T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFOREN ESASLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Ozan YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Şubat, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFOREN ESASLI İKİ BOYUTLU MALZEMERİN ÜRETİLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

Ozan YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Metin GENÇTEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Hale BERBER, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KOÇYİĞİT, Üye

Biruni Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Fosforen Esaslı İki Boyutlu Malzemelerin Üretilmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ozan YILMAZ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4393 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2210-C Öncelikli Alanlar Burs Programı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışmadan üretilen bir bildiri, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2224-B Yurt İçi Bilimsel Etkinliklere Katılımı Destekleme Programı 2022 yılı 3. dönem projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı bünyesinde tanıdığı bursiyerlik imkânı için TÜBİTAK BİDEB (Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı)' e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, önerileri, yol göstericiliği, her daim olumlu yaklaşımlarıyla beni motive eden ve destekleyen ayrıca değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Metin GENÇTEN' e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince huzurlu bir çalışma ortamı sağlayıp ve beni destekleyen zorda kaldığım her süreçte yardımcı olan doktora öğrencisi Hilal YILDIRIM KALYON' a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi beni destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan babam Yusuf YILMAZ' a, annem Sevgi YILMAZ' a ve kardeşim Öykü YILMAZ' a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Ozan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti ... 1

1.2 Tezin Amacı ... 3

1.3 Hipotez ... 3

2 ENERJİ 4

2.1 Enerji ... 4

2.1.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları ... 4

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları ... 5

2.2 Enerji Depolama Sistemleri ... 6

2.3 Süperkapasitörler ... 7

2.3.1 Süperkapasitör Türleri ... 8

2.3.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri ... 10

2.4 İletken Polimerler ... 11

2.5 İki Boyutlu Malzemeler ... 13

2.5.1 Fosforen ... 13

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 16

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Cihazlar ... 16

3.2 Siyah Fosforun Kimyasal Sentezi ... 17

3.3 Elektrokimyasal Polimer Sentezi ve Katkılama ... 20

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri ... 22

3.4.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) ... 23

3.4.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ... 23

3.4.3 Galvanostatik Şarj-Deşarj ... 24

4 SONUÇ VE ÖNERİLER 25

4.1 Fosforenin Karakterizasyonu ... 25

4.2 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 33
4.3 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Asit Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 38
4.4 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Monomer Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 43
4.5 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Döngü Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 47
4.6 Elektrokimyasal PPy Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 53
4.7 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Asit Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 59
4.8 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Monomer Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 63
4.9 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Döngü Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 66
4.10 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Katkı Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 72
4.11 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Katkı Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu 76
4.12 Galvanostatik Şarj ve Deşarj Testleri 81
4.13 Genel Değerlendirme 83
KAYNAKÇA 86
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 93

SİMGE LİSTESİ

$A.g^{-1}$	Akım Yoğunluğu
Cdl	Çift Tabaka Kapasitansı
Rs	Çözelti Direnci
°	Derece
GPa	Gigapaskal
Hz	Hertz
mF	Mikro Farat
mA	MiliAmper
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molar
nm	Nano metre
V	Potansiyel
$F.g^{-1}$	Spesifik Kapasitans
$mF.cm^{-2}$	Spesifik Kapasitans
$mV.s^{-1}$	Tarama Hızı
W	Warburg Empedansı
Rct	Yük transfer direnci

KISALTMA LİSTESİ

Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
AOP	Aralık Optimizasyonu
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametre)
DOP	Döngü Optimizasyonu
EC	Elektrokimyasal süperkapasitör
EDLC	Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
EDS	Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FF	Fosforen
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
H_2SO_4	Sülfürik Asit
KCl	Potasyum Klorür
KOH	Potasyum Hidroksit
MOP	Monomer Optimizasyonu
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na_2SO_4	Sodyum Sülfat
PANİ	Polianilin
PGE	Kalem Ucu Elektrot
PPY	Polipirol
Pt	Platin
RP	Kırmızı Fosfor
RAMAN	Raman Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu
SOP	Sülfürik Asit Optimizasyonu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu Karakterizasyonu
XPS	X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X- Işını Kırınımı (XRD Pattern)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Farklı enerji depolama ve dönüştürme cihazları için güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğu [34] 7

Şekil 2.2 Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit malzemelerinin sınıflandırılması [40] 8

Şekil 2.3 Kapasitörlerin sınıflandırılması [37] 9

Şekil 2.4 Polianilin ve polipirol yapısı [46] 12

Şekil 2.5 Fosforenin üç boyutlu kafes yapısı [18] 14

Şekil 3.1 Siyah Fosforun (Fosforenin) Sentezi 18

Şekil 3.2 Kırmızı fosfordan siyah fosfora tek adımlı sentez 18

Şekil 3.3 Fosforen katkılı iletken polimer kompozit üretimi için üç elektrotlu sistem 20

Şekil 3.4 EIS grafikleri fit edilirken kullanılan eşdeğer devre modeli 24

Şekil 4.1 FF'ye ait EDS-MAP görüntüleri 27

Şekil 4.2 FF'ye ait a) 10000X, b) 10000X, c) 5000X büyütmede elde edilmiş SEM görüntüsü 27

Şekil 4.3 FF'ye ait a) 15000X, b) 40000X c) 150000X büyütmede elde edilmiş TEM görüntüleri 28

Şekil 4.4 FF'ye ait 15000X büyütmede elde edilmiş TEM görüntüleri 29

Şekil 4.5 FF'ye ait XPS spekturumu 31

Şekil 4.6 FF'ye ait FT-IR spektrumu 32

Şekil 4.7 FF'ye ait XRD pattern 32

Şekil 4.8 FF'ye ait Raman spektroskopisi 33

Şekil 4.9 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları 36

Şekil 4.10 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait EIS grafiği 36

Şekil 4.11 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-AOP2,b)Pani-AOP1 ve c)Pani-AOP3 elektrotlarının 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri 37

Şekil 4.12 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları 40

Şekil 4.13 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlara ait EIS grafiği.....41

Şekil 4.14 Farklı asidik derişimlerinde hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-SOP5,b)Pani-SOP6 ve c)Pani-SOP1 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri 42

Şekil 4.15 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları.....45

Şekil 4.16 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlara ait EIS grafiği 46

Şekil 4.17 Farklı anilin derişimlerinde hazırlanmış olan Pani kaplı,a) Pani-MOP6,b)Pani-MOP4 ve c)Pani-MOP2 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....47

Şekil 4.18 Farklı döngü sayısıyla hazırlanmış olan Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları 50

Şekil 4.19 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlara ait EIS grafiği 51

Şekil 4.20 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-DOP4,b)Pani-DOP5 ve c)Pani-DOP6 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri 52

Şekil 4.21 Pani/PGE SEM EDS grafiği.....53

Şekil 4.22 Pani/PGE FT-IR spektrumu 53

Şekil 4.23 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP3, PPy-AOP4, PPy-AOP5elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları 56

Şekil 4.24 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP4, PPy-AOP4, PPy-AOP5 elektrotlara ait EIS grafiği 57

Şekil 4.25 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan PPy kaplı, a) PPy-AOP1, b) PPy-AOP4 ve c) PPy-AOP2 elektrotlarının 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....58

Şekil 4.26 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-SOP1, PPy-SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları.....60

Şekil 4.27 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış PPy-SOP1, PPy-SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait EIS grafiği 61

Şekil 4.28 Farklı asit derişimlerinde hazırlanmış olan PPy kaplı, a) PPy-SOP3, b) PPy-SOP2 ve c) PPy-SOP6 elektrotlarının 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....62

Şekil 4.29 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları.....64

Şekil 4.30 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlara ait EIS grafiği.....65

Şekil 4.31 Farklı pirol derişimlerinde hazırlanmış olan PPy kaplı,a) PPy-MOP5,b) PPy-MOP6 ve c) PPy-MOP1 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....66

Şekil 4.32 Farklı döngü sayısıyla hazırlanmış olan PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy - DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları.....68

Şekil 4.33 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy-DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlara ait EIS grafiği.....69

Şekil 4.34 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan PPy kaplı,a) PPy-DOP2,b) PPy-DOP1 ve c) PPy-DOP7 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri.....70

Şekil 4.35 PPy/PGE SEM EDS grafiği.....71

Şekil 4.36 PPy/PGE FT-IR spektrumu.....71

Şekil 4.37 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları.....73

Şekil 4.38 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarına ait EIS grafiği.....74

Şekil 4.39 FF@Pani/PGE ait 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüsü 75

Şekil 4.40 FF@Pani/PGE SEM EDS grafiği.....75

Şekil 4.41 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE 5, FF@PPy/PGE 6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları.....78

Şekil 4.42 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE 5, FF@PPy/PGE6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarına ait EIS grafiği 78

Şekil 4.43 FF@PPy/PGE SEM 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüsü 80

Şekil 4.44 FF@PPy/PGE SEM EDS grafiği.....80

Şekil 4.45 Optimum aralıklarda sentezlenmiş FF@PANI/PGE, PANI/PGE elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait galvanostatik şarj – deşarj grafiği.....82

Şekil 4.46 Optimum aralıklarda sentezlenmiş FF@PPy/PGE, PPy/PGE elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait şarj –deşarj grafiği....83

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kullanılan yöntem /Cihaz-Marka 17

Tablo 3.2 Kimyasal sentez parametreleri 19

Tablo 3.3 Siyah fosfor ve polianilin kompozit üretimi için optimizasyon parametreleri.....21

Tablo 3.4 Siyah fosfor ve polipirol kompozit üretimi için optimizasyon parametreleri.....22

Tablo 4.1 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri.....35

Tablo 4.2 Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri 40

Tablo 4.3 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri 45

Tablo 4.4 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri.....50

Tablo 4.5 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP3, PPy-AOP4, PPy-AOP5 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri 56

Tablo 4.6 Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-SOP1, PPy -SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri.....61

Tablo 4.7 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri.....65

Tablo 4.8 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy -DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri.....69

Tablo 4.9 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarına ait eşdeğer devre değerleri.....74

Tablo 4.10 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE 3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE5, FF@PPy/PGE6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarına ait eşdeğer devre değerleri 79

ÖZET

Fosforen Esaslı İki Boyutlu Malzemelerin Üretilmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi

Ozan YILMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Bu tez çalışmasında iletken polimere katkı maddesi olarak kullanılan fosforen literatürde ilk kez 80 °C'de 6 saatte kimyasal yöntem kullanılarak tek basamakta üretilmiştir. Ek olarak, iletken polimerlerin fosforen ile olan kompozitleri de literatürde ilk kez üretilmiş ve bu malzemeler süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentezin başarısını etkileyen faktörler olan destek elektrot derişimi, monomer derişimi ve döngü sayısı parametreleri optimize edilerek bu parametreler için optimum değerler polimerler için belirlenmiştir. Üretilen 2 boyutlu fosforenin yapısal ve morfolojik özellikleri, spektroskopik ve mikroskobik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Daha sonra fosforen, elektrokimyasal yöntemle üretilmiş olan polimerlerin (polianilin ve polipirol) yapısına aynı şekilde eş zamanlı ve elektrokimyasal olarak katkılanmıştır. Bu çalışma, aynı zamanda elektrot üretimi için bağlayıcıya ihtiyaç duyulmaması sebebiyle önem taşımaktadır. Son olarak, üretilmiş olan fosforen esaslı malzemeler süperkapasitörlerde elektrot bileşeni olarak kullanılmıştır. Hibrit süperkapasitör elektrotları, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiş ve bu sistemlerin

kapasitif davranışlarının döngü sayısına göre değişimleri galvanostatik şarj-deşarj tekniği kullanılarak incelenmiştir. Fosforen katkılı kompozit malzemenin en yüksek spesifik kapasitans değeri olan optimum elektrot malzemesi olarak kullanıldığı durumda 1.0 M H_2SO_4 destek elektrolit içerisinde polianilin için 335,54 F. g^{-1} ve polipirol için 31,55 F.g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosforen, süperkapasitör, enerji depolama sistemleri, iki boyutlu malzemeler, iletken polimer

ABSTRACT

Production of Phosporene Based Two-Dimesional Materials and Investigation of Supercapacitor Applications

Ozan YILMAZ

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

In this thesis study, phosphorene, which is used as an additive to the conductive polymer, was produced in a single step using the chemical method at 80 °C in 6 hours for the first time in the literature. In addition, composites of conductive polymers with phosphorene have also been produced for the first time in the literature, and these materials have been used as electrode materials in supercapacitors. The parameters of support electrode concentration, monomer concentration and cycle number, which are the factors affecting the success of electrochemical synthesis, were optimized and the optimum values for these parameters were determined for polymers. The structural and morphological properties of the produced 2D phosphorene were investigated using spectroscopic and microscopic methods. After that, phosphorene was simultaneously and electrochemically incorporated into the structure of polymers (polyaniline and polypyrole), which were produced by the electrochemical method, likewise. This work is also important because there is no need for binders for electrode production. Finally, the phosphorene-based materials produced have been used as electrode components in supercapacitors. Hybrid supercapacitor electrodes were

characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods and the changes in the capacitive behavior of these systems according to the number of cycles were examined using galvanostatic charge-discharge technique. 1.0M H_2SO_4 support electrolyte when used as the optimum electrode material with the highest specific capacitance value of phosphorene doped composite material. The charge discharge current density of cm^{-2} was determined as 335.54 $F.g^{-1}$ for polyaniline and 31.55 $F.g^{-1}$ for polypyrole.

Keywords: Phosphorene, supercapacitor, energy storage systems, two-dimensional materials, conductive polymers

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde sanayileşmenin ve teknolojinin gelişimiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarıyla beraber enerjinin kullanılması kadar depolanması da ilgi çekici bir hale gelmektedir. Süperkapasitörler sahip oldukları yük depolayabilme kapasitesi sayesinde diğer enerji depolama sistemleri arsında ayrı bir öneme sahiptir [1], [2]. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu sahip olma, enerjiyi hızlı depolama ve boşaltabilme, uzun çevrim döngüsüne sahip olma ve çevreci olarak üretilebilme gibi özelliklere sahiptirler [3], [4]. Süperkapasitörler elektronik cihazlarda, güç kaynaklarında, endüstriyel uygulamalarda ve enerji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Süperkapasitörler elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve psödokapasitörler olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar, bunların ortak kullanıldığı entegre sistemler olarak tasarlanan hibrit süperkapasitörlerde bir diğer kategoridir [6]. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarında en başta elektrot ve elektrolit malzemeleri önemlidir. Elektrot malzemesinin seçimi süperkapasitörün kapasitans, elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerini direkt olarak etkiler [4]. EDLC'lerde yaygın olarak kullanılan elektrotlar karbon bazlı malzemelerdir. Pseudokapasitörler de ise elektrot malzemesi olarak iletken polimer veya metal oksitler yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Elektrot olarak kullanılan karbon esaslı malzemeler genel itibariyle pahalıdır ve yüksek yüzey direncine sahiptirler. Metal oksit elektrotların ise yüzey alanı ve porozite gibi özelliklerinin kontrol edilmesi zordur. Ayrıca dirençlerinin yüksek olmasından dolayı elektriksel iletkenlikleri de düşüktür. Elektrot olarak kullanılan iletken polimerlerinse iletkenlikleri ve mekanik kararlılıkları istenilen seviyelerde değildir. İletken polimerlerin iki boyutlu nano malzemeler ile oluşturulabilecek kompozitlerinin iletken polimerlerin iletkenliğini ve mekanik kararlılığını arttırması

beklenmektedir [8]. Sahip oldukları özgül yüzey alanlarıyla ve üstün özellikleriyle grafen, fosforen gibi iki boyutlu malzemelerin enerji depolama sistemlerinde iletken polimerle oluşturacakları kompozitleri ilgi çekici hale gelmektedir [9], [10].

Fosforen iki boyutlu yarı iletken bir malzemedir [11]. Sahip olduğu optik, mekanik ve elektronik özelliklerden dolayı; süperkapasitör, lityum-iyon pil, sensör, transistör ve opto-elektirik cihazların uygulamalarında kullanılmaktadır [12]–[14]. İlk olarak 1914 yılında Bridgman tarafından keşfedilen fosforun allotropu olan fosforen 2014 yılında iki boyutlu malzeme teknolojisinde yerini almış ve ilgi çekici hale gelmiştir [11], [15]. Fosfor, beyaz, kırmızı ve siyah olarak üç ana allotropa sahip temel bir malzemedir. Bunlar arasında siyah fosfor termodinamik açıdan en kararlı olan formdur [16]. Kırmızı fosfor çevre dostu, kimyasal olarak kararlı ve iyi bir özgül kapasiteye sahip olmasına rağmen zayıf elektronik iletimi ve yetersiz sarj deşarj kapasitesine sahiptir. Beyaz fosfor ise yüksek derecede reaktif ve toksik özelliğe sahiptir [17]. Siyah fosfor ise çevre dostu olmasının yanı sıra, ayarlanabilir geniş bant aralığı, yüksek kapasite, kimyasal kararlılık ve anizotropik yapısı sebebiyle iyi elektronik iletim özelliklerine sahiptir [18]–[20]. Fosforun bu allotropları ile çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Siyah fosfor sunduğu avantajları sebebiyle farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır [21], [22]. Bununla birlikte siyah fosforun maliyeti de dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli noktadır. Bu yüzden siyah fosforu üretmek için kolay ve verimli bir yol bulmak, uygulama alanlarını genişletmek için son derece kritik bir öneme sahiptir. Siyah fosforu sentezlemek için yukarıdan aşağıya ya da aşağıdan yukarıya malzeme sentezinin yanı sıra spesifik olarak kimyasal buhar biriktirme, civa katalizi ve sıvı bizmut gibi yöntemler geliştirilmiştir [15], [23]. Bu tez çalışması ile süperkapasitörler için yüksek kapasite ve döngü kararlığına sahip fosforen esaslı yeni nesil iletken polimer içeren kompozit malzemeler (elektrotlar) üretilmiştir. Üretilen bu kompozit malzemenin, yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip elektrotları içeren süperkapasitör özellikleri sağlaması bakımından enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesine büyük katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı düşük bir enerji girdisi ile kırmızı fosfordan iki boyutlu malzemelerin en yeni üyelerinden olan fosforenin üretilmesi ve üretilen bu maddenin polianilin ve polipirol kompozit sistemleri ile süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmasıdır.

1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında, siyah fosforun kırmızı fosfordan yola çıkılarak literatürde ilk kez 80 °C'de kimyasal yöntem kullanılarak tek basamakta üretilmesi ve üretilen siyah fosforun (fosforen) yine literatürde ilk kez polianilin ve polipirol esaslı iletken polimer ile kompozit yapılarak yüksek performanslı süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Fosforen esaslı malzemeler sahip oldukları yüksek kapasitans, yüksek kimyasal kararlılık ve gösterdikleri psedökapasitif davranış sebebiyle üretilecek olan süperkapasitörün kapasitansını önemli ölçüde artırabilecektir. Bu bağlamda tez çalışmasında temel olarak yüksek çevrim ömrüne ve yüksek spesifik kapasitansa sahip süperkapasitörlerin üretilmesi hedeflenmektedir.

2
ENERJİ

2.1 Enerji

Dünyada artan insan nüfusuyla ve teknolojinin gelişimiyle birlikte enerjiye duyulan talep ve enerji tüketimi gittikçe artmaktadır [24]. Enerji kullanımı ülkelerin ekonomisi için kilit bir rol oynamaktadır [25]. Bununla birlikte yenilenemez enerji kaynaklarının çevreye olan olumsuz etkileri (küresel ısınma, asit yağmurları ve kirlilik, ozon tabakasının incelmesi) önemli bir sorun olmakla birlikte ilgili kaynaklar açısında sürdürebilirlik önemli bir soru işareti oluşturmaktadır. Ortaya çıkan enerji talebini kapatmak ve çevre kirliliğinin azaltmak için yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaktadır [26]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının (güneş, termal, jeotermal, biyokütle) kullanımı sürdürülebilir bir enerji arzına avantaj sağlamakla birlikte enerjinin artarak tüketimi ciddi bir şekilde devam etmektedir. Bu yüzden enerjinin tüketilmesi kadar depolanması da önemli konu bir hale gelmektedir [27]. Bu yüzden ülkelerin çevre dostu yenilenebilir kaynaklara yatırım yapması önemlidir.

2.1.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları

Endüstriyel atılımlarla birlikte fabrikalaşmanın başladığı yıllarda enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için fosil yakıtlar kullanılmıştır. Kömür, doğalgaz ve petrol gibi yenilenemez enerji kaynakları sanayideki gelişmelerle birlikte enerjiye ihtiyaç duyulan ilk zamanlarda oldukça bol kullanılmıştır.

Kömür, katmanlı tortul çökellerin arasında bulunan katı, koyu renkli, karbon ve yanıcı gazlar bakımından zengin kayaçtır. Sanayi devrimiyle birlikte en çok kullanılan fosil kaynaktır [28].

Doğalgaz, yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Doğalgazın büyük bir kısmı metandan oluşmaktadır. Kullanımıyla birlikte türevi olduğu petrol gibi kömüre göre büyük öneme sahiptir. Yine petrol gibi ekonomik

anlamda devletler için önemlidir ve kullanımı kömüre göre sanayi gelişimiyle birlikte oldukça artmaktadır [29].

Petrol, neft ya da yer yağı, hidrokarbonlardan oluşmuş, sudan yoğun kıvamda, koyu renkli, arıtılmamış, kendisine özgü kokusu olan, yer altından çıkarılmış doğal yanıcı mineral yağı olarak tanımlanır. Ekonomik bir öneme sahip olan yenilenemez enerji kaynağının kullanımı gelişen sanayi ve teknoloji ile fazladır.

2.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgâr, su ve biyokütle gibi kendini yenileyen enerji kaynaklarından elde edilen enerji olarak tanımlanır. Bu kaynaklar, yenilenemez enerji kaynaklarının çevreye verdikleri zararları vermezler. Sahip oldukları avantajlar sebebiyle yenilemez enerji kaynaklarına göre tercih edilirler.

Fotovoltaik sistemler, güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında gösterilen en önemli sistemlerden biridir.

Rüzgâr enerjisi sistemleri genel itibariyle rüzgârın kinetik enerjisini elektrik gibi diğer enerji biçimlerine dönüştüren sistemleri tanımlar.

Hidrojen ve yakıt pilleri, doğada en çok bulunan element olan hidrojenin içerdiği bir enerji depolama sistemi türüdür. Hidrojen enerjisi, hidrojenin saf halde ayrışmasının bir sonucu olarak moleküllerinde salınan kimyasal bir enerjidir. Bu enerji, çeşitli yöntemlerle ısı ve elektriksel biçimlere dönüştürülerek kullanılabilir. Bu sistem, ayrışma sonucunda su veya su buharı yaydığı için temiz bir enerji kaynağı olarak da tanımlanabilir.

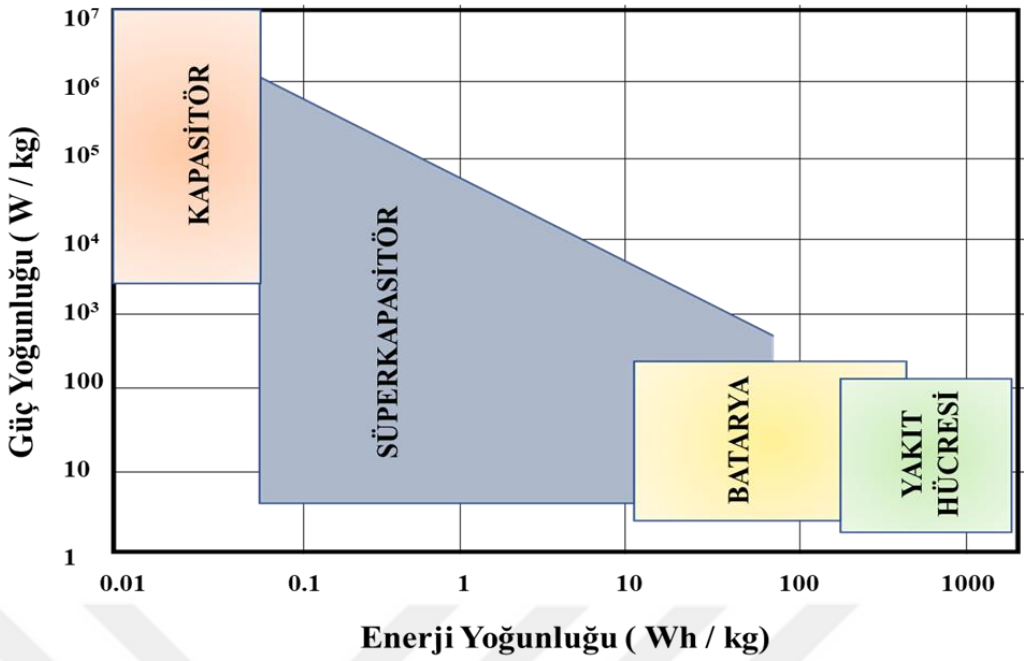
Jeotermal enerji, yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısı ve basıncın oluşturduğu sıcaklıkların; bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki yeraltı ve yerüstü sularına göre daha fazla çözülmüş mineraller, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su, buhar ve gazlar ile yüzeye taşınan ısı enerjisidir [30].

Biyokütle enerjisinin kaynağı ise biyolojik atıklardır. Genellikle bitki ve hayvan kalıntılarının yakılmasıyla elde edilmektedir.

Yenilenemez enerji kaynaklarının yüksek karbondioksit salınımı gibi özellikle çevreye verdiği zararlar sebebiyle, yakın gelecekte alternatif olarak yerini alacak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi önemli ölçüde artırmıştır. Daha güvenli ve daha temiz bir şekilde enerjiyi depolamanın da önemli hale geldiği bu yüzyılda, enerji depolama cihazları, yeni nesil elektroniklerin evrimiyle birlikte son yıllarda araştırmacıların hedefi haline gelmiştir.

2.2 Enerji Depolama Sistemleri

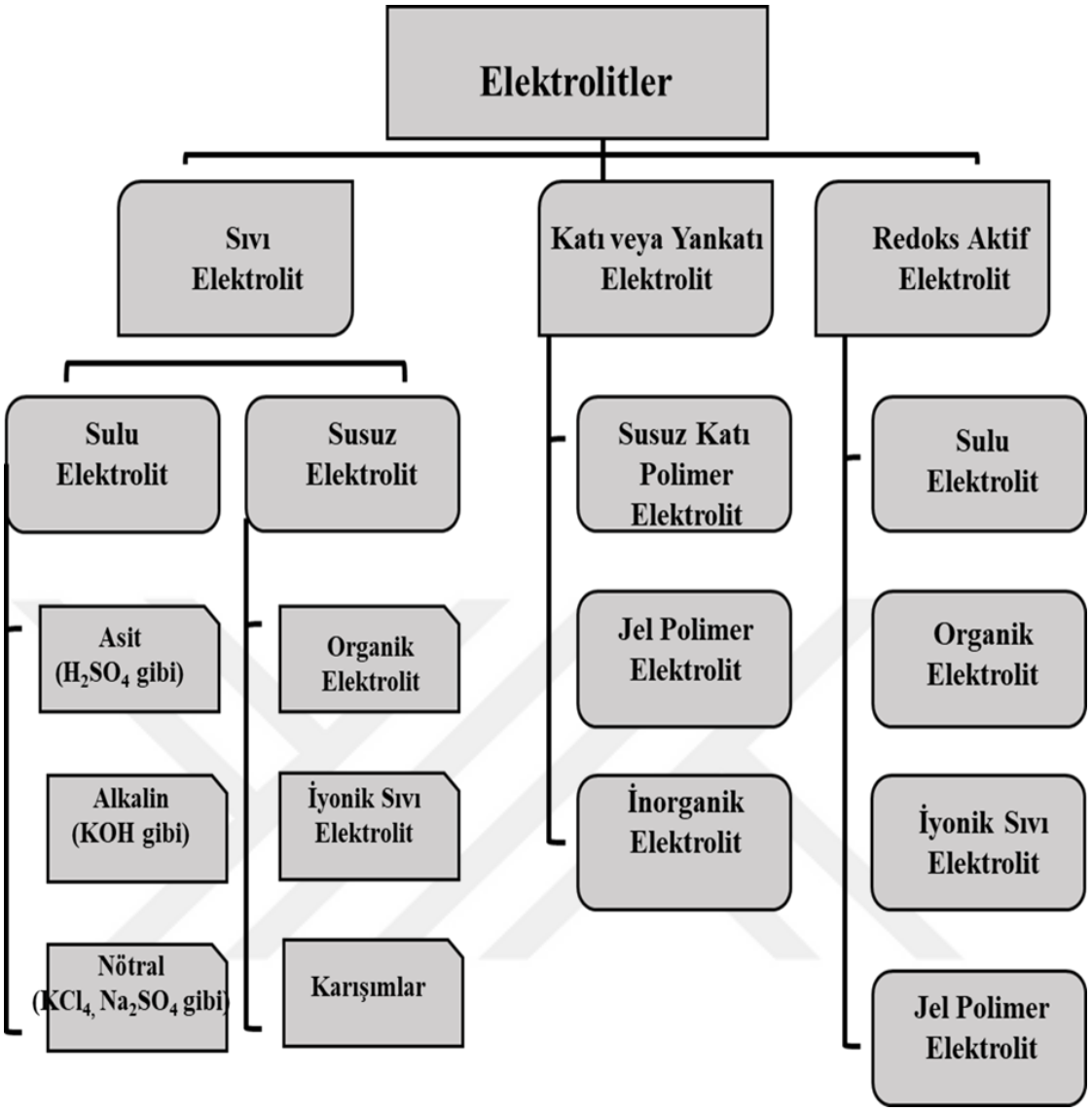
Enerjiye olan talebin hızla artmasıyla elektrik enerjisinin farklı kaynaklardan üretimine ve verimli bir şekilde depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Bu talep ancak farklı enerji kaynaklarından elden edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanmasıyla karşılanabilir [31]. Şekil 2.1'deki Ragon grafiği bazı enerji depolama sistemlerinin güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğunu göstermektedir. Günümüzde enerji depolamaya olan talebi öncelikle bataryalar karşılamaktadır [32]. Batarya sistemlerinin gelişimde çevreci, temiz ve uygun maliyetli ve yüksek verimli olmalarına dikkat edilir [33]. Ancak batarya sistemlerinin de bazı dezavantajları vardır. Lityum-iyon bataryalar, laptop, cep telefonu gibi elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda kullanılan bir enerji depolama sistemidir. Bu sistemlerin dezavantajları arasında yatırım maliyetleri ön plana çıkmaktadır [35]. Lityum-iyon bataryaların yanma ve patlama riski bulunmaktadır ve gelecek zamanda lityum kaynaklarının tükeneceği düşünülmektedir. Nikel kadminyum piller ise zehirli olması sebebiyle tercih edilmemektedir. Vanadyum redoks bataryaların da sanayide kullanımı yoktur. Kurşun asit aküler 1860 yılında Gaston Plante tarafından icat edilmiştir. Kullanılan en eski batarya sistemleridir. Yatırım ve bakım maliyetleri düşük olmasına rağmen çevresel zararlara ve kısmen düşük enerji yoğunluğuna sahiptirler [36]. Gelişen teknolojiyle birlikte (telefon, elektrikli araç,tank,füze) çok daha ileri bir teknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla hızlı şarj-deşarj edilebilen, çevreci, patlama riski olmayan ve yüksek performansa sahip sistemler istenmektedir. Tüm bunlar göz önüne alındığında süperkapasitörler diğer enerji depolama sistemlerine göre bir adım öne çıkmaktadır [37].



