı döngüsel olarak değiştirilir ve bunun neticesinde oluşan akım izlenir. Çalışma elektrodunun potansiyeli, sabit bir potansiyeli olan referans elektroda göre ölçülür. Başlangıçta gerilim bir değere kadar artar daha sonra ilk değerine doğrusal olarak geri döner. Bu işlem pek çok kez

yinelenebilir. Çalışma elektrodunun aktif maddelerinde oluşan elektrokimyasal ile ilgili nitel ve nicel verileri değerlendirir. Potansiyel aralığı elektrolitin çalışma stabilitesi ile sınırlıdır. Potansiyel aralığının taranması zamana bağlı bir akım verir. Bu akımı (I) taranan potansiyelin (E) karşısında çizmek, kapasitans teşhisi için bir döngüsel voltomogram (CV) eğrisi grafiği verir (Kim, 2014). Çalışma elektroduna uygulanan gerilim taraması ve buna karşılık elde edilen akım değişimi eğrileri Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



**Şekil 3.5.** a) Dönüşümlü voltamtride elektroda uygulanan gerilim programı b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi

Dönüşümlü voltamogram için katodik pik gerilimi ( $E_{pk}$ ), anodik pik gerilimi ( $E_{pa}$ ), katodik pik akımı ( $I_{pk}$ ) ve anodik pik akımı ( $I_{pa}$ )' nı önemli parametreler olarak sıralayabiliriz. Tersinir bir elektrot reaksiyonunda  $E_{pa}$  ve  $E_{pk}$  arasında  $0,059/n$  (V)'luk bir gerilim farkı mevcuttur. Nicholson ve Shain (1964), dönüşümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla beraber kimyasal tepkimelerin etkilerini üç başlıkta ele almışlardır:

1. Anodik akımın katodik akıma oranı ( $I_{pa}/I_{pk}$ ),
2. Katodik akım fonksiyonu ( $I_{pk} / \sqrt{V}/2$ ),
3. Gerilim tarama hızının on kat değiştirilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim  $\Delta E_{pk}/2 / \Delta \log V$ 'dir.

Dönüşümlü voltamogramların sonucuna bakılarak elektroliz hücresindeki elektroaktif türler hakkında, sistemin hangi potansiyelde ve kaç basamakta indirgenip yükselttiği, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlılığı, elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye ne ölçüde tutunduğu gibi bilgiler edinilebilir. Ayrıca tarama hızının değiştirilmesi ile pik yükseklikleri kullanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olayları, ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilebilir.

Elektrot sisteminin elektrokimyasal kapasitansı ile ilgili önemli bilgiler CV yöntemi kullanılarak edinilebilir. [http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry) (Erişim Tarihi: 30 Temmuz 2021)

$$C = \frac{dQ}{dV} = I/(dV/dt) = I/(\Delta V/\Delta t) \quad (3.2)$$

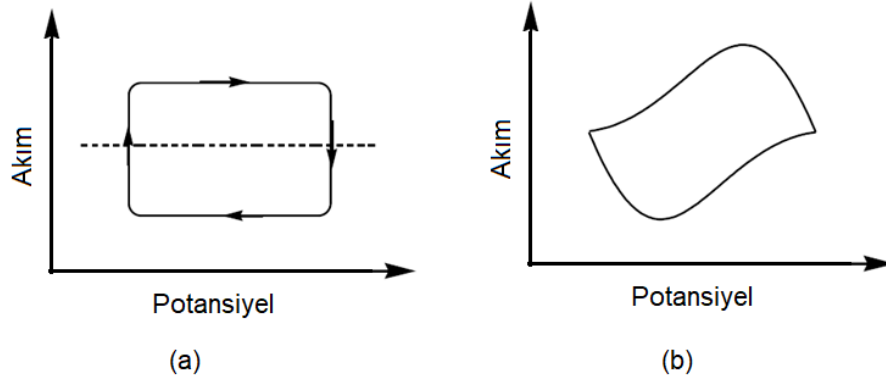
$$C = (I \cdot \Delta t)/\Delta V \quad (3.3)$$

Elektrotların spesifik kapasitansı, kapasitans değerinin elektrot kütlesine bölünmesiyle elde edilir. Elektrodun spesifik kapasitansı CV eğrilerinden aşağıdaki denkleme göre hesaplanabilir.

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (3.4)$$

$$C_m = \frac{1}{m \cdot \vartheta \cdot \Delta V} \int_{V_a}^{V_b} I \cdot dV \quad (3.5)$$

Burada;  $C_m$  elektroaktif maddelerin kütlesine dayanan spesifik kapasitesi (F/g),  $I$  uygulanan akım (A),  $\Delta V$  potansiyel penceresi (V),  $\vartheta$  tarama hızı (V/s) ve  $m$  ise aktif elektrodun kütlesidir (g) (Ateş ve diğerleri, 2016).



**Şekil 3.6. a)** İdeal çift tabaka kapasitörün ve **b)** pseudo kapasitörün dönüşümlü voltamogramı

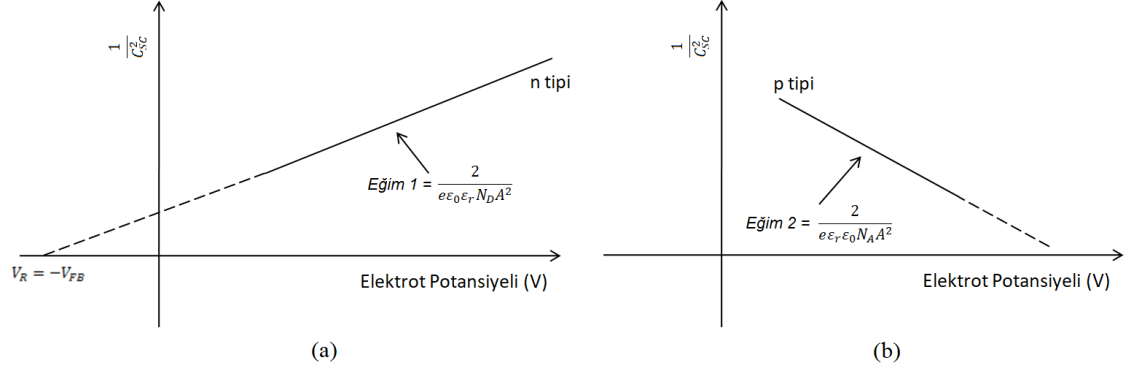
İdeal EDLCs Şekil 3.6a'da gösterildiği gibi dikdörtgen şeklinde bir dönüşümlü voltamograma sahiptir. Enerji depolama süreci elektrostatik olup, akım gerilimden bağımsızdır. Gerilim taraması ters yöne döndüğünde akım hemen değişir. Ancak pseudo kapasitörlerde dönüşümlü voltamogram dikdörtgen şeklinden sapma gösterir (Şekil 3.6b). Faradayik reaksiyonların sebep olduğu tersinir redoks pikleri oluşur ve akım potansiyele bağlı olarak değişir (Frackowiak ve Beguin, 2001).

### 3.3.2. Mott-Schottky

Yarı iletken materyallerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biridir. Mott-Schottky yönteminde doğrusal akım potansiyeli aralığında tek bir frekans kullanılarak hücrenin empedans ölçümü yapılır. Hücrenin direnci ve kapasitans değeri (basit bir RC modeli varsayılarak) doğrusal akım voltajın bir fonksiyonu olarak gerçek zamanlı çizilir.

Mott-Schottky yöntemi, deneysel olarak bulunan kapasitans değeriyle birlikte doplama seviyesini, bant enerjisini ve bunların ilişkilerini ortaya koyar (Orazem ve Tribollet, 2008). Mott-Schottky yönteminde  $C_{sc}^{-2}$ 'nin V'ye karşı grafiği çizilir. Bu grafik yarı iletkenin n- tipi veya p- tipi olmasına göre farklılık gösterir. N-tipi yarı iletkenlerde

grafik Şekil 3.7a’da verildiği gibi eğim pozitif olurken, p-tipi yarı iletkenlerde Şekil 3.7b’de verildiği gibi eğim negatiftir.



**Şekil 3.7.** Mott-Schottky analizinden elde edilen **a)** n-tipi yarıiletkene ait eğri **b)** p-tipi yarıiletkene ait eğri (Chatman’dan değiştirilerek alınmıştır, 2009)

Bu lineer doğrunun x-ekseninde kestiği nokta, malzemenin düz (flat) bant potansiyeli hakkında ayrıntılı bilgi verir. Mott-Schottky metodundan yola çıkılarak yarı iletkenin taşıyıcı yük yoğunluğu ve düz bant potansiyelini veren bağıntı aşağıdaki gibidir (Tokgöz, Fırat, Safi ve Peksöz, 2019):

$$N_D = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \text{Eğim 1}} \quad (3.6)$$

$$N_A = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \text{Eğim 2}} \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_D \cdot A^2} \right) \cdot \left( V_R - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.8)$$

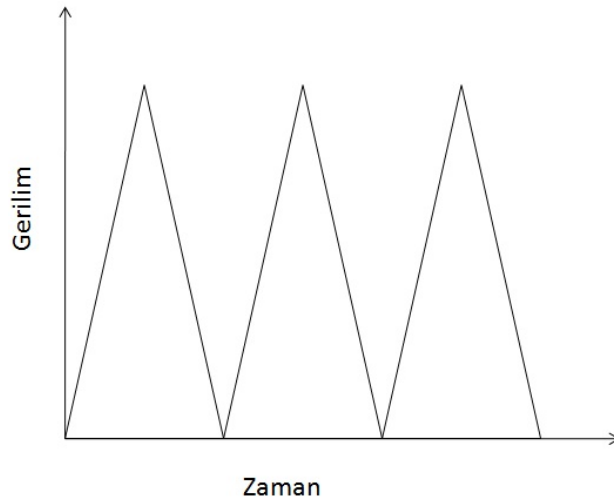
$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{-2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_A \cdot A^2} \right) \cdot \left( V_R - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.9)$$

Burada; C sistemin kapasitansı, e elektron yükü,  $\epsilon$  yarı iletkenin dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$  boşluğun geçirgenliği,  $N_A$  alıcı yük yoğunluğu,  $N_D$  taşıyıcı yük yoğunluğu, A yarı iletkenin alanı,  $V_R$  uygulanan potansiyel,  $V_{fb}$  düz bant potansiyeli, k boltzman sabiti T sıcaklık'tır.

Bu tez kapsamında yapılan Mott-Schottky analizleri Gamry marka potansiyostat cihazı ile gerçekleştirilmiş PPy ve rGO/PPy filmlerin taşıyıcı yük yoğunluğu ve düz bant potansiyeli hesaplanmıştır.

### 3.3.3. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)

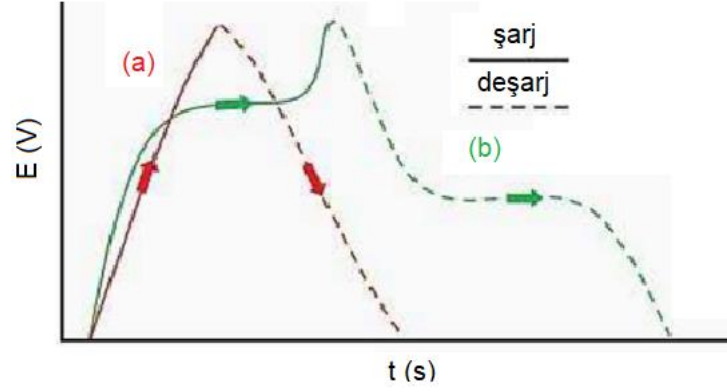
Süperkapasitörlerin kapasitans özelliklerini araştırmak için kullanılan yöntemlerden biridir. Şarj-deşarj elektotlara tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemiyle uygulanmıştır. Bu yöntemde, potansiyel ya da voltaj penceresinin tamamında sabit akım uygulanarak alınan sonuçlar zamana göre kaydedilir. Genellikle, çalışma elektrodu önceden belirlenmiş bir potansiyele yüklenir ve boşaltma işlemi daha sonra kapasitansı değerlendirmek için kullanılır (Kim, Sy, Yu, ve Zhang, 2015). İdeal bir süperkapasitöre ait şarj sırasındaki gerilim-zaman davranışı iledeşarj sırasındaki gerilim-zaman davranışı birbirinin simetridir (Şekil 3.8) (Zhou ve diğerleri, 2004).



Şekil 3.8. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı



Şekil 3.9’de EDLC ve pseudo kapasitör materyallere ait galvanostatik şarj/deşarj grafiği verilmiştir.



