T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMER ESASLI YENİ KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Betül OK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Haziran, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMER ESASLI YENİ KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Betül OK tarafından hazırlanan tez çalışması 28.06.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim 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 _____

Prof. Dr. Levent ÖZCAN, Üye
Afyon Kocatepe Üniversitesi _____

Doç. Dr. Hale BERBER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan İletken Polimer Esaslı Yeni Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Süperkapasitör Özelliklerinin 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.

Betül OK

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'nın (TÜBİTAK-BİDEB) 2210-C Öncelikli Alanlar Burs Programı ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2020-4045 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Hayal gücü bilgiden daha önemlidir.

Albert EINSTEIN

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.

Eğitimim süresince değerli katkıları olan, tez çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen ve bu yolda her daim olumlu yaklaşımlarıyla motive eden değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Metin GENÇTEN'e en derin saygılarımı sunar ve eğitimimdeki emeği için teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden istifade ettiğim ve Elektroanalitik Kimya Araştırma Laboratuvar imkânlarını sunan hocam sayın Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e saygılarımı sunar ve eğitimimdeki emeği için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan, bu süreçte desteklerini, yardımlarını, bilgisi ve deneyimlerini esirgemeyen Nilüfer KOÇYİĞİT, Ayşe Vidat KESKİN, Esra B. ÖZKARACA, Melih B. ARVAS, Büşra ARVAS ve Elektroanalitik Kimya Araştırma Ekibimizin tüm değerli üyelerine teşekkür ederim. Her zaman olduğu gibi bu süreçte de destek ve yardımlarını benden esirgemeyen, değerli katkılarını sunan ve tez çalışmamdaki motivasyonumda önemli bir payı olan değerli dostlarım ve arkadaşlarıma, Alparslan İSKENDEROĞLU, Gülay ÇÖKEK ve Esra EKİNCİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, verdikleri emekleri için haklarını asla ödeyemeyeceğim başta biricik kardeşim Soner Alp OK olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Betül OK

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xvi

ÖZET xvii

ABSTRACT xix

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 3

2 ENERJİ VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ 4

2.1 Enerji 4

2.2 Enerji Depolama Sistemleri 6

2.3 Süperkapasitörler 9

2.4 İletken Polimerler 16

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 21

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler 21

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar 21

3.3 Metal Katkılı İletken Polimerlerin Üretilmesi 22

3.3.1 Vanadyum Katkılı İletken Polimerlerin Üretilmesi 24

3.3.2 Bakır Katkılanmış İletken Polimerlerin Üretilmesi 31

3.4 Metal Katkılı İletken Polimerlerin Morfolojik, Kimyasal, Termal ve Elektrokimyasal Olarak Karakterizasyonu 37

4 SONUÇ VE ÖNERİLER 40

4.1 Üretilen Malzemelerin Morfolojik Karakterizasyonu 40

4.2 Üretilen Malzemelerin Kimyasal Karakterizasyonu 43

4.2.1 EDS Analizleri 43
4.2.2 FT-IR Analizleri 45
4.2.3 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri 52
4.2.4 Üretilen Malzemelerin Termal Karakterizasyonları 56
4.2.5 Üretilen Malzemelerin Yüzey Yükü ve Partikül Boyut Karakterizasyonları 61
4.3 Üretilen Malzemelerin Süperkapasitör Malzemesi Olarak Elektrokimyasal Karakterizasyonu 71
4.3.1 V5H2A4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 71
4.3.2 V1S6P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 75
4.3.3 V1H6P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 80
4.3.4 B1S2A6 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 85
4.3.5 B5H2P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 90
4.3.6 B1S2P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 95
4.3.7 B1S2P6 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri 100
4.4 Genel Değerlendirme 105
KAYNAKÇA **106**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **111**

SİMGE LİSTESİ

$\times$	büyütme
$^\circ$	derece
μ	mikro
π	pi
σ	sigma

KISALTMA LİSTESİ

A	Amper
Co_3O_4	Kobalt oksit
cm	Sanimetre
Cu	Bakır
$CuCl_2$	Bakır Klorür
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
EDLC	Elektriksel çift katmanlı kapasitör
EDS	Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
eV	Elektron volt
F	Farad
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
H_2SO_4	Sülfirik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
Hz	Hertz
KCl	Potasyum klorür
KOH	Potasyum hidroksit
M	Molar derişim
mA	miliamper
mF	milifarad
$MnFe_2O_4$	cakopsit
MnO_2	Manganez dioksit
mV	milivolt
N	Azot
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
$Ni(OH)_2$	Nikel hidroksit
PANI	polianilin
PEDOT	poli(3,4-etilendioksitiyofen)
pH	Power of Hydrogen
Ppy	polipirol
PTh	politiyofen
RuO_2	Rutenyum dioksit

s	Saniye
SC	Süperkapasitör
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG/DTA	Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
TiN	Titanyum nitrür
V	Volt
V_2O_5	Vanadyum pentoksit
$VOSO_4$	Vanadil sülfat
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Enerji kaynakları ve yıllara göre tüketimleri.....5

Şekil 2.2 Enerji kaynaklarının kullanım miktarları ve gelecek tahminleri.....5

Şekil 2.3 Dünya Ekonomik Formu 2019'a göre yılın en önemli on teknolojisi.....6

Şekil 2.4 Çalışma prensiplerine göre yapılan sınıflandırmada süperkapasitörlerin konumu 7

Şekil 2.5 Enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörlerin yeri.....8

Şekil 2.6 Elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin çalışma mekanizmalarının şematik diyagramı 8

Şekil 2.7 Piller ve elektrokimyasal kapasitörlerin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri 9

Şekil 2.8 Elektrokimyasal kapasitörler için kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması 10

Şekil 2.9 Elektrokimyasal çift tabakalı süperkapasitörlerde şarj deşarj süreci 12

Şekil 2.10 Psödokapasitörlerin şarj deşarj süreci.....12

Şekil 2.11 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot malzemeleri 13

Şekil 2.12 Şematik olarak a) karbon yapılı çift tabakalı kapasitörlerin ve b) iletken polimer yapılı psödokapasitörlerin şarj süreçlerinin karşılaştırılması.....15

Şekil 2.13 Poliasetilen iletken polimerinin kimyasal yapısı 16

Şekil 2.14 İletken polimerlerin kimyasal yapısı.....17

Şekil 2.15 İletken polimer malzemelerin iletkenlik değerleri 18

Şekil 2.16 Bazı iletken polimerlerin yapıları 19

Şekil 2.17 a) Tipik iletken polimerlerin kimyasal yapıları, b) polipirolün doplanma ve dedoplanma sürecinin mekanizması, c) polipirolün polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi.....20

Şekil 3.1 İletken polimerlerin kimyasal sentezi için kullanılan malzemeler.....22

Şekil 3.2 Kimyasal sentez için kullanılan düzenek 23

Şekil 3.3 İletken polimerlerin polimerleşmesi 23

Şekil 3.4 İletken polimerlerin polimerleşme aşaması görüntüleri.....23

Şekil 3.5 Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinin şematik gösterimi 24

Şekil 3.6 Üretim aşaması ve üretilen malzemeler.....26

Şekil 3.7 Üretim aşaması ve üretilen malzemeler.....32

Şekil 4.1 a) V5H2A4, b) V1S6P4 ve c) V1H6P4 maddelerinin 30000× büyütmede SEM görüntüleri 41

Şekil 4.2 a) B1S2A6, b) B5H2P4, c) B1S2P4 ve d) B1S2P6 maddelerinin 30000× büyütmede SEM görüntüleri 43