Şekil 2.1 Farklı enerji depolama ve dönüştürme cihazları için güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak enerji yoğunluğu [34]

2.3 Süperkapasitörler

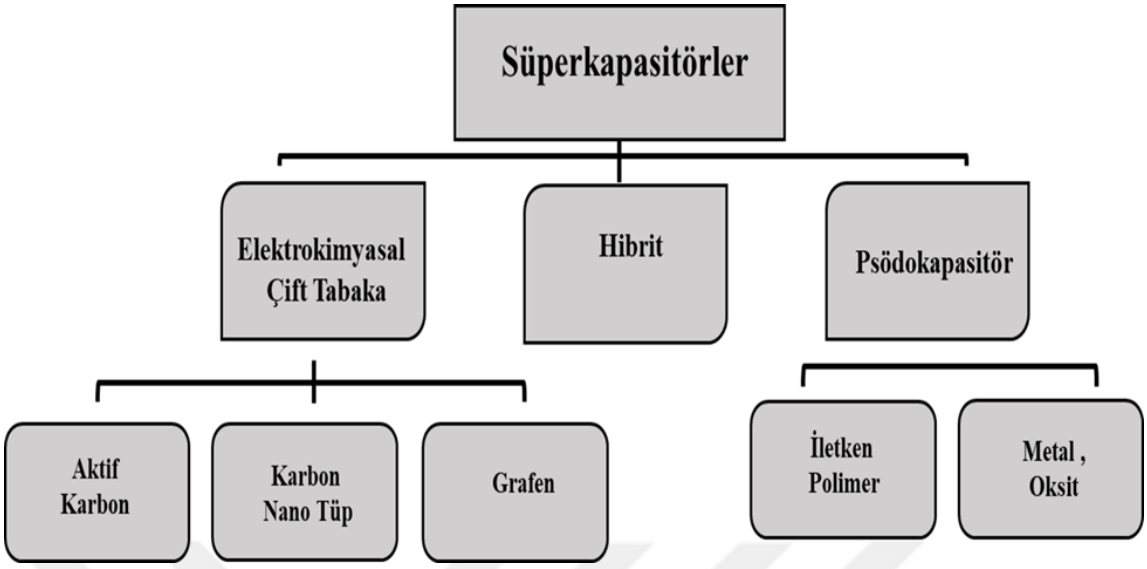
Kapasitörler bir dielektrik malzeme ile elektrolite daldırılmış iki veya daha fazla metal plakanın ayrılması ile oluşturulur. Süperkapasitörler ise elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır [34], [35]. Süperkapasitörler, ayrıca ultra kapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak bilinirler. Şekil 2.2'de elektrokimyasal kapasitörler için kullanılan elektrolitler gösterilmektedir [36]. Elektrolit malzemesi olarak sülfürik asit, KOH, Na_2SO_4 (sodyum sülfat) gibi çözeltiler kullanılmaktadır [40]. Süperkapasitörler temel olarak üç gruba ayrılabilir. Bunlar elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir. Şekil 2.3'te süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot çeşitleri gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit malzemelerinin sınıflandırılması [40]

2.3.1 Süperkapasitör Türleri

Süperkapasitörler EDLC ve psödokapasitörler olmak üzere geleneksel olarak ikiye ayrılır. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), kapasitör mantığıyla aynı olan ama iletken plakaların içinde elektrolit içeren bir malzeme ile ayrılmadığı sistemlerdir. Psödokapasitörler ise elektrot yüzeyindeki hızlı redoks reaksiyonları yoluyla elektrik yükünü depolar. Bu tip süperkapasitörlerde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu görülmekte ve daha yüksek kapasitans değerleri elde edilebilmektedir. Son zamanlarda yeni bir tür olarak tercih edilen hibrit kapasitörler ise hem çift tabaka kapasitans hem de psödokapasitans özelliği gösterirler [37], [38]



Şekil 2.3 Kapasitörlerin sınıflandırılması [37]

Psödokapasitorlerin aksine, kullanılan her iki elektrotun da karbon bazlı malzemelerden oluştuğu elektrik çift tabaka süperkapasitörlerde, elektrotların birbirine temas etmesini ve böylece sistemde kısa devre oluşmasını engellemek amacıyla separatör kullanılır. Çözeltideki iyon transferinde aktif olarak görev alan ayırıcı malzemeler genellikle poroz ve yalıtkan olarak tercih edilmektedir. Bu şekilde sistemde kullanılan bileşenler elektrotlar, bunları ayıran separatör ve elektrolitten ibarettir. Sisteme güç uygulandığında, elektriksel olarak çift tabakanın oluşması şu mekanizma ile gerçekleşmektedir: İki elektrottan pozitif tarafta biriken pozitif yükler, elektrolit sayesinde eşit miktarda negatif yükü kendine çekerek sistemin pozitif yüzeyinde çift tabaka şeklinde bir elektriksel yük depolar. Aynı şekilde karşı elektrottaki negatif tarafta biriken negatif yükler de eşit miktarda pozitif yükü kendine çekerek sistemin negatif yüzeyinde çift tabaka şeklinde bir elektriksel yük depolar. Böylece sistemde her iki yüzeyde (tabakada) bir tanesi pozitif elektrot ile elektrolit elektrolitin arasındaki yüzeyde ve diğeri negatif elektrot ile elektrolitin arasındaki yüzeyde olmak üzere iki tane yük depolamış çift tabaka gözlemlenir. Elektrik çift tabaka süperkapasitörlerde pozitif veya negatif elektrotlar ile elektrolit çözeltisi arasında herhangi bir yük aktarımı meydana gelmez. Enerji elektrostatik olarak depolandığı için sistem şarj deşarj için

kararlı bir performans gösterir. Enerji depolama sadece elektrotların yüzeyinde olduğu için, EDLC'lerde yüzey alanının yüksek olması önem taşır.

Psödokapasitörlerde ise elektrot malzemesi olarak metal oksitler veya iletken polimerler kullanılır. Bu tip kapasitörlerde, enerji Faradaik yük transferi ile oluşan redoks reaksiyonları sonucu elektrokimyasal olarak depolanır. Süperkapasitörlerde elektrodun geniş yüzey alanına sahip olması istenir [39]. Süperkapasitörlerde kullanılan pozitif ve negatif elektrotlar aynı malzemeden yapılmışsa sistem simetrik süperkapasitör, farklı malzemelerden yapılmışsa asimetrik süperkapasitör olarak adlandırılır.

2001 yılında keşfedilen asimetrik süperkapasitörlerde, genel itibariyle elektrotlardan bir tanesi karbon esaslı elektrot iken diğeri Faradaik olan reaksiyonlara izin veren bir elektrottur [40]. Faradaik reaksiyonların gerçekleştiği elektrotta elektrokimyasal redoks reaksiyonu sebebiyle enerji yoğunluğu arttırılabilir [41].

2.3.2 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemesi sistemin spesifik kapasitansı için oldukça önemlidir. Şekil 2.3'te süperkapasitörlerde kullanılan elektrot tipleri verilmiştir.

2.3.2.1 Karbon ve Türevleri

Karbon kaynaklı kullanılan elektrot malzemeleri arasında grafit, grafen, karbon nanotüpler gibi malzemeler bulunurlar. Karbon bazlı elektrotlar elektrokimyasal enerji olarak depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak yaygın olarak tercih edilir. Karbon esaslı sistemler, diğer elektrot tiplerine göre daha yüksek yüzey alanı ve mekanik kararlılık sağlarlar ancak bu malzemeler genellikle pahalıdır ve iç dirençleri yüksektir [38].

2.3.2.2 Metal Oksitler

Rutenyum oksit, kobalt oksit, nikel oksit, vanadyum oksitler en çok tercih edilen metal oksitlerdir. Metal oksitler süperkapasitörler için geleneksel karbon malzemelerden daha fazla enerji yoğunluğu ve polimer malzemelerden daha iyi elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadırlar. Elektrot malzemesi olarak kullanılan

metal oksitlerin bazıları (RuO_2) nadirdir ve pahalıdır. Bu elektrotların yüzey alanı ve porozite gibi özelliklerini kontrol etmek zordur ve bu sistemler yüksek bir elektriksel dirence sahiptir[42].

2.3.2.3 İletken Polimerler

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan iletken polimer arasında polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerler yer almaktadır İletken polimerlerin elektriksel iletkenlikleri, yüzey alanları ve gözeneklilikleri yüksek olmakla birlikte mekanik kararlılıkları istenilen seviyelerde değildir. İletken polimerlerin iki boyutlu nano malzemeler ile oluşturulabilecek kompozitlerinin iletken polimerlerin iletkenliğini ve mekanik kararlılığını arttırması beklenmektedir.

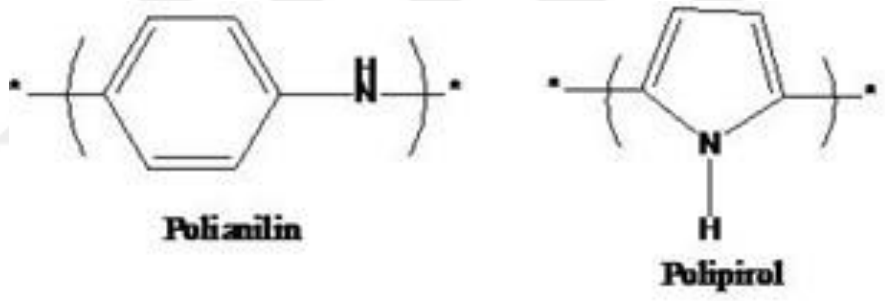
2.3.2.4 Kompozitler

Elektrot olarak kullanılan karbon ve türevleri, metal oksitler ya da iletken polimerler birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Bu yüzden yeni elektrot malzemelerinin keşfi önemlidir. Bununla birlikte bu malzemelerin birbirleriyle birlikte kullanımı yada başka malzemelerle kullanımı oldukça ilgi çekicidir [5]. İletken polimerlerin iki boyutlu nano malzemeler ile oluşturulabilecek kompozitlerinin iletken polimerlerin iletkenliğini ve mekanik kararlılığını arttırması beklenmektedir. Sahip oldukları özgül yüzey alanlarıyla ve üstün özellikleriyle grafen ve fosforenin enerji depolama sistemlerinde iletken polimerle oluşturacakları kompozitler ilgi çekici hale gelmektedir.

2.4 İletken Polimerler

Polimerler, monomer olarak adlandırılan basit moleküllerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir ve genel itibariyle yalıtkandırlar. İletken polimerler ise elektriği ileten, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan yeni nesil organik malzemelerdir. İletken polimerler 1977 yılında Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger çalışmaları sırasında keşfedilmiştir ve bu çalışma ile 2000 yılında keşifte yer alan bilim insanları kimya Nobel ödülünü almıştır [35]. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran en önemli özellik tek ve çift

bağlardan oluşan konjuge zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu malzemeler, uzun konjuge çift bağlı zincirler sayesinde iletkenlik kazanırlar [36]. Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılan iletken polimer arasında polipirol, polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerler yer almaktadır. Diğer polimerlere göre daha geniş bir yüzey alanına sahip bu malzemeler daha düşük maliyete ve daha yüksek kapasitansa sahiptirler. Elektrot olarak kullanılan iletken polimerlerin özellikle mekanik kararlılıkları istenilen seviyelerde değildir [38]. Bu malzemelerin kullanım alanları arasında süperkapasitörlerde bulunmaktadır ve özellikle düşük kararlılık bu kullanım alanı için önemli bir sorun teşkil etmektedir [37][39]. Şekil 2.4'te Pani ve PPy'nin kimyasal yapısı görülmektedir. Farklı oksidasyon durumları ve doplanmalarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda polianilin formları bulunmaktadır. PPy ise yüksek elektriksel iletkenliği ve kararlılığıyla öne çıkmaktadır.



Şekil 2.4 Polianilin ve polipirol yapısı [46]

İletken polimerlerin sentez yöntemleri arasında kimyasal, elektrokimyasal ve piroliz yöntemleri bulunur [41]. Kimyasal polimerizasyon yönteminde monomer uygun çözücüde çözülerek, bir katalizör yardımıyla, yükseltgeme veya indirgeme aracı (asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir [43]. Kimyasal polimerizasyon yöntemi, yığın miktarda malzemeyi düşük maliyetle üretmek gibi önemli avantajları vardır. Ancak yükseltgenme basamağını kontrol edilememesi ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi önemli dezavantajlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde ise iletken polimerler, çözelti içinde monomerlerin elektrot yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmeyle

tepkimeleriyle birlikte elektrot yüzeyine birikmesiyle oluşur. Elektrokimyasal sentez dönüşümlü voltametri yöntemiyle üç elektrotlu sistemde gerçekleşir. İndirgenmeden dolayı gerçekleşen akım katodik akım, yükseltgenmeden dolayı meydana gelen akım anodik akımdır [44], [45]. İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile üretilmesi kimyasal yöntemle üretime göre daha basit ve hızlıdır. Elektrokimyasal yöntemin diğer avantajları ise oda sıcaklığında olması, elde edilen filmlerin homojen olması, film kalınlığın kontrol edilebilir olması olarak gösterilebilir. Bu avantajlar sebebiyle bu tez çalışmasında iletken polimerlerin üretiminde elektrokimyasal sentez tercih edilmiştir.

2.5 İki Boyutlu Malzemeler

İki boyutlu (2D) nanomalzemeler 1-100 nm'ye kadar ve hatta daha büyük yanal boyutta tabaka benzeri yapılara sahipken, kalınlıkları ise sadece tek veya birkaç atom kalınlığındadır (tipik olarak 5 nm'den az). 2004 yılında Novoselov'un grafitten grafen eldesi iki boyutlu malzeme teknolojisinin başlangıcında çığır açmıştır [48]. 2D malzemeler sahip oldukları yüksek optik, yüksek elektronik ve yüksek özgül yüzey alanı gibi birçok üstün özellik sebebiyle başta süperkapasitör, lityum-iyon bataryalar ve sensörler olmak üzere biyoteknoloji gibi birçok farklı alanda da kullanılmaktadır. Grafen, borofen, fosforen gibi iki boyutlu malzemeler hem üstün özellikleri hem de kullanım alanları sebebiyle ilgi çekici bir konumdadırlar. Fosforen sahip olduğu yüksek kapasitans ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerine ek olarak sergilediği psedökapasitif davranışı sayesinde enerji depolama sistemlerinde tercih edilmektedir [9].

2.5.1 Fosforen

Fosfor ilk olarak 1914 yılında Bridgman tarafından keşfedilmiştir [46]. Fosforun sanayi uygulamaları arasında kibrit üretimi, havai fişek üretimi ve kimyasal gübre üretimi bulunmaktadır [47]. Fosforun allotropları arasında gösterilen kırmızı fosfor, beyaz fosfor ve siyah fosfor farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler [48]. Kırmızı fosfor çevre dostu, kimyasal olarak kararlı ve iyi bir özgül kapasiteye sahip olmakla birlikte bu maddenin elektrik iletkenliği düşüktür. Beyaz fosfor ise yüksek derecede reaktiftir ve toksik özelliğe sahiptir [17]. Fosforun bir diğer allotropu olan siyah fosfor istiflenmiş katmanlı yapıya sahiptir. Bu katmanlar

arasında ise zayıf Van der Waals etkileşimleri mevcuttur [49]. Fosfor allottropları arasında siyah fosfor termodinamik açıdan en kararlı yapıdır [15]. Siyah fosfor çevre dostu olması, ayarlanabilir geniş bant aralığına sahip olması, yüksek kapasiteye sahip olması, yüksek kimyasal kararlığa sahip olması, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve anizotropik bir yapısı olması sebebiyle süperkapasitörlerde umut verici bir elektrot malzemesi haline gelmektedir [18], [20], [50]. Siyah fosfor tabakalarının ayrılması ile oluşan fosforenin iki boyutlu yapısı 2014 yılında Zhang ve arkadaşları tarafında keşfedilmiştir [16]. Şekil 2.5'te fosforenin kafes yapısı gösterilmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte fosforen, optoelektronik uygulamalarda [51], lityum-iyon bataryalarda [52], süperkapasitörlerde [53],biyomedikal uygulamalarda [54]ve kataliz [55]gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.



Şekil 2.5 Fosforenin üç boyutlu kafes yapısı [18]

Siyah fosfor ilk olarak yüksek basınç (>1.2GPa) ve yüksek sıcaklıkta (>200 °C) beyaz fosfordan elde edilmiştir [55]. Bununla birlikte siyah fosfor sentezlemek için kimyasal buhar biriktirme yöntemi gibi birçok yol geliştirilmiştir. Örneğin civa kataliz yöntemi, beyaz fosforun metalik civa ile 360°-380° 'de yaklaşık iki gün boyunca karışmasıyla gerçekleştirilir [56]. Sıvı bizmut yönteminde ise kırmızı fosfordan yola çıkılarak bizmutun katı sıvı reaksiyonu sonucu fosforen elde edilir [57]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, yüksek basınçta yüksek kaliteli kristaller elde edilmesini sağlasa da yüksek enerji gereksinimine ve düşük verimine sahiptir.

Civa katalizi yöntemi ve sıvı bizmut çalışmaları ise toksik kimyasal kullanılması sebebiyle seri üretime uygun değildir. Reaksiyon hızlandırıcıların (katalizörlerin) kullanıldığı yaklaşımda ise düşük basınç ve toksisite olmamasına rağmen verim düşüktür [15], [17]. Son zamanlarda ise yüksek enerjili bilyali öğütme[22], ultrasonik eksfoliyasyon [17] ve mikrodalga destekli sıvı faz sentezi [58] gibi yöntemler de denenmektedir. Ancak bu sentezlerin düşük kalitesi, endüstriyel uygulamayı engeller. Aşağıdan yukarıya üretim metotlarının da denenmesiyle birlikte [59] yapılan çalışmalarda siyah fosfor eldesinde genel olarak yüksek sıcaklık tercih edilmektedir. Literatürde yer alan siyah fosfor üretimi için gereken en düşük sıcaklıklar olarak 120 °C'den başlamaktadır [60]. Bu sebeple fosforenin tek basamakta daha düşük sıcaklıkta ve daha uygun maliyette üretilmesi önem arz etmektedir.

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler ve Cihazlar

Süperkapasitör elektrot malzemesi üretiminde kullanılmak üzere anilin (≥%99), pirol (≥%99) ve sülfürik asit (%97) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneyler boyunca aMillipore Milli-Q Direct 16 ile deiyonize edilmiş ultra saf su kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentez ve karakterizasyon işlemleri beş boyunlu cam elektrokimyasal hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu sistem içerisinde çalışma elektrotu olarak grafit kalem ucu (PGE) elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl içinde) ve karşıt elektrot olarak Pt kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının hazırlanmasında grafit kalem uçları (Tombow, HB, D: 0,5 mm) 3 cm uzunluğunda parçalar halinde kesilmiş ve her parçanın 0,1 cm^2 yüzey alanı olacak şekildeki kısmı elektrolit çözeltisine daldırılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirmek için Gamry Reference 1010B Potansiyostat/ Galvanostat kullanılmış ve tüm bu analizler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

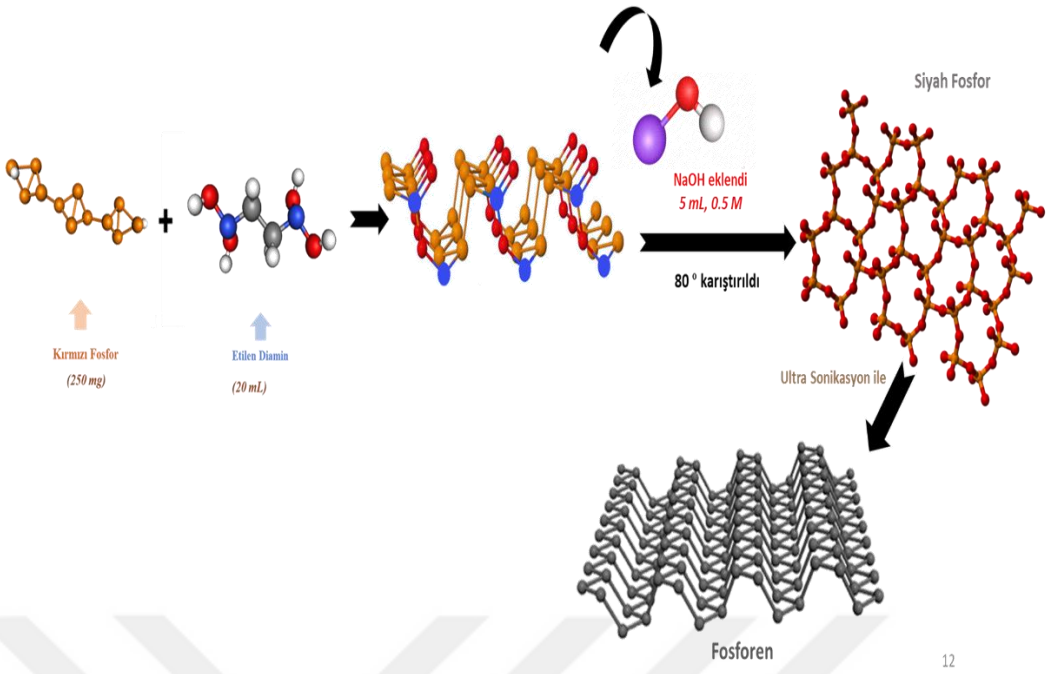
Fosforen sentezi için kullanılmak üzere kırmızı fosfor (>%97) Acros Organic, etilen diamin (>%98) Carlo Erba, sodyum hidroksit (>%98) ve etanol (>%96) Merck'ten satın alınmıştır. Sentez işlemi geri soğutuculu reflaks düzeneğinde sistemin manyetik karıştırıcı ile karıştırılması ile yapılmıştır. Tartımlar için hassas terazi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan cihazlar ve bu cihazların özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan yöntem /Cihaz-Marka

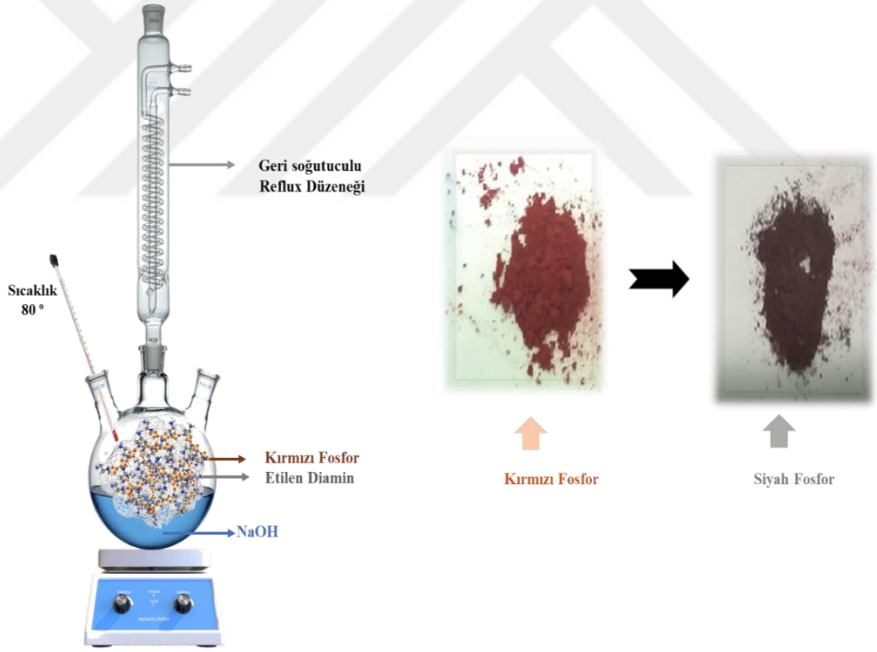
Kullanılan Cihazlar	Marka ve özellik
Potantiyostat/Galvanostat	Referance 1010B, Gamry Instruments, A.B.D
XPS	Specs-Flex XPS
SEM	Carl Zeiss Ultra Plus
TEM	Hitachi HT-7700
XRD	Polikristal XRD
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100
RAMAN	WITech Alpha 300R

3.2 Siyah Fosforun Kimyasal Sentezi

Şekil 3.1'de fosforenin sentezi şematik olarak gösterilmektedir. Kimyasal sentez ilk önce kırmızı fosforun (RP) mekanik olarak öğütülmesiyle başlatılmıştır. Daha sonra öğütülmüş kırmızı fosfor etilendiamin ile karıştırılarak manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Ardından çözeltiye sodyum hidroksit ilave edilerek sıcaklık artırılmaya başlanmış, istenilen sıcaklığa ulaşıldığında ise Şekil 3.2'de geri soğutuculu reflaks düzeneğinde belirlenen sürelerde malzeme oluşumu takip edilmiştir. Kimyasal sentez için Tablo 3.2'de görüldüğü gibi kırmızı fosfor, sodyum hidroksit, sıcaklık ve süre optimizasyonu yapılmıştır.



Şekil 3.1 Siyah fosforun (fosforenin) sentezi



Şekil 3.2 Kırmızı fosfordan siyah fosfora tek adımlı sentez

Fosforen üretimi kapsamında kırmızı fosfor miktar optimizasyonunun yapılması amacıyla farklı miktarlarda (50 mg, 100 mg, 250 mg) kırmızı fosfor mekanik olarak öğütülerek deneye hazır hale getirilmiştir. Daha sonra ön işlemden geçirilmiş 250 mg kırmızı fosfor, 20 mL etilendiamin ile manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında damla damla karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltiye farklı konsantrasyonlarda (0,1 M, 0,5 M, 1 M ve 5 M) 5 mL NaOH ilave edilerek;

sentez, bir geri akış düzeneğinde farklı sıcaklıklarda (60 °C, 70 °C ve 80 °C) ve zamanlarda (30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 6 saat ve 12 saat) gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.2).

Isıtılan karışımlar, oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve siyah fosfor etanol ile süzülmüştür. Süzme işleminden sonra üretilen siyah fosfor 100-110 °C'de 5 saat kurutulmuştur. Bu reaksiyonda etilendiamindeki amidojen bağlarının kırılmasıyla kırmızı fosfordaki dörtlü bağ yapıyı işgal etmiş ve yapı siyah fosfora dönüşmüştür. Yapılan deneyler sonucunda 250 mg kırmızı fosfor, 20 mL etilendiamin ve 5 mL 0,5 M NaOH içeren karışımın, 80 °C sıcaklıkta 6 saatte geri soğutucu altında karıştırıldığı durumda siyah fosfor oluşumunun en yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. Optimum sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklara gidildiğinde malzemenin kırmız renkten sarı renge dönüştüğüne ya da çözüldüğü gözlemlenmektedir.

Tablo 3.2 Kimyasal sentez parametreleri

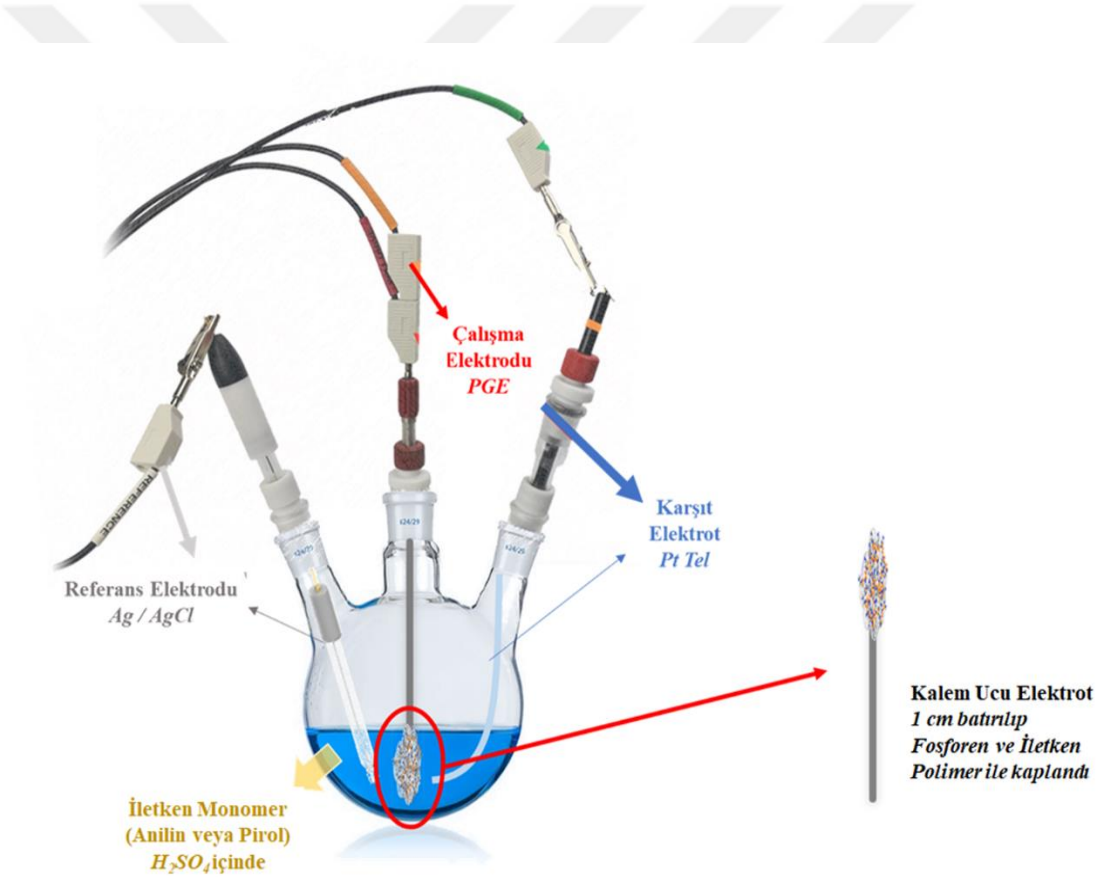
Kırmızı Fosfor	*Etilendiamin*	*Sodyum Hidroksit*	*Sıcaklık*	*Zaman*
50 mg	20 mL	0,1 M, 5 mL	60 ° C	30 dk
				1 sa
100 mg		0,5 M, 5 mL	70 ° C	2 sa
				3 sa
250 mg		1 M, 5 mL	80 ° C	6 sa
				12 sa
		5 M, 5 mL		

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, sodyum hidroksit ve etilendiamin varlığında kırmızı fosfordan başlanarak tek adımda siyah fosfor elde edilmiştir. Elde edilen siyah fosfor, ultrasonikasyon işlemi ile dağıtılarak iki boyutlu malzeme olan fosforen haline getirilmiştir.