**Şekil 3.9. a)** EDLC **b)** Pseudo kapasitif materyallerin galvanostatik şarj/deşarj (Ateş, 2016).

GCD, kontrollü akım koşulları altında malzemelerin elektrokimyasal kapasitansını değerlendirmek için güvenilir bir yöntemdir ve bu yöntemle süperkapasitör cihazların direnç, kapasitans ve çevrim ömrü üzerine bilgi sağlanabilir.  $C_{sp}$  değeri GCD grafiklerinden iki ayrı yöntemle elde edilir.

$$C_{sp} = \frac{I}{m \frac{\Delta V}{\Delta t}} \quad (3.10)$$

Burada;  $C_{sp}$  ( $Fg^{-1}$ ) spesifik kapasitansı,  $I$ (A)deşarj akımı,  $m$ (g) elektrotların toplam kütesini,  $\Delta V$ (V) potansiyel penceresini ve  $\Delta t$ (s) ölçülendeşarj zamanını göstermektedir.

Psödokapasitif malzemelerde ise sabitdeşarj eğimi bulunmadığı için bu tür malzemelerde  $C_{sp}$ 'nindeşarj eğiminden hesaplanması mümkün olmamaktadır. Bu durumda süperkapasitörlerindeşarj enerjisi,deşarj eğrisi altındaki alanın integralinden bulunur ve buradan  $C_{sp}$  değerleri doğru bir şekilde hesaplanabilir. GCD eğrilerindendeşarj enerjisi (E), hücre kapasitansı ( $C_{cell}$ ) ve üretilen cihazların  $C_{sp}$  değeri aşağıda verilen denklemlere göre hesaplanabilmektedir: (Ünalın, 2017)

$$E = I \int_{t(V_{\max})}^{t(V_{\min})} V(t) \cdot dt \quad (3.11)$$

$$C_{\text{cell}} = \frac{2E}{V_{\max}^2} \quad (3.12)$$

$$C_{\text{sp}} = 4C_{\text{cell}} \quad (3.13)$$

Burada; I (A) uygulanan deşarj akımı, V (V) voltaj penceresi, m (g) iki elektrottaki kütle ve t (s) deşarj zamanıdır.  $C_{\text{cell}}$  eşdeğer iki elektrodun seri bağlanmış hali olup iki elektrodun toplam kütlelerini içerir.

Enerji yoğunluğu (Wh/kg) ve güç yoğunluğu (W/kg) aşağıdaki formüller ile hesaplanır;

$$SE = \frac{E}{m \cdot 3,6} \quad (3.14)$$

$$SP = \frac{3600 \cdot SE}{t} \quad (3.15)$$

Burada, SE ( $\text{Whkg}^{-1}$ ) enerji yoğunluğu, SP ( $\text{Wkg}^{-1}$ ) güç yoğunluğu, E (Wh) deşarj enerjisi, t (s) galvanostatic deşarj zamanı ve m (g) elektrotun kütleleridir.

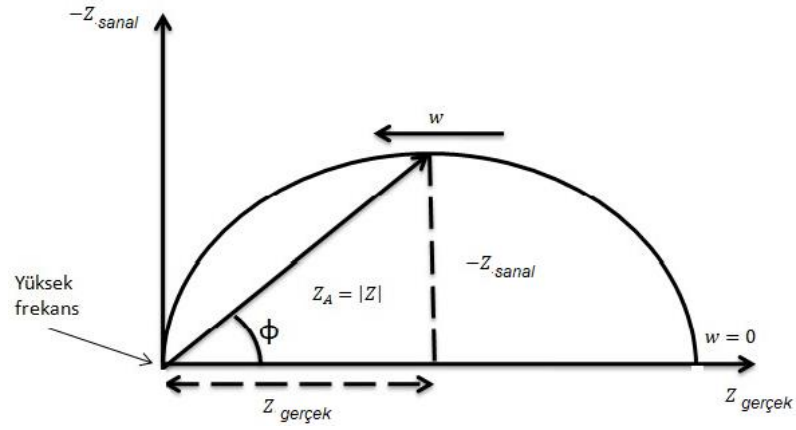
Ragon plot çizimlerinde, spesifik güç yoğunluğu spesifik enerji grafiğini çizmek, enerji ve güç açısından enerji depolama cihazının performansına genel bir bakış sağlamaktadır. Tüm cihazlarda artan enerji yoğunluğu ile azalan güç yoğunluğunun bir eğilimi açıkça görülür. Benzer şekilde süperkapasitörler de bu eğilime uyar. Ragon plot, depolama aygıtlarının hem gücünü hem de enerjisini geliştirmede gerekli olduğunu bunu grafiksel olarak vurgular (Kim ve diğerleri, 2015).

Süperkapasitörlerin bir diğer önemli özelliği de devir kararlılığıdır. Ticari süperkapasitörlerin yarım milyon döngüden sonra bile tam kapasite ile çalışacakları uzun ömür döngüsüne sahip oldukları bilinmektedir. Laboratuvar ölçekli testlerde, hücrenin döngüsü dayanıklılığını araştırmak için genel olarak 1000 ila 10 000 devir yapılır. Bir çevrim bir sabit akım yoğunluğunda bir şarj/deşarj döngüsüne eşit olacaktır. Döngü testinden başlangıç ve son performans karşılaştırıldığında, materyalin gerçek uygulamalarda nasıl performans göstereceği konusunda öngörü sağlanır. Ayrıca malzeme türü döngü dayanıklılığını etkiler.

### 3.3.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

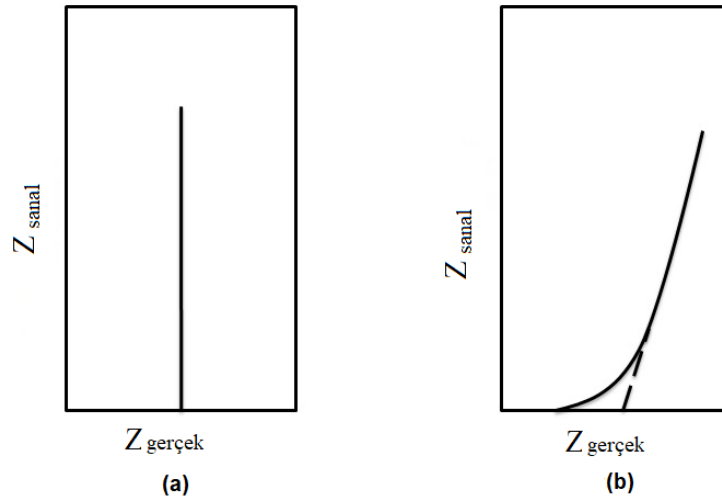
Çift tabaka kapasitansı, difüzyon empedansı, yük transferi, çözelti direnci gibi bir sistemin elektrokimyasal karakterizasyonunu yapabilmek için kullanılan en etkili ve güvenilir yöntemlerden biri elektrokimyasal empedans spektroskopisidir (EIS) (Wahdame ve diğerleri, 2009). Bu tekniğin spektroskopik yöntem olmasının temel nedeni, frekans taraması sonucunda malzemenin alternatif gerilime verdiği cevapların empedans olarak belirlenmesidir. Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye dalga sinyali olarak mV mertebesinde AC potansiyeli uygulanması sonucu hücreden geçen alternatif akımın ölçülmesiyle belirlenir. EIS analizleri üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasına çoğunlukla  $10^{-1}$  Hz ile  $10^5$  Hz frekans aralığında AC gerilimler uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Uygulanan gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında ya da daha büyük olması mümkündür. Buna karşılık sistemin empedansı ölçülür. Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen bölüme bağlı olarak değişik yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

**Nyquist Grafiği:**  $Z_{\text{sanal}} \text{ --- } Z_{\text{gerçek}}(Z'' - Z')$  şeklinde de gösterilebilir)



**Şekil 3.10.** EIS analizinden elde edilen Nyquist Diyagramı

**Bode Grafikleri:**  $\log |Z| - (\theta)$  ile  $\log |Z| - (\log w)$  (frekans) (Bard ve Faulkner, 2001)



**Şekil 3.11.** İdeal bir **a)** kapasitör ve **b)** süperkapasitörün Nyquist grafiği (Kötz ve Carlen, 2000)

İdeal bir kapasitörün empedans sonuçları Şekil 3.11a'da gösterildiği gibi empedans diyagramının  $Z_{sanal}$  eksenini boyunca doğrusal olmaktadır. Ancak süperkapasitörlerde ise Şekil 3.11b'de görüldüğü gibi empedans diyagramında eğimli bir çizgi ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni elektroaktif tabakanın içinde bulunan elektrolitin difüzyon direncidir (An ve diğerleri, 2001).

EIS tekniğinde, elektrot ve elektroliti içeren elektrokimyasal hücreye denk bir elektrik devresine benzetilerek eşdeğer devre çizilir. EIS analizinde elde edilen verilerle modelleme yapılan eşdeğer devre arasında bir uyum varsa, metal/yarıiletken malzemenin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili öngörülerde bulunulabilir. EIS yöntemiyle belirlenen polarizasyon dirençleri bulunabilir ve bunun yanında çözelti direnci, iyonun hareketine karşı gösterilen direnç ve üretilen ince filmin direnç değeri belirlenebilir. EIS analizinin en önemli avantajlarından biri oluşturulan metal/yarıiletken ve çözelti arasındaki ara yüzeyinde elektron alışverişleri, kütle transferi ve kimyasal reaksiyon mekanizması hakkında ayrıntılı bilgi edinilmesidir. Genelde mikro saniyelerden dakikalara kadar uzanan zaman aralıklarında ölçüm alınır. Buradaki ara yüzeyin mesafesi ise yaklaşık olarak  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  m mertebesindedir (Kalendar, 2014).

### **3.4. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler**

#### **3.4.1. Kullanılan kimyasallar**

Polipirol (PPy) ve PPy/rGO üretimi ve karakterizasyonu için kullanılan malzemeler; pirol ( $C_4H_5N$ , %97 saflıkta), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve lityum klorür (LiCl), potasyum hidroksit (KOH) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak sıralanabilir. İndirgenmiş grafen oksit Hummers metodu ile laboratuvarında üretilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit için, grafit tozu,  $Na_2NO_3$ , potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) (%30), hidrazin hidrat ( $H_6N_2O$ ) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Kimyasalların oluşturulduğu elektrolitlerin temel kaynağı ultra saf sudur.

#### **3.4.2. Kullanılan cihazlar**

Tüm elektrokimyasal üretim ve analizleri, oda sıcaklığında geleneksel üç elektrotlu elektrodepozisyon sistemi olan Gamry Reference 3000E Potentiostat/Galvanostat ile yapılmıştır (Şekil 3.12). Sistemde paslanmaz çelik alttaş çalışma elektrotu, grafit karşıt elektrotu ve gümüş/gümüş klorür ( $Ag/AgCl$ ) referans elektrotu olarak kullanılmıştır.



**Şekil 3.12.** Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat elektrodepozisyon sistemi

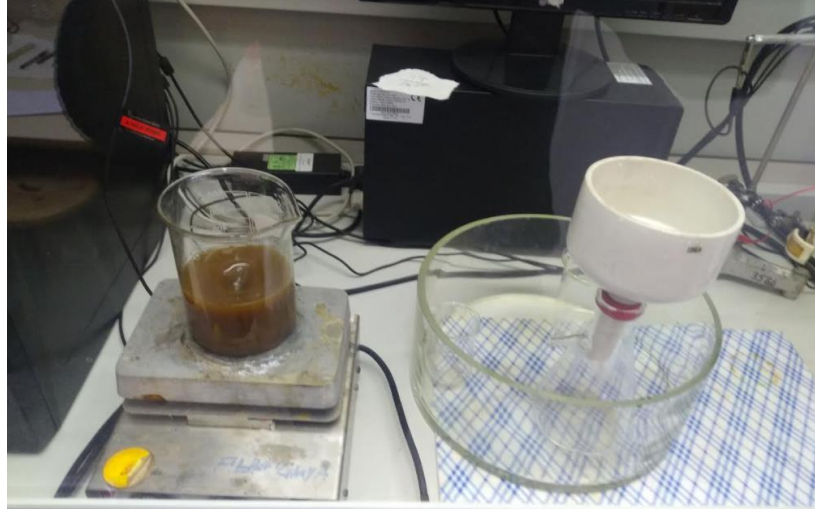
Numunelerin FTIR analizi Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometre cihazı kullanılarak 450-4000 nm aralığında alınmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla yapılan SEM ölçümleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS GEMİNİ SEM300 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

## 4. BULGULAR

Bu bölümde deney aşamaları ve sonucunda elde edilen bulgular tartışılmaktadır. Öncelikle kullanılan çözeltiler hazırlanmıştır. Ardından elektrokimyasal olarak incelenmesi ve üretim için uygun potansiyelin tespit edilmesinde kullanılan CV eğrileri elde edilmiş, uygun potansiyel penceresi belirlenmiştir. PPy ve PPy/rGO filmleri üretilip, filmlerin büyüme mekanizmalarını incelemek amacıyla film deposizyonu esnasında bilgisayara kaydedilen akım zaman geçişleri araştırılmıştır. Daha sonra PPy ve PPy/rGO filmlerinin yapısal ve kimyasal analizleri tartışılmaktadır.