Şekil 4.3 V5H2A4 maddesinin FT-IR spektrumu 45

Şekil 4.4 V1S6P4 maddesinin FT-IR spektrumu 46

Şekil 4.5 V1H6P4 maddesinin FT-IR spektrumu 47

Şekil 4.6 B1S2A6 maddesinin FT-IR spektrumu.....48

Şekil 4.7 B5H2P4 maddesinin FT-IR spektrumu 49

Şekil 4.8 B1S2P4 maddesinin FT-IR spektrumu 50

Şekil 4.9 B1S2P6 maddesinin FT-IR spektrumu 51

Şekil 4.10 V5H2A4 maddesine ait N1s XPS spektrumu 52

Şekil 4.11 V1S6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu.....53

Şekil 4.12 V1H6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu 53

Şekil 4.13 B1S2A6 maddesine ait N1s XPS spektrumu.....54

Şekil 4.14 B5H2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu 55

Şekil 4.15 B1S2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu 55

Şekil 4.16 B1S2P6 maddesine ait N1s XPS spektrumu 56

Şekil 4.17 V5H2A4 maddesine ait TG/DTA termogramı 57

Şekil 4.18 V1S6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı 58

Şekil 4.19 V1H6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı 58

Şekil 4.20 B1S2A6 maddesine ait TG/DTA termogramı.....59

Şekil 4.21 B5H2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı 60

Şekil 4.22 B1S2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı 60

Şekil 4.23 B1S2P6 maddesine ait TG/DTA termogramı 61

Şekil 4.24 V5H2A4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 62

Şekil 4.25 V1S6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 63

Şekil 4.26 V1H6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 64

Şekil 4.27 B1S2A6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi.....64

Şekil 4.28 B5H2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 65

Şekil 4.29 B1S2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 66

Şekil 4.30 B1S2P6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi 66

Şekil 4.31 V5H2A4 maddesinin partikül boyut dağılımı 67

Şekil 4.32 V1S6P4 maddesinin partikül boyut dağılımı 68

Şekil 4.33 V1H6P4 maddesinin partikül boyut dağılımı.....68

Şekil 4.34 B1S2A6 maddesinin partikül boyut dağılımı 69

Şekil 4.35 B5H2P4 maddesinin partikül boyut dağılımı.....69

Şekil 4.36 B1S2P4 maddesinin partikül boyut dağılımı.....70

Şekil 4.37 B1S2P6 maddesinin partikül boyut dağılımı.....70

Şekil 4.38 V5H2A4 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....72

Şekil 4.39 V5H2A4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 73

Şekil 4.40 V5H2A4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 74

Şekil 4.41 V1S6P4 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....76

Şekil 4.42 V1S6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 77

Şekil 4.43 V1S6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 79

Şekil 4.44 V1H6P4 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....81

Şekil 4.45 V1H6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 82

Şekil 4.46 V1H6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 84

Şekil 4.47 B1S2A6 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....86

Şekil 4.48 B1S2A6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 87

Şekil 4.49 B1S2A6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 89

Şekil 4.50 B5H2P4 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....91

Şekil 4.51 B5H2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 92

Şekil 4.52 B5H2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 94

Şekil 4.53 B1S2P4 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....96

Şekil 4.54 B1S2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 97

Şekil 4.55 B1S2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 99

Şekil 4.56 B1S2P6 elektrot malzemesinin a) sülfirik asit ve b) sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları.....101

Şekil 4.57 B1S2P6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri 102

Şekil 4.58 B1S2P6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin a) 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde b) 1,0 M Na_2SO_4çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları 104

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar ve cihazların özellikleri 21

Tablo 3.2 Vanadyum katkılı polianilinin hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri 27

Tablo 3.3 Vanadyum katkılı polianilinin sülfürik asit içinde üretimi için deney parametreleri 28

Tablo 3.4 Vanadyum katkılı polipirolün hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri 29

Tablo 3.5 Vanadyum katkılı polipirolün sülfürik asit içinde üretimi için deney parametreleri 30

Tablo 3.6 Bakır katkılı polianilinin hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri 33

Tablo 3.7 Bakır katkılı polianilinin sülfirik asit içinde üretimi için deney parametreleri 34

Tablo 3.8 Bakır katkılı polipirolün hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri 35

Tablo 3.9 Bakır katkılı polipirolün sülfirik asit içinde üretimi için deney parametreleri 36

Tablo 3.10 Vanadyum katkılı iletken polimerlerin türetilmiş malzeme kodları ..39

Tablo 3.11 Bakır katkılı iletken polimerlerin türetilmiş malzeme kodları.....39

Tablo 4.1 Vanadyum katkılı anilin ve pirol esası iletken polimerlerin EDS spektrumlarından elde edilmiş kütlesel yüzde kimyasal bileşimleri.....44

Tablo 4.2 Bakır katkılı anilin ve pirol esaslı iletken polimerlerin EDS spektrumlarından elde edilmiş kütlesel yüzde kimyasal bileşimleri.....44

ÖZET

İletken Polimer Esaslı Yeni Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi

Betül OK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Bu çalışmada süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerler kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Hazırlanan vanadyum ve bakır katkılı iletken polimerlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Bu maddelerin kimyasal yapıları ise X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi ve EDS yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Polimerik yapıların partikül boyut dağılımları boyut dağılım ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Üretilmiş olan maddelerin termal karakterizasyonları diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elektrot malzemesine dönüştürülen sistemlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde ise dönüşümlü voltametri ve dönüşümlü şarj-deşarj yöntemleri kullanılmıştır. Bu kapsamda üretilen süperkapasitör elektrot malzemelerinin en yüksek spesifik kapasitans değerleri vanadyum katkılı polianilin için, vanadyum katkılı polipirol için, bakır katkılı polianilin için ve bakır katkılı polipirol için sırasıyla sırasıyla 1.381 F/cm^{-2}, 33 mF/cm^{-2}, 8.123 mF/cm^{-2} ve 242 $mF.cm^{-2}$ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji, enerji depolama sistemleri, süperkapasitörler, iletken polimerler

ABSTRACT

Preparation of Novel Conductive Polymer Based Composites and Investigation of Supercapacitors Properties of Them

Betül OK

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Assoc.Prof. Dr. Metin GENÇTEN

In this study, vanadium and cupper doped polypyrrole and polyaniline based conductive polymers were synthesized by chemical method to be used as electrode material for supercapacitors. The surface morphologies of vanadium and cupper doped conductive polymers were investigated by using of scanning electron microscopy. The chemical structures of these substances were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and EDS methods. Particle size distributions of polymeric structures were determined by size distribution measuring device. The thermal characterizations of the produced materials were investigated in detail by using differential scanning calorimetry. Cyclic voltammetry and cycle charge-discharge tests were used to examine the electrochemical properties of the materials. The specific capacitance value of the supercapacitor electrode materials for vanadium doped polyaniline, vanadium doped polypyrrole, cupper doped polyaniline and cupper doped polypyrrole were determined as 1.381 F/cm^{-2}, 33 mF/cm^{-2}, 8.123 mF/cm^{-2} and 242 $mF.cm^{-2}$ respectively.

Keywords: Energy, energy storage systems, supercapacitors, conductive polymers

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde, teknolojinin gelişmesi ve nüfus artışıyla beraber enerji talebi de giderek artmıştır ve hızla artmaya devam edecektir [1]. Hızla artan bu enerji talebine, çevreye oldukça zarar verdiği bilinen küresel ısınmaya sebebiyet veren ve sınırlı kaynaklar olan fosil yakıtlar artık cevap veremeyecektir. Bu sebeple ihtiyaç duyulan enerjinin yenilenebilir ve çevreci enerji kaynaklarından sağlanması ve en verimli şekilde depolanabilmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir [2]. Yenilenebilir enerjiden elde edilen enerjiyi depolayabilmek için bataryalar, güneş pilleri, yakıt hücreleri ve süperkapasitör gibi enerji depolama aygıtları kullanılmaktadır [3], [4]. Süperkapasitörler temelde elektrot, elektrolit ve membrandan oluşan elektrokimyasal bir sistemdir. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak karbon esaslı malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır [5]. İletken polimerler (polianilin ve polipirol gibi) malzemelerin sundukları hafiflik, yüksek elektriksel iletkenlikleri, yüksek kapasitif özellikleri ve kolay üretilebilir olmaları gibi birçok avantajı bulunmaktadır [6]. İletken polimerler konjuge bağ yapısı sayesinde elektriksel olarak iletken malzemelerdir ve doplandıklarında elektriği en az metaller kadar iyi iletebilmektedirler [7]. İletken polimerler elektrokimyasal ve kimyasal yöntemle sentezlenebilirler. Üretim prosesinin kolay olması, düşük maliyetli olması ve yığın miktarda üretimin sağlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı bu çalışmada metal katkılanmış iletken polimerlerin üretimlerinde kimyasal üretim yöntem tercih edilmiştir [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında, literatürde ilk kez konjuge bağ çiftine sahip iki farklı monomer olan anilin ve pirol monomerleri vanadyum ve bakır metalleri içeren ortamlarda kimyasal olarak polimerleştirilerek kovalent olarak metal katkılanmış iletken polimerler üretilmesi ve üretilen iletken polimer esaslı malzemelerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Sentezlenecek olan iletken polimerler spektroskopik ve mikroskobik yöntemler kullanılarak karakterize edilecektir. Bu noktada polimerik yapıların kimyasal karakterizasyonları IR (kızılötesi spektroskopisi), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi ve SEM-EDS analizleri ile incelenecektir. Hazırlanan polimerlerin yüzey morfolojisi ise SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile karakterize edilecektir. Son olarak, üretilmiş olan kovalent olarak metal katkılanmış iletken polimerler süperkapasitörlerde elektrot bileşeni olarak kullanılacak ve bu sistemlere dönüşümlü voltametri ve şarj deşarj testleri yapılarak elektrotların kapasitif davranışları incelenecektir. Bu noktada sundukları geniş yüzey alanı, düşük ağırlığı, yüksek gözenekliliği, kovalent olarak metal katkılanması ile artırılmış elektron yoğunluğu ve artırılmış iletkenliği ile üretilecek olan iletken polimerler süperkapasitör malzemesi olarak kullanıldıklarında süperkapasitör sisteminin spesifik kapasitans değerinin önemli ölçüde arttıracağı öngörülmektedir. Bu sayede birçok önemli kullanım alanına sahip olan süperkapasitörler daha hafif ve daha yüksek spesifik kapasitanslarla üretilebilecek ve başta insansız hava araçları gibi kalkış esnasında yüksek enerji gerektiren sistemlerde, elektrikli arabalarda, havacılık ve uzay sanayii gibi alanlarda kullanım alanı bulabilecek ve bu noktada ülkemizin yerli ve milli imkanlarla enerji depolama sistemleri üretimi teknolojisine önemli bir katkı sağlanabilecektir.