3.3 Elektrokimyasal Polimer Sentezi ve Katkılama

Bu çalışma kapsamında elde edilen fosforen, elektrokimyasal olarak üretilen iletken polimerin (polianilin ve polipirol) yapısına eş zamanlı olarak eklenmiş ve fosforen içeren yeni tip iletken polimer ve kompozit süperkapasitör elektrot malzemeleri üretilmiştir.

İletken polimer sentezi için 3 elektrotlu bir elektrokimyasal sistem kullanılmıştır. Şekil 3.3'te gösterilen bu sistemde çalışma elektrotu olarak grafit kalem ucu (PGE) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans olarak Ag/AgCl (3M KCl içinde) kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Fosforen katkılı iletken polimer kompozit üretimi için üç elektrotlu sistem

Elektrokimyasal sentez, optimum monomeri belirlemek için 4 adımda gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.3 ve 3.4' de ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, ilk adım olarak optimum potansiyel aralığı belirlenmiş, daha sonra sırasıyla optimum asit derişimi ve optimum anilin ve pirol monomeri değerleri belirlenmiştir. Son olarak, yapılan elektrokimyasal deneylerle optimum döngü sayısı belirlenmiştir. Elektrokimyasal analizde, beş boyunlu bir hücrede standart bir üç elektrotlu sistem kullanılmış, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopi testleri uygulanmıştır.

Tablo 3.3 Siyah fosfor ve polianilin kompozit üretimi için optimizasyon parametreleri

	Potansiyel Aralık	*H_2SO_4 Asit*	*Anilin Monomer*	*Döngü*	*Katkı*
	-0,3 V – 1,2 V	0.05 M	0.01 M	1 Döngü	3 mg
	-0,6 V – 1,2 V	0.1 M	0.05 M	5 Döngü	5 mg
	-0,3 V – 0,8 V	0.2 M	0.07 M	10 Döngü	10 mg
	-0,9 V – 1,0 V	0.5 M	0.1 M	20 Döngü	15 mg
	-0,9 V – 1,2 V	1.0 M	0.2 M	40 Döngü	20 mg
		2.0 M	0.4 M	50 Döngü	25 mg
Sabit Değer	*0.1 M H_2SO_4 0.1 M Anilin 10 Döngü*	*-0,6 V – 1,2 V 0.1 M Anilin 10 Döngü*	*-0,6 V – 1,2 V 1.0 M H_2SO_4 10 Döngü*	*-0,6 V – 1,2 V 1.0 M H_2SO_4 0.4 M Anilin*	*-0,6 V – 1,2 V 1.0 M H_2SO_4 0.4 M Anilin 20 Döngü*

Tablo 3.4 Siyah fosfor ve polipirol kompozit üretimi için optimizasyon parametreleri

	Potansiyel Aralık	*H_2SO_4 Asit*	*Pirol Monomer*	*Döngü*	*Katkı*
	-0,3 V – 0,9 V	0.05 M	0.01 M	1 Döngü	5 mg
	0V – 0,8 V	0.1 M	0.1 M	5 Döngü	10 mg
	0V – 1,5 V	0.2 M	0.2 M	10 Döngü	15 mg
	-0,5 V – 0,8 V	0.5 M	0.4 M	20 Döngü	20 mg
	-0,5 V – 1,5 V	1.0 M	0.5 M	40 Döngü	25 mg
		2.0 M	1 M	50 Döngü	30 mg
					35 mg
Sabit Değer	*0.1 M H_2SO_4 0.1 M Pirol 10 Döngü*	*-0,3 V – 0,9 V 0.1 M Pirol 10 Döngü*	*-0,3 V – 0,9 V 0.2 M H_2SO_4 10 Döngü*	*-0,3 V – 0,9 V 0.2 M H_2SO_4 0.5 M Pirol*	*0,3 V – 0,9 V 0.2 M H_2SO_4 0.5 M Pirol 5 Döngü*

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Üretilen fosforenin kimyasal yapı analizi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) ile; spektroskopik analizi Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ile; morfolojik analizleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrumu (SEM-EDS) ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) analizleri kullanılarak incelenmiştir.

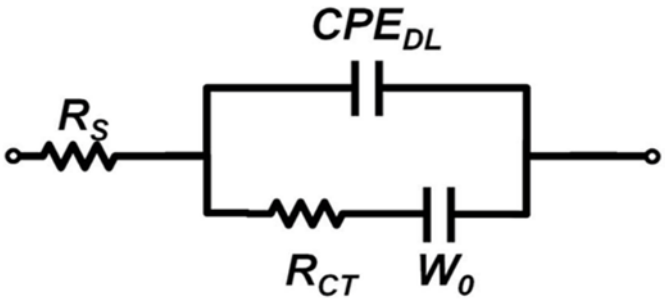
3.4.1 Dönüşümlü Voltametri (CV)

Potansiyodinamik elektrokimyasal ölçüme dayanır. Dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılan çalışma elektroduyla ilgili akıma karşı uygulanan voltaj çizilir. Çalışma elektrotları ve referans elektrotları arasında potansiyel uygulanarak ölçüm yapılır bu arada sırasıyla çalışma ve karşı elektrotlar arasında akımda hesaplanır. CV ölçümleri için sırasıyla çalışma, referans ve karşı elektrotlar olmak üzere üç elektrot gereklidir [59]. Potansiyelin kontrolünün yapıldığı ve akımın ölçüldüğü yer çalışma elektrottur, burada indirgenme veya yükseltgenme gerçekleşmektedir. Çalışma elektrot potansiyelini ölçmek için referanstan faydalanılır ve referans elektrot içinden akım geçmediği sürece sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Genelde, gümüş-gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl) kullanılabilir. Çalışma elektrodu aracılığıyla çözeltiye akan akım, karşıt elektrot aracılığıyla çözeltiden ayrılır. Platin veya karbon gibi reaktif olmayan, yüksek yüzey alanlı elektrotlar karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Bu üç elektrotun daldırılacağı elektrolit, yeterli iletkenliği sağlamalıdır. Burada elektrot ve elektrolit için kullanılan malzemeler deney sırasında erişilebilecek potansiyel aralığını belirler. CV yöntemi hem malzeme sentezlemede hem de üretilmiş olanın malzemenin süperkapasitif özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

3.4.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Malzemelerin arayüzey ve kitlesel özelliklerini araştırmak ve ilgili fiziko-kimyasal parametreleri ölçmek için yaygın olarak elektrokimyasal empedans tekniği kullanılır. (EIS) ölçümleri, belirli bir potansiyelde bir süper kapasitörün empedansını vermektedir. Bu tez çalışmasında, EIS analizleri, üretilen modifiye elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılarak, 1.0 M sülfürik asit içerisinde 5 mV amplitüt voltajda ve 0.01 Hz ile 20000 Hz yapılmıştır. Nyquist grafiği, bilinen frekans aralıkları üzerindeki empedans spektrumlarını gösterir. EIS ölçümleri kullanılarak empedansın bu hayali kısmından frekansla ilgili olan (Z), hesaplanabilir. Şekil 3.4'te EIS grafikleri fit edilirken kullanılan eşdeğer devre modeli gösterilmektedir. Şekil 3.4'te Çözelti direnci (Rs), ohmik direnç elektrot ve çözelti dirençlerini içeren elektrot/elektrolitin temas direncidir. Elektrot

bağlantılarının oluşturduğu direnç olan Rs çözeltinin iletkenliği ile ilişkilidir [61]. Elektrot kinetiğini tahmin etmek yük transfer direnci (Rct) kullanılır [62]. Elektrot/elektrolit arayüzünün çift tabaka kapasitansı (Cdl), anlamına gelir ve bu değer sistemin kapasitansının belirlenmesinde yardımcı olup kapasitif özellikler hakkında yorum yapılabilmesini olanak sağlar [63]. Warburg empedans değeri difüzyon kontrollü reaksiyonların davranışlarının anlaşılmasında kullanılan temel bir devre parametresidir [64].



Şekil 3.4 EIS grafikleri fit edilirken kullanılan eşdeğer devre modeli

3.4.3 Galvanostatik Şarj-Deşarj

Şarj-deşarj tekniği ile ölçülmekte ve elektrokimyasal süperkapasitör (EC) için önemlidir. Enerji depolama mekanizmasında, kapasitör ve pil arasındaki değerli fark, EC'nin şarj ve deşarj voltajının, yüzey kontrollü şarj depolama yapıları nedeniyle zamanla doğrusal olarak artması ve azalmasıdır. İdeal bir pil ise, faz dönüşüm süreci sebebiyle deşarj veya şarj işlemi sırasında normalde sabit bir voltaja sahip olmaktadır. Bu yöntemin sonuçları, sırasıyla kapasitif ve pil davranışını direkt olarak temsil edebilir. EC'lerin ve pillerin performansını güvenilir bir şekilde değerlendirdiği için galvanostatik şarj deşarj tekniği genelde yaygın kullanılmaktadır. Katkılı ve katkısız elektrotlara 1.0 M sülfürik asit içerisinde 1000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren dönüşümlü şarj deşarj testleri yapılmıştır. Polianilin ve fosforen katkılı kompozit malzeme için sarj-desarj testleri 0-1.1 V aralığında 0.02 A akım yoğunluğunda uygulanmıştır. Polipirolün ve fosforen katkılı kompozit için sarj-desarj testleri 0-1 V aralığında 0.001 A akım yoğunluğunda uygulanmıştır.

4
SONUÇ VE ÖNERİLER

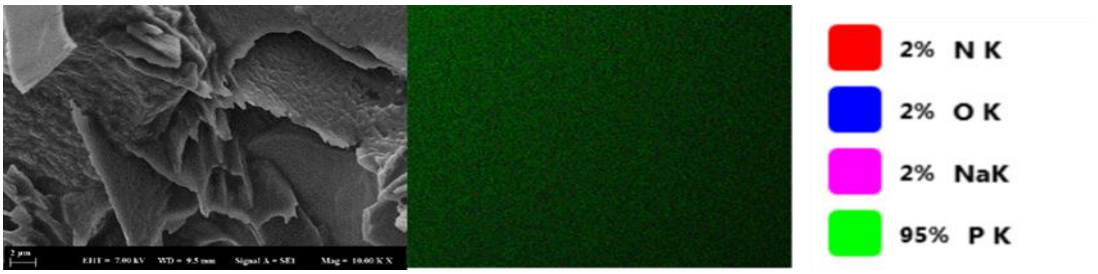
4.1 Fosforenin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, düşük bir enerji girdisi ile kırmızı fosfordan yola çıkılarak iki boyutlu bir malzeme olan fosforenin üretilmesi amaçlanmıştır. Üretilen fosforenin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile, kimyasal karakterizasyonu SEM-EDS dedektörü ile yapılmıştır. Malzemenin kimyasal karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile fosforenin kimyasal yapısını belirlemek için kullanılmıştır. Elde edilen ürünün kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) yöntemine başvurulmuştur.

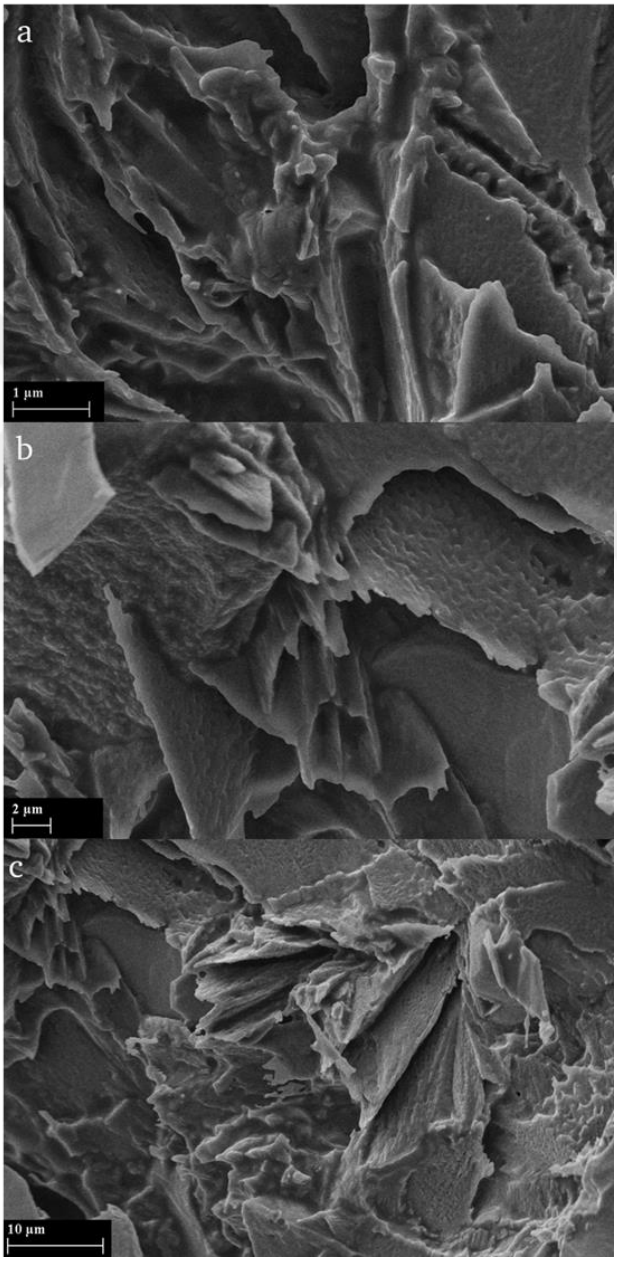
Şekil 4.1'de sentezlenen fosforen kimyasal kompozisyonunu oluşturan elementlerin dağılımını belirlemek için enerji spektrumunu analiz eden enerji dağılımı X -ışını spektrumu (SEM-EDS) gösterilmektedir.

EDS haritası ve spektrumu incelendiğinde, üretilmiş olan fosfor atomunun yapıya homojen olarak dağıldığı ve yapıda az miktarda da olsa oksijen safsızlığının olduğu görülmüştür. EDS analizine göre üretilen malzeme, P (%95 oranında), Na (%2 oranında) ve O (%2 oranında) elementlerinin bileşimi olarak ortaya çıkmıştır. Oksijen ve sodyumun fosforen tabakaları arasında adsorbe edilmiş olan sentezde kullanılan NaOH'den geldiği düşünülmektedir. Ayrıca oksijenin fosforen tabakalarının kısmı oksidasyonuna neden olduğu öngörülmektedir ki bu durum XPS analizleri ile de desteklenmiştir. XPS analizi ile ayrıntılı olarak açıklandığı üzere, P-P bağları C-C bağlarından daha zayıf olduğundan, havada oksitlenme eğilimindedirler. Tüm bunlara bakılarak, üretilen fosforenin EDS analizi yalnızca homojen dağılım olduğunu ispatlamakla kalmaz, ek olarak yapının 2 boyutlu (katmanları arasında oksijen boşluklarını tutabilen) bir malzeme olduğunu da kanıtlar.

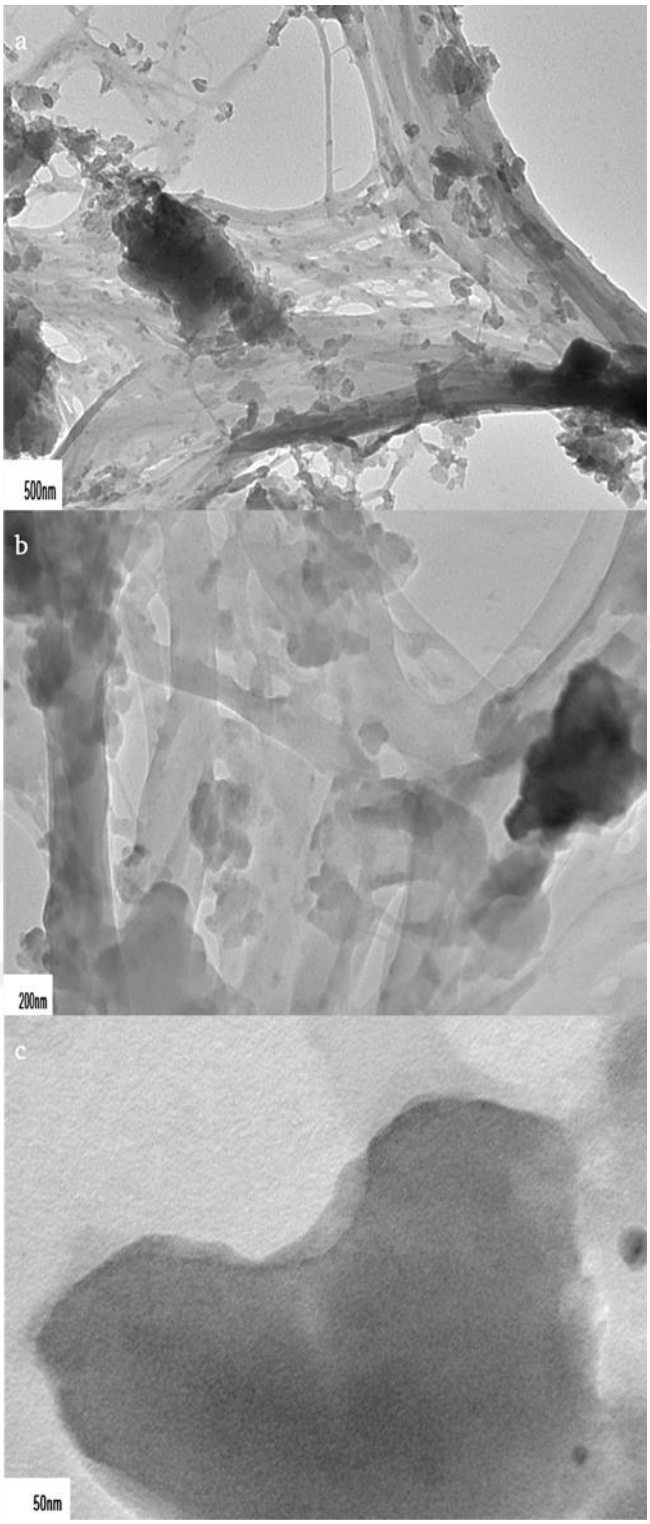
Fosforenin katman katman tabakalı yapısı, Şekil 4.2'de SEM görüntüleri ile farklı büyütmeler altında (5000X ve 10000X) açıkça gösterilmektedir. Sentezlenen fosforen, eş yönlü morfoloji sergilemektedir, ancak 10 μm'nin altında daha küçük bir parçacık boyutu dağılımına sahiptir. Fosforen parçacıkları, pullara (katmanlara) ayrılan amorf parçacıklara gömülü fosforun agregalarından oluşuyor gibi görünmektedir. [65], [66]. Sentezlenen fosforenin kesit alınmış SEM görüntüleri, yüzeyin bir düzleme dönüştürüldüğünü, topaklanmış parçacıkların görünmediğini ve iki boyutlu katmanlı yapının kırmızı fosfordan daha yoğun olduğunu ispatlamaktadır. Sentezlenen fosforenin morfolojik değişikliklerini gösteren geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, yüzey, tabaka boyutu, FF katmanlarının kristalliği hakkında ek ayrıntılar sağlamak için 15000, 40000 ve 150000 büyütmede çekilmiştir. Şekil 4.3 fosforen katmanlarının literatürdeki görüntülerle tutarlı olan farklı büyütmelerde resimlerini göstermektedir[18], [63], [67]. Kaydedilen tabakalı desen, amorf bir malzemenin net özelliklerini gösterir ve yapıda kristalliğe rastlanmadığından bunun bir 2D fosforen olduğunu doğrular. TEM görüntüleri, μm boyutunda yanal boyutlara sahip 2D katman pulları göstermektedir. Fosforenin homojen olarak dağılımını gösteren çeşitli boyutlarda pul benzeri (kat kat kaplanmış) parçacıkların varlığı, etilendiaminin FF matrisi boyunca aglomerasyon olmadan iyi bir şekilde dağıldığını ortaya çıkarmaktadır. Malzemedeki bu homojen dağılım, fosforenin stabil bir katı çözelti oluşturduğu gerçeğini de yansıtmaktadır. Görüntüler, etilendiamin katmanlarının kırmızı fosforun etrafına sarıldığını ve üretilen FF katmanlı yapıdaki aktif malzeme ile destekleyici ağ arasında iyi bir temas olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4'te FF'e ait TEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil4.4 a sonikasyonla dağıtım işlemi yapılmadan önceki TEM görüntüsüne ve Şekil 4.4 b ise fosforenin sonikasyondan sonraki TEM görüntüsüne aittir. Sonikasyon işlemi yapıldıktan sonra siyah fosforun iki boyutlu fosforene dönüşümü TEM analizleri tarafından da desteklenmektedir.



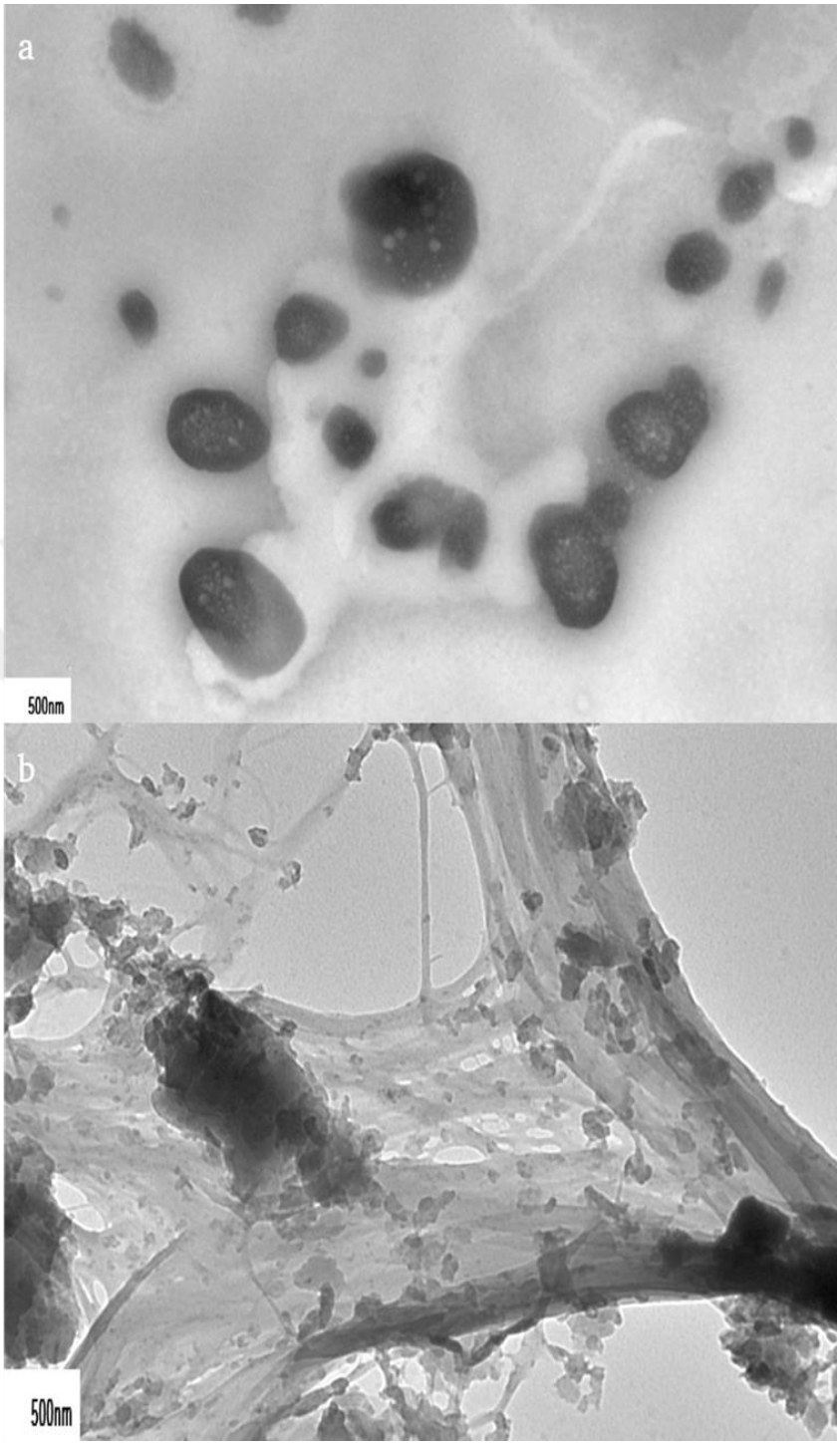
Şekil 4.1 FF'ye ait EDS-MAP görüntüleri



Şekil 4.2 FF'ye ait a) 10000X, b) 10000X, c) 5000X büyütmede elde edilmiş SEM görüntüsü



Şekil 4.3 FF'ye ait a) 15000X, b) 40000X c) 150000X büyütmede elde edilmiş TEM görüntüleri



Şekil 4.4 FF'ye ait 15000X büyütmede elde edilmiş TEM görüntüleri

Fosforenin kimyasal bileşimini ve yapısını görmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi kullanılmıştır. Fosforenin ayrıntılı P2p XPS spektrumu Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Saf siyah fosforun XPS spektrumu, beklendiği gibi elementel fosforun varlığını doğrulamıştır. Fosforen için P2p

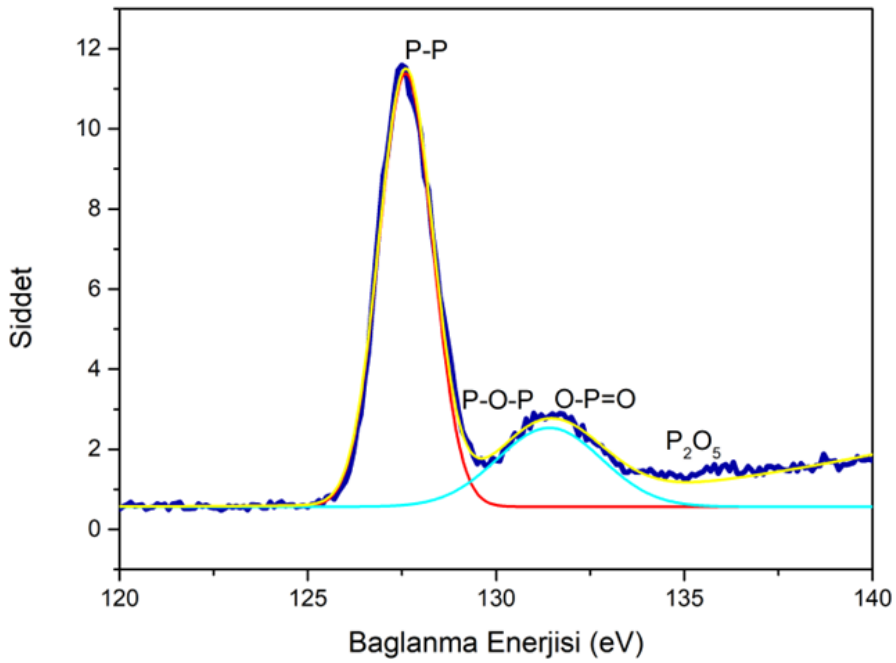
çekirdek seviyesi X-ışını fotoelektron spektrumunda, iki karakteristik pik kırmızı fosfordan FF'ye faz geçişini gösteren daha yüksek bağlanma enerjilerine doğru kaymıştır. P2p sinyali, 127−130 eV aralığında dar piklere ve 130- 135 eV arasında değişen geniş piklere bölünmüştür. 127.6 eV'deki pik fosforene ait $P2p_{3/2}$'ye, 131.4 eV'deki pik ise elementel fosforun $P2p_{1/2}$ enerji seviyesine karşılık gelmektedir [12], [13], [63], [67].

Kırmızı fosforun faz geçişinde, P-P bağı ile saf fosfor fazı üretilir. Piklerin fit edilmesiyle elde edilen XPS spektrumu, hazırlanan siyah fosfor malzemesinin P2p zirvelerinin ayrıştırıldığını göstermektedir. 127 eV'deki bağlanma enerjisi piki fosforun P-P bağına, 130 eV'deki pik P-O-P köprüleme bağına ve yaklaşık 133 eV'deki enerji ise elementel fosforun oksidasyonu nedeniyle oluşan O-P=O bağlanmasına aittir. Karakteristik fosfor piklerinin varlığı XPS spektrumlarında açıkça görülmekte ve fosforenin başarıyla sentezlendiğini desteklemektedir.

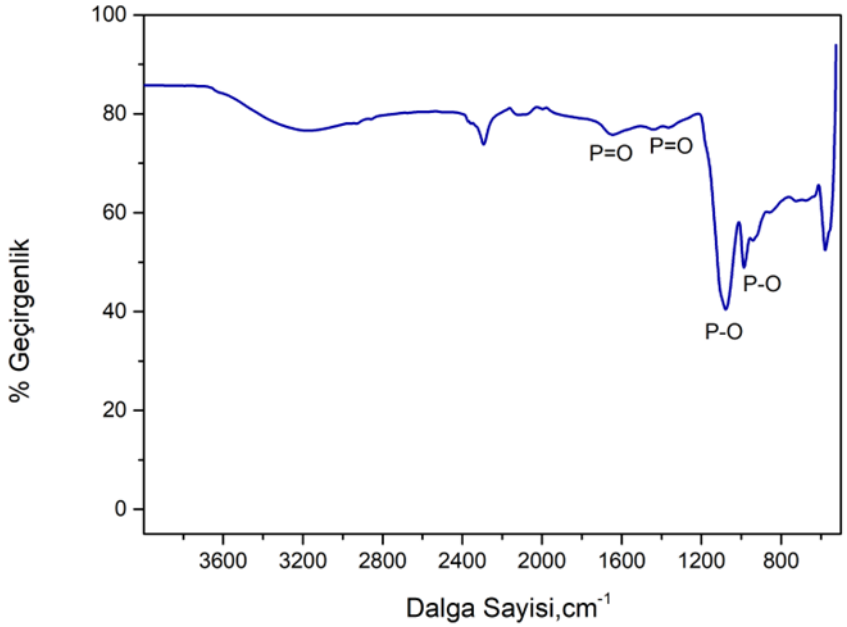
Üretilen fosforen, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile analiz edilmiştir. FF'in FT-IR spektrumu, P-O bağının 1012 cm^{-1} civarında gerilme titreşimini göstermiştir. 1100 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} 'de ortaya çıkan bantlar, P=O bağının gerilme titreşimine aittir [68], [69]. Hidroksilin zayıf eğilme ve germe titreşim modları sırasıyla 2400 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1}'de gözlenmektedir. Benzer şekilde, oksitlenmiş fosfora bağlı zayıf pikler 500 ve 900 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Etilendiaminin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, 3200 cm^{-1} civarındaki geniş absorpsiyon piki, amin gruplarının gerilmesine karşılık gelir. Fosforenin $-NH_2$ grubuyla ilişkili pikleri, amin bağı üzerinde bir koordinasyon bileşiği oluştuğunu ispatlar. Burada, etilendiamin etkisi şu şekilde ortaya çıkmaktadır: etilendiamin, amino grubundan fosfor atomuna elektron verir, amino grubunun elektron yoğunluğu azalır ve böylece $-NH_2$ pikinin yayılmasıyla birlikte spektrumda 3200 cm^{-1} civarlarındaki pik öne çıkar.