### 4.1. Hummers Metodu İle Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit (GO) malzeme Hummers metodu ile grafit tozlarından üretilmiştir. 23 ml  $H_2SO_4$  konsantre olmuş 50 ml ultra saf su içerisine 1 g grafit tozu ve 0,5 g  $Na_2NO_3$  eklenerek elde edilen çözelti 30 dakika boyunca karıştırıldı. Bu işlem süresince çözelti çevresi buz ile sarılarak soğuk tutulmuştur. Daha sonra çözeltiliye yavaş yavaş 3 g  $KMnO_4$  eklenerek 30 dakika boyunca karıştırıldı. Bu işlem süresince karışımın sıcaklığı  $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulmuştur. Çözeltiye 46 ml iyonize  $H_2O$  ilave edilerek ve 15 dakika boyunca karıştırıldı. Bu süreçte çözelti sıcaklığı yaklaşık  $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkabilir. Çözeltiye 80 ml  $H_2O$  ilave edilerek tekrar 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra çözeltiliye yavaş yavaş 10 ml hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) (%30) ilave edildi. Bu aşamada çözelti rengi kahverengine dönüştü (Şekil 4.1). Elde edilen çözelti filtre kâğıdı ile süzülerek toz haline getirildi. Toz halinde elde edilen grafen oksit 0,2 M (20 ml)  $HCl$  ile yıkanarak ve iyonize olmuş su ile durulandı ve çözelti tekrar filtre kâğıdı ile süzüldü. Bu yıkama ve filtre kâğıdı ile süzme işlemi 3 kez tekrarlandı (Şekil 4.2). Oluşan GO tozları koyu kahverengi haline gelene kadar bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 4.3).



**Şekil 4.1.** Hazırlanan çözeltinin karıştırılması



**Şekil 4.2.** Grafen oksitin süzülmesi



**Şekil 4.3.** Grafen Oksit



#### **4.1.1. Grafen oksidin indirgenmesi**

İndirgeme işlemi, grafen oksitin özelliklerini iyileştirmek için çok önemli bir aşamadır.

İndirgeme işlemi sırasında; 3 g toz halde bulunan GO üzerine 900 mL deiyonize su eklenerek manyetik karıştırıcı ile 35 °C'de 8 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 2 saat ultrasonik banyoda işlem yapılmıştır. Karışıma 90 mL hidrazin hidrat ( $H_6N_2O$ ) ilave edilerek 95 °C sıcaklıkta 8 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak önce aseton ile yıkanmış daha sonra deiyonize su ile yıkanarak filtrelenmiştir. Filtrede süzülen malzeme oda sıcaklığında 24 saat kurutularak ve toz halde rGO elde edilmiştir.

#### **4.2. İnce Filmlerin Kaplanacağı Yüzeylerin Hazırlanması**

Üretime başlamadan önce, paslanmaz çelik alttaşlar ~1 cm genişliğinde ve ~2 cm yüksekliğinde dikdörtgen biçiminde kesildi. Kesilen paslanmaz çelik alttaşlar zımparalandıktan sonra ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme işleminde aşağıdaki işlem basamakları uygulanmıştır:

1. Çelik alttaşlar cam beher kap içerisine yerleştirilip saf su doldurularak 10 dakika boyunca zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.
2. Beher içerisindeki saf su boşaltılıp yerine aseton doldurularak 10 dakika zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.
3. 80 ml su, 5ml HCl çözeltisinde 20 dakika zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.
4. Beher içerisine saf su doldurularak 10 dakika zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.
5. Beher içerisine isopropanol doldurularak 15 dakika zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.
6. Beher içerisine saf su doldurularak 15 dakika zaman ayarlı ultrasonik banyoda bekletildi.

Bu işlemlerde kullanılan ultrasonik temizleme cihazı Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.** Zaman ayarlı ultrasonik temizleme cihazı

Oda sıcaklığında kurutulan alttaşlar üretime hazır hale getirildikten sonra çözeltinin hazırlanmasına başlandı.

#### **4.3. Polipirol (PPy) filmlerinin sentezi**

Depozisyon çözeltisi, hacmi 50 ml olan ve oda sıcaklığında (25 °C) ultra saf su içerisinde hazırlanmıştır. Sırasıyla 0,2 M pirol, 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve taşıyıcı kompleks molekül olarak 0,2 M LiCl saf su içerisine eklenmiştir. İnce filmlerin üretimine geçmeden önce kaplama potansiyellerinin belirlenmesi için döngüsel voltametrilerinin (CV) alınması gerekir. Elektrodpozisyon üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak paslanmaz çelik, karşıt elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Polimer filmleri oda sıcaklığında paslanmaz çelik yüzeyine elektrodpozisyon yöntemi ile +0,7 Volt potansiyel altında 180 s biriktirilmiştir.

#### **4.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) – Polipirol (PPy) Kompozitinin Sentezi**

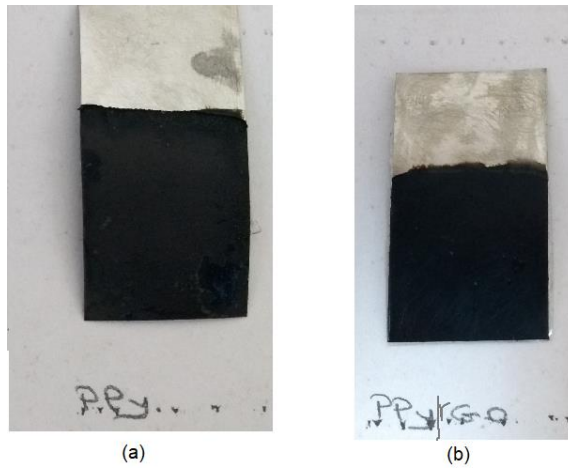
İndirgenmiş grafen oksit (rGO) - Polipirol (PPy) kompozitinin sentezi için hazırlanan depozisyon çözeltisi, 50 ml hacminde ve oda sıcaklığında (25 °C) ultra saf su

içerisinde hazırlanmıştır. 0,2 M pirol, 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve taşıyıcı kompleks molekül olarak 0,2 M LiCl üzerine 0,010 g rGO eklenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO)-polipirol (PPy) kompozit filmleri oda sıcaklığında paslanmaz çelik yüzeyine elektrodepozisyon yöntemi ile +0,7 Volt potansiyel altında 180 s biriktirilmiştir. Şekil 4.5'te PPy/rGO kompozit filminin elektrodepozisyon aşaması görülmektedir.



**Şekil 4.5.** PPy/rGO kompozit filminin elektrodepozisyonu

Sentezlenen PPy ve PPy/rGO kompozit filmleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Filmler üretildikten sonra azot gazı ile kurutulmuştur.

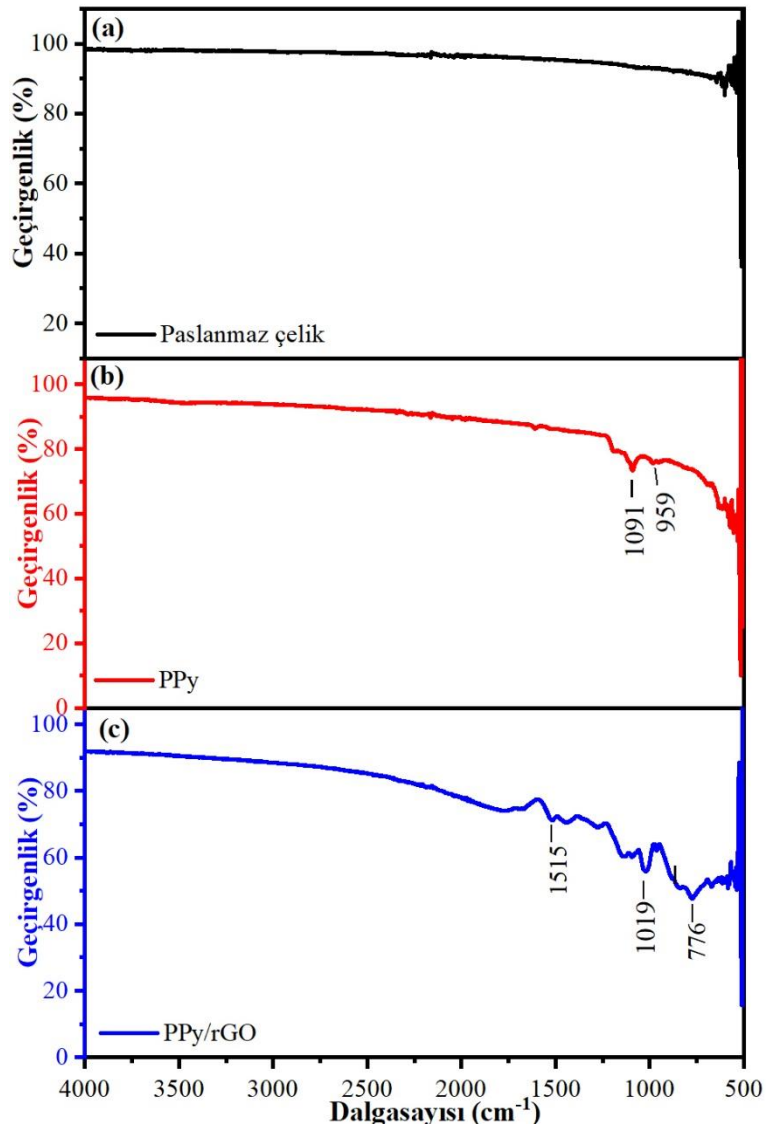


**Şekil 4.6.** Sentezlenen a) PPy filmi ve b) PPy/rGO kompozit filmi

## 4.5. Filmlerin Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri

### 4.5.1. FTIR analizi

Kimyasal bağları belirlemek için FTIR analizi sık kullanılan yöntemlerden biridir. Filmlerin kaplandığı paslanmaz çelik, PPy, ve PPy/rGO kompozit filmlerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4a, b ve c sırasıyla paslanmaz çelik, PPy ve PPy/rGO materyallerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.7. a) Paslanmaz çelik b) PPy c) PPy/rGO kompozit filmlerin FTIR spektrumları

Şekil 4.7b’de PPy’nin FTIR spektrumu görülmektedir. 1091  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 959  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik aromatik halkadaki =C-H titreşimi sebebiyledir ve polimerilize pirolün varlığını göstermektedir.

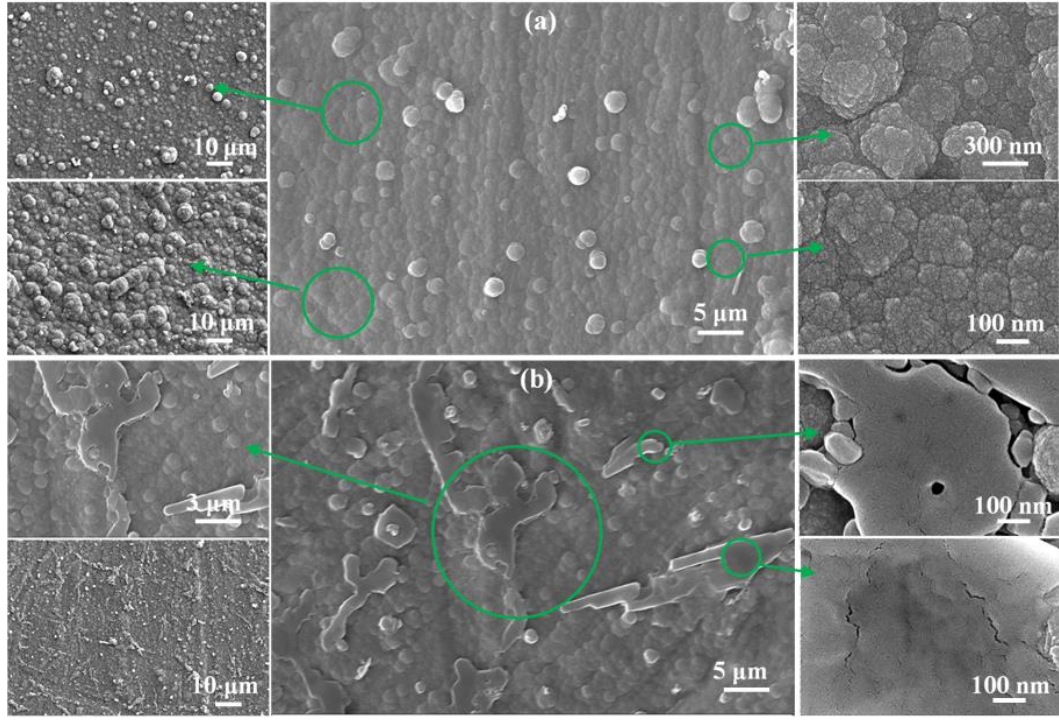
PPy/rGO kompozit filmde (Şekil 4.7c) 1515  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik, pirol halkasındaki C-C titreşimlerine ait karakteristik bir piktir (Skoog ve diğerleri, 1992). 1019  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen pik C-O-C grubundaki asimetrik C-O gerilmesinden kaynaklanır. Bu grafen oksitin oluştuğunu gösterir. 776  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki geniş  $\text{CH}_2$  piklerinin gözlenmesi rGO ile PPy’nin bağlandığını göstermektedir (C-H düzlem dışı bükülme).