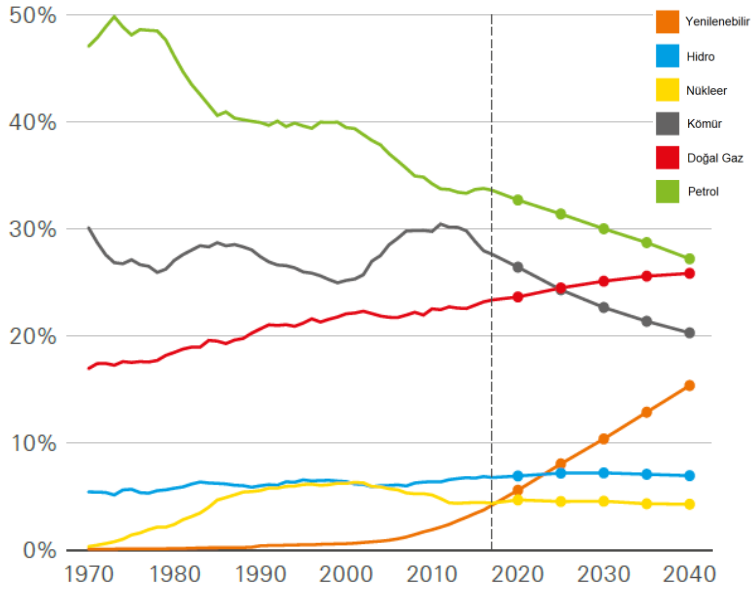
1.3 Hipotez

Bu çalışmada, literatürde ilk kez vanadyum ve bakır metallerinin ayrı ayrı kovalent olarak katkılanmasıyla iletken polimer esaslı malzemelerin üretilmeleri ve süperkapasitör olarak kullanılmaları amaçlanmıştır. Bu tez projesi kapsamında üretilmesi öngörülen metal katkılanmış iletken polimerler ile metal oksitler ve karbon esaslı malzemeler ile kıyaslandığında görece düşük bir mekanik kararlılığa sahip olan iletken polimerlerin mekanik kararlılıklarının artırılması, elektriksel iletkenliklerinin artırılması, elektrot iç dirençlerinin düşürülmesi ve bu malzemeler ile üretilecek olan süperkapasitör malzemelerinin kapasitans değerlerinin en az 100 $mF.cm^{-2}$ değerine yükseltilmesi hedeflenmektedir. Sonuçta elde edilecek olan malzemeler, yakın bir gelecekte tükenme ihtimali bulunan ve çevreye zararlı olan enerji kaynağı fosil yakıtların kullanılmasının önüne geçerek daha çevreci ve üstün özelliklere sahip olan alternatif enerjinin depolanmasına olanak sağlayacak olan süperkapasitörlerin üretiminde elektrot malzemesi olarak kullanılacaktır.

2
ENERJİ VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

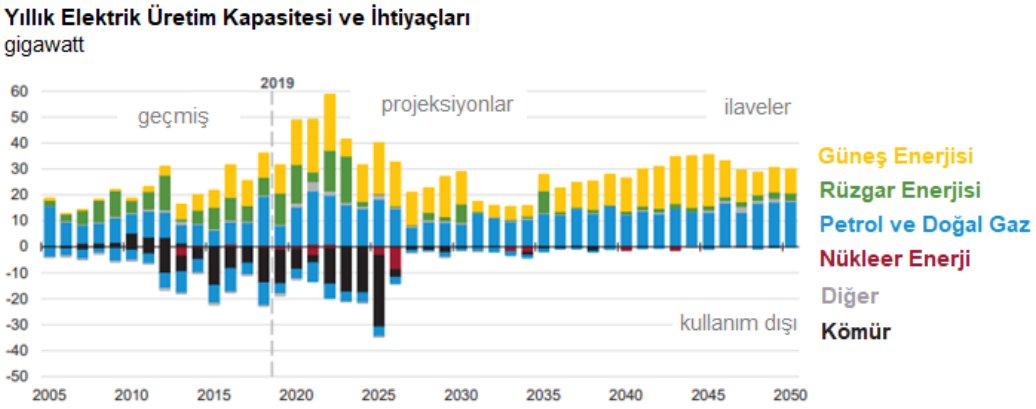
2.1 Enerji

Günümüz dünyasında hızlı nüfus artışı ve teknolojik geliştirmeler, dünyanın enerji talebini arttırmaktadır. Bu talebi karşılamak için çeşitli enerji kaynakları kullanılmaktadır [9]. Bu kaynaklar arasında en çok kullanılan kaynak, yer kabuğunun doğal yapısında oluşmuş olan fosil yakıtlardır [10]. Fosil yakıtların yoğun enerji sağladığı bilinse de yeniden oluşmaları bin yıllar almaktadır ve sınırlı kaynaklar oldukları için dünyanın artan enerji talebine cevap verememeye başlayacağı ön görülmektedir. Ayrıca fosil yakıtlar dünyaya ve çevreye zarar vermektedir ve küresel ısınmaya sebep olmaktadırlar [9]. Bu sebeplerden ötürü dünyadaki enerji talebini karşılayacak çevreci alternatif enerji kaynaklarına yönelim artmış ve bu alanda yapılan çalışmalar her geçen gün daha da önemli hale gelmiştir. Şekil 2.1'de 1970 yılından 2019 yılına kadar kullanılan enerji kaynaklarının yıllara göre tüketim oranları ve 2019 yılından sonrası için gidişata göre hesaplanmış bazı tahminler verilmiştir [10]. Buna göre yakın bir gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının hızla artmaya devam edeceği ve kömür ve petrol yerine doğal gazın yanında büyük ölçüde yenilenebilir enerjinin kullanılacağı ön görülmektedir [10], [12].



Şekil 2.1 Enerji kaynakları ve yıllara göre tüketimleri

Şekil 2.2'de önümüzdeki yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının diğer kaynaklara göre daha yoğun kullanılacağının tahmin edildiği görülmektedir [2], [4].



Şekil 2.2 Enerji kaynaklarının kullanım miktarları ve gelecek tahminleri

Yenilenebilir temiz enerji kaynaklarının fosil yakıtların yerine kullanılabilmesi ve sürekli enerji sağlanabilmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarından maksimum verimle enerji üretilmesi ve elde edilen enerjinin en yüksek kapasite ile verimli şekilde depolanabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle dünyada ve Türkiye'de enerji depolama sistemleri konusu ve bu alanlarda yapılan yenilikçi çalışmalar 'öncelikli

alanlar' ve 'gelişmekte olan', geleceğin dünyasına şekil verecek teknolojiler arasında gösterilmektedir (Şekil 2.3) [13].



Şekil 2.3 Dünya Ekonomik Formu 2019'a göre yılın en önemli on teknolojisi

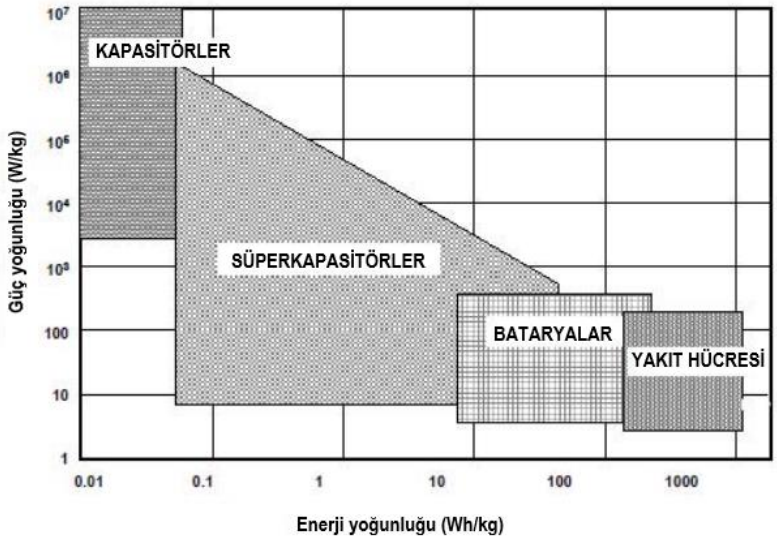
2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji sistemleri, ups, iletişim, ulaşım ve hizmet sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fosil yakıtları kolayca sonradan kullanılmak üzere depo edilebilirken yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli bir şekilde depolanması ve yeniden kullanılabilir hale getirilmesi zorlu bir süreci kapsamaktadır. Enerji depolamak için kullanılan sistemler mekanik, kimyasal, elektriksel ve elektrokimyasal olmak üzere dört kategoride incelenebilmektedir (Şekil 2.4) [14]. Bu noktada, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin yüksek verimle depolanmasına ve yeniden kullanımına olanak sağlayan elektrokimyasal enerji depolama sistemleri önemli bir potansiyel barındırmaktadır [15].