Şekil4.7'de kimyasal yöntemle farklı sodyum hidroksit derişimlerinde üretilmiş olan malzemelere ait XRD patterlerini göstermektedir. Saf fosforenin pikleri yaklaşık olarak 17°,35° ve 52°'de görülmektedir [70]. Şekil4.7'de 0.5 M sodyum hidroksit derişiminde bu pikler yaklaşık olarak 17°, 33° ve 48°'de gözlenmiştir. 0.1 M ve 1 M sodyum hidroksitte hazırlanan fosforenlerde ise sadece yaklaşık olarak

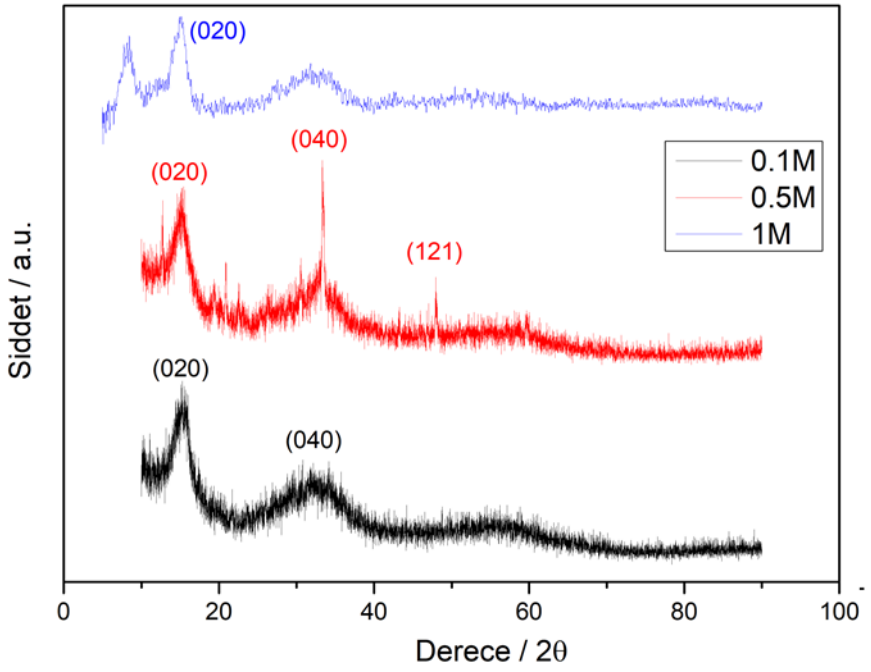
32 derecedeki pik gözlenebilmiştir. Bu pikler sentezin başarılı olduğunu gösterir. Aynı zamanda 0.5 M sodyum hidroksit derişimi içeren ortamda gerçekleştirilen sentez ile elde edilen fosforenin XRD patterni, bu derişimde üretilen malzemenin fosforene ait karakteristik pikleri kapsadığını göstermektedir. Bununla birlikte, $2\theta=15.1°$ civarında geniş bir pik ortaya çıkmıştır ki, bu pik numunede az miktar da olsa kırmızı fosforun hala mevcut olduğu göstermektedir [19], [71]. Yaklaşık $2\theta=15°$ ve $2\theta=34°$ gözlenen bu pikler sırasıyla (020) ve (040)düzlemine denk gelmektedir[60], [72].



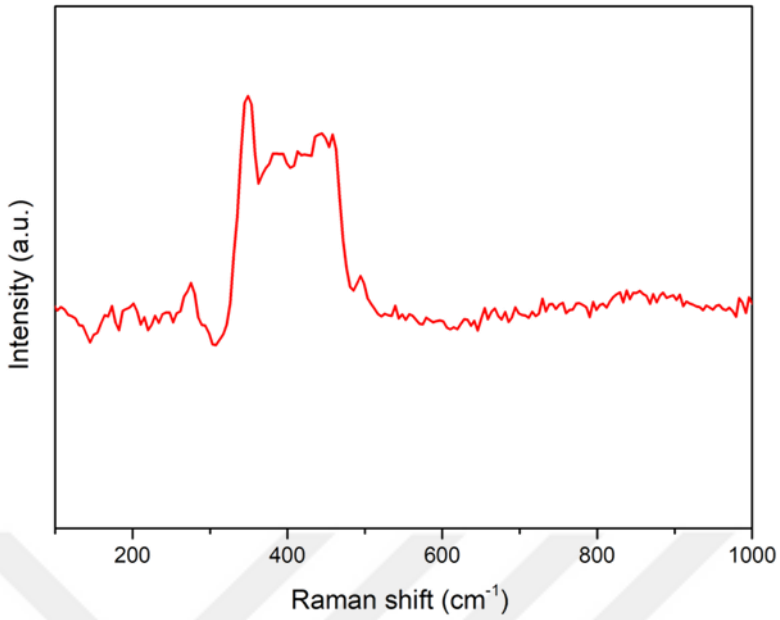
Şekil 4.5 FF'ye ait XPS spekturumu



Şekil 4.6 FF'ye ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.7 FF'ye ait XRD pattern



Şekil 4.8 FF'ye ait Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, fosforenin optik karakterizasyonu için yararlı bir araçtır. Şekil 4.8'de fosforene ait Raman spektrumları görülmektedir. Bu maddeye ait Raman spektrumunda yaklaşık 349 cm^{-1}, 362 cm^{-1} ve 458 cm^{-1}'de pikler gözlenmektedir. 349 cm^{-1}'de gözlenen pik kırmızı fosforun temel moduna atfedilir. 458 cm^{-1}'de fosforene ait karakteristik Raman pikleridir. Elde edilen spektrumlardaki pik şiddetleri, kimyasal yöntemle sodyum hidroksit varlığında kırmızı fosfordan siyah fosforun üretimini destekler niteliktedir [73].

4.2 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, anilinden yola çıkılarak tek basamakta ve oda koşullarında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak iletken polimer üretilmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, oluşan malzemenin yapısına önemli şekilde etki edecek olan potansiyel aralık optimizasyonu yapılmış ve farklı aralıklarda kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu kapsamda farklı aralıklarda sentezlenen malzemelere ait SEM, CV ve EIS verilerinden yola çıkılarak Pani üretimi için potansiyel aralık belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada Pani oluşumunu etkileyen

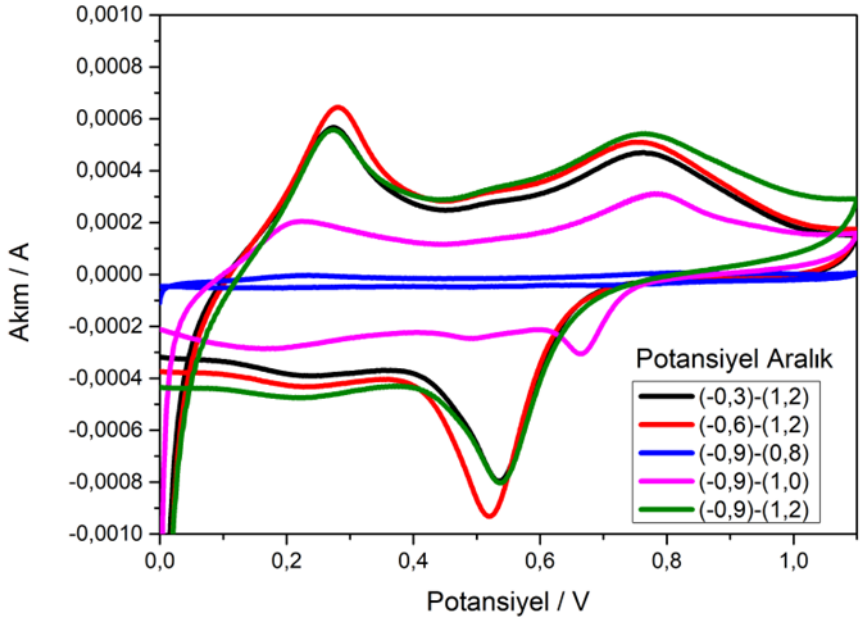
asit derişimi, monomer derişimi ve döngü sayısı optimize edilmiştir. Üretilen elektrotlar hem mikroskobik hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve kapasitif davranışları belirlenmiştir.

Farklı aralıklarda kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenen Pani maddesi için SEM analizi yapılmıştır. Sırasıyla (-0,3V) -(1,2V), (-0,6V) -(1,2V), (-0,9) -(0,8V), (-0,9V) -(1,0V) ve (-0,9V) -(1,2V) potansiyel aralıklarında sentezlenen elektrotlar Pani-AOP1, Pani-AOP2, Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 olarak isimlendirilmiştir. Sentez işlemi 0,1 M sülfürik asit ve 0,1 M anilin içeren oramda 10 voltametrik döngü ile yapılmıştır. Şekil 4.9'da farklı potansiyel aralıklarda üretilmiş olan polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametrik analizlerde elde edilen dikdörtgen alan ve pik akımı değerleri bir elektrotun sahip olduğu kapasitif davranış hakkında önemli bilgiler sunar. Pani-AOP2 elektrotunda 0 ile 1.1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin (-0,6V) -(1,2V) aralığında sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır[74]. Diğer potansiyel aralıklarda hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebebleri ise çalışılan bu potansiyel aralık değerlerinde iletken polimerin oluşmaması, aşırı yükseltgenmeye bağlı olarak iletken polimerin iletkenliğinin azalması veya yüzeyde oluşan gözenekli yapıların kapanması olabilir [75]. Şekil 4.10'da ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS yöntemiyle incelenen çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct), Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı (Cdl) parametreleri üretilen elektrotlara ait elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi noktasında önemli bilgiler sunmaktadır. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.1'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise Pani-AOP2 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.10 ve Tablo 4.1). Pani-AOP2 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu

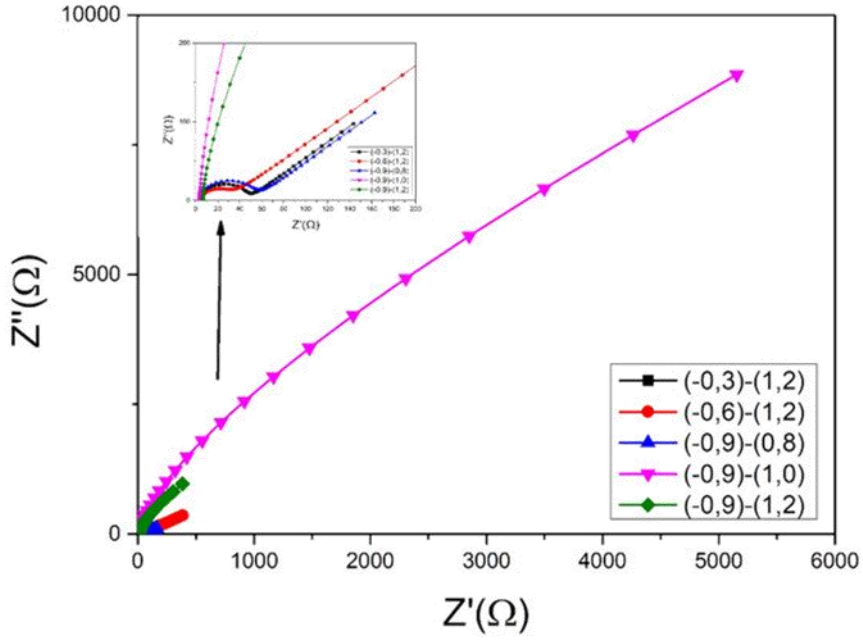
elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı potansiyel aralıklarda üretilmiş olan polianilin esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen Pani-AOP2 elektrotunun SEM görüntüsünde gözenekli klasik polianilin yapısı görülmektedir (Şekil 4.11a) [76]–[78]. Pani-AOP2'ye yakın bir kapasitif davranış gösteren Pani-AOP1 (Şekil 4.11b) elektrotunda da gözenekli bir yapı gözlenmekle birlikte en düşük kapasitif davranışa sahip olan Pani-AOP3 (Şekil 4.11c) elektrotunun yüzeyinde bir kaplamanın olmadığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun potansiyel aralık değeri -0,6 V ile 1,2 V olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

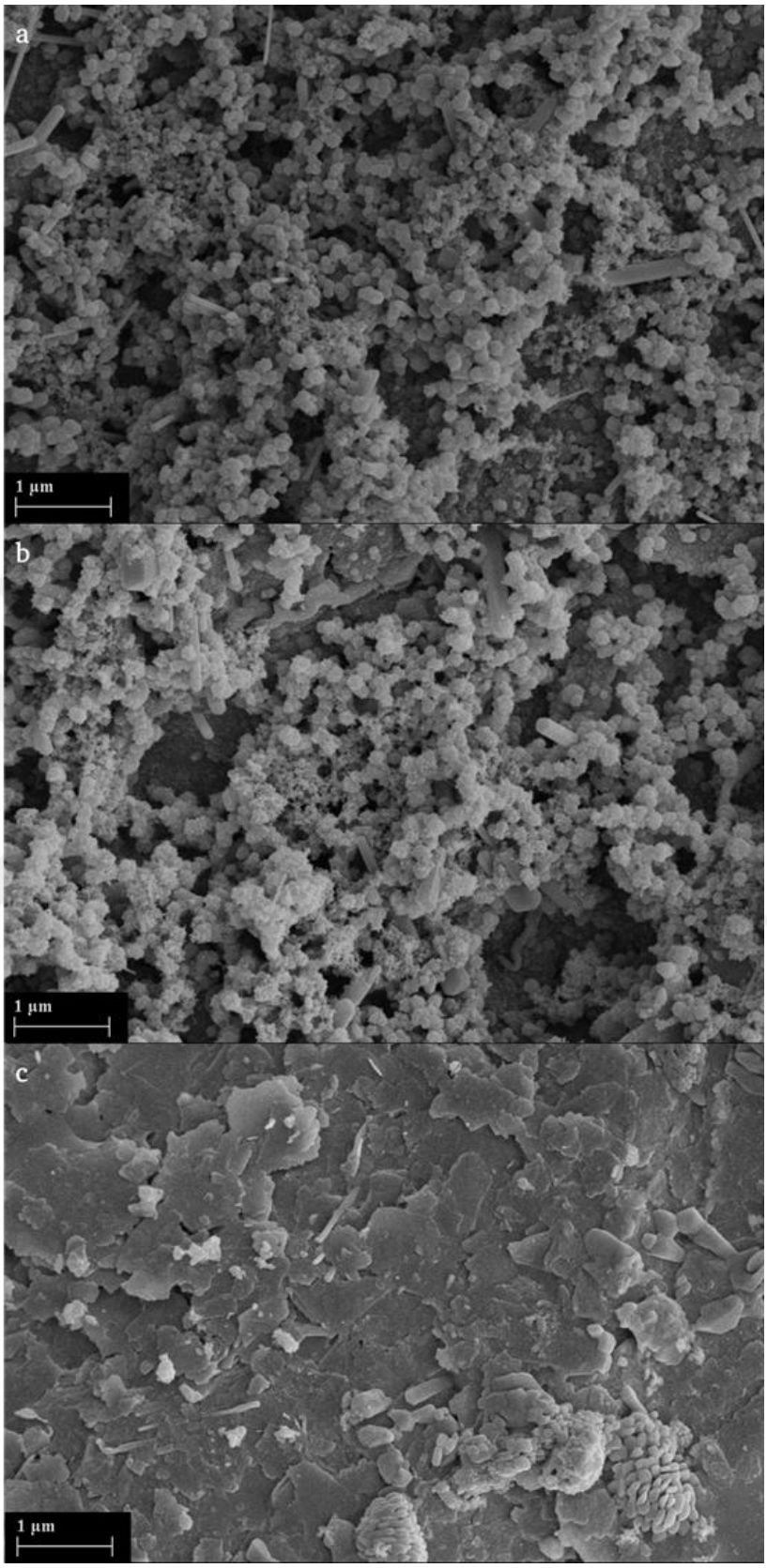
Potansiyel Aralık	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
Pani-AOP1	5.43	42.73	0.010_x10^{-3}	$10{,}03_x10^{-3}$
Pani-AOP2	3.89	24.63	0.012_x10^{-3}	6.09_x10^{-3}
Pani-AOP3	3.55	50.48	0.71_x10^{-3}	0.87_x10^{-3}
Pani-AOP4	6.42	36.85	$1{,}11_x10^{-3}$	0.70_x10^{-3}
Pani-AOP5	4.77	36	0.01_x10^{-3}	3.05_x10^{-3}



Şekil 4.9 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları



Şekil 4.10 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan Pani kaplı, Pani-AOP1, Pani-AOP2.Pani-AOP3, Pani-AOP4 ve Pani-AOP5 elektrotlara ait EIS grafiği



Şekil 4.11 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-AOP2,b)Pani-AOP1 ve c)Pani-AOP3 elektrotlarının 30000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

4.3 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Asit Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

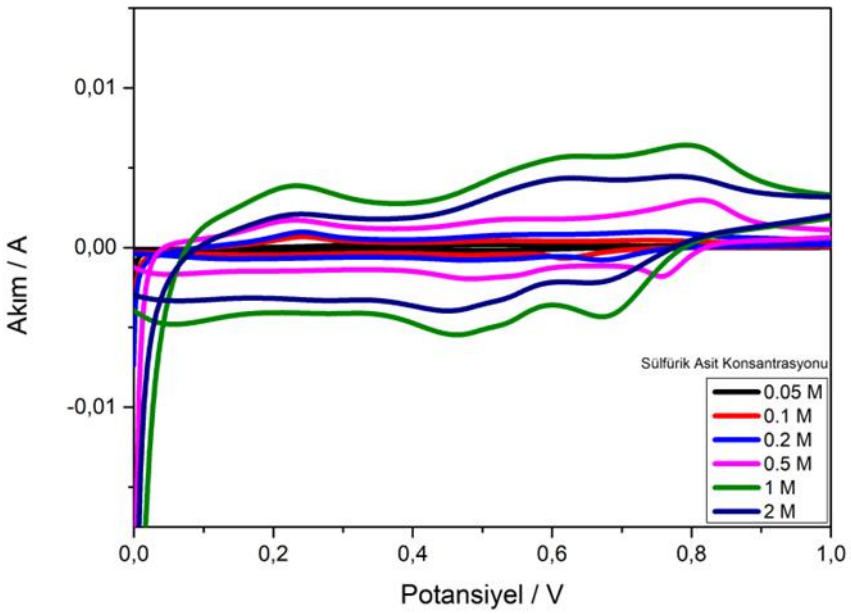
Tez çalışmasının bu aşamasında, polianilin kaplı elektrotların üretimi için sülfürik asit derişiminin optimizasyonu yapılmıştır. Farklı asit derişimlerindeki kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu kapsamda farklı asit derişiminde sentezlenen malzemelere ait SEM, CV ve EIS verilerinden yola çıkılarak Pani üretimi için optimum asit derişimi belirlenmiştir Üretilen elektrotlar hem mikroskobik hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve kapasitif davranışları belirlenmiştir.

0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 1 M ve 2 M sülfürik asit derişimlerinde üretilen Pani kaplı elektrotlar sırasıyla Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 olarak adlandırılmıştır. Elektrot yüzeyine Pani kaplama işlemi 0,1 M anilin içeren çözeltide 10 voltametrik döngüde ve (-0,6V) ile (1,2 V) potansiyel aralıklarında yapılmıştır. Şekil 4.12'de farklı asit derişimlerinde üretilmiş olan polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Pani-SOP5 elektrotunda 0 ile 1.1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 1 M asit derişiminde sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır [5]. Diğer asit derişimlerinde hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebepleri ise çalışılan bu asit derişimlerinde iletken polimerin oluşmaması, aşırı yükseltgenmeye bağlı olarak iletken polimerin iletkenliğinin azalması veya yüzeyde oluşan gözenekli yapıların kapanması olabilir. Şekil 4.13'de ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS yöntemiyle incelenen çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct), Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı (Cdl) parametreleri üretilen elektrotlara ait elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi noktasında önemli bilgiler sunmaktadır. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.2'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise Pani-SOP5 elektrotunun oldukça düşük Rs ve Rct

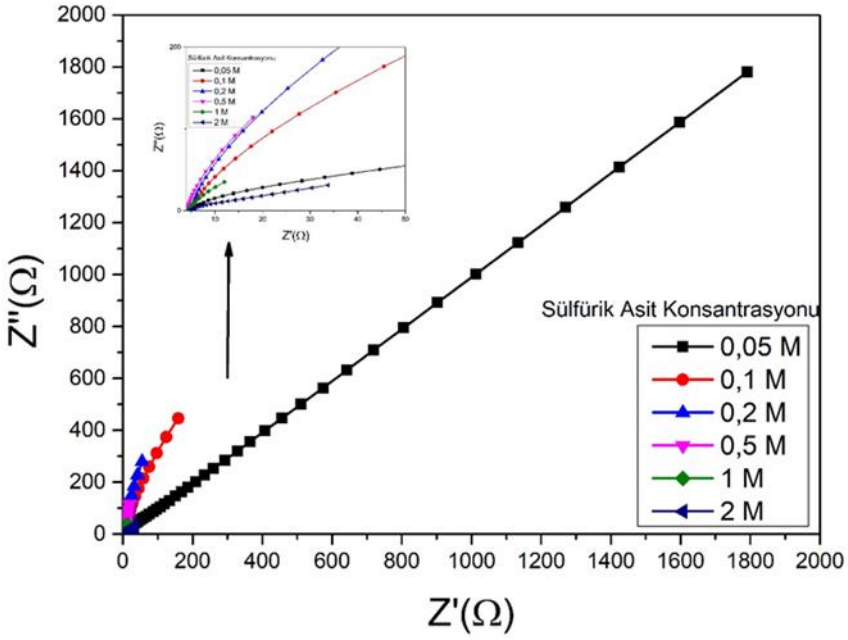
değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.13 ve Tablo 4.2). Pani-SOP5 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı asit derişimlerinde üretilmiş olan polianilin esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen Pani-SOP5 elektrotunun SEM görüntüsünde gözenekli klasik polianilin yapısı görülmektedir (Şekil 4.14a) [76] – [78]. Pani-SOP5'e yakın bir kapasitif davranış gösteren Pani-SOP6 (Şekil 4.41b) elektrotunda da gözenekli bir yapı gözlenmekle birlikte bu elektrot yüzeyinde katı yığın tabakaların oluştuğu görülmektedir ki bu durum hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunu yavaşlatan önemli bir etkendir. En düşük kapasitif davranışa sahip olan Pani-SOP1 (Şekil 4.14c) elektrotunun yüzeyinde oluşan kaplamanın ise gözenekli bir yapıda olmadığı ve yüzeyi tamamen kapadığı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun sülfürik asit derişimi 1 M olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2 Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış olan pani kaplı, Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

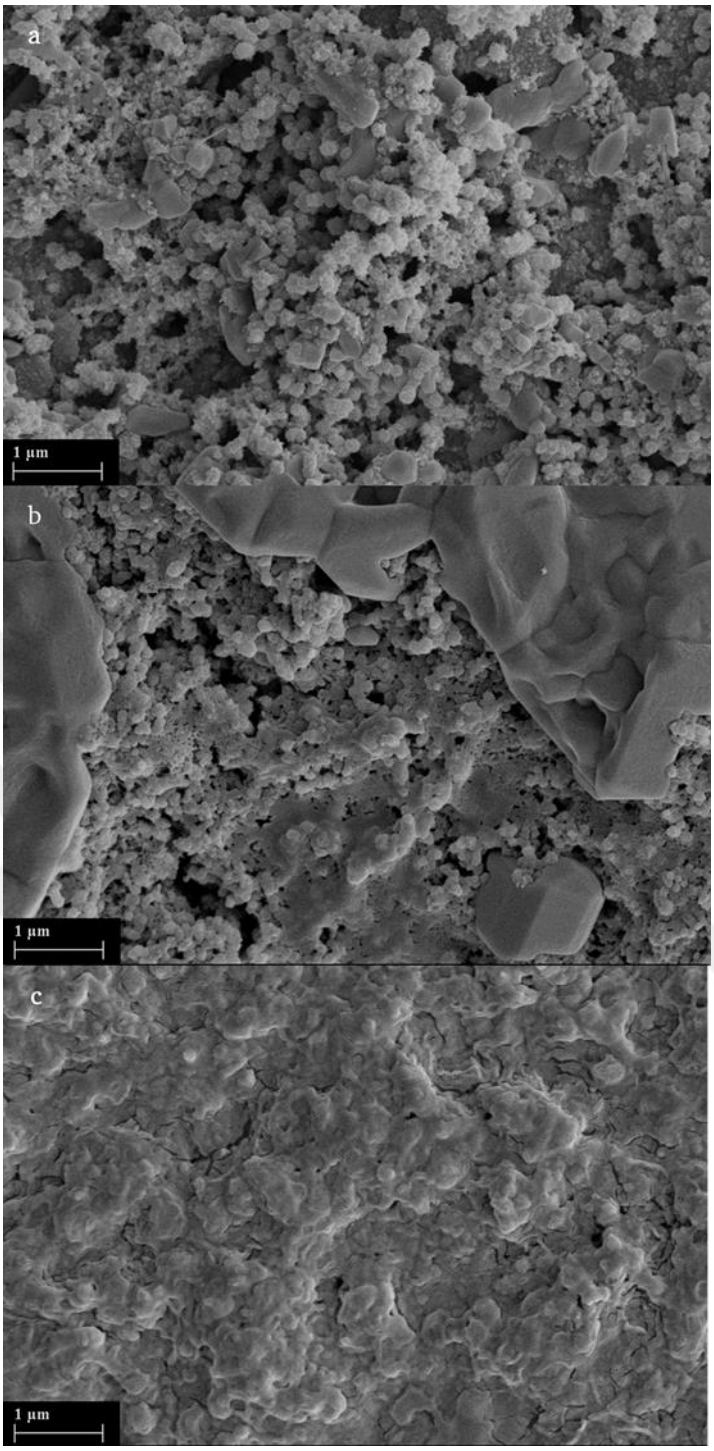
Sülfürik Asit Konsantrasyonu	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
0.05 M	5.49	34.62	0.008_x10^{-3}	0.56_x10^{-3}
0.1 M	5.24	12.32	2.65_x10^{-3}	1.38_x10^{-3}
0.2 M	5.16	6.67	5.70_x10^{-3}	1.25_x10^{-3}
0,5 M	4.27	4.30	15.19_x10^{-3}	2.07_x10^{-3}
1 M	4.46	5.02	43.24_x10^{-3}	11.63_x10^{-3}
2 M	4.78	7.62	8.83_x10^{-3}	32.67_x10^{-3}



Şekil 4.12 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları



Şekil 4.13 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış Pani-SOP1, Pani-SOP2, Pani-SOP3, Pani-SOP4, Pani-SOP5 ve Pani-SOP6 elektrotlara ait EIS grafiği

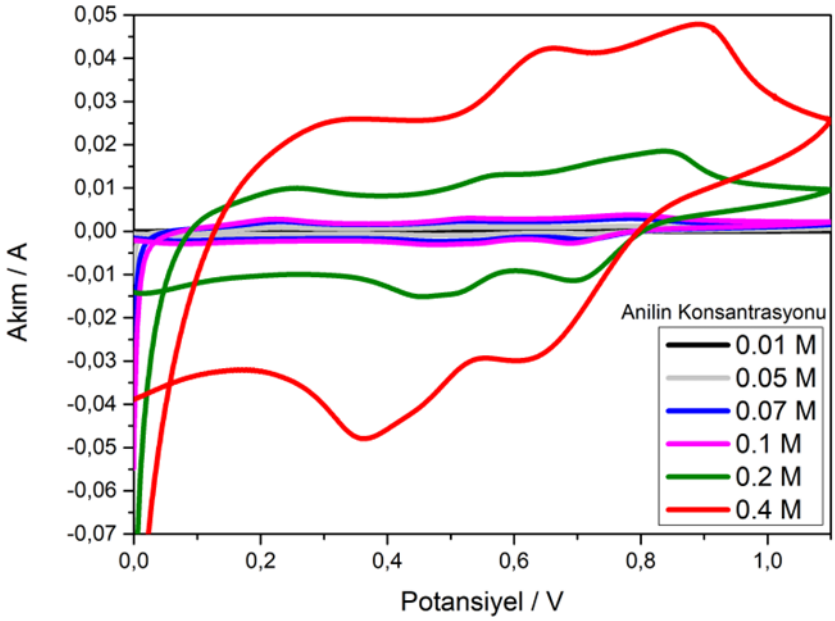


Şekil 4.14 Farklı asidik derişimlerinde hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-SOP5,b)Pani-SOP6 ve c)Pani-SOP1 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

4.4 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Monomer Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, Pani kaplı elektrotların elektrokimyasal üretimi aşamasında anilin derişimi optimizasyonu yapılmıştır. Farklı anilin derişimindeki kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar SEM, CV ve EIS yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve elektrokimasal Pani üretimi için en uygun monomer derişimi belirlenmiştir. Üretilen elektrotlar hem mikroskobik hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve kapasitif davranışları belirlenirmiştir. 0.01 M, 0.05 M, 0.07 M, 0.1 M, 0.2 M ve 0.4 M anilin monomer derişimlerinde üretilen elektrotlar sırasıyla Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 olarak adlandırılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi 1 M sülfürik asit içeren çözeltide 10 voltametrik döngüde ve (-0,6V) ile (1,2 V) potansiyel aralığında yapılmıştır. Şekil 4.15'te farklı anilin derişimlerinde üretilmiş olan polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Pani-MOP6 elektrotunda 0 V ile 1.1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 0.4 M anilin derişiminde sentezlendiği durumda kimyasal yapısında ve yüzey morfolojisinde meydana gelen değişime bağlı olarak hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Diğer anilin derişimlerinde hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebebi ise çalışılan bu anilin derişimlerinde elektrot yüzeylerinde oluşan film kalınlıklarının ve yüzeylerdeki aktif madde miktarlarının 0.4 M anilin derişiminde hazırlanan elektrota göre düşük olması olmalıdır [75]. Şekil 4.16'da ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS yöntemiyle incelenen çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct), Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı (Cdl) parametreleri üretilen elektrotlara ait elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi noktasında önemli bilgiler sunmaktadır. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.3'te gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise Pani-MOP6 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil

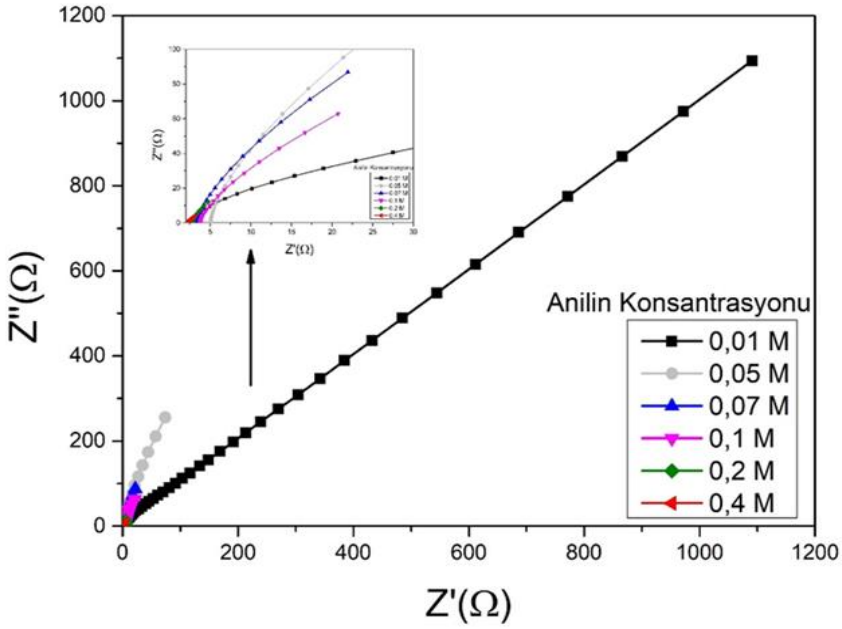
4.16 ve Tablo 4.3). Pani-MOP6 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğunu desteklemektedir ki CV analizlerinde de bu sistemin sahip olduğu pik akımı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.15 ve Tablo 4.3). Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı anilin derişimlerinde üretilmiş olan polianilin esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen Pani-MOP6 elektrotunun SEM görüntüsünde gözenekli klasik polianilin yapısı görülmektedir (Şekil 4.17a) [76] – [78]. Pani-MOP4 (Şekil 4.17b) elektrotunun yüzeyinde oluşan kaplamanın elektrot yüzeyine hareketli iyonların difüzyonuna olanak sağlayacak bir gözenekli yapıya sahip olmadığı görülmektedir. Pani-MOP6 (Şekil 4.17c) elektrotunda da gözenekli bir yapı gözlenmekle birlikte klasik Pani yapısının bu elektrotta oluşmadığı ve bu sistemin düşük bir kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. 0.4 M'den daha yüksek anilin derişimlerinde çalışıldığı durumlarda ise hem elektrot yüzeyinde dökülmelerin olduğu gözlenmiş hem de anilinin çözünürlüğünün önemli oranda düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun anilin derişimi 0.4 M olarak belirlenmiştir.