FTIR sonuçlarında PPy’ye ait karakteristik tepe noktalarının ortaya çıkması ve filmde PPy ve rGO’nun varlığı ve  $\text{CH}_2$  pikinin varlığı her iki bileşenin kombinasyonunu açıkça göstermektedir.

#### **4.5.2. SEM analizleri ve EDX haritalama**

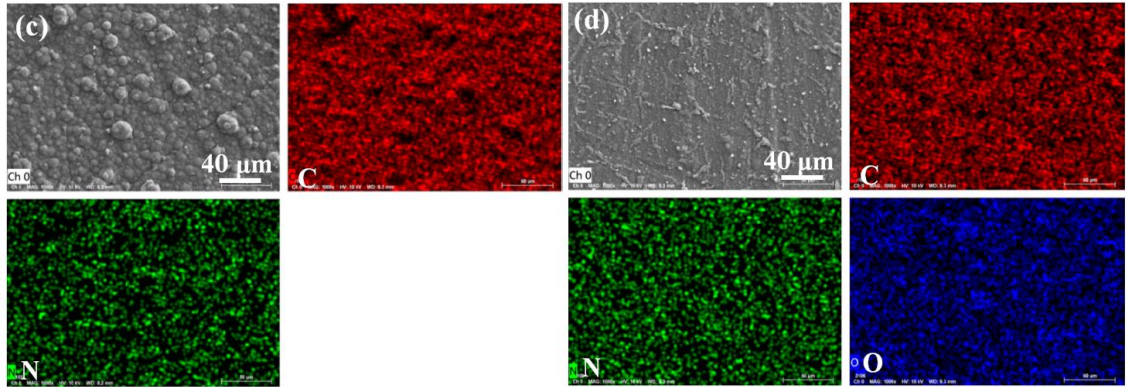
Sentezlenen PPy ve PPy/rGO filmlerin morfolojik analizinin yapılabilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.8a’da PPy filmine ait, Şekil 4.8b’de ve PPy/rGO kompozit filmine ait SEM ile karakterize edilen filmlerin morfolojik yapıları gösterilmektedir.

Aynı şartlar altında sentezlenen polimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Katkısız PPy yüzey özelliklerine bakıldığında küresel yapılar mevcuttur ve tüm yüzeye dağıldığı görülmektedir. Polipirole indirgenmiş grafen oksit eklendikten sonra indirgenmiş grafen oksite özgü tabaka şeklinde oluşumlar ortaya çıkmıştır. rGO’in katmanlarına PPy mikro yapısının homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



**Şekil 4.8.** a) PPy filminin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri. b) PPy/rGO kompozit filminin SEM görüntülerinin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri

Enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi (EDX) analizleri ile PPy ve PPy/rGO filmlerin yapısındaki N, C, ve O element varlığı açıkça gösterilmiştir.



**Şekil 4.8. (Devam)** c) PPy filminin EDX element haritalama d) PPy/rGO kompozit filminin EDX element haritalama

Karbonu kırmızı renk, azotu yeşil renk ve oksijeni mavi renk temsil etmektedir. Görüldüğü gibi C, N ve O elementi yüzeye homojen bir şekilde dağılmıştır. Enerji dağılımlı X ışınları spektrometresi (EDX) yardımıyla PPy ve PPy/rGO filmlerin element bileşimleri elde edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.1’de listelenmiştir.

**Çizelge 4.1.** PPy ve PPy/rGO filmlerin EDX ölçümlerinin sonuçları

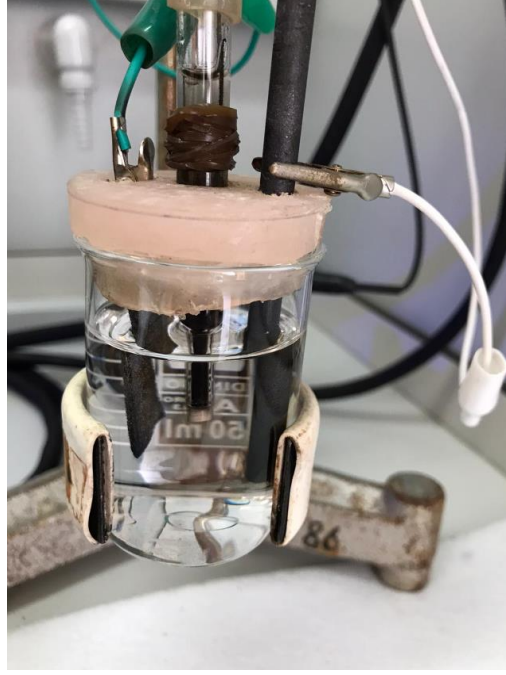
Üretilen Film	Etkin			
	Kütle (mg)	C (%)	N (%)	O (%)
PPy	1	76,53	23,47	-
PPy/rGO	1,1	50,36	15,33	34,31

EDX sonuçlarına göre, PPy, %76,53 C, %23,47 N elementlerden oluşmaktadır. PPy/rGO kompozit filmi ise %50,36 C, %15,33 N ve %34,31 O elementlerden oluşmaktadır. Karbon bazlı olan indirgenmiş grafen oksit eklendiğinde azot yüzdesi düşmüş, oksijen yüzdesi artmıştır. EDX analiz sonuçları PPy/rGO kompozit filminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4.6. Filmlerin Elektrokimyasal Analizi

Süperkapasitör düzeneğindeki elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansını spesifik kapasitans ( $Fg^{-1}$ ), enerji yoğunluğu ( $Whkg^{-1}$ ), güç yoğunluğu ( $Wkg^{-1}$ ) ve akım yoğunluğuna karşılık gelen ( $Ag^{-1}$ ) potansiyel eğrileri gibi parametreler belirler. Elektrokimyasal profillemenin değerlendirilmesi, galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testi, döngüsel voltametri özellikleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EIS) içerir. Ölçümler 50 ml saf su içerisine ve 0,1 M KOH ilave edilerek hazırlanan çözelti de alınmıştır. Deneyler PHY200 Fiziksel Elektrokimya Yazılımı ile bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da sentezlenen filmlerin 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elektrokimyasal ölçüm işlemi gösterilmektedir.





**Şekil 4.9.** Sentezlenen PPy/rGO kompozit filminin 0,1 M KOH çözeltisi içinde elektrokimyasal ölçümünün yapılması

#### **4.6.1. Döngüsel voltammetri analizi**

Hazırlanan filmlerin spesifik kapasitanslarını hesaplamak için yapılan döngüsel voltametri analizleri standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre de Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat sistemi ile yapılmıştır. -1,5 V ile +0,71 V sabit potansiyel aralığında 10, 50, 100, 150, ve 200 mV/s tarama hızlarında her iki filmin de döngüsel voltametri analizleri yapılmıştır.

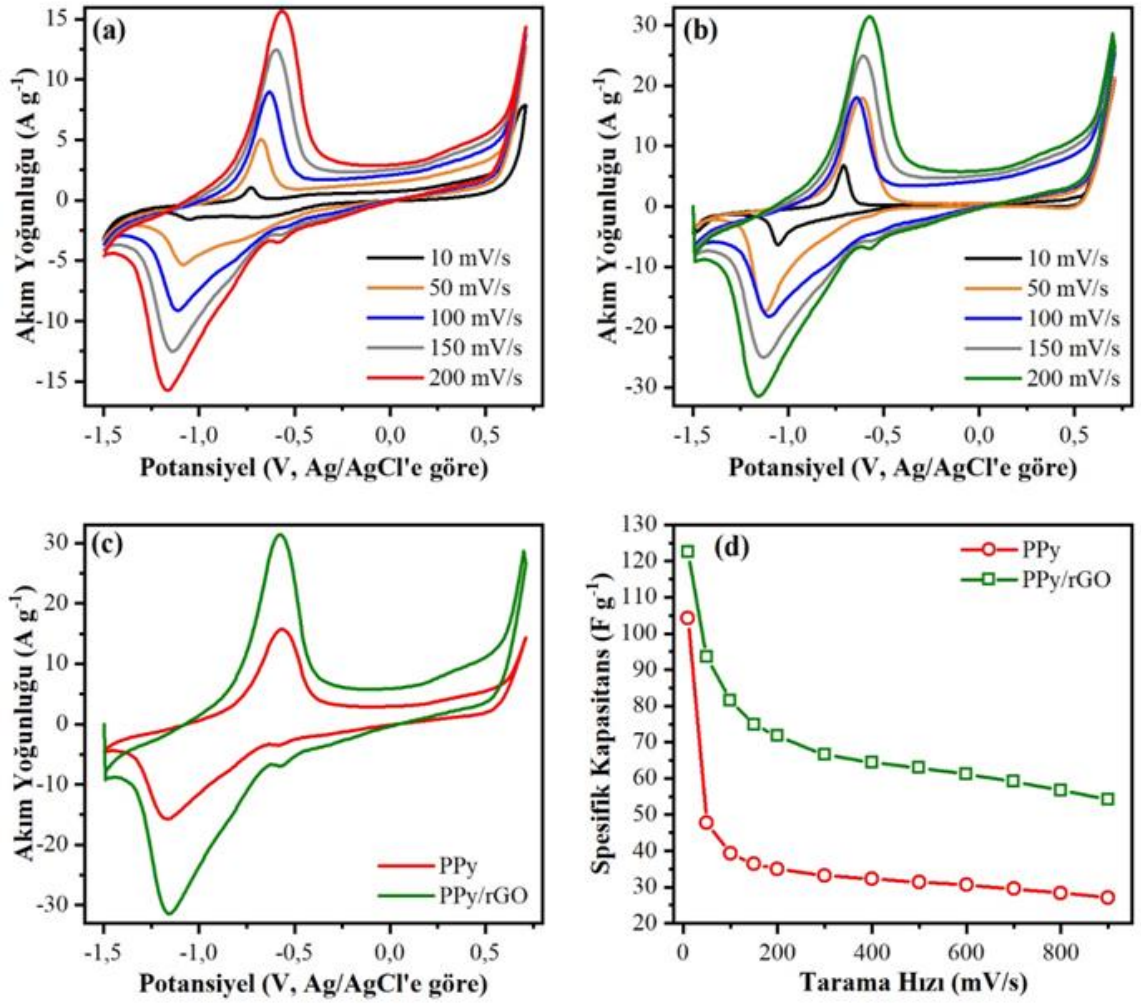
Şekil 4.10a'da PPy filmine, Şekil 4.10b'de PPy/rGO kompozit filmine ait farklı tarama hızlarında I-V eğrileri görülmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunlukları artan tarama hızıyla artmaktadır. Tarama hızı arttıkça I-V grafiğinin alanının arttığı görülmektedir.

Şekil 4.10c'de 200 mV/s tarama hızında PPy ve PPy/rGO filmlerinin I-V eğrileri karşılaştırılmıştır. PPy/rGO kompozit filminin I-V eğrisinde kapalı alanın daha fazla



olduğu görülmektedir. Bu da PPy/rGO kompozit filminin daha yüksek bir kapasitans sergilediğini gösterir.

CV analizlerinden elde edilen grafiklerin altında kalan alanın integrali alınarak örneklerin spesifik kapasitans değerleri bulunmuştur. Spesifik kapasitansı hesaplamak için Denklem (3.5) kullanılmıştır.



**Şekil 4.10.** a) PPy filmine b) PPy/rGO kompozit filmine ait 0,1 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramları c) PPy ile PPy/rGO kompozit filmlerin 0,1 M KOH çözeltisinde 200 mV/s tarama hızında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması d) PPy ile PPy/rGO kompozit filmlerin spesifik kapasitans, tarama hızı grafiği

CV döngülerinden elde edilen sonuçlara göre Denklem (3.5) kullanılarak PPy filmi için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=104,22 \text{ Fg}^{-1}$ , 900 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=27,07 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. PPy/rGO kompozit filmleri için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=122,53 \text{ Fg}^{-1}$ , 900 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=54,14 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Şekil 4.10d'de PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerine ait I-V eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızına karşı grafiklerinin karşılaştırılması görülmektedir. Farklı tarama hızları için elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.2'de listelenmiştir.