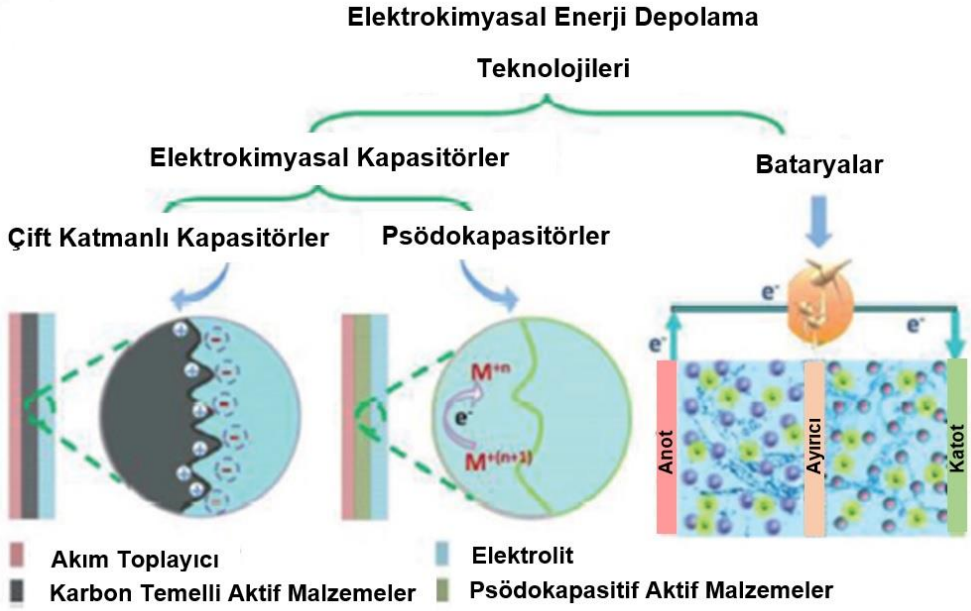


Şekil 2.4 Çalışma prensiplerine göre yapılan sınıflandırmada süperkapasitörlerin konumu

Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine piller, aküler (bataryalar) ve süperkapasitörler örnek verilebilir. Bu sistemlere ait genel şematik gösterimler Şekil 2.5'te verilmiştir [14]. Günlük hayatta sık karşılaştığımız enerji depolama sistemleri, elektrikle çalışan cihazları ve araçları kablosuz olarak uzun süre kesintisiz kullanma imkânı sunarlar. Piller yüksek enerji yoğunlukları sayesinde cihazların uzun süreli olarak çalışmalarına olanak sağlarlar (Şekil 2.6). Ancak tüketildiğinde yeniden şarj olabilmeleri zaman alır. Bu noktada süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu sayesinde yeniden şarjı çok kısa zamanda gerçekleştirirler, yani çok çabuk şarj olabilmektedirler [16]. Süperkapasitörlerin diğer enerji depolama sistemleri arasındaki yeri Şekil 2.5'te ve elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinden olan piller ve süperkapasitörlerinin çalışma mekanizmalarının şematik diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir.



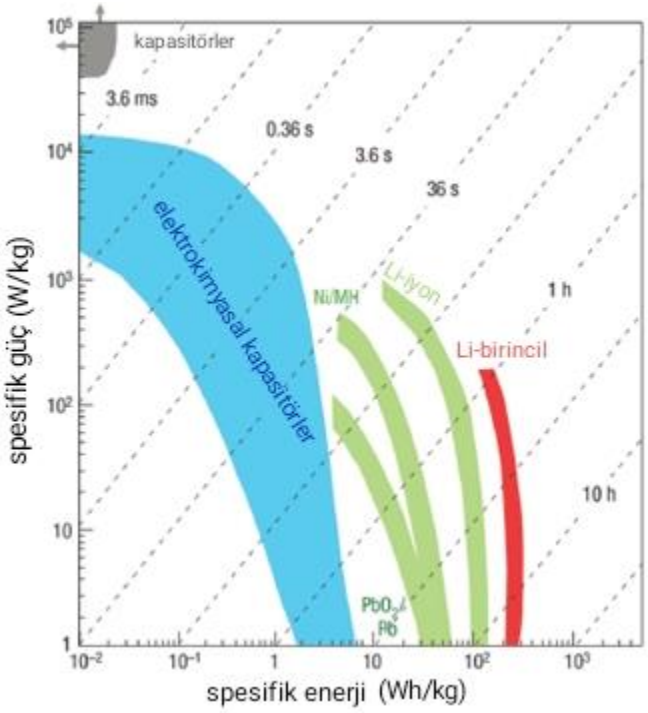
Şekil 2.5 Enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörlerin yeri



Şekil 2.6 Elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin çalışma mekanizmalarının şematik diyagramı

2.3 Süperkapasitörler

Şekil 2.7'de bazı pil türleri ve elektrokimyasal kapasitörlerin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri verilmiştir. Bu verilere göre, elektrokimyasal kapasitörlerin pillere göre oldukça geniş bir aralıkta spesifik güç ve spesifik enerji değerlerini sağladığı görülmektedir [9], [10].

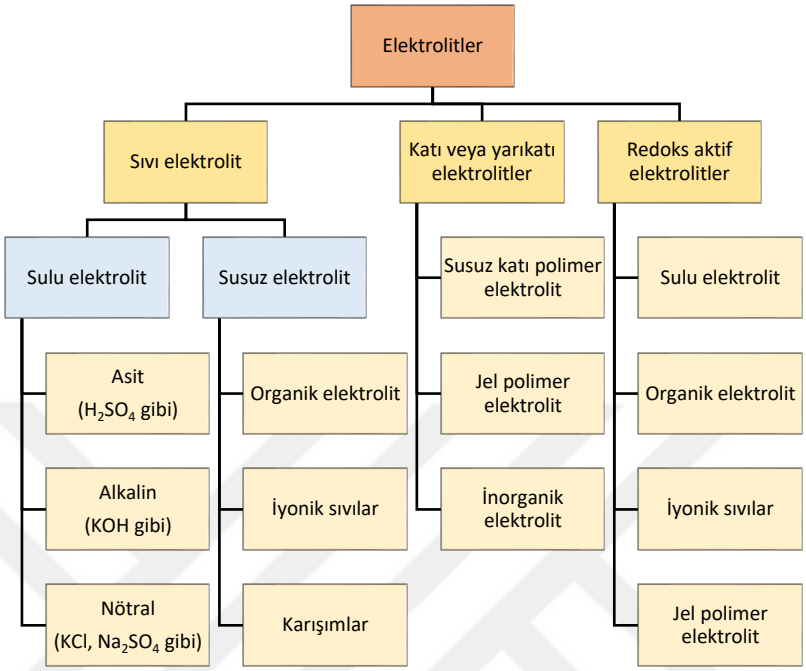


Şekil 2.7 Piller ve elektrokimyasal kapasitörlerin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri

Süperkapasitörler, diğer isimleriyle ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak bilinirler [17]. Süperkapasitörler sınıflandırma noktasında temelde kapasitörler (kondansatörler) sınıfında yer almaktadırlar ve süperkapasitörlerin bazı türleri kondansatörlerle çalışma prensipleri bakımından benzemektedir. Kapasitörler iki iletken levha arasında yalıtkan kullanılarak üretilirken süperkapasitörler temel olarak elektrot ve elektrolitten oluşan elektrokimyasal sistemlerdir [18].

Şekil 2.8'de elektrokimyasal kapasitörler için kullanılan elektrolitler görülmektedir [17]. Elektrolit malzemesi olarak sülfürik asit, KOH, KCl, Na_2SO_4 (sodyum sülfat) gibi çözeltiler [17]; elektrot malzemesi olarak ise karbon esaslı

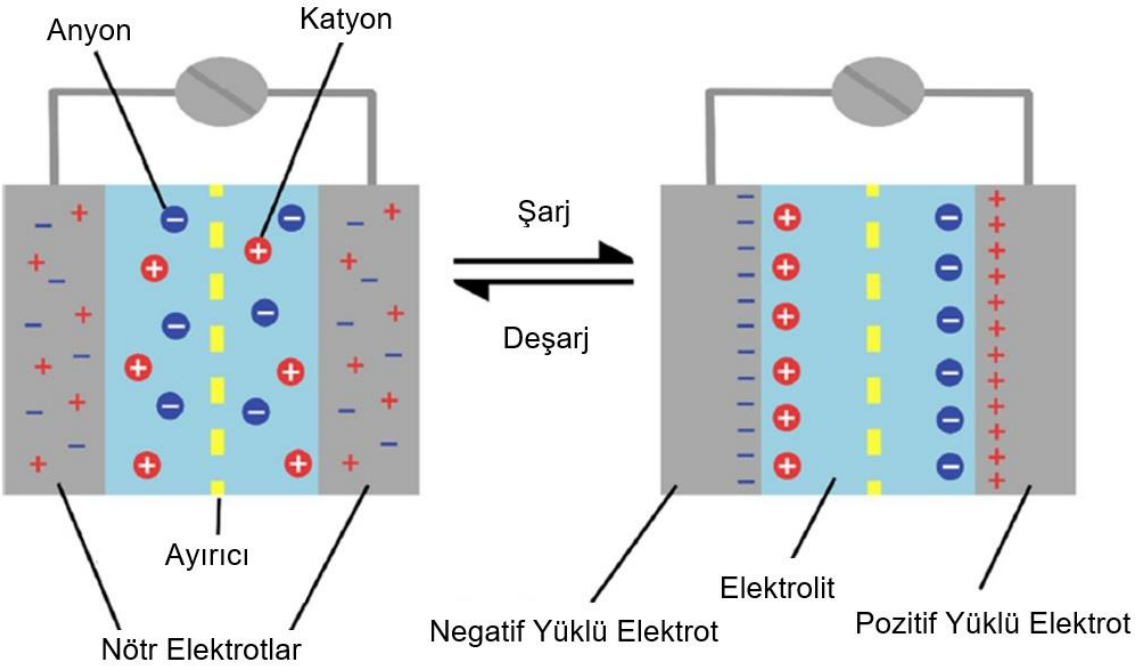
malzemeler, grafen, metal oksitler, çeşitli kompozit malzemeler ve iletken polimerler kullanılabilmektedir [3], [18].