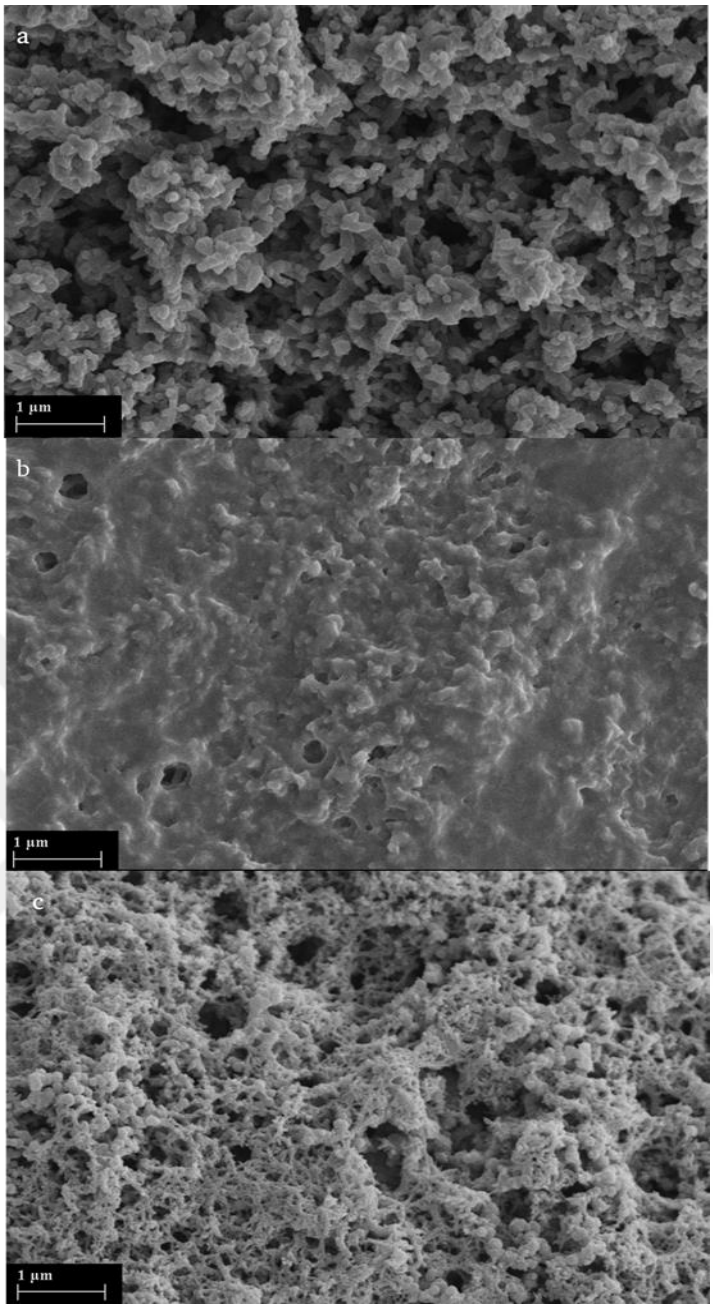
Şekil 4.15 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.3 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

Polianilin Konsantrasyonu	**Rs / ohm**	**Rct / ohm**	**Cdl / mF**	**W**
0,01 M	3.01	31.30	0.031_x10^{-3}	0.91_x10^{-3}
0,05 M	5.03	5.93	5.36_x10^{-3}	1.97_x10^{-3}
0,07 M	3.39	3.89	0.017_x10^{-6}	4.71_x10^{-3}
0,1 M	3.76	4.74	21.91_x10^{-3}	8.01_x10^{-3}
0,2 M	2.78	2.87	136.2_x10^{-3}	26.57_x10^{-3}
0,4 M	2.22	2.38	373.6_x10^{-3}	99.65_x10^{-3}



Şekil 4.16 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan Pani-MOP1, Pani-MOP2, Pani-MOP3, Pani-MOP4, Pani-MOP5 ve Pani-MOP6 elektrotlara ait EIS grafiği



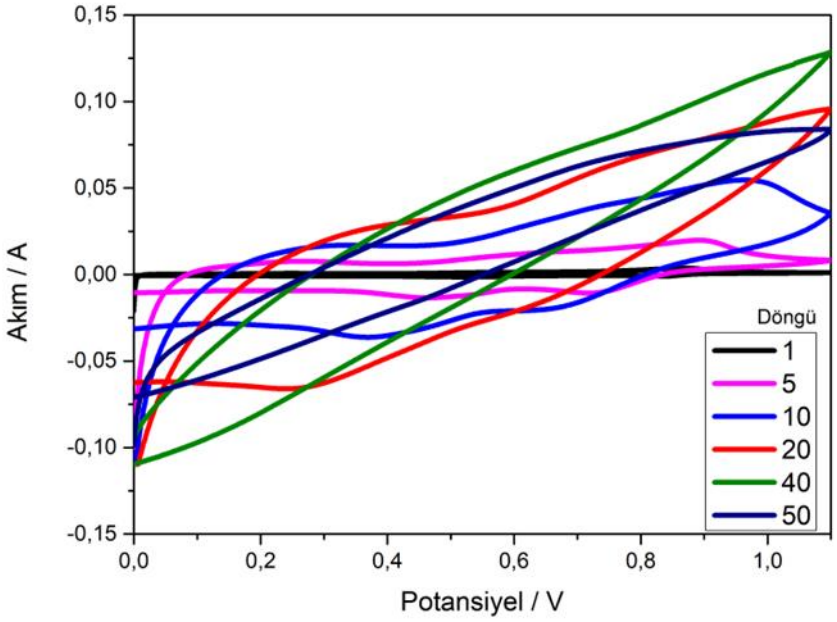
Şekil 4.17 Farklı anilin derişimlerinde hazırlanmış olan pani kaplı,a) Pani-MOP6,b)Pani-MOP4 ve c)Pani-MOP2 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

4.5 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Döngü Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal Pani üretimi için döngü sayısı optimizasyonu yapılmıştır. Farklı döngü sayısına sahip kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar SEM, CV ve EIS analizleri ile karakterize edilmiş ve elektrokimyasal Pani üretimi için

optimum döngü sayısı belirlenmiştir. 1, 5, 10, 20, 40 ve 50 döngü sayısında kalem ucu elektrot yüzeyinde sentezlenen elektrotlar sırasıyla Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 olarak adlandırılmıştır. Modifiye elektrotların üretimi 1 M sülfürik asit ve 0.4 M anilin içeren çözeltide farklı voltametrik döngülerde ve (-0,6V) ile (1,2 V) potansiyel aralıklarında yapılmıştır. Şekil 4.18'de farklı döngü sayısında üretilmiş olan polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Pani-DOP4 elektrotunun 0 ile 1.1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 20 döngüde sentezlendiği durumda hem aktif yüzeyinin artması hem de hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonuna olanak sağlayacak şekilde gözenekli yapısının oluşması ile ilgili olmalıdır. 20 döngüden düşük döngülerde hazırlanan elektrotlarda aktif madde miktarının ve film kalınlığının düşük olması, 20 döngüden daha yüksek döngülerde hazırlanan elektrotlarda ise yüzeyin iyon difüzyonuna engel olacak şekilde aşırı kaplanması bu sistemlerde kapasitif davranışın daha düşük olmasına sebep olmuş olmalıdır. Şekil 4.19'da ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.4'te gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise Pani-DOP4 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.19 ve Tablo 4.4). Pani-DOP4 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı döngü sayısında üretilmiş olan polianilin esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen Pani-DOP4 elektrotunun SEM görüntüsünde hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonuna katkı sağlayacak gözenekli klasik

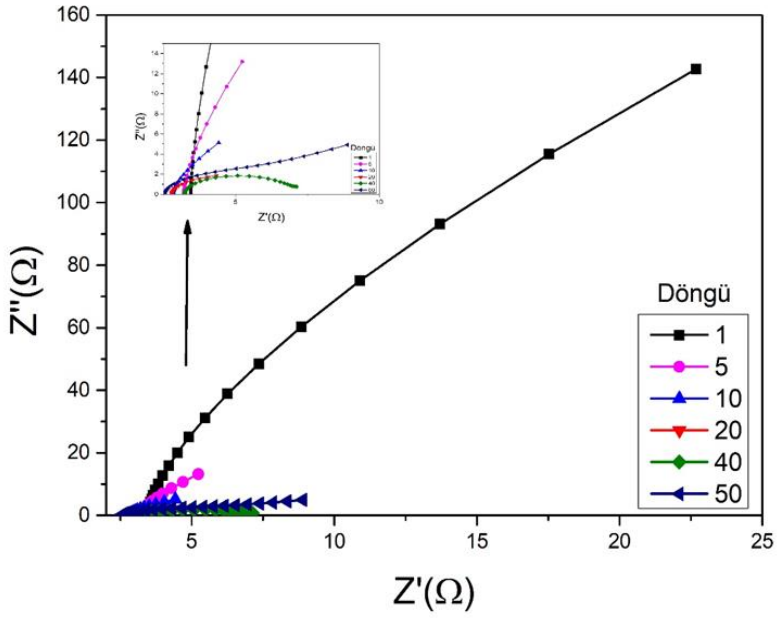
polianilin yapısının fiberimsi bir formda oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.20a) [76] – [78]. Pani-DOP5 elektrotunda da (Şekil 4.20b) gözenekli bir yapı gözlenmekle birlikte artan döngü sayısıyla beraber kapasitif davranışın azaldığı görülmektedir. Artan döngü sayısıyla beraber gözenekli yapılar kapanıyor olabilir ve bu da elektrot yüzeyine iyonların difüzyonun azalmasına sebep olabilir. Pani-DOP6 (Şekil 4.20c) elektrotunun yüzeyine bakıldığında yüzeyin iyon difüzyonuna olanak vermeyecek şekilde yoğun bir kaplamaya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polianilin kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun döngü sayısı 20 döngü olarak belirlenmiştir. Şekil 4.21'de Pani/PGE elektrotuna ait SEM-EDS spektrumu gösterilmektedir. Üretilen elektrotta N, O ve S elementlerinin bulunduğu gösterilmiştir. Şekil 4.22'de ise optimum koşullarda üretilmiş olan Pani/PGE elektrotuna ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir. Pani'nin FT-IR spektrumunda yaklaşık 3300 cm^{-1}'de elde edilen pik, polianilin yapısındaki N-H gerilme titreşimlerini tanımlar. Yaklaşık 3800 cm^{-1}'deki pik ise ikincil amin (N-H) titreşimlerine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1500 cm^{-1}'de polianilin yapısındaki C=C bağı görülebilir. 1280 cm^{-1} ise Pani yapısındaki C-N gerilmesine atfedilir. Yaklaşık 1100 cm^{-1}, 990 cm^{-1}ve 750 cm^{-1}'lerdeki pikler ise C-H düzlemi ve düzlem içi C-H bükülmesiyle alakalıdır [79], [80]. FT-IR analizlerinde elde edilen pikler kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde polianilinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



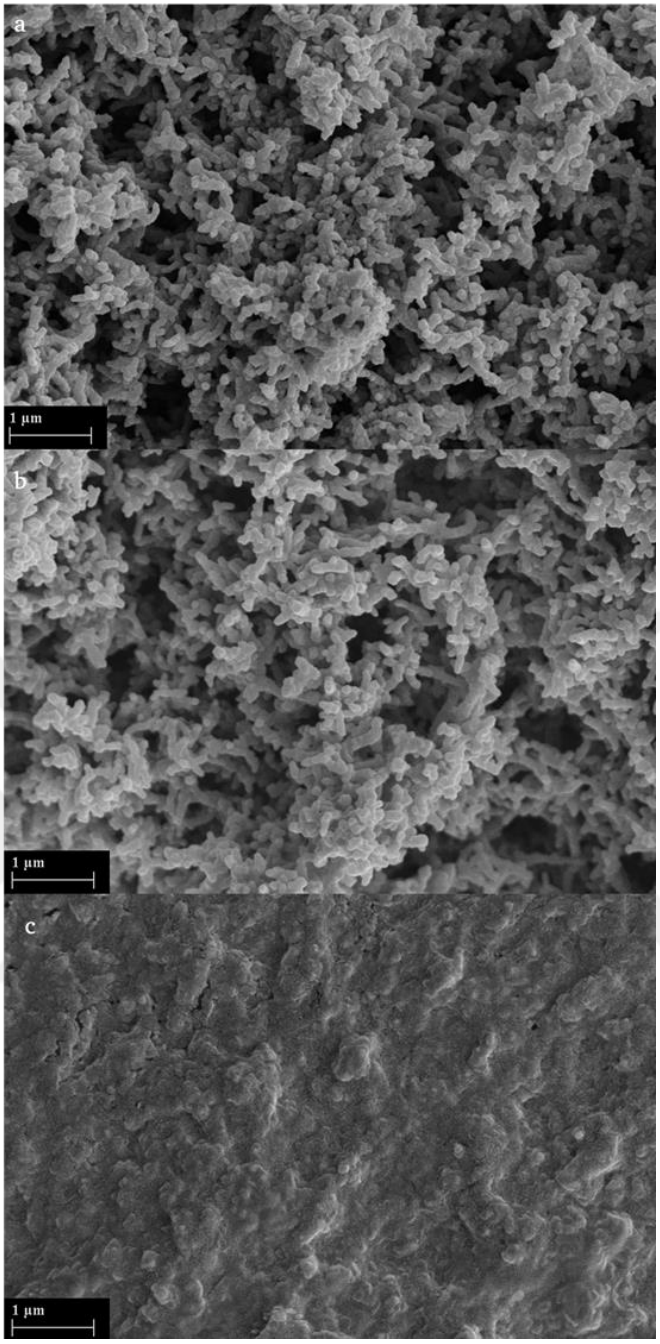
Şekil 4.18 Farklı döngü sayısıyla hazırlanmış olan Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.4 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

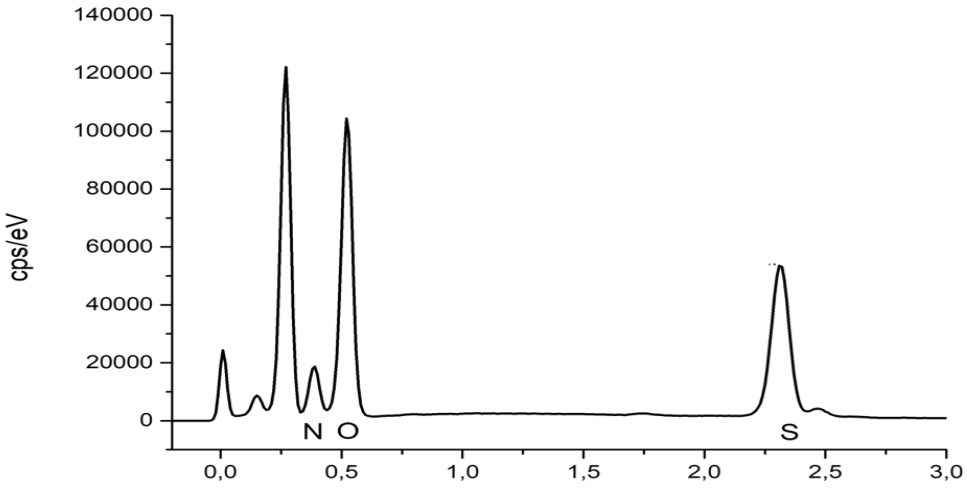
Döngü Sayısı	**Rs / ohm**	**Rct / ohm**	**Cdl / mF**	**W**
1 Döngü	3.45	3.95	11.91_x10^{-3}	1.85_x10^{-3}
5 Döngü	3.20	3.43	126.7_x10^{-3}	22.03_x10^{-3}
10 Döngü	2.83	3.01	273.5_x10^{-3}	114.9_x10^{-3}
20 Döngü	2.78	2.83	524.9_x10^{-3}	$1367 x10^{-3}$
40 Döngü	3.32	3.55	44.0_x10^{-3}	179_x10^{-3}
50 Döngü	2.54	2.94	33.29_x10^{-3}	220_x10^{-3}



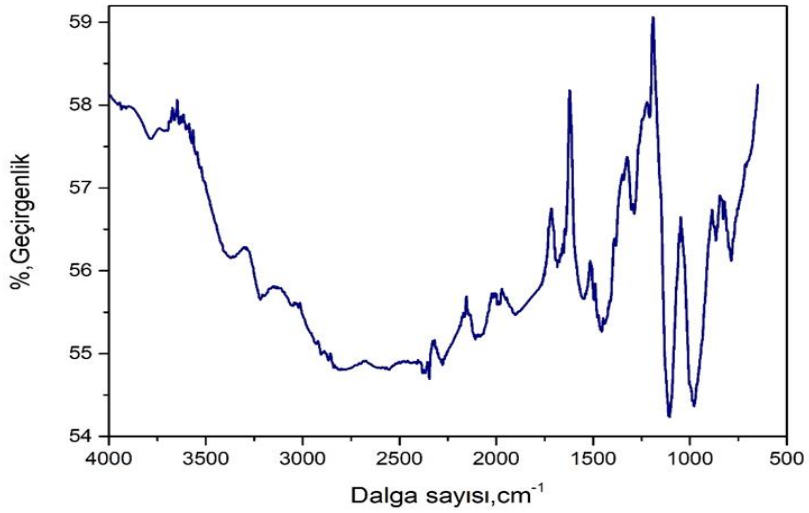
Şekil 4.19 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış Pani-DOP1, Pani-DOP2, Pani-DOP3, Pani-DOP4, Pani-DOP5 ve Pani-DOP6 elektrotlara ait EIS grafiği



Şekil 4.20 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan Pani kaplı,a) Pani-DOP4,b)Pani-DOP5 ve c)Pani-DOP6 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri



Şekil 4.21 Pani/PGE SEM EDS grafiği



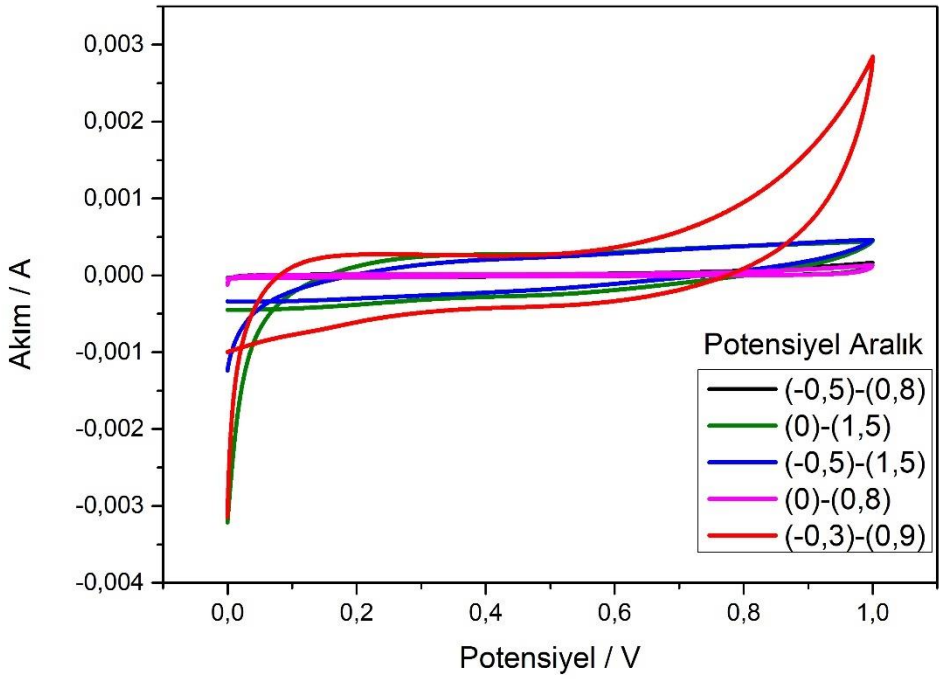
Şekil 4.22 Pani/PGE FT-IR spektrumu

4.6 Elektrokimyasal PPy Sentezinde Potansiyel Aralık Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, pirol monomerinde yola çıkılarak kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde tek basamakta ve oda koşullarında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak iletken polimer üretilmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada, oluşan malzemenin yapısına önemli şekilde etki

edecek olan potansiyel aralık optimizasyonu yapılmış ve farklı aralıklarda kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu kapsamda farklı aralıklarda sentezlenen PPy kaplı kalem ucu elektrotlar SEM, CV ve EIS verilerinden yola çıkılarak karakterize edilmiş ve PPy üretimi için en uygun potansiyel aralık belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise PPy oluşumunu etkileyen asit derişimi, monomer derişimi ve döngü sayısı parametreleri optimize edilmiştir. Üretilen elektrotlar hem mikroskobik hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve kapasitif davranışları belirlenmiştir. Sırasıyla (-0,3V) -(0,9V), (0) -(0,8V), (0) -(1,5V), (-0,5V) -(0,8V) ve (-0,5V) -(1,5) potansiyel aralıklarında sentezlenen elektrotlar PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP3, PPy-AOP4, PPy-AOP5 olarak isimlendirilmiştir. İlk aşamada sentez işlemi 0,1 M sülfürik asit ve 0,1 M pirol içeren ortamda 10 voltametrik döngü ile yapılmıştır. Şekil 4.23'te farklı potansiyel aralıklarda üretilmiş olan polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Dönüşümlü voltametrik analizlerde elde edilen dikdörtgen alan ve pik akımı değerleri bir elektrotun sahip olduğu kapasitif davranış hakkında önemli bilgiler sunduğu için farklı potansiyel aralıklarda üretilen elektrotlar için dönüşümlü voltametrik analizler yapılmıştır. PPy-AOP1 elektrotunun 0 ile 1 V aralığında elde edilen voltamogramında pik akımı ve pik redoks kapasitesi değerlerinin diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin (-0,3) -(0,9V) aralığında sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Diğer potansiyel aralıklarda hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebepleri ise çalışılan bu potansiyel aralık değerlerinde iletken polimerin oluşmaması, aşırı yükseltgenmeye bağlı olarak iletken polimerin iletkenliğinin azalması veya yüzeyde oluşan gözenekli yapıların kapanması olabilir. Şekil 4.24'te ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS yöntemiyle incelenen çözelti direnci (Rs), yük transfer direnci (Rct), Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı (Cdl) parametreleri üretilen elektrotlara ait elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi noktasında önemli bilgiler sunmaktadır. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde

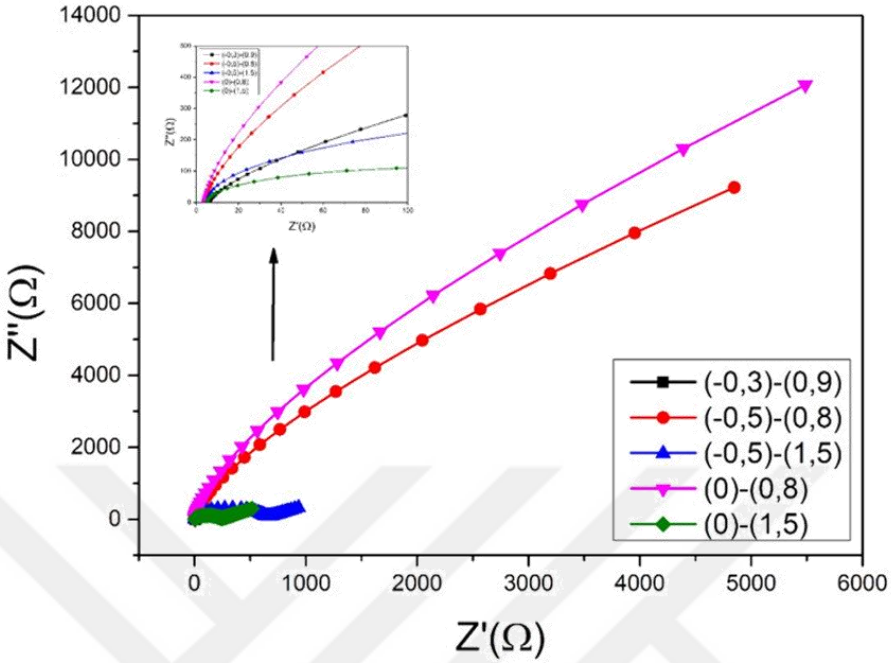
edilmiş olan değerler ise Tablo 4.5'te gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise PPy-AOP1 elektrotunun düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.24 ve Tablo 4.5). PPy-AOP1 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı potansiyel aralıklarda üretilmiş olan polipirol esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen PPy-AOP1 elektrotunun SEM görüntüsünde karnabahar şeklinde gözenekli klasik polipirol yapısı görülmektedir (Şekil 4.25a) [81], [82]. PPy-AOP4 (Şekil 4.25b) ve PPy-AOP2 (Şekil 4.25c) elektrotlarının yüzeyinde ise çok ince bir kaplamanın olduğu görülmektedir ki bu durum PPy üretiminde çalışılan potansiyel aralıklarda elektrot yüzeyde öncül polimerlerin ve oligomerlerin oluşumu ile ilgilidir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun potansiyel aralık değeri -0,3 V ile 0,9 V olarak belirlenmiştir.