**Çizelge 4.2.** PPy ve PPy/rGO kompozit elektrotların farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri

	<b>PPy</b>	<b>PPy/rGO</b>
<b>Tarama Hızı (mV/s)</b>	<b>Spesifik Kapasitans (F/g)</b>	<b>Spesifik Kapasitans (F/g)</b>
10	104,23	122,53
50	47,72	93,49
100	39,24	81,51
150	36,38	74,88
200	35,05	71,73
300	33,24	66,47
400	32,21	64,42
500	31,43	62,87
600	30,58	61,16
700	29,54	59,08
800	28,36	56,72
900	27,07	54,14

Her iki film için artan tarama hızıyla birlikte, spesifik kapasitans değerlerinin düştüğü gözlenmekte, bu durumun düşük tarama hızlarındaki difüzyon kolaylığından kaynaklandığı düşünülmektedir. PPy/rGO kompozit filminin seçilen her tarama hızı

için spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. PPy/rGO için geliştirilen bu yüksek elektrokimyasal performans, grafen oksidin üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek tarama hızlarında, yükün depolanması için yalnızca dıştaki aktif yüzey kullanılırken, düşük tarama hızlarında tüm aktif yüzey alanı şarj depolaması için kullanılabilmesiyle açıklanabilir. Bu da daha yüksek spesifik kapasitans elde edilmesini sağlar. Bu durum bize PPy/rGO kompozit filminin bir kapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini gösterir

#### **4.6.2. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) analizi**

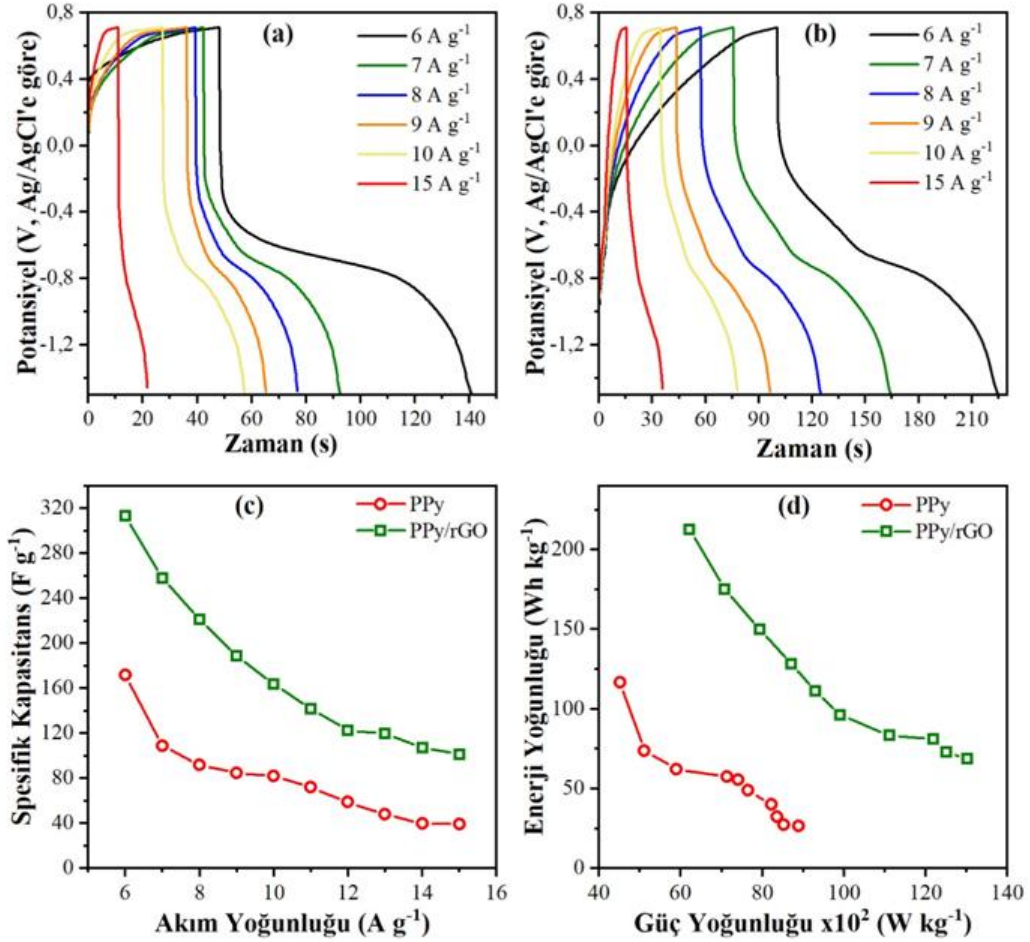
Kaplanan PPy ve PPy/rGO filmlerinin 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 6 Ag<sup>-1</sup>, 7 Ag<sup>-1</sup>, 8 Ag<sup>-1</sup>, 9 Ag<sup>-1</sup>, 10 Ag<sup>-1</sup>, 15 Ag<sup>-1</sup> akım yoğunluklarında şarj-deşarj davranışları incelenmiştir.

Şekil 4.11a, PPy filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisini, Şekil 4.11b, PPy/rGO kompozit filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisini göstermektedir. PPy/rGO kompozit filminin seçilen bütün akım yoğunluklarında PPy filmine göre şarj/deşarj süresinin daha uzun olduğu görülmektedir.

Elde edilen GCD eğrilerinden Denklem (3.13) kullanılarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır. PPy filmi için en yüksek spesifik kapasitans 6 Ag<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 171,99 Fg<sup>-1</sup> olarak, PPy/rGO filmi için en yüksek spesifik kapasitans 6 Ag<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 313,26 Fg<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Şekil 4.11c'de PPy ve PPy/rGO kompozit filmleri için GCD eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitansın akım yoğunluğuna karşı çizilen grafiği görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça spesifik kapasitans azalmaktadır.

Elektrotların spesifik enerji ve spesifik güç yoğunluk değerleri Denklem (3.14) ve Denklem (3.15) kullanılarak hesaplanmıştır. Galvanostatik şarj vedeşarj yöntemine göre, PPy filminin 6 Ag<sup>-1</sup>'de yapılan ölçümde en yüksek enerji yoğunluğu E = 116,67 Whkg<sup>-1</sup> ve 15 Ag<sup>-1</sup>'de yapılan ölçümde en yüksek güç yoğunluğu ise P = 8888,89 Wkg<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. PPy/rGO kompozit filminin 6 Ag<sup>-1</sup>' de yapılan

ölçümde en yüksek enerji yoğunluğu  $E = 212,5 \text{ Whkg}^{-1}$  ve  $15 \text{ Ag}^{-1}$ 'de yapılan ölçümde en yüksek güç yoğunluğu ise  $P = 1306,32 \text{ Wkg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Şekil 4.11d'de ise PPy ve PPy/rGO filmleri için hesaplanan enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerlerini gösteren Ragon Grafiği çizilmiştir.



**Şekil 4.11.** a) PPy filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisi b) PPy/rGO kompozit filminin 0,1 M KOH çözeltisinde alınan GCD eğrisi c) PPy ve PPy/rGO filmleri spesifik kapasitans akım yoğunluğu grafiği d) PPy ve PPy/rGO filmleri için enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu grafiği (Ragon Grafiği)

Çizelge 4.3'te ise çalışılan PPy ve Çizelge 4.4'te PPy/rGO kompozit filmlerine ait hesaplanan spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** PPy filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri.

<b>PPy</b>			
<b>I (A/g)</b>	<b>Spesifik kapasitans (F/g)</b>	<b>Enerji yoğunluğu (E) (Wh/kg)</b>	<b>Güç yoğunluğu (P) (W/kg)</b>
6	171,99	116,67	4516,13
7	108,92	73,89	5115,38
8	91,73	62,22	5894,74
9	84,76	57,50	7137,93
10	81,90	55,56	7407,41
11	72,07	48,89	7652,17
12	58,97	40,00	8228,57
13	47,91	32,50	8357,14
14	40,13	27,22	8521,74
15	39,31	26,67	8888,89

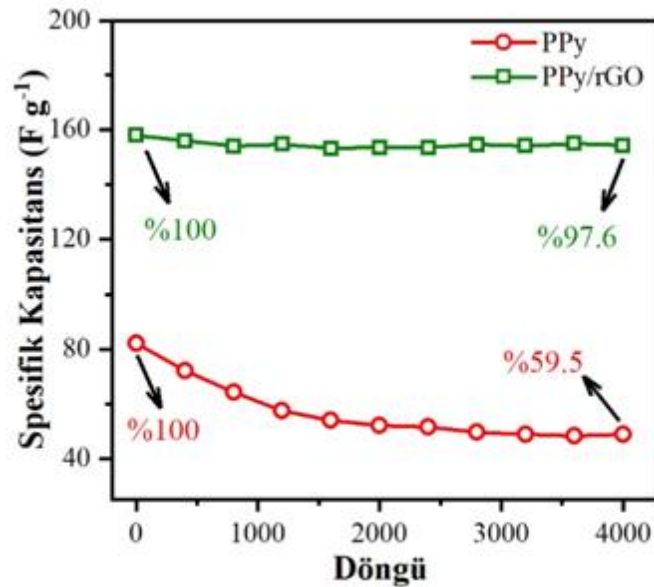
**Çizelge 4.4.** PPy/rGO kompozit filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri

<b>PPy/rGO</b>			
<b>I (A/g)</b>	<b>Spesifik kapasitans (F/g)</b>	<b>Enerji yoğunluğu (E) (Wh/kg)</b>	<b>Güç yoğunluğu (P) (W/kg)</b>
6	313,26	212,50	6119,51
7	257,98	175,00	7078,65
8	221,13	150,00	7941,18
9	188,88	128,13	8702,83
10	163,80	111,11	9302,33
11	141,89	96,25	9900,00
12	122,85	83,33	11111,11
13	119,78	81,25	12187,50
14	107,50	72,92	12500,00
15	101,35	68,75	13026,32

Galvanostatik şarj/deşarj eğrilerinden elde edilen kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans hem PPy hem de PPy/rGO kompozit film için  $6 \text{ Ag}^{-1}$  akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu verileri incelendiğinde PPy/rGO kompozit filminin, PPy filmine göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. PPy/rGO kompozit filminin, PPy filmine göre gösterdiği yüksek elektrokimyasal performans indirgenmiş grafen oksidin üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

#### 4.6.3. Döngü kararlılığı

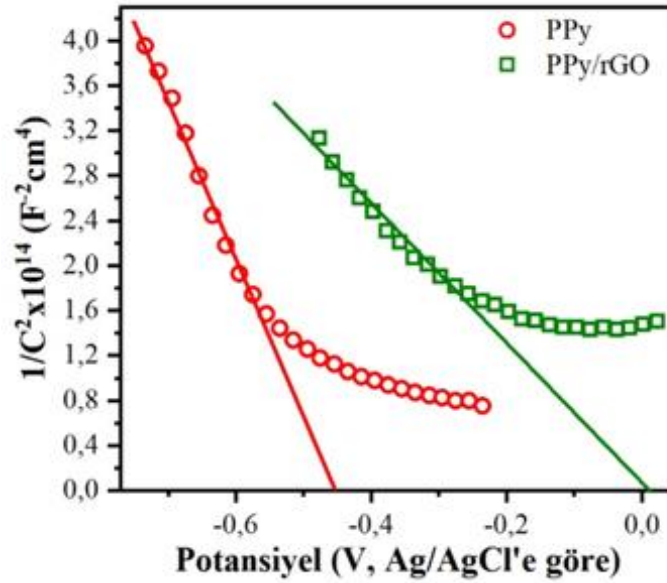
-1,5 V ile +0,71 V arasındaki potansiyellerde 50 mV/s tarama hızı ile toplam 4000 döngüde filmlerin kararlılıkları incelenmiştir. Stabilite ölçümleri 4000 şarj/deşarj döngüsünden sonra Denklem (3.13) kullanılarak 0,1 M KOH çözeltisinde üç elektrotlu sistem kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.12’de 4000 döngü sonrası PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerinin spesifik kapasitanslarında meydana gelen değişim gösterilmiştir. PPy filmi 4000 döngü sonrası spesifik kapasitansını %59,5 korurken, PPy/rGO kompozit filmi 4000 döngü sonrası spesifik kapasitansını %97,6 korumuştur.



Şekil 4.12. PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerin spesifik kapasitans döngü kararlılığı.