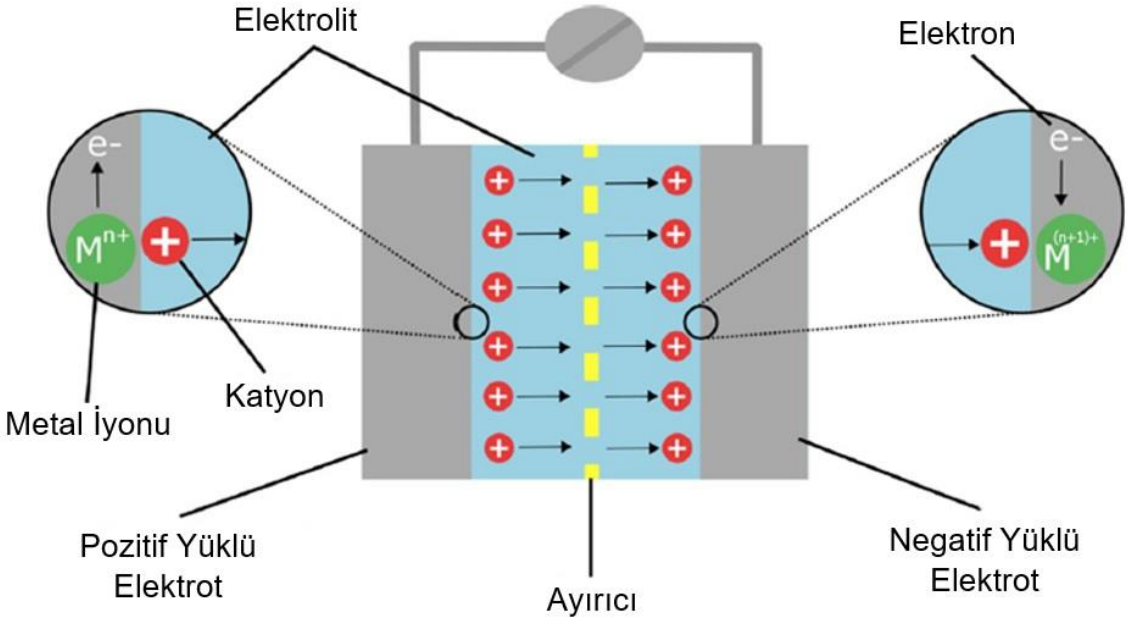
Şekil 2.8 Elektrokimyasal kapasitörler için kullanılan elektrolitlerin sınıflandırılması

Süperkapasitörün enerji yoğunluğu geleneksel kapasitörlerden daha büyük olsa da, pillerden veya yakıt hücrelerinden önemli ölçüde daha düşüktür [5]. Elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarından süperkapasitörler, pillere göre daha hızlı şarj ve deşarj olabilme özelliğine, yüksek güç yoğunluğuna, üstün yük depolama kapasitelerine ve uzun döngü ömürlerine sahiptirler [6], [13]. Süperkapasitörlerin spesifik güçleri daha iyidir ama spesifik enerjileri görece daha düşüktür [20]. Bunlar gibi üstün özellikleri sebebiyle ve kullanım alanlarının çokluğuyla dikkat çeken süperkapasitörlerin dünyadaki pazar payının 2028'de 6,91 milyar dolar olacağı ve bununla birlikte Birleşik Yıllık Büyüme Oranının 2020-2027 arasında %23,3 olacağı tahmin edilmektedir [21]. Süperkapasitörler, otomotiv endüstrisinde hibrit ve elektrikli araçlarda, savunma sanayide [22], elektronik cihazlarda, yenilenebilir enerjinin depolanmasında kullanılırlar [3].

Genel olarak, enerji depolama mekanizmalarına göre, süperkapasitörler üç (3) kategoriye ayrılmıştır. Birincisi elektriksel çift katmanlı kapasitör (EDLC) olup, bu grupta kapasitans, elektrot ile elektrolit arayüzeyinde biriken saf elektrostatik yük sayesinde elde edilir. Elektriksel çift katmanlı süperkapasitörler (EDLC)'in çalışmaları, elektrolit iyonlarının kullanabileceği elektrot yüzey alanına bağlıdır. Çift katmanlı yük depolama bir yüzey işlemidir, bu nedenle elektrot malzemesinin yüzey özelliği hücrenin kapasitansını büyük ölçüde etkiler. İkincisi psödokapasitördür, psödokapasitörlerde elektroaktif türler sayesinde hızlı ve geri dönüşümlü bir faradaik süreç gerçekleşir. Üçüncüsü hem EDLC hem de psödokapasitörün özelliklerini birleştiren hibrit sistemlerdir. Hibrit sistemlerde ise hem yüzey etkileşimi hem de faradaik süreçler gerçekleşmektedir [5]. Diğer bir deyişle süperkapasitörler (SC), simetrik (elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler), asimetrik (psödokapasitörler) ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç sınıfta incelenmektedirler [3], [18], [23]. Simetrik kapasitörler çift tabakalı yapıya sahiptirler. Asimetrik SC'ler çift tabakanın yanı sıra psödokapasitif enerji depolama mekanizması ile çalışırken hibrit SC'lerde faradaik çalışma prensibi görükmektedir. Enerji yoğunluğu bakımından hibrit SC sistemler, güç yoğunluğu bakımından ise simetrik SC'ler diğer türlere göre üstün özellikler göstermektedirler. Çalışma sıcaklıkları birbirine benzer olup -25 ile 60°C aralığında iş görebilirler. Uygulanabilirlik bakımından simetrik süperkapasitörler ticari boyutta, asimetrik sistemler malzeme geliştirilmesi ve ticari öncesi çalışmalarda ve hibrit sistemler ise ticari boyutun yanı sıra imalat bakımından araştırılmaktadırlar [3]. Özetle, EDLC süperkapasitörler elektrostatik süperkapasitörler ve psödokapasitörler ise faradaik süperkapasitörlerdir [24]. Şekil 2.9'da elektrokimyasal çift tabakalı süperkapasitörlerde ve Şekil 2.10'da psödokapasitörlerin şarj deşarj sürecinin şematik çizimi verilmiştir [25].

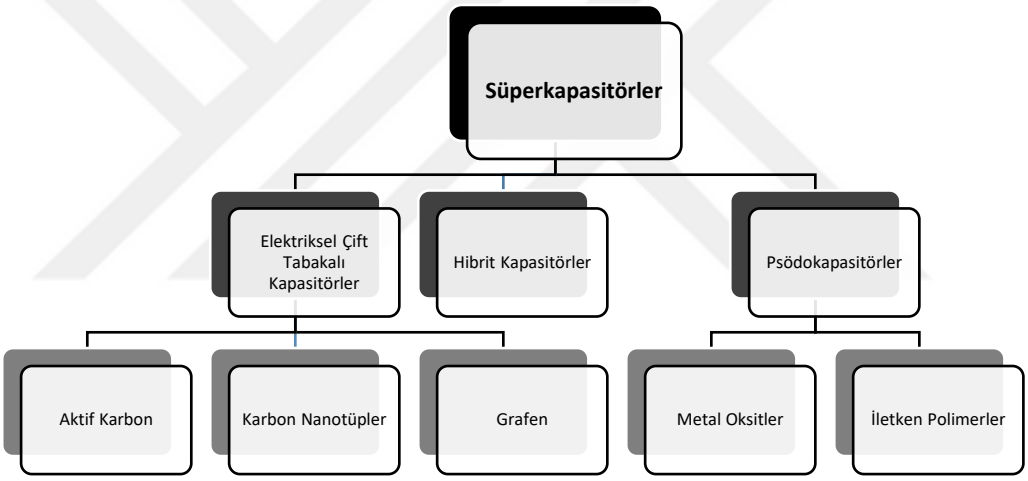


Şekil 2.9 Elektrokimyasal çift tabakalı süperkapasitörlerde şarj deşarj süreci



Şekil 2.10 Psödokapasitörlerin şarj deşarj süreci

Bir psödokapasitöre potansiyel uygulandığında, elektrot malzemeleri üzerinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları gerçekleşir ve pillerde meydana gelen şarj deşarj sürecine benzer şekilde çift katman boyunca süperkapasitör hücresinden geçen akımla birlikte faradaysal süreçler ortaya çıkar [24]. Bu tür redoks reaksiyonları gerçekleştirebilen malzemeler arasında iletken polimerler ve RuO_2, MnO_2 ve Co_3O_4 dahil olmak üzere bunlar gibi birkaç metal oksit bulunur [24]. Psödokapasitörlerin elektrotlarında üç tür faradaik işlem gerçekleşir: bunlar tersine çevrilebilir adsorpsiyon (örneğin, hidrojenin platin veya altın yüzeyinde adsorpsiyonu), geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları (örn. RuO_2) ve iletken polimer bazlı elektrotlarda tersinir elektrokimyasal doping işlemidir [24]. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve süperkapasitörlerde kullanılan elektrot malzemeleri Şekil 2.11'de verilmiştir [18].