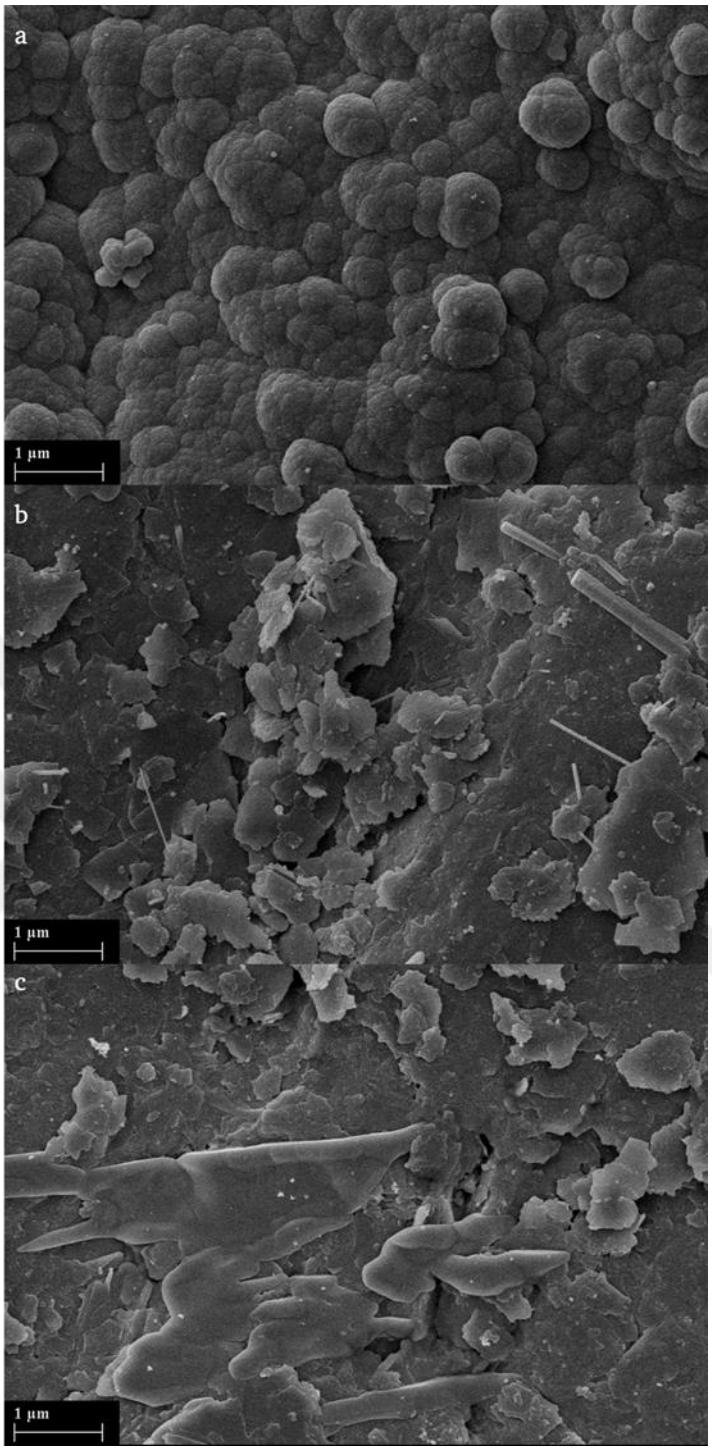
Şekil 4.23 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP3, PPy-AOP4, PPy-AOP5elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları

Tablo 4.5 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP3, PPy-AOP4, PPy-AOP5 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

Potansiyel Aralık	**Rs / ohm**	**Rct / ohm**	**Cdl / mF**	**W**
PPy-AOP1	6.34	10.21	4.36_x10^{-3}	2.15_x10^{-3}
PPy-AOP2	3.512	50.19	0.075_x10^{-3}	0.062_x10^{-3}
PPy-AOP3	5.15	215.9	0.003_x10^{-3}	3.4_x10^{-3}
PPy-AOP4	4.15	41.8	0.081_x10^{-3}	0.089_x10^{-3}
PPy-AOP5	5.1	606	0.005_x10^{-3}	3.09_x10^{-3}



Şekil 4.24 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı PPy-AOP1, PPy-AOP2, PPy-AOP4, PPy-AOP4, PPy-AOP5 elektrotlara ait EIS grafiği

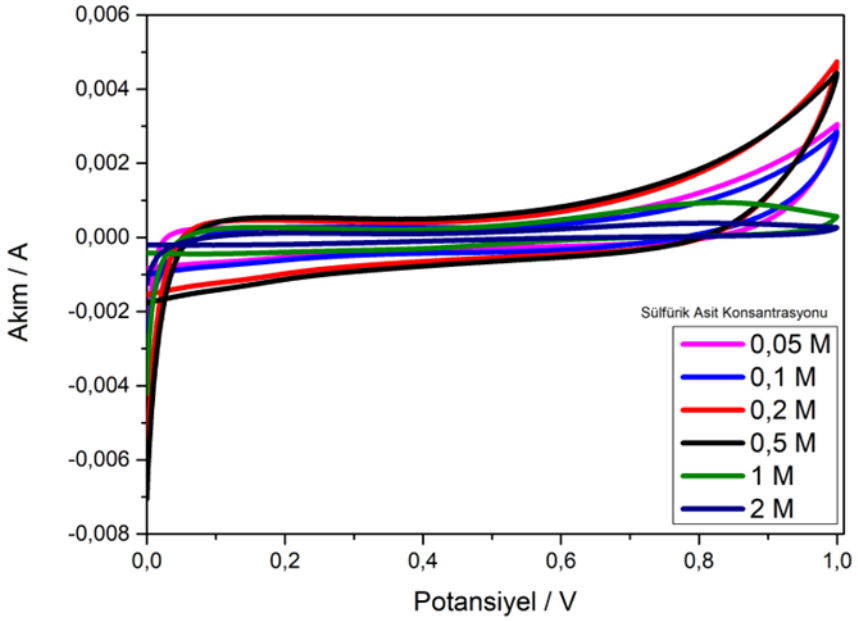


Şekil 4.25 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan PPy kaplı, a) PPy-AOP1, b) PPy-AOP4 ve c) PPy-AOP2 elektrotlarının 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

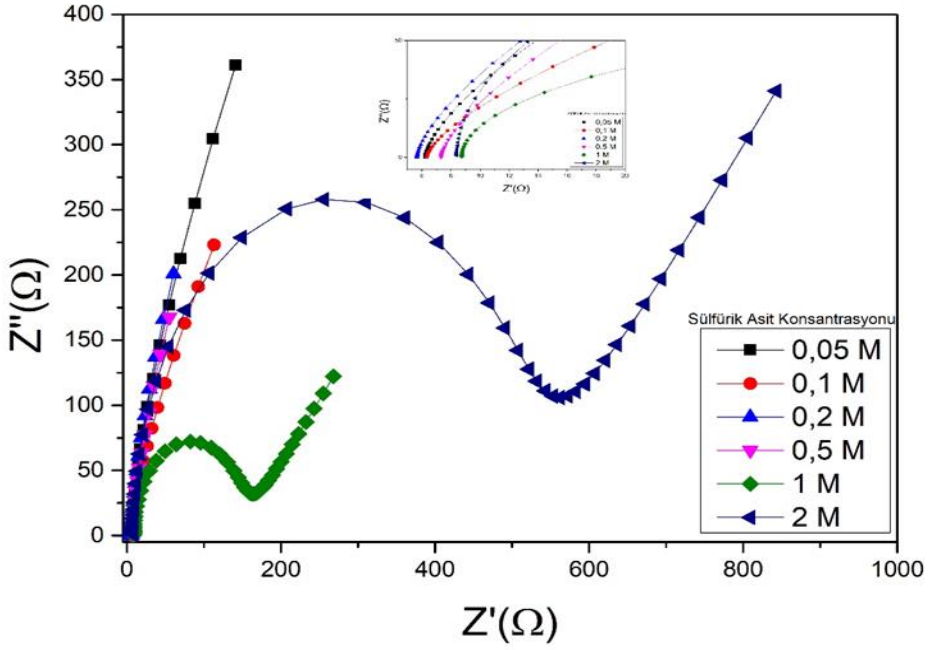
4.7 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Asit Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak PPy üretimi için sülfürik asit derişimi optimizasyonu yapılmıştır. Farklı asit derişimlerdeki kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar SEM, CV ve EIS verilerinden yola çıkılarak karakterize edilmiş ve PPy üretimi için optimum asit derişimi belirlenmiştir 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.5 M, 1 M ve 2 M asit derişimlerinde üretilen PPy kaplı kalem ucu elektrotlar sırasıyla PPy-SOP1, PPy-SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 olarak adlandırılmıştır. Elektrotların hazırlanması işlemi 0,1 M pirol içeren çözeltide 10 voltametrik döngüde ve (-0,3V) ile (0,9V) potansiyel aralığında yapılmıştır. Şekil 4.26'da farklı asit derişimlerinde üretilmiş olan polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. PPy-SOP3 elektrotunun 0 ile 1 V potansiyel aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 0.2 M asit derişiminde sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Diğer asit derişimlerinde hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebepleri ise çalışılan bu asit derişimlerinde iletken polimerin oluşmaması, aşırı yükseltgenmeye bağlı olarak iletken polimerin iletkenliğinin azalması veya yüzeyde oluşan gözenekli yapıların kapanması olabilir. Şekil 4.27'de ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.6'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise PPy-SOP3 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.27 ve Tablo 4.7). PPy-SOP3 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en

yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı asit derişimlerinde üretilmiş olan polipirol esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen PPy-SOP3 elektrotunun SEM görüntüsünde gözenekli karnabahar formunda klasik polipirol yapısı görülmektedir (Şekil 4.28a) [81], [82]. PPy-SOP3'e yakın bir kapasitif davranış gösteren PPy-SOP2 (Şekil 4.28b) elektrotunda da klasik polipirol yapısı gözlenmekle birlikte en düşük kapasitif davranışa sahip olan PPy-SOP6 (Şekil 4.28c) elektrotunun yüzeyindeki kaplamanın klasik polipirol formundan önemli ölçüde farklılaştığı görülmektedir. Bu durum, ilgili elektrotun üretiminde çalışılan yüksek asit derişimine bağlı olarak iletken polimerin aşırı yükseltgenmesi ile ilgili olmalıdır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun asit derişimi 0.2 M olarak belirlenmiştir.



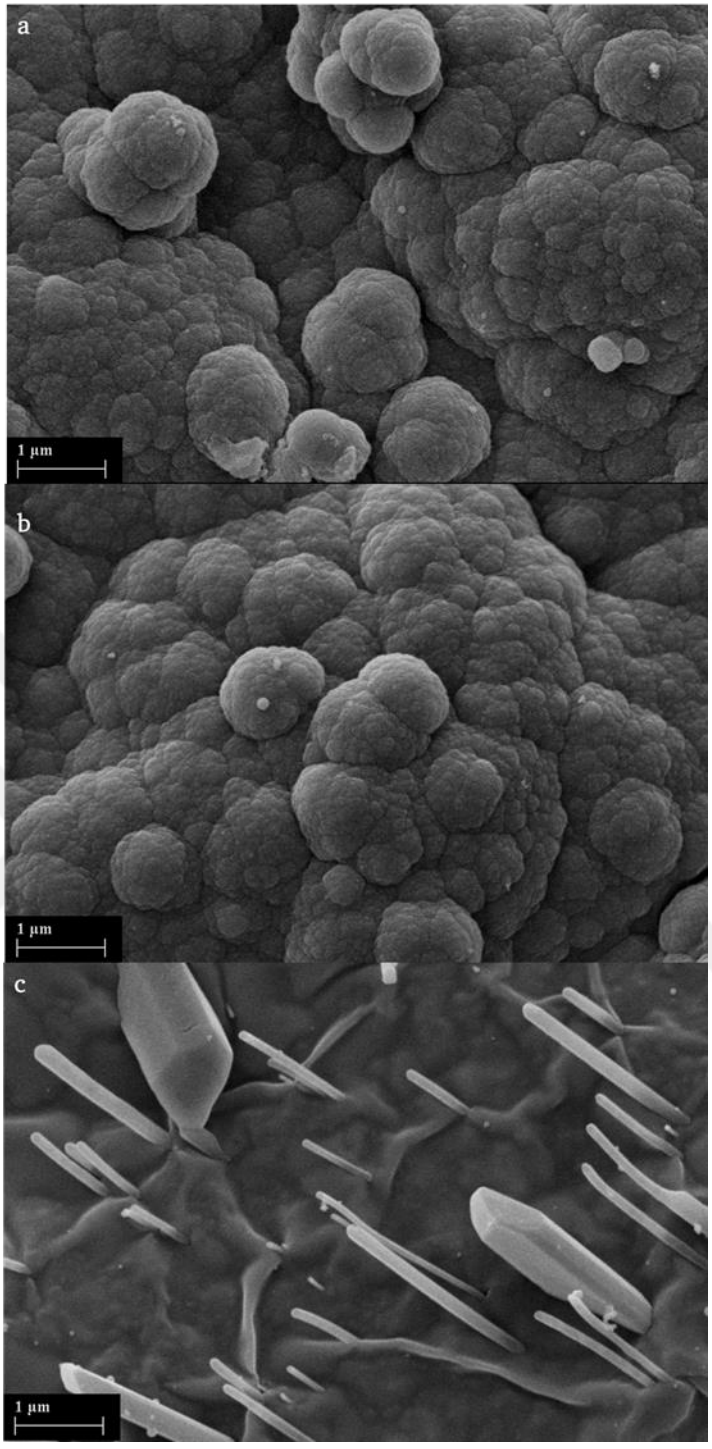
Şekil 4.26 Farklı potansiyel aralıklarda hazırlanmış olan pirol kaplı, PPy-SOP1, PPy-SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait potansiyel aralık voltamogramları



Şekil 4.27 Farklı asit derişimlerde hazırlanmış PPy-SOP1, PPy-SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait EIS grafiği

Tablo 4.6 Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış olan Pirol kaplı, PPy-SOP1, PPy - SOP2, PPy-SOP3, PPy-SOP4, PPy-SOP5 ve PPy-SOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

Sülfürik Asit Konsantrasyonu	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
0.05 M	6.19	6.53	0.003_x10^{-3}	1.81_x10^{-3}
0.1 M	6.34	10.21	3.92_x10^{-3}	3.49_x10^{-3}
0.2 M	5.64	5.98	6.77_x10^{-3}	2.53_x10^{-3}
0,5 M	7.31	10.13	7.97_x10^{-3}	3.143_x10^{-3}
1 M	8.73	138.7	0.027_x10^{-3}	8.22_x10^{-3}
2 M	8.37	498.9	0.009_x10^{-3}	2.96_x10^{-3}

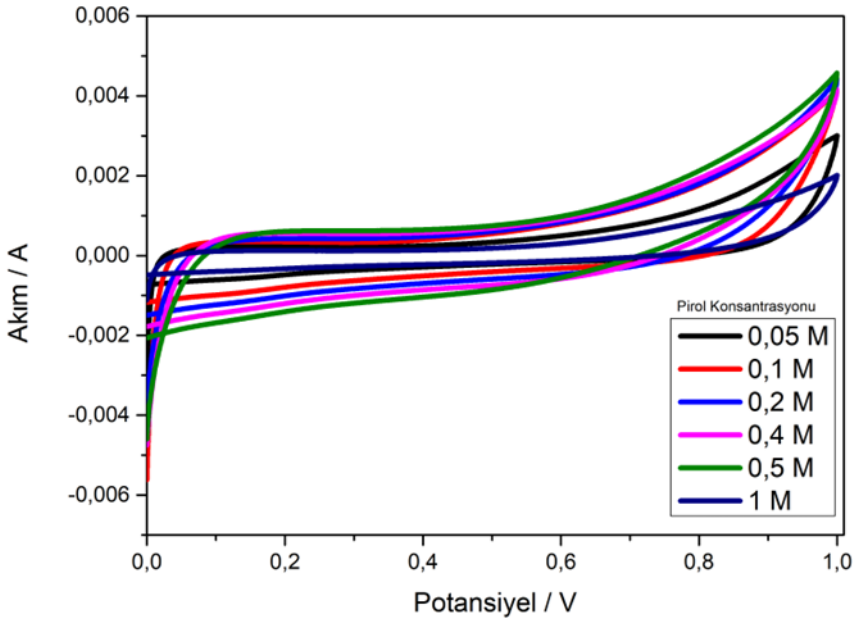


Şekil 4.28 Farklı asit derişimlerinde hazırlanmış olan PPy kaplı, a) PPy-SOP3, b) PPy-SOP2 ve c) PPy-SOP6 elektrotlarının 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

4.8 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Monomer Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, kalem ucu elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniği ile PPy kaplama için pirol mononmerinin derişim optimizasyonu yapılmıştır. Farklı derişimlerdeki pirol ile kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan kaplamalar farklı yöntemlerle karakterize edilmiş ve bu sistemler arasında en yüksek kapasitif davranış sergileyen elektrotun üretiminde kullanılan monomer derişiminin hangisi olduğu belirlenmiştir. 0,5 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.4 M, 0.5 M ve 1 M pirol monomer derişimlerinde üretilen PPy kaplı kalem ucu sırasıyla PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 olarak adlandırılmıştır. Elektrotların kaplama işlemi 0.2 M sülfürik asit içeren çözeltide 10 voltametrik döngüde ve (-0,3V) ile (0,9 V) potansiyel aralıklarında yapılmıştır. Şekil 4.29'tda farklı pirol derişimlerinde üretilmiş olan polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Pani-MOP5 elektrotunda 0 ile 1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 0.5 M pirol derişiminde sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Diğer pirol derişimlerinde hazırlanan iletken polimer esaslı elektrotların daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebepleri ise çalışılan bu pirol derişimlerinde iletken polimerin ince bir film oluşturması veya aşırı kaplamaya bağlı olarak yüzeyde oluşan gözenekli yapıların kapanması olabilir. Şekil 4.30'da ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.7'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise PPy-MOP5 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.30 ve Tablo 4.7). PPy-MOP5 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunun en yüksek değerde olduğunu göstermektedir. PPy-MOP5 elektrotunda elde edilen yüksek çift tabaka kapasitansı

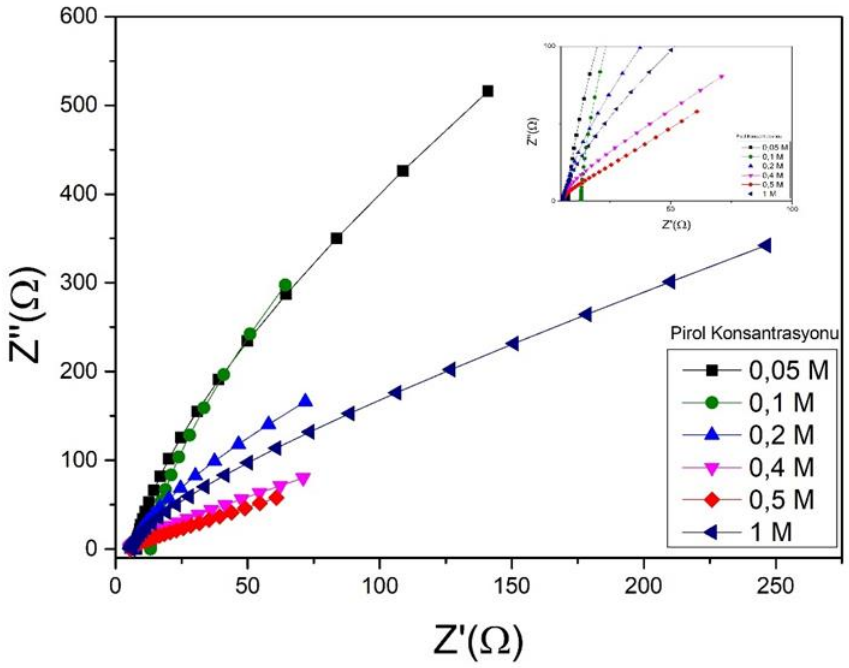
değeri ise kapasitif davranışın oluşumuna redoks reaksiyonlarının yanı sıra oluşan çift tabakanın da katkısının olduğunu göstermekledir. Farklı pirol derişimlerinde üretilmiş olan polipirolün esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen Pani-MOP5 elektrotunun SEM görüntüsünde klasik polipirolün yapısı görülmektedir (Şekil 4.31a) [81], [82]. PPy-MOP6 (Şekil 4.31b) elektrotunun yüzeyinde artan pirol derişiminin de etkisiyle birlikte yoğun bir kaplamanın oluştuğu görülmektedir ki bu durum iyon difüzyonuna engel olan önemli bir parametredir. PPy-MOP1 (Şekil 4.31c) elektrotunda ise düşük pirol derişimine bağlı olarak ince bir film kaplamasının olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun pirol derişimi 0.5 M olarak belirlenmiştir.



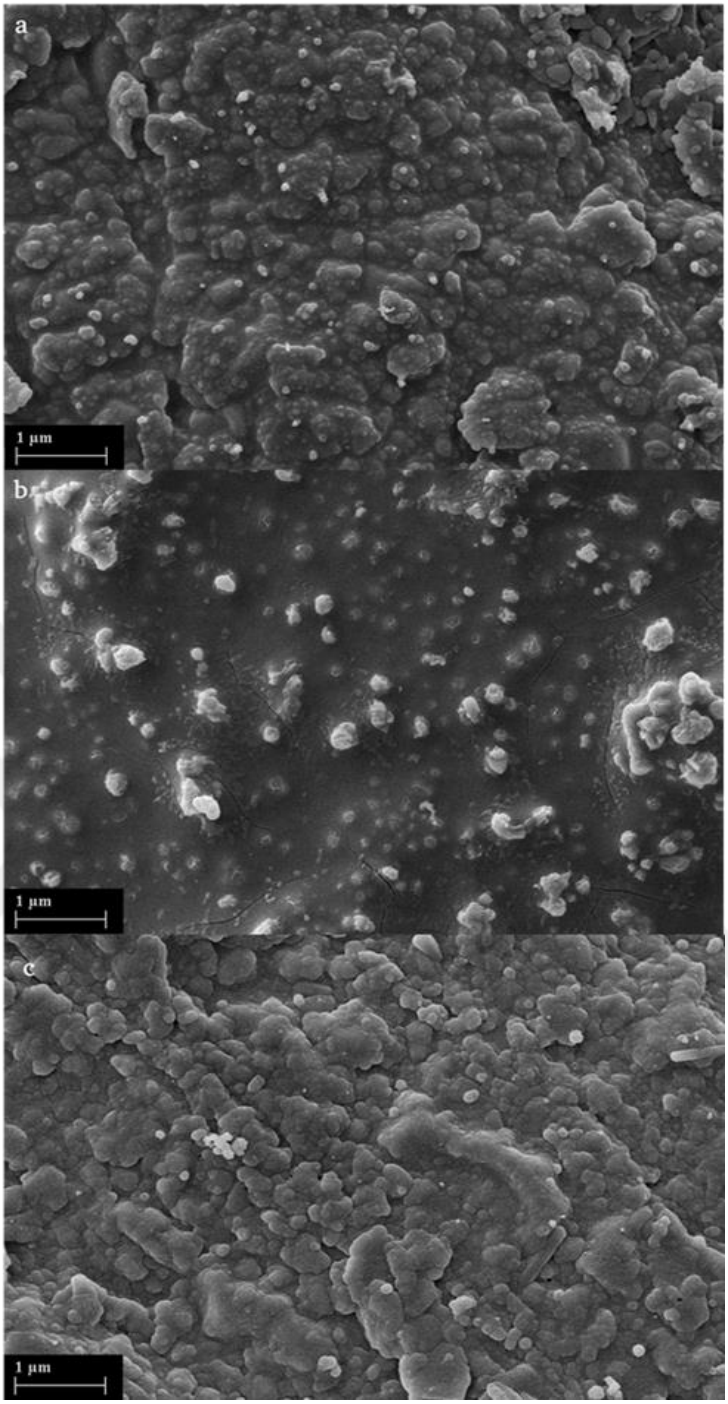
Şekil 4.29 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları

Tablo 4.7 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

Polipirol Konsantrasyonu	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
0,05 M	7.87	8.31	2.7_x10^{-3}	0.94_x10^{-3}
0,1 M	13.2	14.98	5.42_x10^{-3}	1.12_x10^{-3}
0,2 M	6.24	9.25	6.44_x10^{-3}	4.11_x10^{-3}
0,4 M	5.47	12.49	4.37_x10^{-3}	12.31_x10^{-3}
0,5 M	5.68	7.7	2.85_x10^{-3}	17.41_x10^{-3}
1 M	5.82	9.17	1.22_x10^{-3}	2.75_x10^{-3}



Şekil 4.30 Farklı monomer derişimleriyle hazırlanmış olan PPy-MOP1, PPy-MOP2, PPy-MOP3, PPy-MOP4, PPy-MOP5 ve PPy-MOP6 elektrotlara ait EIS grafiği



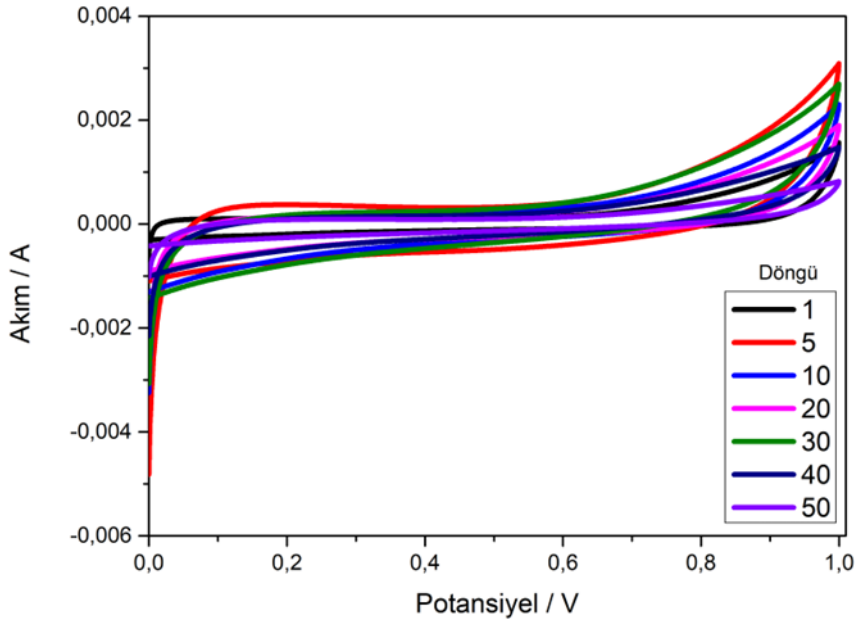
Şekil 4.31 Farklı pirol derişimlerinde hazırlanmış olan PPy kaplı,a) PPy-MOP5,b) PPy-MOP6 ve c) PPy-MOP1 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri

4.9 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Döngü Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

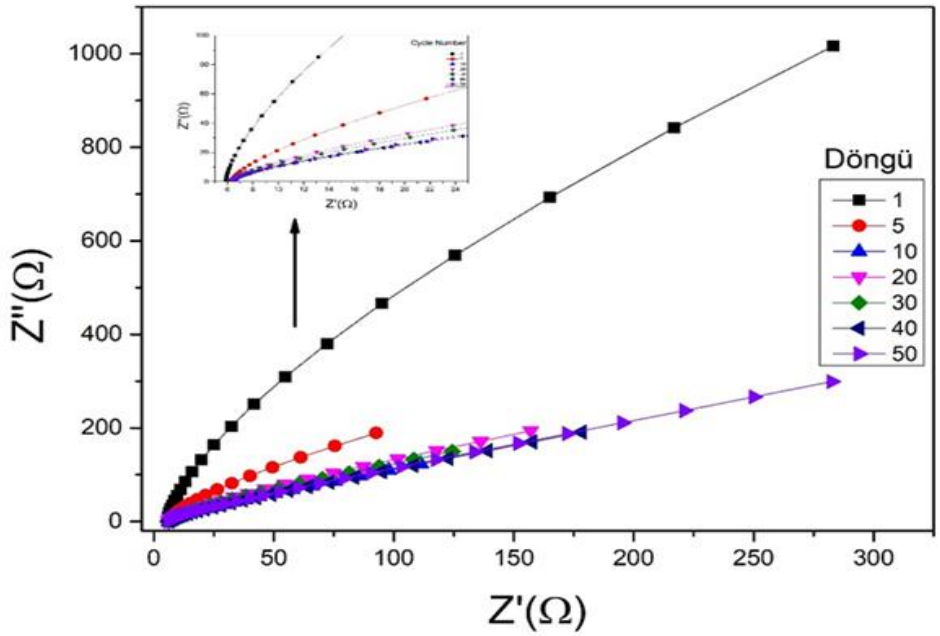
Tez çalışmasının bu aşamasında, polipirolün dönüşümlü voltametri tekniği ile üretilmesi aşamasında döngü sayısı parametresi optimizasyonu yapılmıştır. 1, 5,

10, 20, 30, 40 ve 50 döngü sayısında üretilen PPy kaplı elektrotlar sırasıyla PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy-DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 olarak adlandırılmıştır. Elektrotların üretimi 0,2 M sülfürik asit ve 0.5 M pirol içeren çözeltide farklı voltametrik döngülerde ve (-0,3V) ile (0,9V) potansiyel aralıklarında yapılmıştır. Şekil 4.32'de farklı döngü sayısında üretilmiş olan polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. Pani-DOP2 elektrotunda 0 ile 1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, iletken polimerin 5 döngüde sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. 5 döngüden daha düşük döngülerde üretilen elektrotların yüzeyinde oluşan kaplamanın ince olması ve daha yüksek döngülerde hazırlanan elektrotların yüzeylerinin iyon difüzyonunu engelleyecek şekilde kapanmış olması bu sistemlerin dönüşümlü voltamogramlarında gözlenen düşük kapasitif davranışın sebebi olabilir. Şekil 4.33'de ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.8'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise PPy-DOP2 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.33 ve Tablo 4.8). PPy-DOP2 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Farklı döngü sayısında üretilmiş olan polipirol esaslı elektrotların SEM görüntüleri ise elektrokimyasal sonuçları destekler niteliktedir. Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrumu analizlerinde en yüksek kapasitif davranışa sahip olduğu belirlenen PPy-DOP2 elektrotunun SEM görüntüsünde gözenekli klasik polipirol yapısı görülmektedir (Şekil 4.34a) [74] – [76]. PPy-DOP1 (Şekil 4.11b) elektrotunda da gözenekli bir yapı gözlenmekle birlikte en düşük kapasitif davranışa sahip olan PPy-DOP7 (Şekil 4.34c)

elektrotunun yüzeyinde yığın bir kaplamanın olduğu SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak polipirol kaplı kalem ucu grafit elektrotların üretimi için en uygun döngü sayısı 5 döngü olarak belirlenmiştir. Şekil 4.35 'te PPy/PGE SEM-EDS spektrumu gösterilmiştir. Üretilen elektrotta N, O ve S elementlerinin bulunduğu gösterilmiştir. Şekil 4.36'da ise PPy/PGE ait FT-IR spektrumu gösterilmektedir. PPy'nin FT-IR spektrumunda yaklaşık olarak 3430 cm^{-1}'de gözlemlenen pik N-H ve C-H germe titreşimlerini tanımlar. 1402 cm^{-1} ve 1626 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise pirol halkasına ait titreşimleri göstermektedir. Yaklaşık 1054-1261 cm^{-1}'de C-H ve N-H bağlarına ait pikler, 802 cm^{-1}'de ise PPy zincirine ait spefik pik gözlenmektedir [81], [82].