#### 4.6.4. Mott-Schottky analizi ve enerji seviyelerinin belirlenmesi

Mott-Schottky analizleri Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiş ve PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerin taşıyıcı yük yoğunluğu Denklem (3.7) kullanılarak, düz bant potansiyelleri Denklem (3.9) kullanılarak hesaplanmıştır ve filmlerin yarıiletkenlik türü belirlenmiştir. Mott-Schottky ölçümleri 10 kHz sabit frekansında 0,1 M KOH sulu çözeltisi içerisinde uygulanmıştır. Üretilen PPy filmler için -0,8 V ile -0,2 V aralığında, PPy/rGO kompozit filmler için -0,5 V ile 0,2 volt aralığında Mott-Schottky analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 0,2 V potansiyel adımları ile 10 kHz frekans değerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'te PPy ve PPy/rGO filmlerinin Mott-Schottky davranışları verilmiştir. Şekil 4.13'ten görüleceği üzere PPy ve PPy/rGO filmlerinin grafiklerindeki lineer kısım negatif eğime sahiptir. Grafiğin eğiminin negatif olması filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir (Levine, Tallman, ve Bierwagen, 2008).



Şekil 4.13. PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerin 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 kHz frekansta elde edilen Mott-Schottky eğrileri.

Mott-Schottky grafiklerinden elde edilen veriler ve Denklem (3.7) yardımıyla PPy filminin alıcı yük yoğunluğu  $8,75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , PPy/rGO kompozit filminin alıcı yük yoğunluğu  $1,98 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Grafikte gösterilen  $1/C^2=0$  eğrisinin doğrusal kısmının x ekseninde kestiği nokta düz bant potansiyelini vermektedir. Denklem (3.9) kullanılarak PPy filminin göre düz bant potansiyeli Ag/AgCl'ye göre -0,454 V, PPy/rGO kompozit filminin düz bant potansiyeli Ag/AgCl'ye göre 0,011 V olarak hesaplanmıştır.

PPy filminin aktif kütlesi 1 mg, PPy/rGO kompozit filminin aktif kütlesi ise 1,1 mg bulunmuştur. Çizelge 4.4'te PPy ve PPy/rGO filmleri için Mott-Schottky parametreleri listelenmiştir.

**Çizelge 4.5.** PPy ve PPy/rGO filmleri için Mott-Schottky parametreleri

Üretilen Film	AlıcıYük Yoğunluğu ( $1/\text{cm}^3$ )	DüzBant	Aktif Kütle (mg)
		Potansiyeli(V) (Ag/AgCl'ye göre)	
PPy	$8,75 \times 10^{15}$	-0,454 V	1
PPy/rGO	$1,98 \times 10^{16}$	0,011 V	1,1

#### 4.6.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) malzemelerin kapasitif ve dirençsel davranışlarını frekansa bağlı olarak inceler. Empedans spektroskopisi kapasitansın araştırılması ve tamamlayıcı bilgi sağlanması açısından çok kullanışlı bir tekniktir. Elektrokimyasal empedans elektrokimyasal bir hücreye AC potansiyel uygulanarak ve ondan sonra hücreden geçen akımı ölçerek belirlenir.

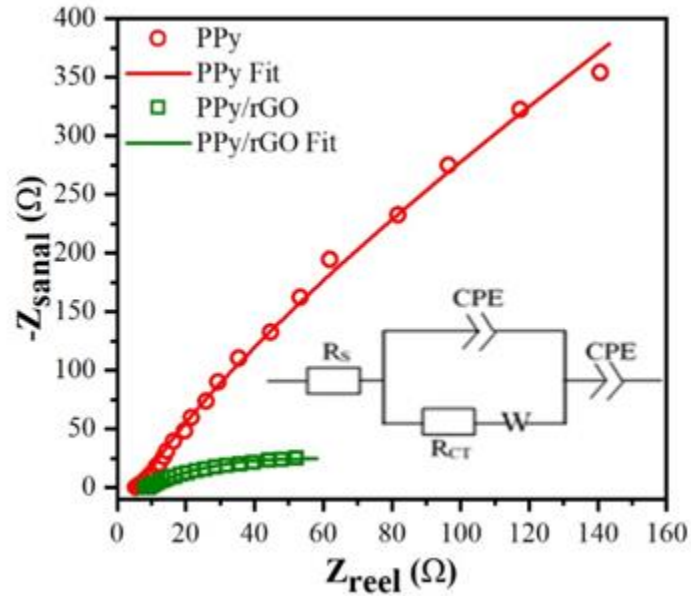
Süperkapasitör malzemesi olarak hazırlanan PPy ve PPy/rGO filmlerinin dirençsel davranışları EIS ile tespit edilmiştir. Bu analizler Gamry Reference 3000E Potentiostat/Galvanostat ile 0,01-300 kHz frekansları arasında ve 5 mV'luk sabit



genlikli AC gerilim altında 0,1 M KOH ortamında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin direnç davranışları Nyquist grafiklerinin karşılaştırılması sonucu elde edilmiştir.

Şekil 4.14'te üretilen PPy ve PPy/rGO filmlerine ait Nyquist grafikleri görülmektedir. Nyquist grafiklerinde gözlenen yüksek eğimli eğriler süperkapasitif özelliği göstermektedir. Nyquist eğrisi için, y eksenindeki bileşeni  $Z''$ (sanal), kapasitif eksen gösterirken, x eksenindeki  $Z'$ (gerçek) direnç eksenini gösterir. Kapasitif eksene yakın seyreden eğriler için süperkapasitif etki yüksektir. Empedans eğrilerini karşılaştırdığımızda, PPy/rGO elektrot empedans sonuçlarının oldukça iyi olduğu görülmektedir. Nyquist eğrisinde sanal eksene paralel olan düz çizgi ideal kapasitör davranışını göstermektedir (Zhang ve diğerleri, 2009).

Verilere uyan en basit model en iyi devre modelidir. Yüksek frekans bölgesi için, gerçek eksenindeki kesişim ( $Z_{gerçek}$ ), süperkapasitörün iç direncini ( $R_s$ ) gösterir. Bu iç direnç ( $R_s$ ), elektrolit, elektrot ve akım toplayıcı direncinin bir sonucu olarak oluşur. Yüksek frekans bölgesinde direnç gibi davranan süperkapasitör cihazları, düşük frekans bölgesinde ise kapasitör gibi davranmaktadır.

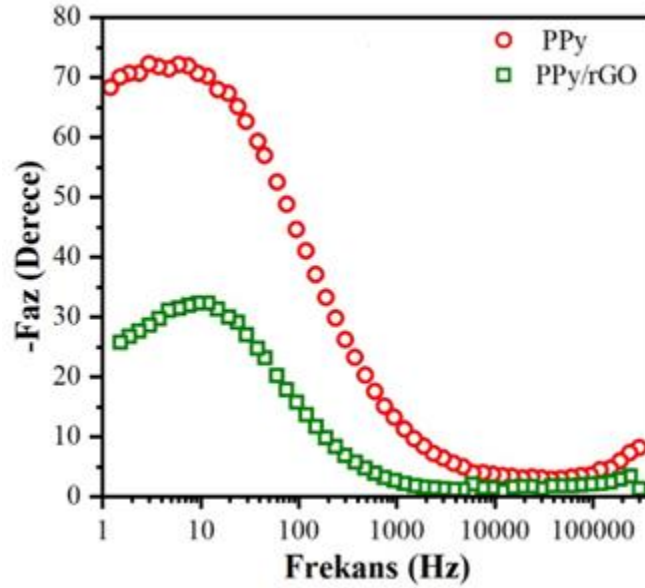


Şekil 4.14. PPy ve PPy/rGO filmlerine ait 0,1 M KOH çözeltisinde alınan Nyquist grafikleri

Yüksek frekans bölgesinde bulunan yarım çember, çift tabaka kapasitans ve yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) gibi elektrot-elektrolit ara yüz etkileşimlerinden kaynaklanır. Düşük frekans bölgesinde yükselen düz çizgi psödokapasitansa atfedilir.

Şekil 4.15'te PPy ve PPy/rGO filmlerinin faz açısının frekansa bağlı grafiği görülmektedir.  $1-10^{-3}$  Hz arasında düşük frekans aralığında  $\log Z'-Z''$  değerlerinin -1 eğimle değişmesi aynı şekilde süperkapasitif özelliği göstermektedir (Carlberg ve Inganas, 1997).

PPy filminin düşük frekans bölgesinde ( $10^{-3} -10^{-1}$  Hz) faz açısı  $70-75^{\circ}$  arasındadır. Bu süperkapasitif özelliği ve polimer çözelti ara yüzeyinde hızlı yük transferini göstermektedir (Sapp, Sotzing, Reddinger ve Reynolds, 1996). İndirgenmiş grafen oksit polipirol kompozit filmlerinin düşük frekans bölgesinde ( $10^{-3} -10^{-1}$  Hz) faz açısı  $30-35^{\circ}$  arasındadır.



**Şekil 4.15.** PPy ve PPy/rGO kompozit filmlerinin faz açısının frekansa bağlı grafiği.

PPy/rGO elektrotları yukarıdaki empedans spektroskopisi sonuçları kullanılarak eşdeğer devresi aşağıdaki gibi önerilmiştir (Şekil 4.16). Eşdeğer elektronik devre modellenmesi Echem yazılımı ile yapılmıştır. Fit edilmiş eğri ki-kare değerlerinin  $10^{-4}$  mertebesinde olması, EIS verileriyle simülasyon sonuçlarının çok uyumlu olduğunu

göstermektedir. Bu modelde  $R_s$ , kaplama çözeltisinin ohmik direnci göstermektedir. Nyquist eğrisinde  $Z_{\text{sanal}}=0$  olduğu durumdaki  $Z_{\text{gerçek}}$  değeri  $R_s$  direncine karşılık gelmektedir. Elektrolite rGO kaynağı eklendikten sonra elektrolit direnci  $6,7 \Omega$ 'dan  $8,2 \Omega$ 'a çıkmıştır.

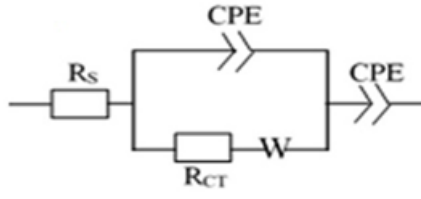
$R_{CT}$ , PPy elektrotu ile kaplama çözeltisi arasındaki ara yüzey direnci ya da faradik yük transfer direnci olarak tanımlanır. Nyquist grafiğindeki yarım dairenin çapı bize  $R_{CT}$ 'yi verir. Nyquist eğrilerinin yüksek frekanslı bölgede gözlenen yarım dairelerin yarıçapları PPy ve PPy/rGO filmlerinin çözelti ortamındaki dirençlerinin hesaplanmasında kullanılmış ve bu veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Bir materyalin elektroaktif yüzey alanı o materyalin yük transfer direnci ile ( $R_{CT}$ ) ters orantılıdır. Fit edilmiş veri, PPy ince filminin yük transfer direncinin ( $R_{CT}$ ) rGO eklenmesiyle  $42,8 \Omega$ 'dan  $21 \Omega$ 'a düştüğünü göstermektedir. Bu bize rGO eklendikten sonra elektrodun elektroaktif yüzey alanını önemli derecede artırdığını göstermekte olup CV ve GCD sonuçlarını desteklemektedir.

Her iki filmin yük transfer direnç değerleri, kaplama çözeltisinin direnç değerleriyle kıyaslandığında yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Eşdeğer devre de yük transfer direncine seri bağlı Warburg empedansı (W), onlara paralel olan sabit faz elementi ( $CPE_1$ ) ve tüm devreye seri ( $CPE_2$ ) elemanları gelmektedir. Bu elemanlar iyonların elektroda difüzyon olaylarını temsil eden elemanlardır. Frekansa bağlı sabit faz elementi aşağıdaki ifadeyle bulunabilir (Tokgöz ve diğerleri, 2019):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (4.1)$$

Denklemdaki " $Y_0$ " değeri  $n=1$  olduğunda kapasitans değeridir, " $\omega$ " açısal frekanstır. Fit edilmiş eşdeğer devre sonucunda, PPy ve PPy/rGO filmi için  $n$  değeri yaklaşık olarak 1 bulunmuştur ve bu değer bize  $CPE_1$  ve  $CPE_2$ 'nin ideal kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir. Eşdeğer devreye karşılık gelen empedans değerleri Çizelge 4.6'da listelenmiştir.



**Şekil 4.16.** PPy/rGO kompozit filmi için eşdeğer devre

**Çizelge 4.6.** PPy ve PPy/rGO filmleri için EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devresindeki devre elemanlarının değerleri

Üretilen Film	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{CT}$ ( $\Omega$ )	$CPE_1$ (mF)	$CPE_2$ (mF)	$W$ $\times 10^3$ ( $\Omega$ )	Fit uyumluluğu
PPy	6,7	42,8	0,28	739,0	30,8	$1,98 \times 10^{-4}$
PPy/rGO	8,2	21,0	11,1	3,28	9,61	$3,55 \times 10^{-3}$

## 5. SONUÇ

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. İlk aşamada PPy ince filmi, diğer aşamada ise PPy/rGO kompozit filmi elektrodepozisyon yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Her iki ince filmin elektrokimyasal ve süperkapasitör özelliklerinin yanı sıra yapısal ve yüzeysel özellikleri de incelenmiştir.