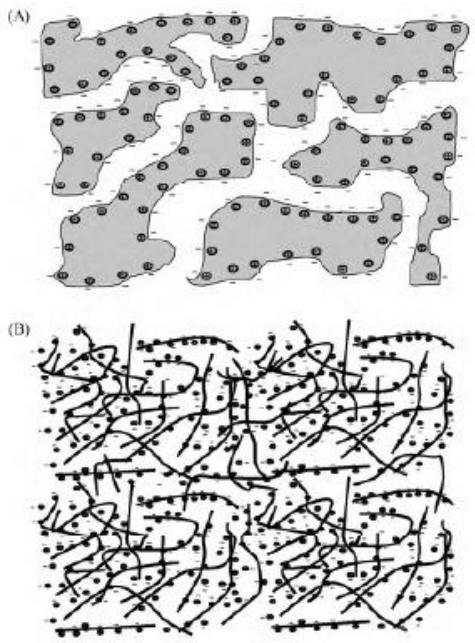
Şekil 2.11 Süperkapasitörlerin sınıflandırılması ve kullanılan elektrot malzemeleri

Elektrot malzemesinin seçimi, elektriksel özellikleri belirlediği için süperkapasitörlerde büyük önem taşır [5]. Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak karbon esaslı malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır [5]. Bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı, yüzey alanı, elektriksel iletkenlik, elektrotun ıslanması ve elektrolit çözeltilerinin geçirgenliği gibi faktörlere bağlıdır [5], [24]. Bu sebeple elektriksel iletkenlikleri, büyük yüzey alanları ve buna bağlı olarak büyük arayüz oluşturmaları sebebiyle iletken polimerler süperkapasitörler için ideal malzemeler olarak

düşünülmektedir. Simetrik (elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler)'de karbon esaslı malzemeler, asimetrik (psödokapasitörler)'de ise metal oksitler ve iletken polimerler elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [18]. Karbon esaslı malzemelerden aktif karbon, grafen, karbon aerojeller, grafitler, karbon nanotüper, karbon nanofiberler ve diğer nano boyutlu karbonlar; erişilebilirlikleri, kolay işlenebilirlikleri, nispeten düşük maliyetleri, yüksek kimyasal stabiliteleri ve geniş sıcaklık aralıkları nedeniyle, elektrokimyasal kapasitörlerin elektrot malzemeleri olarak kullanılmaktadır [26]. Metal oksit malzemelerden RuO_2, MnO_2, $Ni(OH)_2$, $MnFe_2O_4$, TiN ve diğer geçiş metallerin oksitleri ve bunların çeşitli kompozitleri kullanılabilmektedir. Ayrıca metal oksitlerden V_2O_5 süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmış ve yapılan bir çalışmada spesifik kapasitans değeri 262 F/g olarak bulunmuştur [27]. Bu da metal oksitlerin ve özellikle vanadyumlu elektrot malzemesinin süperkapasitör çalışması için uygun sonuç verdiğini göstermektedir [26]. İletken polimerlerden ise polianilin, polipirol, politiyofen ve/veya bunların karbon esaslı malzemeler ya da metal oksitlerle oluşturulmuş kompozitleri süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [26], [28].

İletken polimerler katkılandıklarında elektriği çok iyi iletebilirler, kimyasal modifikasyon yoluyla ayarlanabilir indirgenme yükseltgenme tepkimeleri gerçekleştirebilirler; yüksek yük depolama kapasitelerine ve gözenekliliğe sahiptirler. Tüm bu özellikleri sayesinde iletken polimerler süperkapasitörler için birçok avantaja sahip elektrot malzemeleri olmuştur [24]. İletken polimerler, redoks tepkime gerçekleştirebilme özelliğinden dolayı kapasitans davranışı sergilerler. Oksidasyon gerçekleştiğinde, iyonlar polimer omurgasına aktarılır ve indirgeme gerçekleştiğinde ise iyonlar bu omurgadan elektrolite salınır. İletken polimerdeki bu redoks reaksiyonları, sadece yüzeyde değil, tüm kütlesinde meydana gelir. Şarj etme ve boşaltma reaksiyonları, faz değişiklikleri gibi herhangi bir yapısal değişikliği içermediğinden süreçler oldukça geri dönüşümlüdür [24]. İletken polimerler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak karbon esaslı malzemelerin yerine tercih edilebilirler. Örneğin, yapılan bir çalışmada bir bitiyofen triarilamin omurgasına dayanan dendritik iletken polimerlerin, organik

bir elektrolit içindeki tek bir elektrot için 990 F g^{-1}'in üzerinde spesifik kapasitans elde edilebildiği gösterilmiştir. Bu değerler, ticari aktif karbon bazlı elektrotların kapasitansından çok daha yüksektir [24]. Genel olarak iletken polimerler, inorganik pil malzemelerinden daha iletkendir ve sonuç olarak daha büyük güç kapasitesine sahiptir [29], [30]. Olumsuz tarafı, iletken polimerler, sırasıyla şarj ve deşarj sırasında büyük ölçüde şişer ve büzülür. Şematik olarak karbon yapılı çift tabakalı kapasitörlerin ve iletken polimer yapılı psödokapasitörlerin şarj süreçlerinin karşılaştırılması Şekil 2.12'de verilmiştir [30]. Genel olarak, karbon bazlı süperkapasitörler iyonların hızlı soğurulması (adsorbsiyon) ve desorpsiyonu sayesinde yüksek güç kapasitelerine sahiptir; ancak spesifik enerjileri düşüktür [30].



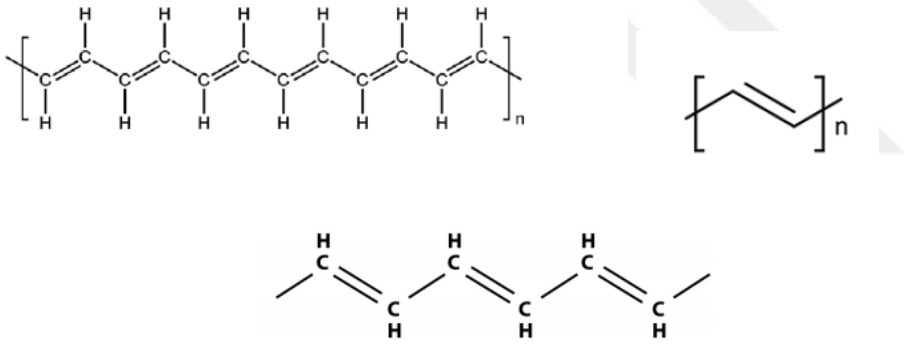
Şekil 2.12 Şematik olarak **a)** karbon yapılı çift tabakalı kapasitörlerin ve **b)** iletken polimer yapılı psödokapasitörlerin şarj süreçlerinin karşılaştırılması

İletken polimerler, yükü malzemenin büyük bir bölümünde depolamak için bir redoks reaksiyonuna girdiklerinde ve orada depolanan enerjiyi artırarak ve kendi kendine deşarjı azaltarak cihazı iyileştirirler [30]. Bu malzemelerin önemli bir dezavantajı, elektrotun kütlesi içindeki iyonların yavaş difüzyonundan dolayı nispeten düşük güç (veya daha düşük şarj-deşarj oranı) olmasıdır [30]. Yine de, iletken polimerlerin piller ve çift katmanlı süperkapasitörler arasındaki boşluğu

doldurabileceği, çünkü bu elektrotların neredeyse tüm inorganik pil elektrot malzemelerinden (psödokapasitif malzemeler) daha iyi kinetiklere sahip olması beklenmektedir [30]. Bu tür malzemeler metal oksitlerle karşılaştırılırken önemli ölçüde daha düşük bir maliyet ve üstün mekanik özellikler ve çoğu zaman da üstün iletkenlik özellikleri ile görece olarak iyi spesifik kapasitans değerleri sağlayabilmektedirler [30].

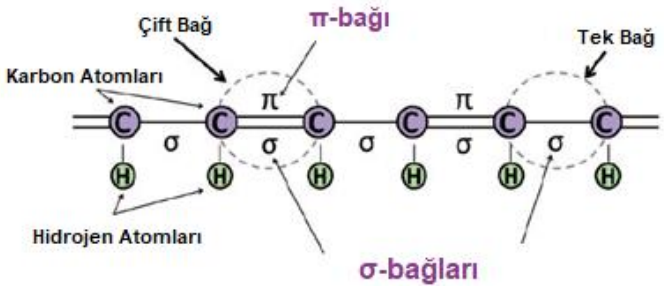
2.4 İletken Polimerler

Elektrik iletkenliği gösteren konjuge bir iletken polimer ilk kez 1977'de literatüre geçmiştir [31]. 1977' üretilen ilk iletken polimer iyot ile doplanmış olan poliasetilendir ve bu çalışma 2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'ya kimya alanında Nobel ödülüne layık görülmüştür [6], [31], [32], [33]. Üretilmiş ilk iletken polimer olan poliasetilenin tek ve çift bağlardan oluşan yapısı Şekil 2.13'te görülmektedir [33], [34].