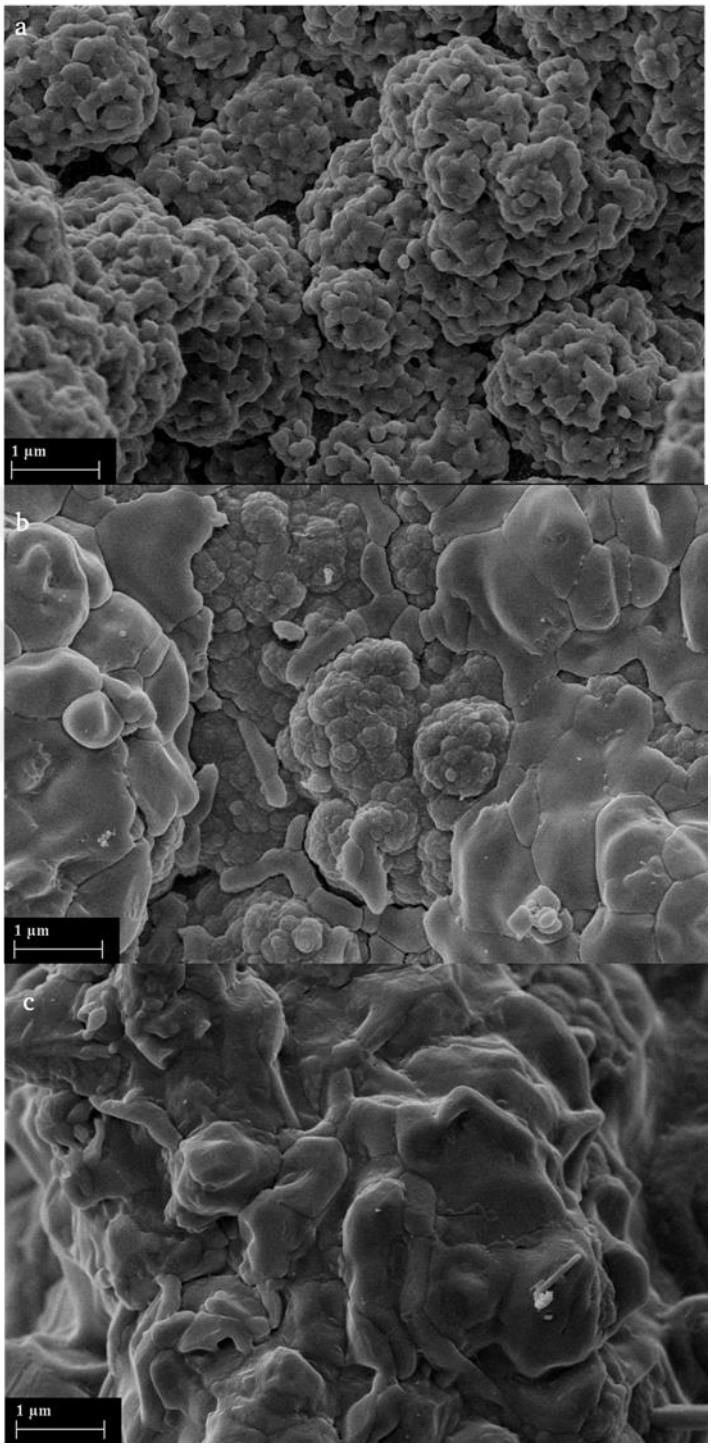
Şekil 4.32 Farklı döngü sayısıyla hazırlanmış olan PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy - DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları



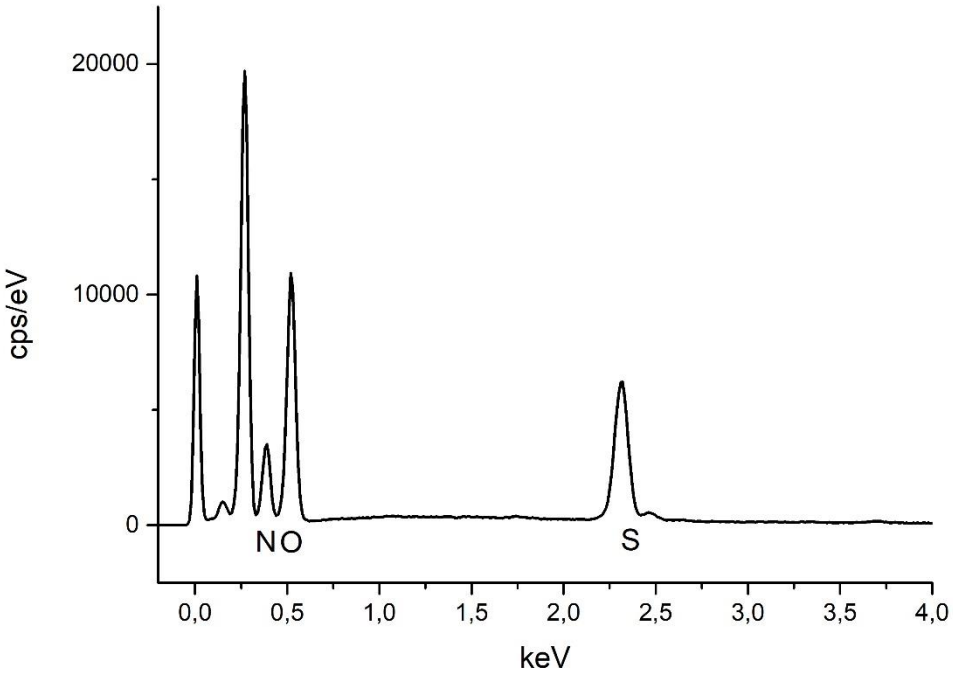
Şekil 4.33 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy-DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlara ait EIS grafiği

Tablo 4.8 Farklı döngü sayısına sahip hazırlanmış PPy-DOP1, PPy-DOP2, PPy - DOP3, PPy-DOP4, PPy-DOP5, PPy-DOP6 ve PPy-DOP7 elektrotlara ait eşdeğer devre değerleri

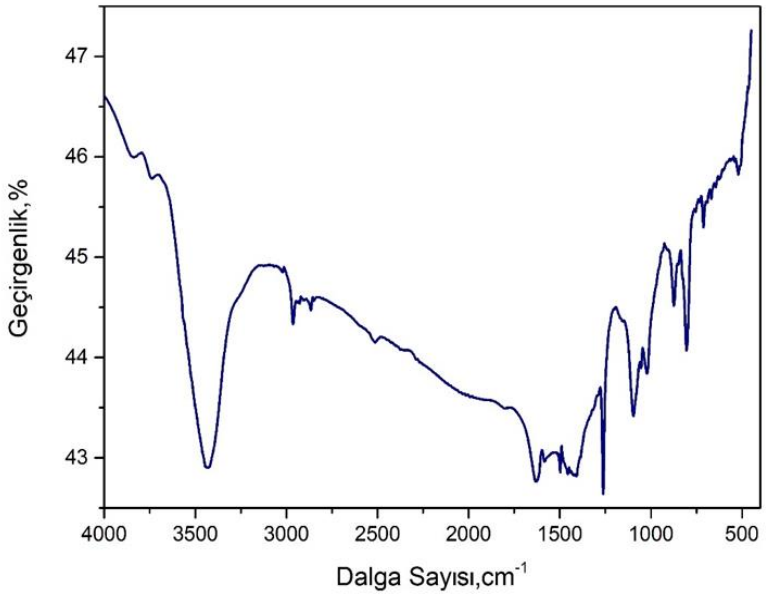
Döngü Sayısı	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
1 Döngü	5.86	6.06	1.33_x10^{-3}	0.50_x10^{-3}
5 Döngü	6.25	8.06	4.87_x10^{-3}	996_x10^{-3}
10 Döngü	6.43	9.81	1.99_x10^{-3}	8.02_x10^{-3}
20 Döngü	6.19	10.09	1.66_x10^{-3}	5.01_x10^{-3}
30 Döngü	6.15	9.36	2.98_x10^{-3}	6.51_x10^{-3}
40 Döngü	6.25	9.99	0.83_x10^{-3}	5.21_x10^{-3}
50 Döngü	6.31	10.5	0.39_x10^{-3}	3.34_x10^{-3}



Şekil 4.34 Farklı döngü sayılarında hazırlanmış olan PPy kaplı,a) PPy-DOP2,b) PPy-DOP1 ve c) PPy-DOP7 elektrotlarının 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüleri



Şekil 4.35 PPy/PGE SEM EDS grafiği

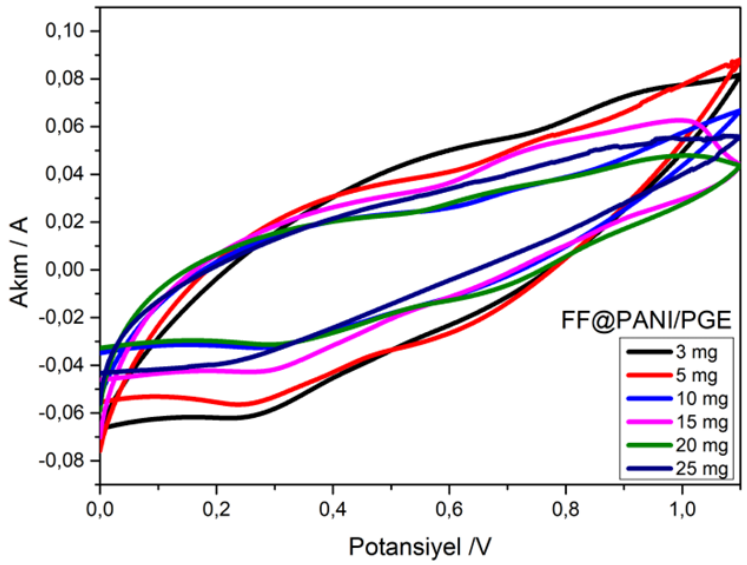


Şekil 4.36 PPy/PGE FT-IR spektrumu

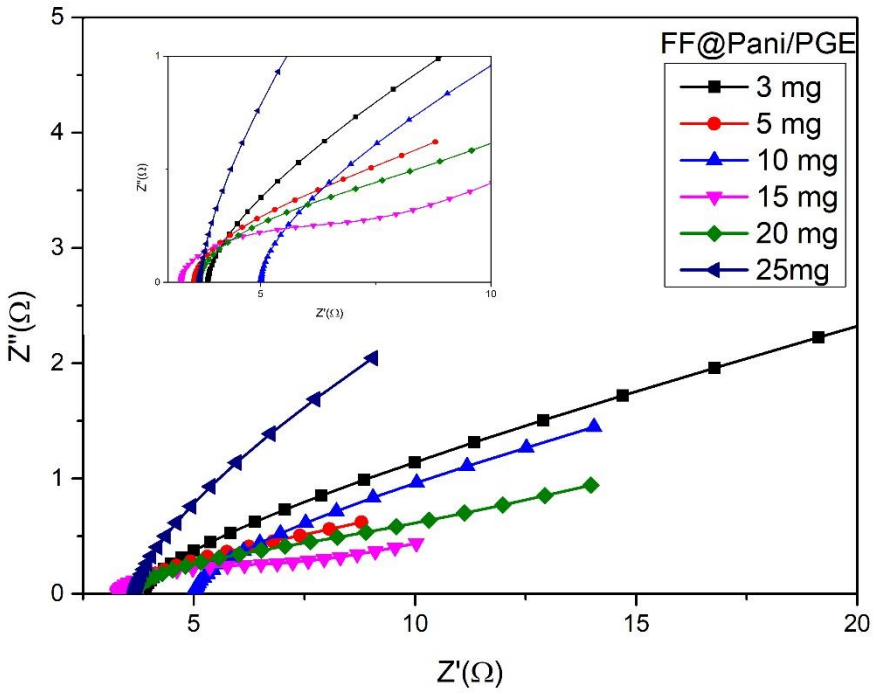
4.10 Elektrokimyasal Pani Sentezinde Katkı Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında, kimyasal olarak sentezlenen fosforenin iletken polimere katkılanmasıyla tek basamakta ve oda koşullarında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kompozit malzeme üretilmiştir. Farklı miktarlarda fosforen katkılanarak kalem ucu grafit elektrot yüzeyine yapılan polianilin esaslı elektrotlar farklı yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu kapsamda katkı maddesi olarak kullanılan fosforenin farklı miktarları eklenerek üretilmiş olan Pani kaplı kalem ucu grafit elektrotlar CV ve EIS analizleri ile karakterize edilmiş ve bu sayede optimum fosforen katkısı miktarı belirlenmiştir. 3 mg, 5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg ve 25 mg fosforen eklenerek üretilen polianilin esaslı kalem ucu elektrotlar (FF@Pani/PGE) sırasıyla FF@Pani/PGE1, FF@Pani/PGE2, FF@Pani/PGE3, FF@Pani/PGE4, FF@Pani/PGE5 ve FF@Pani/PGE6 olarak isimlendirilmiştir. Fosforen katklı elektrotlar Pani sentezi için optimize edilmiş olan 1 M sülfürik asit ve 0.4 M anilin içeren çözeltide 20 voltametrik döngüde ve (-0,6V) ile (1,2 V) potansiyel aralıklarında üretilmiştir. Şekil 4.37'de farklı miktarlarda fosforen katkısıyla üretilmiş olan kompozit kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. FF@Pani/PGE2 elektrotunda 0 ile 1.1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, Pani'nin 5 mg fosforen katkısı ile sentezlendiği durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Bu değerin 5 mg'dan daha düşük veya daha yüksek olduğu durumlarda elektrotların aktif yüzey alanlarının azalması durumu gerçekleşmiş olmalıdır. Bu durum, elektrokimyasal empedans spektrumu analizleri ile desteklenmiştir. Şekil 4.38'de ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.9'de gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise FF@Pani/PGE2 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.38 ve Tablo 4.9). FF@Pani/PGE2 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks reaksiyonlarının daha kolay

gerçekleştiğini göstermektedir. Bu noktada sisteme katkı maddesi olarak eklenmiş olan fosforen gösterdiği yüksek elektrokatalitik etki ile Rct değerinin düşmesine sebep olmuş olmalıdır. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek çift tabaka kapasitansı değeri 5 mg katkı maddesi eklenerek hazırlanan elektrotun sahip olduğu daha yüksek elektrokimyasal aktif alanı göstermektedir. Yine bu sistemde ölçülen yüksek Warburg empedansı değeri ise yüzeyin iyon difüzyonuna katkı sağlayacak şekilde gözenekliliğe sahip olduğunu göstermektedir [83], [84]. Bu sonuçlardan yola çıkılarak kompozit malzeme için optimum miktar 5 mg olarak belirlenmiştir. Şekil 4.39'da FF@Pani/PGE2 elektrotunun SEM görüntüsü gösterilmektedir. Polimerin tipik gözenekli oluşan morfolojisi, fosforen ilavesiyle daha kompakt hale gelmiştir. Buradan, fosforen ilavesiyle birlikte yüzeyde homojen bir dağılım ortaya çıktığı gözlemlenebilir. Ek olarak morfolojik özellikler, spesifik kapasitans davranışıyla çok uyumludur. Şekil 4.40'ta FF@Pani/PGE2 elektrotuna SEM-EDS spektrumu gösterilmektedir. Üretilen kompozit malzemede N, O ve P elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Elde edilen spektrumlarda N ve O 'ya ait pikler kalem ucu elektrot yüzeyinde bulunan Pani'den gelmektedir. P elementi ise kimyasal olarak sentezlenip elektrokimyasal olarak Pani yapısına katılan fosforene aittir.



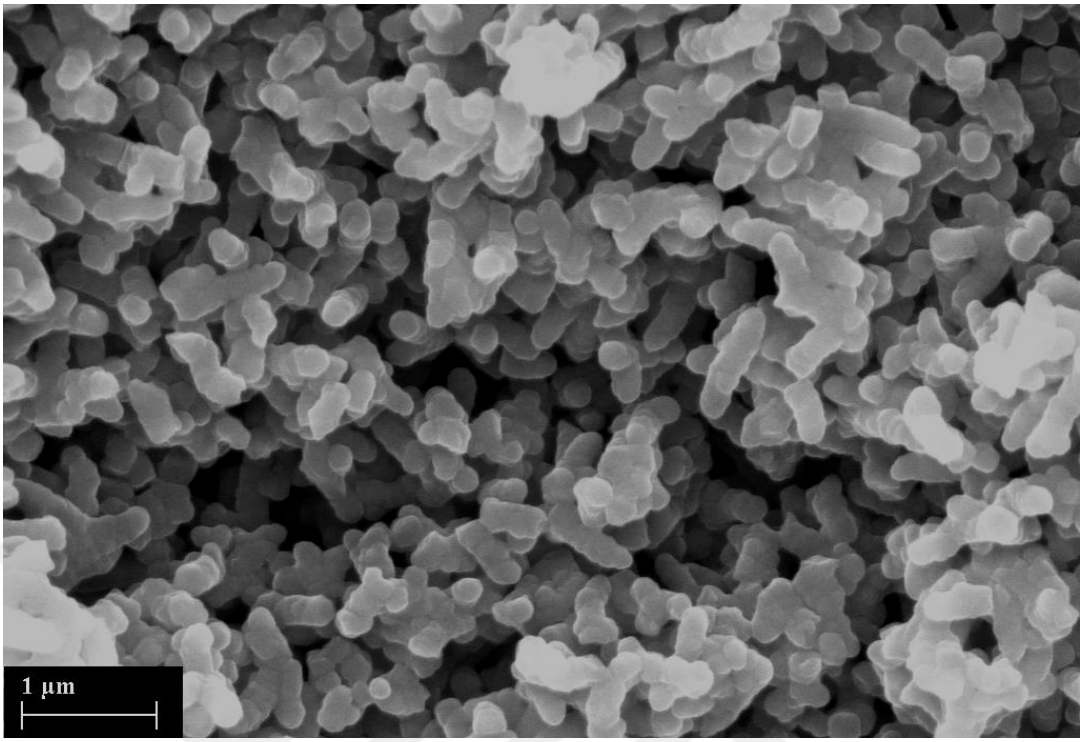
Şekil 4.37 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları



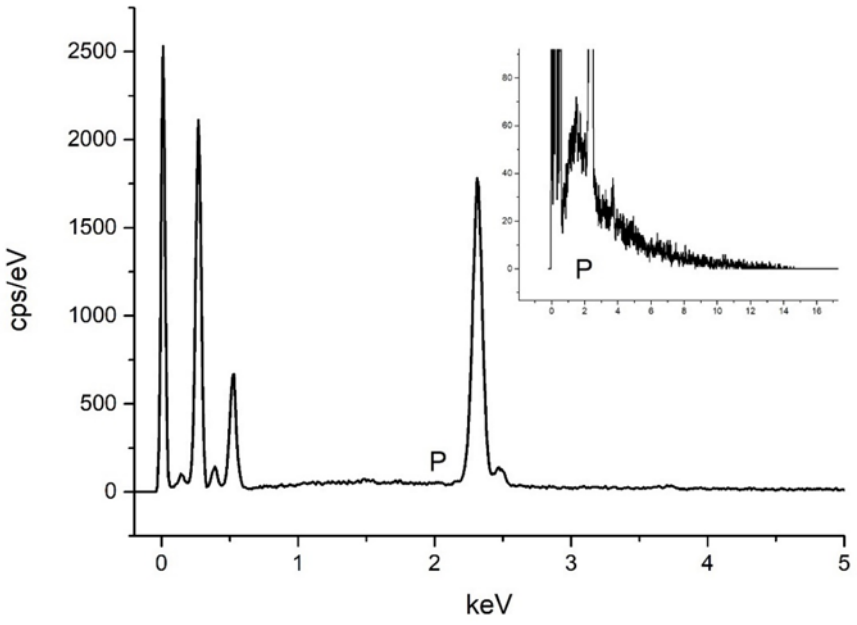
Şekil 4.38 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarına ait EIS grafiği

Tablo 4.9 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PANI/PGE1, FF @PANI/PGE2, FF@PANI/PGE3, FF@PANI/PGE4, FF@PANI/PGE5 ve FF @PANI/PGE6 elektrotlarına ait eşdeğer devre değerleri

FF@PANİ/PGE	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
3	3.86	3.87	$1{,}009_{x}10^{-3}$	$8.47_{x}10^{-3}$
5	3.56	3.63	$732.8_{x}10^{-3}$	$505.3_{x}10^{-3}$
10	5.01	5.08	$419.4_{x}10^{-3}$	$182.5_{x}10^{-3}$
15	3.28	3.46	$190.8_{x}10^{-3}$	$704.1_{x}10^{-3}$
20	3.67	3.87	$182.8_{x}10^{-3}$	$318.1_{x}10^{-3}$
25	3.69	4.44	$68.07_{x}10^{-3}$	$556.4_{x}10^{-3}$



Şekil 4.39 FF@Pani/PGE ait 20000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüsü

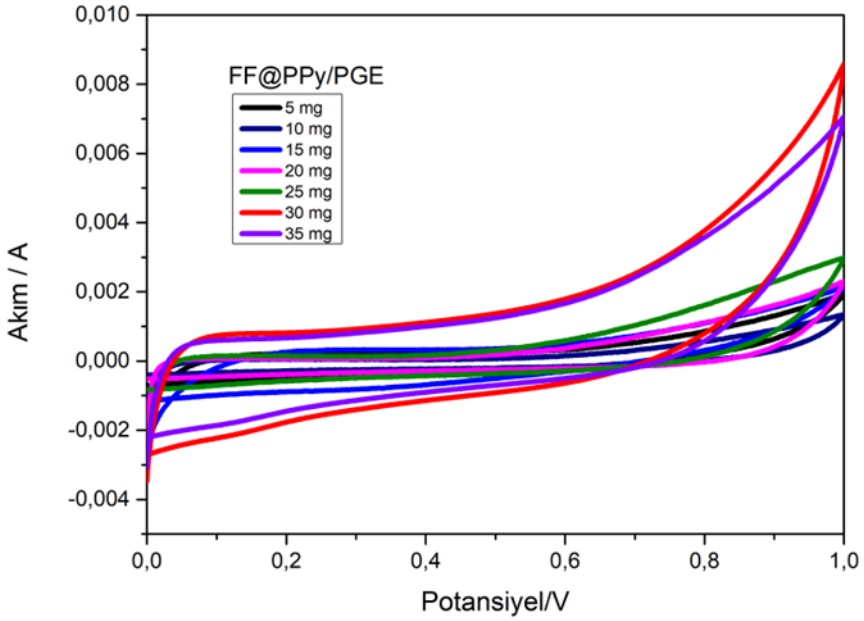


Şekil 4.40 FF@Pani/PGE SEM EDS grafiği

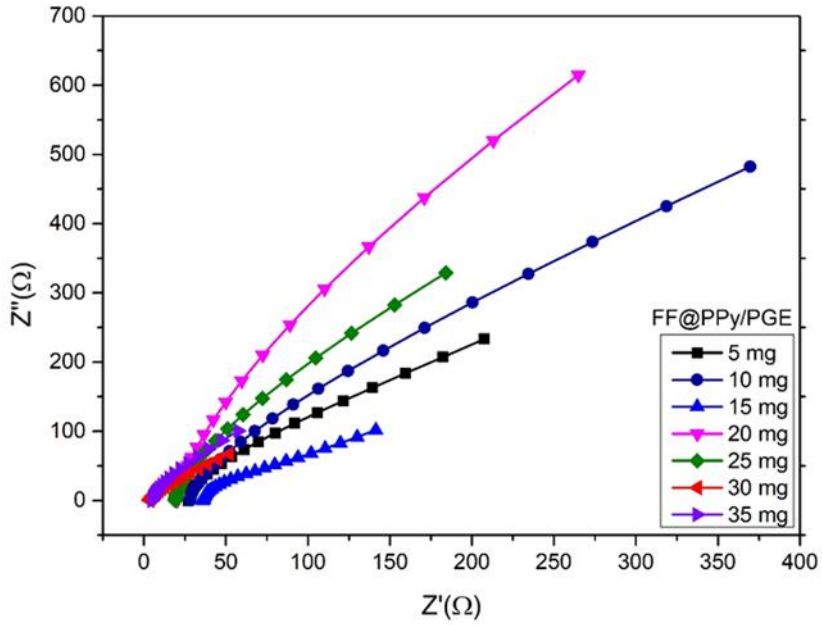
4.11 Elektrokimyasal Ppy Sentezinde Katkı Optimizasyonu ve Elektrotların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu aşamasında ise kimyasal olarak sentezlenen fosforen PPy'nin elektrokimyasal üretimi aşamasında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Farklı miktarlarda fosforen katkısı eklenerek üretilmiş olan PPy esaslı elektrotlar mikroskobik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Üretilen elektrotlar hem mikroskobik hem de elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiş ve kapasitif davranışları belirlenmiştir. 5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg, 25 mg, 30 mg ve 35 mg fosforen katkısı eklenerek üretilmiş olan PPy esaslı elektrotlar (FF@PPy/PGE) sırasıyla FF@PPy/PGE1, FF@PPy/PGE2, FF@PPy/PGE3, FF@PPy /PGE4, FF@PPy/PGE5, FF@PPy/PGE6 ve FF@PPy/PGE7 olarak adlandırılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal üretimleri PPy için optimum koşullar olan 0.2 M sülfürik asit ve 0.5 M pirol içeren çözeltide, 5 voltametrik döngüde ve (-0,3V) ile (0,9 V) potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40'ta farklı miktarlarda fosforen katkısıyla üretilmiş olan PPy esaslı kompozit kaplanmış kalem ucu grafit elektrotların 1.0 M sülfürik asit çözeltisi içindeki elektrokimyasal davranışı gösterilmektedir. FF@PPy/PGE6 elektrotunda 0 ile 1 V aralığında elde edilen voltamogramlarda en yüksek pik akımına ve pik redoks kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Bu durum, fosforen katkısında optimum olan miktar olarak 30 mg katkıladığında durumda hem elektriksel iletkenliğinin hem de aktif yüzeyinin artması ile ilgili olmalıdır. Diğer katkı miktarlarıyla hazırlanan kompozit malzemelerin elektrotlarının daha düşük bir kapasitif davranışa sahip olmalarının en büyük sebebi ise düşük miktarlarda fosforen katkısı içeren sistemlerde aktif yüzey alanının düşük kalması yüksek miktarda fosforen içeren sistemlerde ise yüzey gözenekliğinin artan fosforen miktarına bağlı olarak azalması olabilir. Şekil 4.41'de ise bu elektrotlara ait elektrokimyasal empedans spektrumları gösterilmektedir. EIS spektrumlarının fit edilmesiyle elde edilmiş olan değerler ise Tablo 4.10'da gösterilmiştir. EIS spektrumlarında elde edilen verilere göre ise FF@PPy/PGE6 elektrotunun en düşük Rs ve Rct değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.41 ve Tablo 4.10). FF@PPy/PGE6 elektrotunda gözlenen düşük Rct değeri bu sistemin özellikle pseudo kapasitif davranışının oluşmasını sağlayan redoks

reaksiyonlarının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir ki fosforen katkısı ile birlikte artan elektrokatalitik etkiye bağlı olarak bu etki kapasitif davranışın oluşumunda daha önemli bir noktaya gelmiştir. Ayrıca yine bu elektrotta ölçülen en yüksek Warburg empedansı ve çift tabaka kapasitansı değerleri ise sırasıyla elektrolit içerisinde hareketli iyonların gözenekli elektrot yüzeyine difüzyonunun en hızlı ve elektrot yüzeyinde oluşan çift tabaka kapasitansının en yüksek olduğunu göstermektedir. Fosforen miktarı 30 mg olduğunda elektrot yüzeyinde en yüksek seviyeye ulaşan gözeneklilik bu sistemde hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonunu daha kolay bir hale getirmiştir [83], [84]. Bu sonuçlardan yola çıkılarak kompozit malzeme için optimum miktar 30 mg olarak belirlenmiştir. Şekil4.43'te FF@PPy/PGE6 ait SEM görüntüsü verilmiştir. Polipirolün tipik karnabahar şeklindeki gözenekli morfolojisi, fosforen ilavesiyle daha kompakt hale gelmiştir. Fosforenin tabakalı yapısının elektrot yüzey morfolojisini etkilediği SEM görüntüsünden de açıkça görülmektedir (Şekil 4.43). Fosforen ilavesiyle birlikte PPy esaslı kaplama yüzeyinde homojen bir dağılım ortaya çıktığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.43). Şekil 4.44'te FF@PPy/PGE'ye ait SEM-EDS spektrumu gösterilmiştir. Üretilen kompozit malzeme yüzeyinde N, O ve P elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Elde edilen spektrumlarda N ve O 'ya ait pikler kalem ucu elektrot yüzeyinde bulunan PPy'den gelmektedir. P elementi ise kimyasal olarak sentezlenip elektrokimyasal olarak PPy yapısına katılan fosforene aittir.



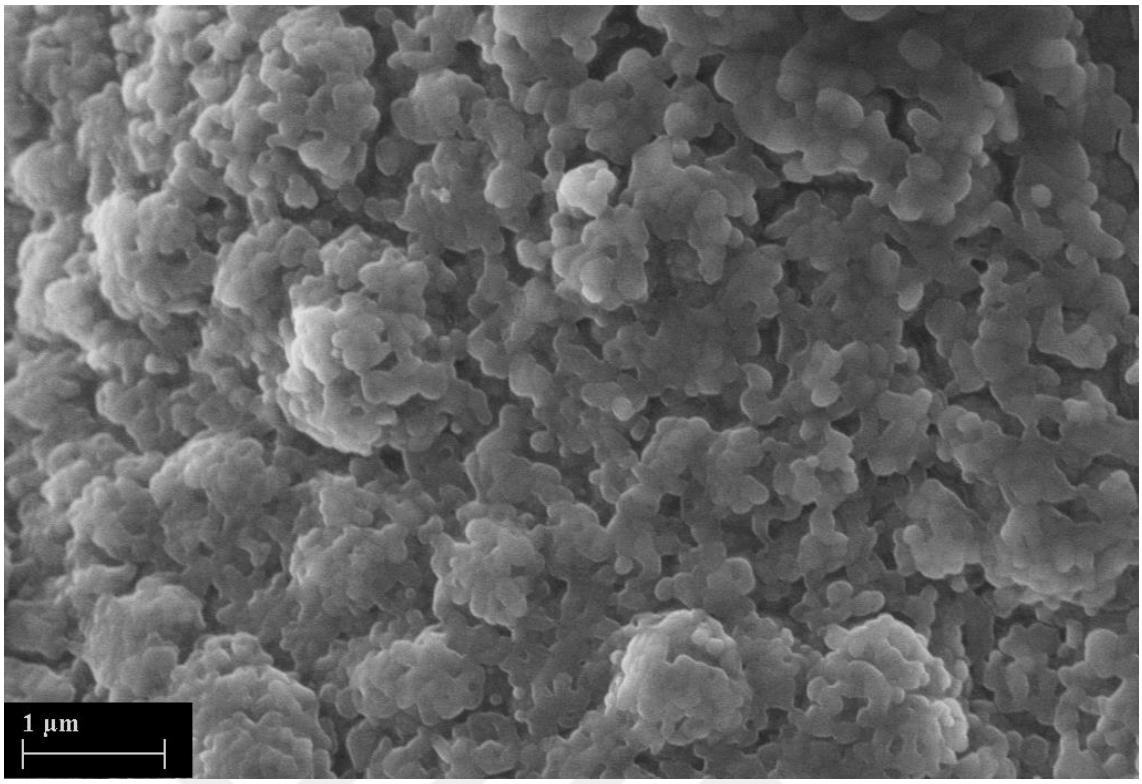
Şekil 4.41 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE 5, FF@PPy/PGE 6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarının dönüşümlü voltamogramları



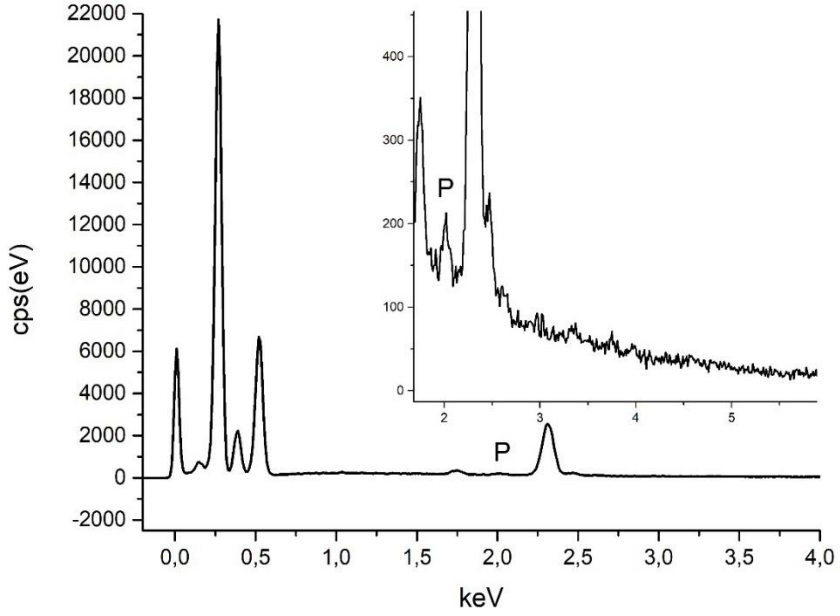
Şekil 4.42 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE 5, FF@PPy/PGE6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarına ait EIS grafiği

Tablo 4.10 Farklı katkı miktarlarıyla hazırlanmış olan FF@PPy/PGE1, FF@PPy /PGE2, FF@PPy/PGE 3, FF PPy/PGE4, FF@PPy/PGE5, FF@PPy/PGE6 ve FF@ PPy/PGE7 elektrotlarına ait eşdeğer devre değerleri

	Rs / ohm	Rct / ohm	Cdl / mF	W
FF@PPy /PGE1	27.14	61.74	2.07_x10^{-3}	4.265_x10^{-3}
FF@PPy /PGE2	28.28	36.20	0.94_x10^{-3}	1.96_x10^{-3}
FF@PPy /PGE3	36.15	38.66	2.47_x10^{-3}	10.38_x10^{-3}
FF@PPy /PGE4	20.34	25.00	1.72_x10^{-3}	1.12_x10^{-3}
FF@PPy /PGE5	19.13	24.63	2.55_x10^{-3}	2.44_x10^{-3}
FF@PPy /PGE6	3.541	4.826	6.28_x10^{-3}	14.13_x10^{-3}
FF@PPy /PGE7	4.715	6.99	7.87_x10^{-3}	8.18_x10^{-3}