Sentezlenen polimer ve kompozitlerin yapısı FTIR, SEM, EDX haritalama ve elektrokimyasal analizi CV, GCD, EIS gibi analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Polimer ve kompozitlerin yüzey inceleme çalışmaları, yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğunu açıkça göstermiştir. FTIR, SEM ve EDX haritalama sonuçları paslanmaz çelik yüzeyinde PPy ve PPy/rGO filmlerinin oluştuğunu göstermektedir. PPy filmindeki C, N ve PPy/rGO kompozit filmindeki C, O ve N elementleri EDX haritalama analiz yöntemiyle açıkça gösterilmiştir.

Üretilen PPy ve PPy/rGO filmlerinin enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi için yapılan CV çalışmalarında tarama hızının azalmasıyla birlikte spesifik kapasitansın arttığı gözlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans PPy filmi için 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=104,22 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans PPy/rGO kompozit filmi için 10 mV/s tarama hızında  $C_{sp}=122,53 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Yapılan GCD analizi sonucunda, PPy filmi için en yüksek spesifik kapasitans  $6 \text{ Ag}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $C_{sp}=171,99 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. PPy filmi için maksimum enerji spesifik enerji  $E=116,67 \text{ Wh/kg}$  ( $6 \text{ Ag}^{-1}$ ) ve spesifik güç  $P=8888,89 \text{ W/kg}$  ( $15 \text{ Ag}^{-1}$ ), 4000 döngüde %59,5 kapasitif tutma oranı elde edilmiştir. PPy/rGO filmi için en yüksek spesifik kapasitans  $6 \text{ Ag}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $C_{sp}=313,26 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. PPy/rGO filmi maksimum spesifik enerji  $E=212,5 \text{ Wh/kg}$  ( $6 \text{ Ag}^{-1}$ ) ve maksimum spesifik güç  $P=13026,32 \text{ W/kg}$  ( $15 \text{ Ag}^{-1}$ ), 4000 döngüde %97,6 kapasitif tutma oranı elde edilmiştir.

Üretilen filmler  $10^{16}$ - $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  mertebesindeki taşıyıcı yoğunluklarıyla p-tipi özellik göstermektedirler. Alıcı yük yoğunluğu PPy için  $8,75 \times 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  ve PPy/rGO için  $1,98 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. 0,01 Hz-300 kHz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü yapılarak eşdeğer devre modeli oluşturulmuş ve üretilen ince filmlerle elektrolit arasındaki ara yüzeyin anlaşılmasını sağlamıştır. İndirgenmiş grafen oksitin PPy ince filmine katkılanması elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra elektrotun alıcı konsantrasyonunu da arttırmıştır. Enerji depolayıcı malzemelerde dikkat edilmesi gereken diğer bir önemli hususta malzemenin dayanıklılığıdır. Yine yapılan şarj/deşarj testinde PPy/rGO filminin PPy filmine göre döngü kararlılığının oldukça fazla olduğu görülmektedir.

İnce filmlerin üretilmesinde kullanılan elektrodepozisyon yönteminin sahip olduğu birçok üstünlükleri vardır. Öncelikle üretim çözeltilerinde saf su kullanılır ve üretilen filmler nanometre boyutunda olduğundan az miktarlarda çözünen maddeye ihtiyaç vardır. Bu yüzden maliyeti düşük bir sistemdir. Üretilmesi kolay olduğu için geniş, esnek yüzeylere seri üretimi yapılabilir. Üretim tekniğinde vakuma ihtiyaç duyulmaz ve çevreci bir tekniktir (Peksöz, 2016). Dolayısıyla elektrodepozisyon tekniği bu özellikleri nedeniyle çeşitli iletken polimer filmlerin üretilmesinde kullanılabilir. Filmlerin üretildiği elektrodepozisyon tekniğinin yanı sıra filmlerin kaplandığı korozyona, ısıya karşı dayanıklı 301 kalite paslanmaz çelik alıtışlarda yerli üretim olduğu için düşük üretim maliyetine sahiptir. Sonuç olarak, elektrodepozisyon yöntemiyle paslanmaz çelik üzerine ürettiğimiz PPy/rGO elektrodu üstün özelliklerinin yanı sıra maliyetinin düşük olması nedeni ile de gelecek vadeden bir materyaldir. Çizelge 5.1'de PPy ile farklı yöntem ve alıtışlarla oluşturulan kompozitlere ait çalışmalar listelenmiştir.

**Çizelge 5.1.** Literatürde verilen çeşitli PPy kompozit filmleri ve bu çalışmada sentezlenen PPy/rGO filmi için hesaplanan spesifik kapasitans, kapasite tutma oranı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri

Elektrot Materyal	Metod	Elektrolit Çözeltilisi	Spesifik Kapasitans	Kapasite Tutma Oranı	Enerji Yoğunluğu	Güç Yoğunluğu
PPy/rGO <sup>(1)</sup>	In situ polimerizasyon	3 M KCl	255,7 F/g (0,2 A/g)	%93,3 (1000 döngü)	7,02 Wh/kg	89 W/kg
G/PPy <sup>(2)</sup>	Pulslu Elektrodepozisyon	1 M KCl	237 F/g (0,01 V/s)	-	33 Wh/kg	1184 W/kg
PPy/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>(3)</sup>	Kimyasal oksidatif polimerizasyon	0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	308 F/g (100 mA/g)	%95 (10 000 döngü)	42 Wh/kg	-
MnO <sub>2</sub> /PPy <sup>(4)</sup>	Kimyasal buhar biriktirme	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	320 F/g (0,5 A/g)	%91,4 (5000 döngü)	38,6 Wh/kg	900 W/kg
WO <sub>3</sub> /PPy <sup>(5)</sup>	Elektrokimyasal Polimerizasyon	3 M NaOH	253 F/cm <sup>2</sup> (0,67 mA/cm <sup>2</sup> )	%90,5 (4000 döngü)	1,02 mWh/cm <sup>3</sup>	-
PPy/SWCNT <sup>(6)</sup>	In situ polimerizasyon	7,5 M KOH	265 F/g	-	-	-
PPy/MWCNT <sup>(7)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	0,5 M KCl	192 F/g (1,0 f/cm <sup>2</sup> )	-	-	-
CNT/PPy <sup>(8)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,9 F/cm <sup>2</sup> (0,05 a/cm <sup>2</sup> )	%95 (10 000 döngü)	0,26 mWh/cm <sup>2</sup>	0,15 W/cm <sup>2</sup>
PPy/rGO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(9)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	1 M KCl	125,7 F/g (0,5 A/g)	%81,3 (200 döngü)	-	-
TiO <sub>2</sub> /G/PPy <sup>(10)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	201,8F/g	%76,5 (100 döngü)	-	-
PPy/GO/Zn <sup>(11)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94,6 F/g (1 A/g)	%73,6 (1000 döngü)	10,65 Wh/kg	258,26 W/kg
PPy/GO/MWCNT <sup>(12)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	358,69 F/g	%88,69 (2000 döngü)	40,25 Wh/kg	441,24 W/kg
PPy <sup>(13)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	0,1 M KOH	171,99 F/g (6 A/g)	%59,5 (4000 döngü)	116,67 Wh/kg	8888,89 W/kg
PPy/rGO <sup>(13)</sup>	Elektrokimyasal depozisyon	0,1 M KOH	313,26 F/g (6 A/g)	%97,6 (4000 döngü)	212,5 Wh/kg	13026,32 W/kg

(1) Zhu ve diğerleri, 2015. (2) Davies ve diğerleri, 2011. (3) Qu, Zhu, Gao ve Wu, 2012 (4) Wang ve diğerleri, 2017. (5) Wang ve diğerleri, 2014. (6) An ve diğerleri, 2002. (7) Hughes, Chen, Shaffer, Fray ve Windle, 2002. (8) Chen ve diğerleri, 2015. (9) Eeu, Lim, Lim, Zakarya, ve Huang, 2013. (10) Jiang ve diğerleri, 2015. (11) Chee ve diğerleri, 2015. (12) Abdah, Razali, Lim, Kulandaivalu ve Sulaiman, 2018 (13) Bu çalışma.

Çizelgede 5.1’de verilen literatürdeki diğer çalışmalara bakıldığında spesifik kapasitansın 94,6 Fg<sup>-1</sup> ile 358,69 Fg<sup>-1</sup> arasında değiştiği, kapasite tutma oranının en fazla 10 000 döngüde %95 olduğu görülmektedir. Yine çalışmalar incelendiğinde enerji yoğunluğunun 10,65 Wh/kg-42 Wh/kg arasında, güç yoğunluğunun ise 89

W/kg-1184 W/kg arasında değiştiği görülmektedir. Abdah ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle sentezledikleri PPy/GO/MWCNT filminin spesifik kapasitansını 358,69 Fg<sup>-1</sup> olarak bulmuşlardır. Qu ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle PPy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> filmi sentezlemişler ve enerji yoğunluğunu 42 Wh/kg olarak hesaplamışlardır. Davies ve diğerleri (2011) yaptığı çalışmada pulslu elektrodpozisyon yöntemiyle G/PPy filmi sentezlemişler ve güç yoğunluğunu 1184 W/kg olarak bulmuşlardır. Çizelgede 5.1'deki çalışmalarla karşılaştırıldığında sentezlediğimiz indirgenmiş grafen oksit polipirol kompozit filminin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi süperkapasitif özellikleri açısından oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. alışmalar incelendiğinde elektrot materyalinin, üretim yönteminin, elektrolit çözeltisinin, kullanılan alttaş malzemenin spesifik kapasitans, enerji yoğunluğunu, g yoğunluğunu ve dng kararlılığını etkilediğini syleyebiliriz.



## KAYNAKLAR

- Abdah, M. A. A. M., Razali, N. S. M., Lim, P.T., Kulandaivalu, S. ve Sulaiman, Y. (2018). One-step potentiostatic electrodeposition of polypyrrole/graphene oxide/ multi-walled carbon nanotubes ternary nanocomposite for supercapacitor. *Mater. Chem. Phys.* 219, 120–128. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.018
- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. ve Kim, H. S. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5(1). doi:10.1038/srep10160
- An, K. H., Jeon, K. K., Heo, J. K., Lim, S. C., Bae, D. J. ve Lee, Y. H. (2002). High-Capacitance supercapacitor using a nanocomposite electrode of single-walled carbon nanotube and polypyrrole. *J. Electrochem. Soc.* 149(8), A1058–A1062. doi:10.1149/1.1491235
- An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Choi, Y. C., Lee, S. M., Chung, D. C., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. H. (2001). Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Adv. Materials*, 13(7), 497-500. doi:10.1002/1521-4095(200104)13:7<497::aid-adma497>3.0.co;2-h
- Ates, M., Cinar, D., Caliskan, S., Gecgel, U., Uner, O., Bayrak, Y. ve Candan, I. (2016). Active carbon/graphene hydrogel nanocomposites as a symmetric device for supercapacitors. *Fullerenes nanotubes and carbon Nanostructures*, 24(7), 427-434. doi:10.1080/1536383x.2016.1174115
- Balakrishnan, A. ve Subramanian, K. R. V. (2014). *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. Boca Rota, FL: CRC Press.
- Bard, A. J. ve Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd ed.* Hoboken, NJ: Wiley.
- Basnayaka, P. A., Ram, M. K., Stefanakos, L. ve Kumar, A. (2013). Graphene/Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode: Electrochemical Impedance Studies. *Graphene*, 02(02), 81-87. doi:10.4236/graphene.2013.22012
- Batır, G. G. (2009). *3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N. ve Zhang, J. (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038

- Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of Alloys Principles and Prattice*. New York, NY: Academic Pres.
- Carlberg, J. C. ve Inganas, O. (1997). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Electrode Material in Electrochemical Capacitors. *J. Of the Electrochemical Society*, 144(4), L61-L64. doi:10.1149/1.1837553
- Chatman, S. M. E. (2009). Electronic Properties of Electrodeposited Semiconductor Junctions. (Master of Science, Memorial University of Newfoundland) Erişim adresi:  
[https://research.library.mun.ca/8796/1/Chatman\\_ShawnMichaelEdward.pdf](https://research.library.mun.ca/8796/1/Chatman_ShawnMichaelEdward.pdf)
- Chee, W. K., Lim, H. N., Harrison, I., Chong, K. F., Zainal, Z., Ng, C. H. ve Huang, N. M. (2015). Performance of flexible and binderless polypyrrole/graphene oxide/zinc oxide supercapacitor electrode in a symmetrical two-electrode configuration. *Electrochim. Acta*, 157, 88–94. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.080
- Chen, Y., Du, L., Yang, P., Sun, P., Yu, X. Ve Mai, W. (2015). Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole. *J. Power Sources* 287, 68–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.026
- Chua, C. K. ve Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. doi:10.1039/c3cs60303b
- Conte, M. (2010). Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. *Fuel Cells*, 10(5), 806–818. doi:10.1002/fuce.201000087
- Conway, B. E. (1999). *Electrochemical Supercapacitors-Scientific fundamentals and technological applications*. New York, NY: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- Davies, A., Audette, P., Farrow, B., Hassan, F., Chen, Z., Choi, J.Y., ve Yu, A. (2011). Graphenebased flexible supercapacitors: pulse-Electropolymerization of polypyrrole on freestanding graphene films. *J. Phys. Chem., C* 115, 17612–17620. doi:10.1021/jp205568v
- Eeu, Y.C., Lim, H.N., Lim, Y.S., Zakarya, S.A. ve Huang, N.M. (2013). Electrodeposition of polypyrrole/reduced graphene oxide/iron oxide nanocomposite as supercapacitor electrode material. *J. Nanomater*, 1–6. doi:10.1155/2013/ 653890
- Eda, G., Fanchini, G. ve Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology*, 3(5), 270-274. doi: 10.1038/nnano.2008.83

- Fahlman, B. D. (2007). *Materials Chemistry*. Netherland : Springer.
- Frackowiak, E. ve Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6), 937-950. doi:10.1016/s0008-6223(00)00183-4
- Holze, R. (2001). Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, 8, 209-301. doi.org/10.1016/B978-012513745-4/50069-X
- Hughes, M., Chen, G. Z., Shaffer, M. S. P., Fray, D. J. ve Windle, A. H. (2002). Electrochemical capacitance of a nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. *Chem. Mater.* 14 (4), 1610–1613. doi:10.1021/cm010744r
- Jiang, L. L., Lu, X., Xie, C.M., Wan, G. J., Zhang, H. P. ve Youhong, T. (2015). Flexible, freestanding tio2-graphene-polypyrrole composite films as electrodes for supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* 119 (8), 3903–3910. doi:10.1021/jp511022z
- Kalendar, O. (2014). *Anilin ve 3,4metilendioksi anilin'in elektrokimyasal polimer film eldesi ile TiO2 naonpartikül kompozit eldelerinin karşılaştırılması ve anti-korozyondavranışları* (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Karban, Ö. (2005). *Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Ke, H., Pang, Z., Xu, Y., Chen, X., Fu, J., Cai, Y., Huang, F., Wei, Q. (2014). Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methy stearate/polyacrylonitrile from-stable phase cahnge composite nanofiber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(1), 109-122.
- Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. ve Zhang, J. (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*. 1-25 doi:10.1002/9781118991978.hces112
- Kivelson, S. ve Heeger, A. J. (1988). Intrinsic Conductivity of Conducting Polymers. *Synth. Met.*, 22(4), 371-384. doi:10.1016/0379-6779(88)90108-7
- Koyuncu, S. (2008). *Güneş pillerinde elektrolitik olarak görev yapacak iletken polimerlerin sentezi* (Doktora Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Kötz, R. ve Carlen M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 45(15-16), 2483-2498. doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6

- Kulesza, P. J., Skunik, M., Baranowska, B., Fattakhova, D., Miecznikowski, K., Chojak, M., Kuhn, A.(Ed.) (2006). *J. Solid State Electrochem.* Berlin, ALMANYA :Springer Verlag.
- Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. ve Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *J. Power Sources*, 80(1-2), 142-148. doi:10.1016/S0378-7753(98)00258-4
- Levine, K. L., Tallman, D. E. ve Bierwagen, G. P. (2008). Mott-Schottky analysis of aluminium oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminium alloy 2024-T3. *J. Materials ProcessmTechnology*, 198(1-3), 321-326. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.08.023
- Liu, F., Hsu, T. ve Yang, C. (2009). Construction of composite electrodes comprising manganese dioxide nanoparticles distributed in polyaniline-poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 19(2), 678-683. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.046
- Lota, G., Centeno, T. A., Frackowiak, E. ve Stoeckli, F. (2008). Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 53(5), 2210-2216. doi:10.1016/j.electacta.2007.09.028
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. ve Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *Amercan Chemical Society ACS Nano*, 4 (8), 4806-4814. doi:10.1021/nn1006368
- Migahed, M. D., Fahmy, T., Ishra, M. ve Barakat, A. (2004). Preparation, characterization, and electrical conductivity of polypyrrole composite films. *Polymer Testing*, 23(3), 361-365. doi:10.1016/S0142-9418(03)00101-6
- Nicholson, R.S. ve Shain, I. (1964). Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 36(4), 706-723 . doi:10.1021/ac60210a007
- Orazem, M. E. ve Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy.* Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Electrochemical Society Series.
- Pandolfo, A. G. ve Holenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 157, 11-27. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
- Park, J. H., Ko, J. M., Park, O. O. ve Kim, D. (2002). Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber. *J. Power Sources*, 1051, 20-25. doi:10.1016/S0378-7753(01)00915-6

- Pei, S. ve Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9): 3210- 3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
- Peksöz, A. (2016). Güneş Pili Uygulamaları İçin Cdte Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyon Yöntemiyle Üretilmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*,21(2). doi: 10.17482/uujfe.46840
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D. ve Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777–788. doi:10.1016/j.pnsc.2008.03.002
- Qu, Q., Zhu, Y.,Gao, X. Ve Wu, Y. (2012). Core–Shell structure of polypyrrole grown on V2O5 nanoribbon as high performance anode material for supercapacitors. *Adv. Energy Mater*, 2 (8), 950–955. doi:10.1002/aenm.201200088
- Rudge, A., Raistrick, L., Gottesfeld, Sh. ve Ferraris, J. (1994). A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors. *J. Electrochim. Acta*, 39(2), 273-287. doi:10.1016/0013-4686(94)80063-4
- Sapp, S. A., Sotzing, G. A., Reddinger, J. L. ve Reynolds, J. R. (1996). Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films. *Advanced Materials*, 8(10), 808–811. doi:10.1002/adma.19960081008
- Saçak, M. (2006). *Polimer Kimyası 3. Baskı*. Ankara: Gazi Kitabevi, 1 - 3
- Say, R., Uysal, Ü. D., Şahin, M., Diltemiz, S. E., Özcan, A., Ersöz, A., Özcan, A. A., Şahin, Y. (2009). *Analitik Kimya ( 1. baskı )*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Web – Ofset Tesisleri.
- Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*, 7(11), 845-854. doi:10.1038/nmat2297
- Šimpraga, R. P. ve Conway, B. E. (1998). The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 43(19-20), 3045- 3058. doi:10.1016/S0013-4686(98)00045-0
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A. (1992). *Principle of Instrumental Analysis*. New York, N.Y. : Saunders Golden 380-428.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. 5th Edition. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (Çeviri ed.) Ankara: Bilim Yayıncılık.

- Stokheim, T. A., Elsenbaumer, R. L. ve Reynolds, R. J. (1997). *Handbook of Conducting Polymers, 2nd Edition*. New York, U.S.A : Marcel Dekker, Inc., 467.
- Tokgöz, S. R., Fırat, Y. E., Safi, Z. ve Peksöz A. (2019). Electrochemical Properties of Al Doped Polypyrrole Composite Polymer: Mott-Schottky Approximation and Density Functional Theory. *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (8), G54–G60. doi:10.1149/2.0491908jes
- Ünalın, H. E. (2017). *Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi*. (Proje No. 113E596). TÜBİTAK. Erişim adresi: <https://open.metu.edu.tr/bitstream/handle/11511/49864/TVRjNE5EQXc.pdf>
- Vladimir, S. B., Alexander, M. S. ve Yuriy, M. V. (2015). *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. New York, N.Y. : Wiley.
- Von Helmholtz, H. (1853). On the laws of the distribution of electrical currents in material conductors with application to experiments in animal electricity. *Ann. Phys.*, Berlin, Germany: Leipzig.
- Wahdame, B., Candusso, D., Francois, X., Harel, F., Kauffmann, J. M. ve Coquery G. (2009). Design of Experiment techniques for fuel cell characterization and development. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(2), 967–980, doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.066
- Wang, F., Zhan, X., Cheng, Z., Wang, Z., Wang, Q., Xu, K., Safdar, M. ve He, J. (2014). Tungsten oxide@polypyrrole core-shell nanowire arrays as novel negative electrodes for asymmetric supercapacitors. *Small* 11 (6) 749–755. doi:10.1002/sml.201402340
- Wang, N., Zhao, P., Liang, K., Yao, M., Yang, Y., ve Hu, W. (2017). CVD-grown polypyrrole nanofilms on highly mesoporous structure MnO<sub>2</sub> for high performance asymmetric supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, 307, 105–112. doi:10.1016/j.cej.2016.08.074
- Weiss, P. S., Haiwon L., Hirofumi T. ve Kim, S. K. (2008). Vertical alignment of single-walled carbon nanotube films formed by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 24, 22, 12936-12942. doi:10.1021/la802266y
- White, A. M. ve Slade, R. C. T. (2003). Polymer electrodes doped with heteropolymetallates and their use within solid-state supercapacitors. *Synthetic Metals*, 139, 123-131. doi:10.1016/S0379-6779(03)00039-0
- Wise, D. L., Winek, G. E., Trantolo, D. J., Cooper, T. M. ve Gresser, J. D. (1998). *Electrical and Optical Polymer Systems*. Vol 17, New York : Marcel Dekker

- Xie, L. S., Sha, J., Ma, Y. L., & Han, J. J. (2013). Thermal Reduction of Graphene Oxide in Organic Solvents for Producing Colloidal Suspensions of Reduced Graphene Oxide Sheets. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 21(10), 901 -915. doi: 10.1080/1536383x.2013.826196
- Xu, B., Yue, S., Sui, Z., Zhang, X., Hou, S., Cao, G. ve Yang, Y. (2011). What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?. *Energy& Environ. Sci.*, 4(8), 2826–2830. doi:10.1039/c1ee01198g
- Yıldız, A., Arca, M., Pekmez, K. ve Pekmez, N. (1993). *İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi katkılanması ve özelliklerinin araştırılması*. TÜBİTAK, TBAG –963
- Zhan, H., Zhu, Z. Q., Odavic, M., Wu, Z. ve Thomas, A. S. (2017). Performance evaluation of adjustable space-vector PWM strategy for open-winding PMSM drives. *J Power Sources*, 342, 1- 8. doi:10.1109/iemdc.2017.8002036
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., Zhang, L. (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4889-4899. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.005
- Zhou, Y. K., He, B. L., Zhou, W. J., Huang, J., Li, X., Wu, B. ve Li, H. L. (2004). Electrochemical capacitance of well-coated single walled carbon nanotube with polyaniline composites, *Electrochim. Acta*, 49, 257-262. doi: 10.1016/j.electacta.2003.08.007
- Zhu, J., Xu, Y., Wang, J., Wang, Bai, Y. ve Du, X. (2015). Morphology controllable nano-sheet polypyrrole–graphene composites for high-rate supercapacitor. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 17 (30), 19885–19894. doi:10.1039/c5cp02710a
- Cyclic voltammetry.(2021, 28 Temmuz) Wikipedi içinde. Erişim adresi (30 Temmuz 2021 ): [https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic\\_voltammetry](https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry)
- Ragone plot. (2021, 1 Mayıs) Wikipedi içinde. Erişim adresi ( 30 Temmuz 2021 ): [https://en.wikipedia.org/wiki/Ragone\\_plot](https://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_plot)

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tülin KOSUKOĞLU  
Doğum Yeri ve Tarihi : TEKİRDAĞ- 07/09/1980  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Namık Kemal Lisesi-1997  
Lisans : Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik-2002  
Yüksek Lisans : Dokuz Eylül Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans-2004

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : UPS İzmir Genel Merkez Bilgi İşlem (2002-2004)  
Özel Tekirdağ Tekyön Dershanesi (2004-2005)  
Özel Kırşehir Bilim Dershanesi (2005-2006)  
Özel Kırşehir Birey Dershanesi (2006-2007)  
MEB Erzurum Çat Çok Programlı Lisesi (2007-2008)  
MEB Silivri Selimpaşa Lisesi (2008-2011)  
MEB Silivri Selimpaşa İMKB T.A.M.L (2009-2011)  
MEB Silivri Prof. Dr. Fuat Sezgin F.L (2010-2011)  
MEB Bursa Hüseyin Sungur A.L (2011-2013)  
MEB Bursa Çamlıca Anadolu Lisesi (2013-.....)

İletişim (e-posta) : tulin0780@gmail.com

Yayımlar :