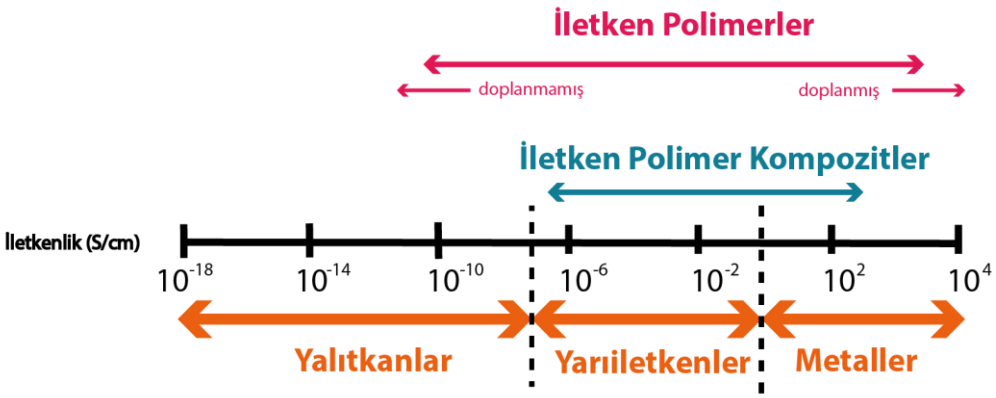
Şekil 2.13 Poliasetilen iletken polimerinin kimyasal yapısı

İletken polimerler konjuge yapılarındaki π bağı sayesinde elektriksel iletkenlik özelliği gösterirler [7]. Şekil 2.14'te iletken polimerlerin kimyasal yapısında bulunan sigma ve pi bağları gösterilmiştir [6]. Tek ve çift bağların hızlıca yer değiştirdiği ve çiftli bağların sürekli bir faz şeklinde devam ettiği bu yapılara konjuge bağ yapıları denilmekte bu yapılar iletken polimer olarak sınıflandırılan organik maddelerin elektriği iletebilmesini kolaylaştırmaktadırlar.



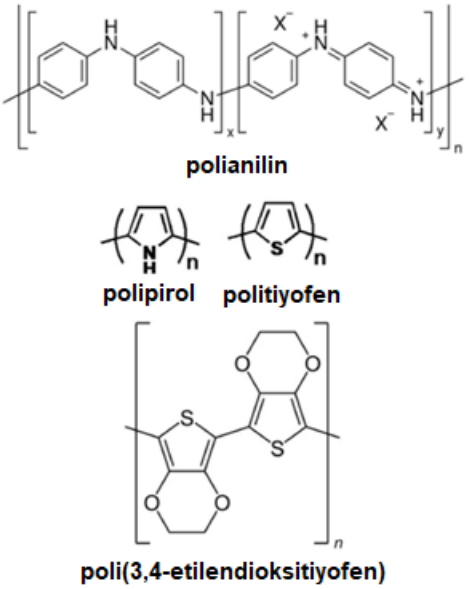
Şekil 2.14 İletken polimerlerin kimyasal yapısı

Polimer yapısındaki π- bağları elektronların yer değiştirmelerini kolaylaştırır ve elektron geçişine izin verirken σ- bağları zincire dayanım kazandırır. İletken polimerler daha hafif, ucuz ve doplandığında diğer iletken maddeler gibi üstün elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilmektedir. Ayrıca grafen ve karbon esaslı malzemelere göre iç dirençleri düşüktür. Porozlu yapısı sayesinde elektrot malzemesi olarak yüksek yüzey alanı etkileşimi sağlamaktadır. Polimerler genel olarak yalıtkan malzemeler olarak bilinmekte ve bu sebeple ısı iletkenliği ve elektriksel iletkenlik bakımından yalıtkanlık istenen aletlerde ve aygıtlarda çokça kullanılmaktadır. Polimerler genel olarak yapısı gereği elektron geçişine izin vermediği için elektriği iletemezler. Ancak iletkenler polimerler, konjuge bağ yapıları sayesinde elektronların hoplama mekanizması ile hareket etmelerine olanak sağlamakta ve elektriği iletebilmektedirler. Üretilmiş ilk iletken polimer poliasetilen olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.15'te poliasetilenin, karbonların birbirine tek ve çift bağlarla dizilmiş olduğu bağ yapısı görülmektedir. İletken polimerlerin iletkenlik özellikleri, iletkenlik skalasında yarıiletkenler kısmında incelenebilir (Şekil 2.15) [6], [33].



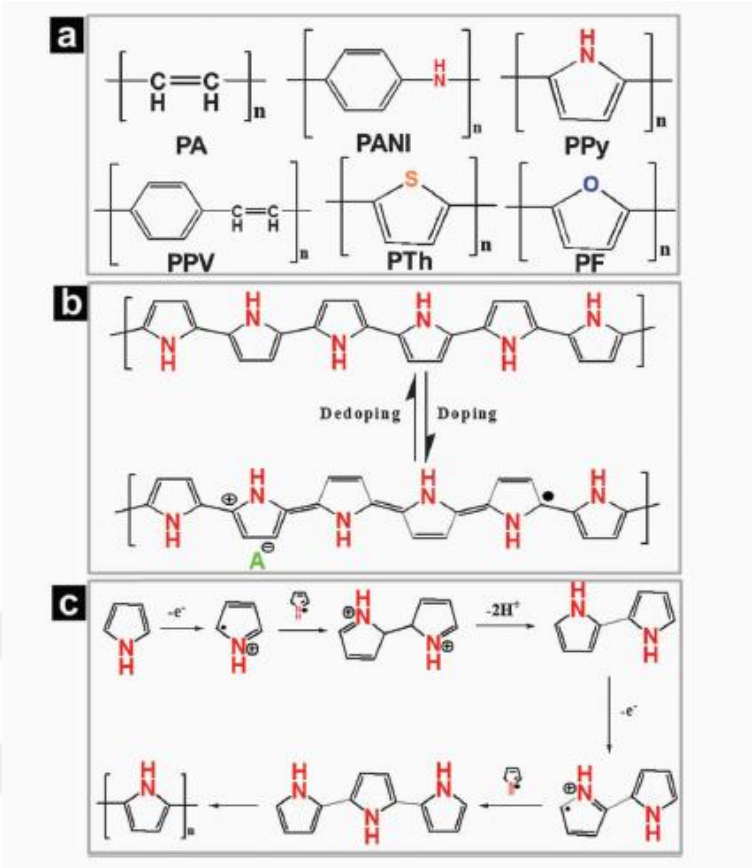
Şekil 2.15 İletken polimer malzemelerin iletkenlik değerleri

Kendi iç yapısı sayesinde bazı polimerlerin elektriği iletebilen malzemeler olduğu görülmüş, bununla birlikte polimer teknolojilerindeki gelişmeler artmış ve iletken polimerler de çokça kullanım alanı bulmuştur. İletken polimerler mekanik özellikleri bakımından yetersiz kalmaktadır, ancak çevresel kararlılıkları, yüksek elektrik iletkenlikleri ve kolay üretilebilir olmalarıyla dikkat çekmektedir [6] ve elektrokimyasal biyosensörlerde [35], optoelektronikte, güneş pillerinde [36], elektrokatalizde, süperkapasitörlerde [37] ve bunlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır [7]. İletken polimerler arasında en cazip olanları polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve politiyofen (PTh) türlerinden biri olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) 'dir [6]. Polianilin, polipirol ve politiyofen gibi bazı iletken polimerler ve bu polimerlerin biyouyumlu farklı türevleri doku mühendisliğinde, biyosensörlerde, nöral implantlarda, ilaç dağıtım sistemlerinde, yapay organlarda ve bunlar gibi birçok biyomedikal uygulamada kullanım alanı bulmaktadırlar [34], [35]. Paslanmaz çelik gibi metal implantlarda, biyouyumluluk açısından bazı eksikliklikler görülmektedir ve biyouyumlu iletken polimerlerin bu problemin üstesinden geleceği umulmaktadır [34]. Şekil 2.16'da bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları verilmiştir [7].



Şekil 2.16 Bazı iletken polimerlerin yapıları

Elektriği iletebilen bu polimerlere poliasetilen, polianilin, polipirol, politiyofen gibi polimerler örnek verilebilir [7]. Elektriksel olarak iletken olan bu polimerlerin kendi yapıları, madde saf haldeyken belli bir iletkenlik değerine ulaşabilirken doplandıklarında yani katkılandıklarında ve/veya kompozit malzemeler oluşturduklarında iletkenlikleri çok daha iyileşebilir ve yüksek iletkenlik değerleri ölçülebilir [36]. Katkılama sayesinde maddedeki elektronlar artan boşluklara doğru akar ve buna bağlı olarak elelektron akışı rahat bir şekilde gerçekleşerek malzemenin elektriksel iletkenlik değeri artmış olur [36]. Tipik iletken polimerlerin kimyasal yapıları, polipirolün doplanma ve dedoplanma sürecinin mekanizması, polipirolün polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.17'de verilmiştir [38].



Şekil 2.17 a) Tipik iletken polimerlerin kimyasal yapıları, **b)** polipirolün doplanma ve dedoplanma sürecinin mekanizması, **c)** polipirolün polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi

İletken polimerler kimyasal, elektrokimyasal yöntemlerle veya piroliz gibi yöntemlerle üretilebilirler [39]. Elektrokimyasal olarak yüzeyde film tabakası şeklinde biriktirilerek veya kaplanarak elde edilebilirler [39]. Elektrokimyasal üretim yöntemi kullanıldığında şartlar daha kontrol edilebilir olsa da iletken polimerlerin yığın üretimi için uygun bir yöntem değildir [8]. Kimyasal yöntemle üretimde, oksidant madde kullanılarak indirgenme yükseltgenme tepkimeleri gerçekleştirilerek monomerler polimerleştirilir ve bu yöntem seri üretim için yığın miktarda sentez yapmaya imkân sağlamaktadır [8]. Belirtilen bu avantajlarının yanı sıra kolayca üretilebilir olması, kullanılan materyaller için ve ortam koşullarının sağlanabilmesi adına daha düşük maliyetlerin yeterli olması gibi özelliklerinden dolayı bu çalışmada kimyasal yöntemle üretim tercih edilmiştir [8].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler

Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere polianilin ve polipirol iletken polimerlerini kimyasal yöntemle ayrı ayrı sentezlemek için ortam sulu çözeltisi olarak H_2SO_4 (Merck,> %98) ve HCl (%37), oksidant (proton sağlayıcısı) olarak $VOSO_4$ ve $CuCl_2$ bileşikleri ve polimerleştirilmek üzere anilin (Merck,≥%99,5) ve pirol (Merck,≥%97,0) monomer maddeleri kullanılarak çeşitli kombinasyonlar ile denemeler yapılmıştır.