Şekil 4.43 FF@PPy/PGE SEM 10000X büyütmede elde edilmiş olan SEM görüntüsü

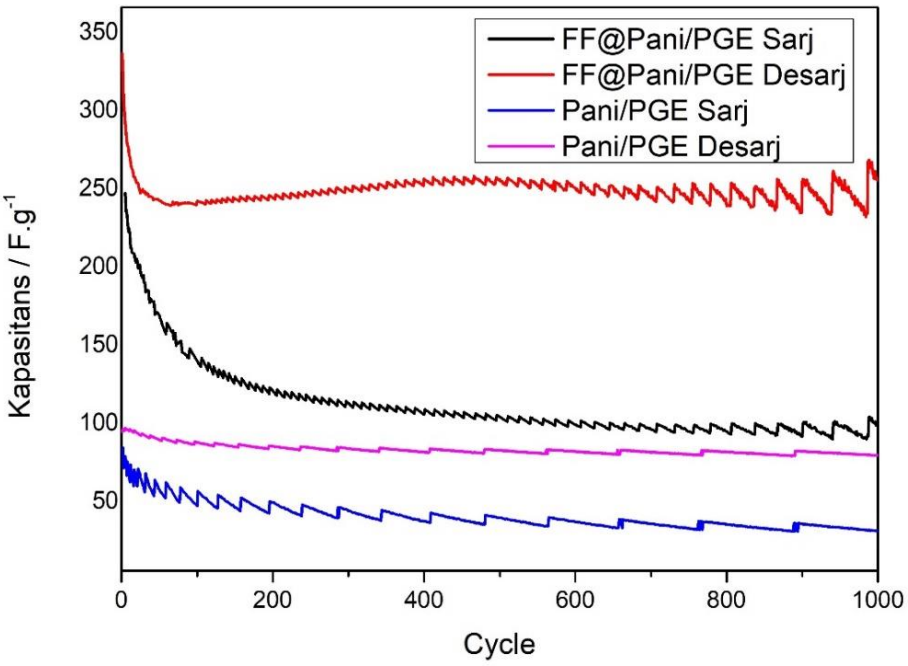


Şekil 4.44 FF@PPy/PGE SEM EDS grafiği

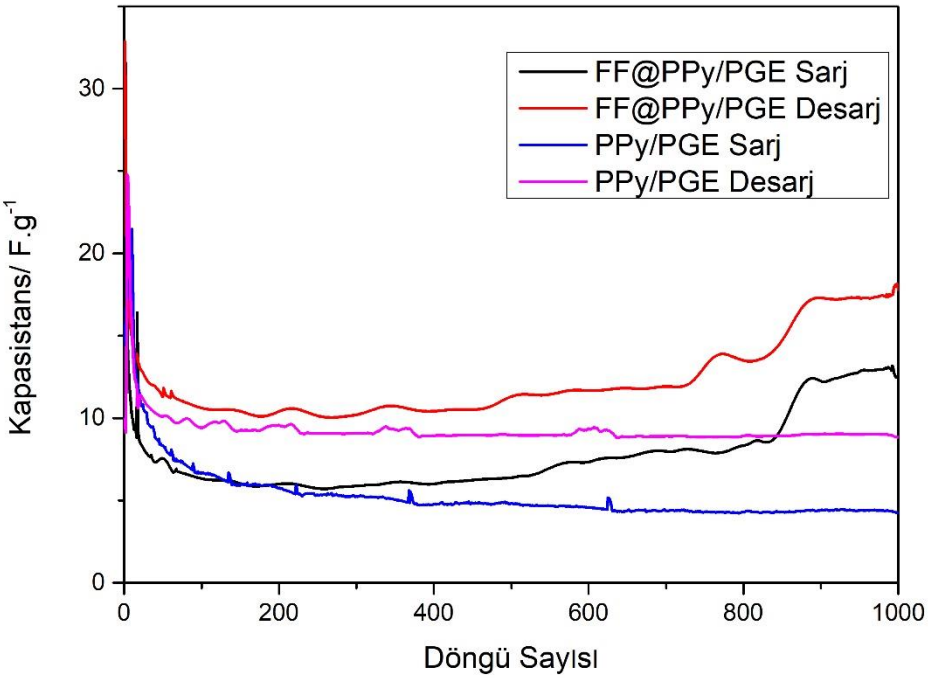
4.12 Galvanostatik Şarj ve Deşarj Testleri

Tez çalışmasının bu aşamasında, tek basamakta elektrokimyasal olarak optimize edilen şartlarda üretilen FF@Pani/PGE ve FF@PPy/PGE esaslı elektrotlardan spesifik kapasitans değerlerini incelemek amacıyla galvanostatik şarj deşarj testleri yapılmıştır. Şekil 4.45'te FF@Pani/PGE2 ve Pani-DOP2 olarak isimlendirilen elektrotların 1.0 M sülfürik asit içerisinde 1000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren galvanostatik şarj deşarj eğrileri gösterilmektedir. Pani-DOP2 elektrotunun 1.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisi içinde 1.59 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 93.41 $F.\ g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. FF@Pani/PGE2 elektrotunun ise 1.0 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,82 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda spesifik kapasitansının 335,54 $F.\ g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Katkılamayla birlikte spesifik kapasitans yaklaşık %350 iyileştirilmiştir. Pani esaslı elektrotun spesifik kapasitansında yaklaşık olarak 3,5 kat olarak gerçekleşmiş olan kapasitans artışı yapıya katılan fosforenin etkisidir. 2D fosforen tabakaları elektrot Pani esaslı polimerlerin hem gözenekliliğini hem de elektrokimyasal aktif yüzey alanını artırarak spesifik kapasitansın artırılmasını sağlamıştır. Ek olarak, fosforenin sahip olduğu yüksek elektrokatalitik aktitive sayesinde Pani'nin sahip olduğu pseudo kapasitif özellik önemli oranda artırılmıştır. Ek olarak, fosforen katkılı Pani esaslı elektrot 1000 döngü sonunda başlangıç kapasitansının yaklaşık olarak %90'nını korumuştur ki bu durum kullanılan fosforen katksının iletken polimerlerin mekanik ve kimyasal kararlılığının artırması açısından önemlidir. Şekil 4.46 ise FF@PPy/PGE6 ve PPy-DOP2'nin 1.0 M sülfürik asit içerisinde 1000 döngü boyunca spesifik kapasitanslarının döngü sayısına göre değişimini gösteren galvanostatik şarj deşarj eğrilerini göstermektedir. PPy-DOP2 elektrotunun spesifik kapasitansı 1.0 M H_2SO_4 ortamında 0.83 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda 14.06 $F.g^{-1}$ (168,8 $mF.cm^{-2)}$ olarak belirlenmiştir. FF@PPy/PGE6 için ise bu değer 1.0 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisinde 0.59 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda 31,55 $F.g^{-1}$ (536,4 $mF.cm^{-2}$) olarak belirlenmiştir. Fosforenin eklenmesiyle birlikte PPy esaslı iletken polimerin spesifik kapasitans değerinin yaklaşık %317 artırıldığı görülmektedir. Bu durum, 2D fosforenin iletken polimer yapısına katılmasıyla birlikte artan elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve yüzey

gözenekliliği ile ilgilidir[9], [83], [85]. Ek olarak fosforen elektrokatalitik özellik göstererek yük transfer direncini düşürerek PPy yüzeyinde pseudo kapasitif davranışın artmasına katkı sağlamıştır. Döngü sayısı kararlılığı açısından bakıldığında ise PPy kaplı kalem ucu elektrotun 1000. döngü sonundaki spesifik kapasitansı başlangıç kapasitansının %30'larda iken fosforen katkılanmış PPy'de bu oran %70'lere ulaşmıştır ki bu durum katkı maddesinin PPy'nin mekanik ve kimyasal kararlılığını da önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.45 Optimum aralıklarda sentezlenmiş FF@PANI/PGE, PANI/PGE elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait galvanostatik şarj –deşarj grafiği



Şekil 4.46 Optimum aralıklarda sentezlenmiş FF@PPy/PGE, PPy/PGE elektrotlarının süperkapasitör uygulamasına ait şarj –deşarj grafiği

4.13 Genel Değerlendirme

Sanayi devrimiyle birlikte yenilenemez enerji kaynaklarının kullanımı artmıştır. Yenilenemez enerji kaynakları günümüzde halen oldukça sık kullanılsa da çevreye verdikleri zarar çok fazladır. Bu nedenle çevreyle dost olan yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının önemi artmıştır. Bu aşamada rüzgâr, güneş, su gibi doğal kaynaklardan yararlanılmaya çalışılmaktadır. Geçtiğimiz yüzyılda enerjinin kullanımı önemli bir konumda iken bu yüzyılda gelişen teknoloji ve sanayi ile enerjinin depolanması oldukça önemli bir konuma gelmiştir. Enerji depolama sistemlerinden beklenti ise çevreci, uzun ömürlü, uygun maliyeti olmasıdır. Hiç şüphesiz ki bu sebeplerden dolayı çeşitli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunların arasında süperkapasitörler sahip oldukları avantajlar sebebiyle bir adım öne çıkmaktadır. Süperkapasitörlerin performansını geliştirmek için kullanılan elektrotların sahip oldukları özgül yüzey alanı birlikte spesifik kapasitanslarının yüksek olması istenmektedir. Bu yüzden tipik elektrot malzemelerinin avantaj ve dezavantajları düşünüldüğünde bunların birleşiminin

kullanımı oldukça sık tercih edilmektedir. Gelişen yeni nesil iki boyutu malzeme teknolojisiyle birlikte bu malzemelerin oluşturacağı kompozit malzemeler de ilgi çekmektedir. İki boyutlu malzemelerden biri olan fosforenin de çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bu yöntemlerde bazen hammaddenin maliyeti ya da üretim maliyeti, bazen üretim şartlarının zorluğu, bazen de toksik madde kullanımı ve seri üretime uygun olmaması sebebiyle halen çeşitli üretim yöntemleri denenmektedir.

Bu tez çalışmasında düşük bir enerji girdisi ile kırmızı fosfordan iki boyutlu malzemelerin en yeni üyelerinden olan fosforen üretilmiş ve üretilen bu malzemenin iletken polimer (polianilin ve polipirol) kompozit sistemleri oluşturularak süperkapasitörler için elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Çalışma üç ana iş paketine bölünmüştür. Bu iş paketlerinin ilk adımı olarak fosforenin üretimi için uygun parametreler optimize edilmiştir. Fosforen, 250 mg kırmızı fosfor, 20 mL etilendiamin ve 5 mL 0,5 M sodyum hidroksit ile geri soğutuculu reflaks düzeneğinde 80 derecede 6 saatte ve tek adımda üretilmiştir. Üretilen fosforenin kimyasal yapı analizi, X-Işınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) ve SEM-EDS ile; spekstroskopik analizi Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) ve Raman spektroskopisi ile; morfolojik analizleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizleri kullanılarak incelenmiştir.

İlk adım olan iki boyutlu malzeme üretimi tamamlandığında, çalışma paketinin ikinci adımı olan elektrokimyasal iletken polimer üretimine geçilmiştir. Polimer üretimi anilin ve pirol monomerlerinin ayrı ayrı kullanılmasıyla, elektrokimyasal yöntemle 3 elektrotlu sistemde ve bağlayıcıya ihtiyaç duymadan gerçekleşmiştir. Polimer üretimi için önem taşıyan bazı parametreler (potansiyel aralık, asit derişimi, monomer derişimi ve döngü sayısı, katkı miktarı) optimize edilmiştir. Kale ucu grafit elektrot yüzeyinde polianilin için üretimi için -0,6 V ile 1,2 V potansiyel aralığında çalışılmış, 1 M sülfürik asit ve 0,4 M anilin ile 20 döngüde polianilin üretilmiştir. Polipirol üretimi içinse-0,3 V ile 0,9 V potansiyel aralığında çalışılmış, 0,2 M sülfürik asit ve 0,5 M pirol ile 50 döngüde polipirol üretilmiştir. Daha sonra fosforen, elektrokimyasal yöntemle üretilmiş olan polimerlerin (polianilin ve polipirol) yapısına yine eş zamanlı ve elektrokimyasal olarak

katılmıştır. Polianiline fosforen katılmasında optimum katkı miktarı 5 mg, polipirole fosforen katılmasında ise 30 mg olarak belirlenmiş; tüm sonuçlar hem elektrokimyasal (CV, EIS) hem de SEM, EDS ve FTIR analizleriyle desteklenmiştir.

Üçüncü adımda ise fosforen ve iletken polimer katkılı kompozit elektrotlar, 1000 döngüde galvanostatik şarj ve deşarj testlerine tabi tutularak, elektrotların kapasitif davranışları gözlemlenmiştir. FF@Pani/PGE2 için spesifik kapasitans değeri 1.82 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda 335,54 $F. g^{-1}$ ve FF@PPy/PGE6 için spesifik kapasitans değeri ise 1.59 $A.g^{-1}$ şarj deşarj akım yoğunluğunda 31,55 $F.g^{-1}$ (536,4 $mF.cm^{-2}$) olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma ile elde edilen çıktılar, üretilen fosforenin iletken polimer malzemelerin özelliklerini oldukça iyileştirdiğini ve süperkapasitörler için verimli elektrot malzemeleri haline getirdiğini göstermiştir. Üretilen elektrot malzemelerinin hem sundukları yüksek yüzey alanı sayesinde hem de gösterdikleri psödokapasitif davranış sayesinde olan süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür[83], [85]. Sonuçta elde edilecek olan malzemeler, yakın bir gelecekte tükenme ihtimali bulunan ve çevreye zararlı olan enerji kaynağı fosil yakıtların kullanılmasının önüne geçerek ve böylece daha çevreci ve üstün özelliklere sahip olan süperkapasitörlerin üretiminde elektrot malzemesi olarak kullanılacaktır. Bu sayede küresel rekabetin en yüksek seviyede olduğu başta elektrikli araçlar olmak üzere elektrikle çalışan tüm mobil cihazlar için hayati öneme sahip olan enerji depolama teknolojileri alanında küresel rekabet gücümüzün artırılması sağlanacaktır. Bu bilgi birikimi sayesinde ilerleyen dönemlerde bu alanlarda yeni girişimler denenecek ve hem Ar-Ge hem de üretim alanında yeni ufukların açılması sağlanacaktır.

KAYNAKÇA

[1] M. Gencten and Y. Sahin, “A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 7903–7923, Aug. 2020, doi: 10.1002/er.5487.

[2] H. Tao *et al.*, “Two-dimensional materials for energy conversion and storage,” *Progress in Materials Science*, vol. 111. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2020. doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100637.

[3] H. Yildirim Kalyon, M. Gencten, S. Gorduk, and Y. Sahin, “Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications,” *J. Energy Storage*, vol. 48, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103699.

[4] P. Forouzandeh and S. C. Pillai, “Two-dimensional (2D) electrode materials for supercapacitors,” in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 41, pp. 498–505. doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.233.

[5] O. Gorduk, S. Gorduk, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, “One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 11, pp. 9093–9111, Sep. 2020, doi: 10.1002/er.5634.

[6] Y. Tao *et al.*, “Few-layer phosphorene: An emerging electrode material for electrochemical energy storage,” *Appl. Mater. Today*, vol. 15, pp. 18–33, 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.008.

[7] Y. Sui, J. Zhou, X. Wang, L. Wu, S. Zhong, and Y. Li, “Recent advances in black-phosphorus-based materials for electrochemical energy storage,” *Mater. Today*, vol. 42, no. xx, pp. 117–136, 2021, doi: 10.1016/j.mattod.2020.09.005.

[8] B. Ok, M. Gencten, M. B. Arvas, and Y. Sahin, “Preparation of Copper Doped Conducting Polymers and Their Supercapacitor Applications,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3, p. 033004, 2022, doi: 10.1149/2162-8777/ac57f5.

[9] N. Ashraf, M. Isa khan, A. Majid, M. Rafique, and M. B. Tahir, “A review of the interfacial properties of 2-D materials for energy storage and sensor applications,” *Chinese J. Phys.*, vol. 66, pp. 246–257, 2020, doi: 10.1016/j.cjph.2020.03.035.

[10] M. B. Tahir, N. Fatima, U. Fatima, and M. Sagir, “A review on the 2D black phosphorus materials for energy applications,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 124, p. 108242, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108242.

[11] J. B. Smith, D. Hagaman, and H. F. Ji, “Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 21, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/21/215602.

[12] N. Antonatos, D. Bouša, S. Shcheka, S. M. Beladi-Mousavi, M. Pumera, and

Z. Sofer, “In Situ Doping of Black Phosphorus by High-Pressure Synthesis,” *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 15, pp. 10227–10238, 2019, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b01398.

[13] P. Shriber, A. Samanta, G. D. Nessim, and I. Grinberg, “First-Principles Investigation of Black Phosphorus Synthesis,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 1759–1764, 2018, doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00055.

[14] H. Yuan, Y. Zhao, Y. Wang, J. Duan, B. He, and Q. Tang, “Sonochemistry-assisted black/red phosphorus hybrid quantum dots for dye-sensitized solar cells,” *J. Power Sources*, vol. 410–411, no. November 2018, pp. 53–58, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.011.

[15] G. Tiouitchi *et al.*, “An easy route to synthesize high-quality black phosphorus from amorphous red phosphorus,” *Mater. Lett.*, vol. 236, pp. 56–59, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.019.

[16] Y. Zhang, Q. Jiang, P. Lang, N. Yuan, and J. Tang, “Fabrication and applications of 2D black phosphorus in catalyst, sensing and electrochemical energy storage,” *J. Alloys Compd.*, vol. 850, p. 156580, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156580.

[17] X. Chen *et al.*, “A black/red phosphorus hybrid as an electrode material for high-performance Li-ion batteries and supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 14, pp. 6581–6588, 2017, doi: 10.1039/C7TA00455A.

[18] S. Bagheri, N. Mansouri, and E. Aghaie, “Phosphorene: A new competitor for graphene,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 7, pp. 4085–4095, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.034.

[19] N. V. Chien, H. Shin, and J. Y. Song, “Sn-assisted solid state crystallization of red phosphorus to black phosphorus,” *Scr. Mater.*, vol. 177, pp. 128–131, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.10.022.

[20] S. Lin, Y. Li, J. Qian, and S. P. Lau, “Emerging opportunities for black phosphorus in energy applications,” *Mater. Today Energy*, vol. 12, pp. 1–25, 2019, doi: 10.1016/j.mtener.2018.12.004.

[21] Y. Yi, X. F. Yu, W. Zhou, J. Wang, and P. K. Chu, “Two-dimensional black phosphorus: Synthesis, modification, properties, and applications,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 120, pp. 1–33, 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.08.001.

[22] C. M. Park and H. J. Sohn, “Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 2465–2468, 2007, doi: 10.1002/adma.200602592.

[23] A. Khandelwal, K. Mani, M. H. Karigerasi, and I. Lahiri, “Phosphorene – The two-dimensional black phosphorous: Properties, synthesis and applications,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 221, pp. 17–34, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2017.03.011.

[24] N. S. Lewis *et al.*, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005*. 2005.

[25] British Petroleum, “BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that,” *BP Energy Outlook 2019*, 2019.

[26] M. S. Guney, “Evaluation and measures to increase performance coefficient of hydrokinetic turbines,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 8. 2011. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.009.

[27] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, “Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 6–7. 2009. doi: 10.1016/j.rser.2008.09.028.

[28] M. F. Demirbas, “Progress of fossil fuel science,” *Energy Sources, Part B Econ. Plan. Policy*, vol. 2, no. 3, 2007, doi: 10.1080/15567240500402909.

[29] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, “Review of fossil fuels and future energy technologies,” *Futures*, vol. 69, 2015, doi: 10.1016/j.futures.2015.03.003.

[30] S. Y. Pan, M. Gao, K. J. Shah, J. Zheng, S. L. Pei, and P. C. Chiang, “Establishment of enhanced geothermal energy utilization plans: Barriers and strategies,” *Renewable Energy*, vol. 132. 2019. doi: 10.1016/j.renene.2018.07.126.

[31] A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, “Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 706, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138093.

[32] A. Mansuroglu *et al.*, “N-Doped Graphene Oxide as Additive for Fumed Silica Based Gel Electrolyte of Valve Regulated Lead Acid Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 6, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0555.

[33] P. Moriarty and D. Honnery, “What is the global potential for renewable energy?,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 1. 2012. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.151.

[34] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, “Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications,” *J. Energy Storage*, vol. 35, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102328.

[35] M. B. Arvas, M. Gençten, and Y. Sahin, “A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 3, 2020, doi: 10.1002/er.4973.

[36] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 21. 2015. doi: 10.1039/c5cs00303b.

[37] A. Chandra, “Supercapacitors: An alternate technology for energy storage,” *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences*, vol. 82, no. 1. 2012. doi: 10.1007/s40010-012-0009-9.

[38] A. Laforgue *et al.*, “Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 5, 2003, doi: 10.1149/1.1566411.

[39] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlaříková, “Supercapacitors: Properties and applications,” *J. Energy Storage*, vol. 17, 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.

[40] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, and T. Zheng, “An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, 2001, doi: 10.1149/1.1383553.

[41] M. N. Kashid *et al.*, “Peracetic Acid (CAS No. 79-21-0) and its Equilibrium Solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 1, 2011.

[42] P. Wang, H. Liu, Q. Tan, and J. Yang, “Ruthenium oxide-based nanocomposites with high specific surface area and improved capacitance as a supercapacitor,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 81, 2014, doi: 10.1039/c4ra07044e.

[43] T. L. A. Campos, D. F. Kersting, and C. A. Ferreira, “Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 122, no. 1, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00399-0.

[44] V. Surendran, A. R. Suviresh, T. V. Vineesh, B. Babu, and M. M. Shaijumon, “Coconut Sprout-Derived Graphitized Carbon Based Sodium Ion Capacitors,” *ECS Meet. Abstr.*, vol. MA2019-01, no. 2, 2019, doi: 10.1149/ma2019-01/2/298.

[45] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, “Conducting polymers in biomedical engineering,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 8–9. 2007. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012.

[46] P. W. Bridgman, “Two new modifications of phosphorus,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 36, no. 7, 1914, doi: 10.1021/ja02184a002.

[47] T. D. Chou *et al.*, “The management of white phosphorus burns,” in *Burns*, 2001, vol. 27, no. 5. doi: 10.1016/S0305-4179(01)00003-1.

[48] R. W. Keyes, “The electrical properties of black phosphorus,” *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 3, 1953, doi: 10.1103/PhysRev.92.580.

[49] R. Hultgren, N. S. Gingrich, and B. E. Warren, “The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus,” *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 6, 1935, doi: 10.1063/1.1749671.

[50] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D. H. Kim, and P. Gomez-Romero, “Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics,” *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 6. 2018. doi: 10.1039/c7cs00505a.

[51] J. L. Zhang *et al.*, “2D Phosphorene: Epitaxial Growth and Interface Engineering for Electronic Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 47, 2018, doi: 10.1002/adma.201802207.

[52] L. Chen *et al.*, “Scalable Clean Exfoliation of High-Quality Few-Layer Black

Phosphorus for a Flexible Lithium Ion Battery," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 3, 2016, doi: 10.1002/adma.201503678.

[53] C. Hao *et al.*, "Flexible All-Solid-State Supercapacitors based on Liquid-Exfoliated Black-Phosphorus Nanoflakes," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 16, 2016, doi: 10.1002/adma.201505730.

[54] B. Yang *et al.*, "2D-Black-Phosphorus-Reinforced 3D-Printed Scaffolds:A Stepwise Countermeasure for Osteosarcoma," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 10, 2018, doi: 10.1002/adma.201705611.

[55] X. Ren *et al.*, "Few-Layer Black Phosphorus Nanosheets as Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 19, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700396.

[56] M. Gencten, H. Gursu, and Y. Sahin, "Anti-precipitation effects of TiO2 and TiOSO4 on positive electrolyte of vanadium redox battery," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.111.

[57] P. Rao and S. Jayanti, "Influence of electrode design parameters on the performance of vanadium redox flow battery cells at low temperatures," *J. Power Sources*, vol. 482, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228988.

[58] D. He, Z. Zhang, J. Qu, X. Yuan, and J. Guan, "Facile One-Step Synthesis of Black Phosphorus via Microwave Irradiation with Excellent Photocatalytic Activity," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 35, no. 11, 2018, doi: 10.1002/ppsc.201800306.

[59] Z. Lin *et al.*, "Solution-processable 2D semiconductors for high-performance large-area electronics," *Nature*, vol. 562, no. 7726, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0574-4.

[60] Y. Wang *et al.*, "Low-Temperature Solution Synthesis of Black Phosphorus from Red Phosphorus: Crystallization Mechanism and Lithium Ion Battery Applications," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2708–2716, 2020, doi: 10.1021/acs.jpclett.0c00746.

[61] S. Lange, P. Schmidt, and T. Nilges, "Au3SnP7@Black Phosphorus: An easy access to black phosphorus," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, 2007, doi: 10.1021/ic062192q.

[62] H. Krebs, H. Weitz, and K. H. Worms, "Über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. VIII. Die katalytische Darstellung des schwarzen Phosphors," *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, vol. 280, no. 1–3, 1955, doi: 10.1002/zaac.19552800110.

[63] C. C. Mayorga-Martinez, Z. Sofer, D. Sedmidubský, J. Luxa, B. Kherzi, and M. Pumera, "Metallic impurities in black phosphorus nanoflakes prepared by different synthetic routes," *Nanoscale*, vol. 10, no. 3, 2018, doi: 10.1039/c7nr05718k.

[64] J. Li *et al.*, "Growth of Black Phosphorus Nanobelts and Microbelts," *Small*, vol. 14, no. 1, 2018, doi: 10.1002/smll.201702501.

[65] S. V. Pedersen, F. Muramutsa, J. D. Wood, C. Husko, D. Estrada, and B. J.

Jaques, “Mechanochemical conversion kinetics of red to black phosphorus and scaling parameters for high volume synthesis,” *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 4, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41699-020-00170-4.

[66] Y. Liu *et al.*, “Room-temperature pressure synthesis of layered black phosphorus-graphene composite for sodium-ion battery anodes,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 8, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b03615.

[67] B. Tian *et al.*, “Facile bottom-up synthesis of partially oxidized black phosphorus nanosheets as metal-free photocatalyst for hydrogen evolution,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 115, no. 17, 2018, doi: 10.1073/pnas.1800069115.

[68] J. Song *et al.*, “Chemically bonded phosphorus/graphene hybrid as a high performance anode for sodium-ion batteries,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, 2014, doi: 10.1021/nl502759z.

[69] S. J. Song *et al.*, “Comparison of cytotoxicity of black phosphorus nanosheets in different types of fibroblasts,” *Biomater. Res.*, vol. 23, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s40824-019-0174-x.

[70] S. H. Aldave *et al.*, “Characterization and sonochemical synthesis of black phosphorus from red phosphorus,” *2D Mater.*, vol. 3, no. 1, 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/1/014007.

[71] T. Bao, O. Tegus, Hasichaolu, J. Ning, and Narengerile, “Preparation of black phosphorus by the mechanical ball milling method and its characterization,” in *Solid State Phenomena*, 2018, vol. 271 SSP. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.271.18.

[72] P. K. Sarswat, S. Sarkar, J. Cho, D. Bhattacharyya, and M. L. Free, “Structural and Electrical Irregularities Caused by Selected Dopants in Black-Phosphorus,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, no. 11, 2016, doi: 10.1149/2.0061611jss.

[73] S. Zhu, Q. Liang, Y. Xu, H. Fu, and X. Xiao, “Facile Solvothermal Synthesis of Black Phosphorus Nanosheets from Red Phosphorus for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2020, no. 9, pp. 773–779, 2020, doi: 10.1002/ejic.202000048.

[74] O. Gorduk, M. Gencten, S. Gorduk, M. Sahin, and Y. Sahin, “Electrochemical fabrication and supercapacitor performances of metallo phthalocyanine/functionalized-multiwalled carbon nanotube/polyaniline modified hybrid electrode materials,” *J. Energy Storage*, vol. 33, 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102049.

[75] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, “One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 239–249, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.065.

[76] I. Sapurina and J. Stejskal, “The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures,” *Polymer International*, vol. 57, no. 12. 2008. doi:

10.1002/pi.2476.

[77] M. H. Bai, T. Y. Liu, F. Luan, Y. Li, and X. X. Liu, “Electrodeposition of vanadium oxide-polyaniline composite nanowire electrodes for high energy density supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 28, pp. 10882–10888, 2014, doi: 10.1039/c3ta15391f.

[78] Y. Wang, S. Tang, S. Vongehr, J. Ali Syed, X. Wang, and X. Meng, “High-Performance Flexible Solid-State Carbon Cloth Supercapacitors Based on Highly Processible N-Graphene Doped Polyacrylic Acid/Polyaniline Composites,” *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016, doi: 10.1038/srep12883.

[79] U. M. Chougale, J. V. Thombare, V. J. Fulari, and A. B. Kadam, “Synthesis of polyaniline nanofibres by SILAR method for supercapacitor application,” 2013. doi: 10.1109/ICEETS.2013.6533537.

[80] H. Gholami, A. Shakeri, and V. Saadattalab, “Investigation of physical and mechanical properties of polyaniline/MMT nanocomposites,” *Curr. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 4, 2017, doi: 10.5267/j.ccl.2017.6.004.

[81] O. I. Istakova, D. V. Konev, A. T. Glazkov, T. O. Medvedeva, E. V. Zolotukhina, and M. A. Vorotyntsev, “Electrochemical synthesis of polypyrrole in powder form,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 1, 2019, doi: 10.1007/s10008-018-4129-2.

[82] H. Karami and A. R. Nezhad, “Investigation of pulse-electropolymerization of conductive polypyrrole nanostructures,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 6, 2013.

[83] S. Hajibaba and Y. Abdi, “Two-dimensional phosphorus supercapacitors,” *J. Energy Storage*, no. October, p. 102062, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.102062.

[84] H. J. Denisa, A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, S. G. Fabian, J. M. D. Tascón, and G. Q. Lu, “Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 14, 2009, doi: 10.1021/ja809265m.

[85] J. S. Shaikh *et al.*, “A phosphorus integrated strategy for supercapacitor: 2D black phosphorus–doped and phosphorus-doped materials,” *Materials Today Chemistry*, vol. 21. 2021. doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100480.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. O. Yılmaz, H.Y. Kalyon, M. Gençten, Y. Şahin, "Polianilin Fosfor İçeren Katkı Maddeleri ile Elektrokimyasal Olarak Üretilmesi ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Türkiye, 34. Ulusal Kimya Kongresi, 1-6 Eylül 2022, Yalova (Türkiye).

Projeler

1. Araştırmacı, 'Fosforen Esaslı İki Boyutlu Malzemelerin Üretilmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi' FYL-2021-4393, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2021-2023.
2. FBA-2021-4711, Farklı Heteroatom Katkılı Grafen Oksitlerin Üretimi ve İletken Polimerler ile Kompozitlerinin Düğme Pil Süperkapasitörlerdeki Performanslarının İncelenmesi

Ödüller

1. TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyerliği, Kasım 2022.
2. TÜBİTAK-BİDEB 2224-B Yurt İçi Bilimsel Etkinliklere Katılımı Destekleme Programı 2022 /3.

Patentler

1. M. Gençten, O. Yılmaz, Y. Şahin, "Kırmızı Fosfordan Fosforen Üretimi" 2022/020647