3.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

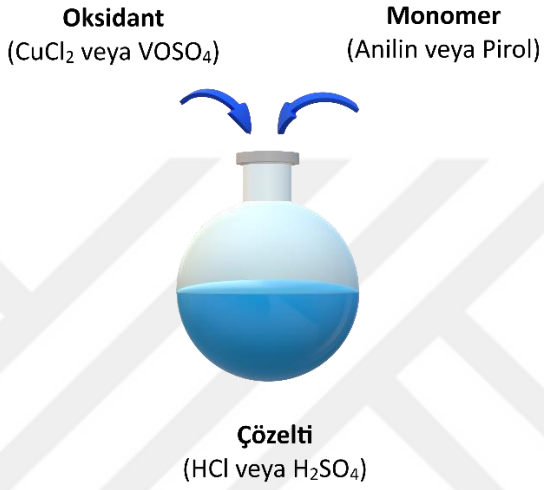
Çalışmada kullanılan cihazlar ve bu cihazların özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar ve cihazların özellikleri

Kullanılan Cihazlar	Marka ve özellik
Potantiyostat/Galvanostat	Referance 3000, Gamry Instruments, A.B.D
XPS	Specs-Flex XPS
SEM	Carl Zeiss Ultra Plus
Master Sizer	Malvern Hydro 2000MU
Zeta Potansiyeli	Malvern Nano ZS
Four-Prob İletkenlik Ölçüm Cihazı	ENTEK FPP-840
TG/DTA	SII Nanotechnology-SII6000 Exstar TG/DTA 6300
FT-IR	Perkin Elmer Spectrum 100

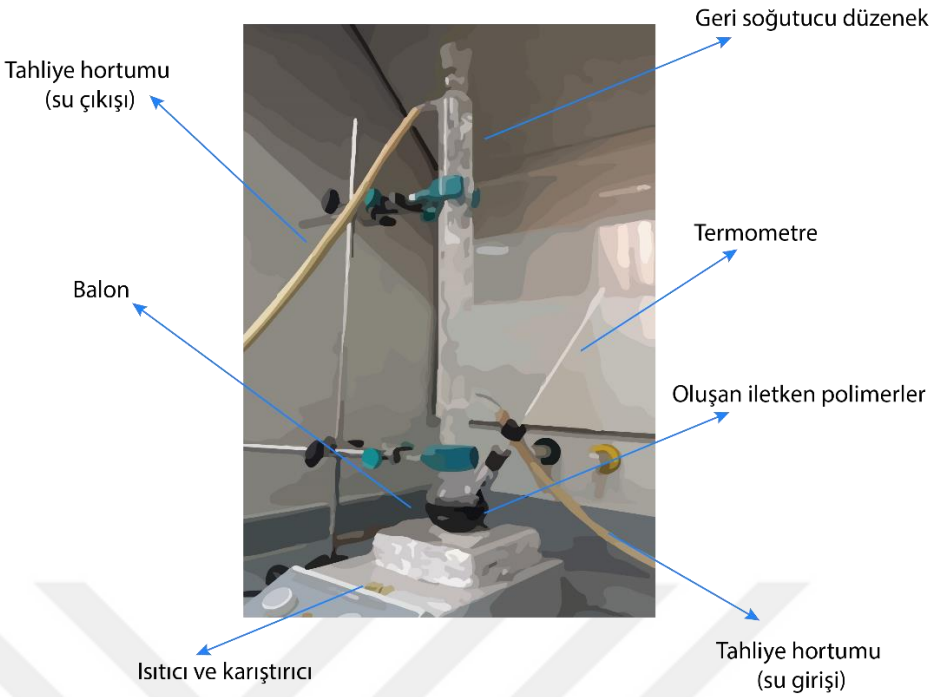
3.3 Metal Katkılı İletken Polimerlerin Üretilmesi

Şekil 3.1'de bu çalışmada iletken polimerlerin kimyasal sentezi için kullanılan malzemeler şematize edilmiştir. Hidroklorik asit veya sülfirik asit çözeltisi içine oksidant madde olarak $VOSO_4$ veya $CuCl_2$, monomer olarak anilin veya pirol eklenerek farklı kombinasyonlarda deneysel çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar asit derişimi, oksidant derişimi ve monomer derişimi bakımından optimize edilmiştir.



Şekil 3.1 İletken polimerlerin kimyasal sentezi için kullanılan malzemeler

Şekil 3.2'de deneysel çalışmalarda kimyasal sentez için kullanılan düzenek gösterilmiştir. Hazırlanan çözelti geri soğutucu yardımıyla madde kaybı olmadan ısıtıcı karıştırıcı vasıtasıyla ısıtılarak karıştırılmış ve termometre ile sıcaklık kontrolü sağlanmıştır.

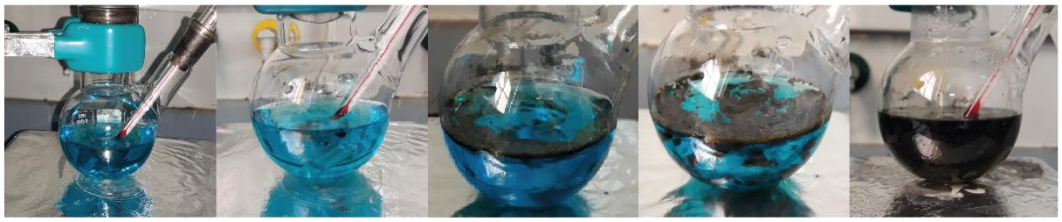


Şekil 3.2 Kimyasal sentez için kullanılan düzenek

Şekil 3.3'te polimerleşme gerçekleşirken çözeltide meydana gelen renk değişimleri şematik olarak ve Şekil 3.4'te bu çalışmada yapılmış deneysel çalışmalardan fotoğraflar ile gösterilmiştir. İçerisine oksidant ve monomer eklenmiş olan çözeltideki koyulaşma, elde edilen maddenin iletken polimer maddesine dönüştüğünün bir habercisidir.

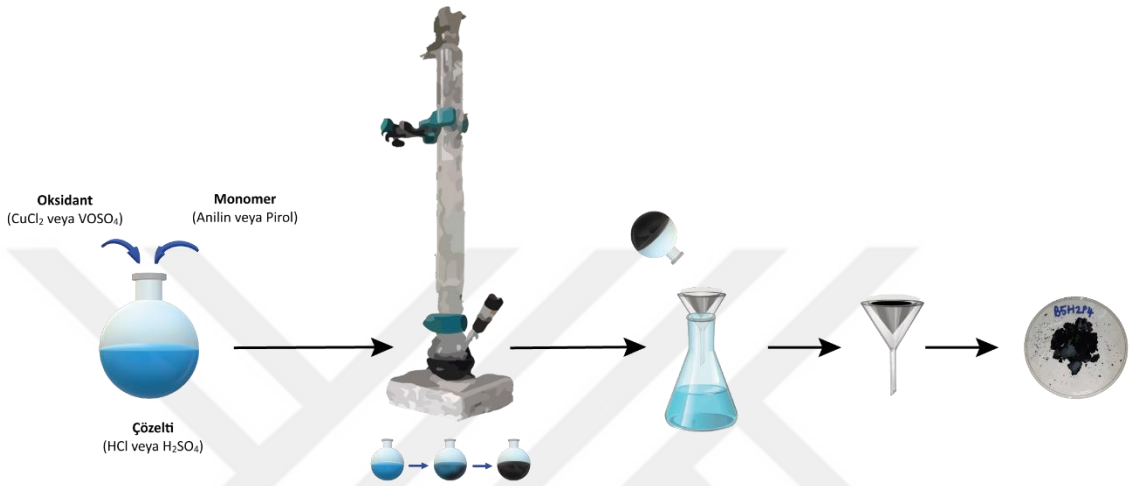


Şekil 3.3 İletken polimerlerin polimerleşmesi



Şekil 3.4 İletken polimerlerin polimerleşme aşaması görüntüleri

Şekil 3.5'te kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinin şematik gösterimi verilmiştir. Oksidant eklenmiş olan çözelti ısıtıcı karıştırıcı ile 60°C'de 150 dk boyunca karıştırılarak momomer eklenmesiyle birlikte koyulaşan çözelti içerisindeki polimer maddeler süzülerek iletken polimerler elde edilmiştir. Elde edilen bu iletken polimerler daha sonra safsızlıkların giderilmesi amacıyla yıkanarak kurutulmuştur.



Şekil 3.5 Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinin şematik gösterimi

3.3.1 Vanadyum Katkılı İletken Polimerlerin Üretilmesi

Polianilin ve polipirol iletken polimerlerini kimyasal yöntemle üretmek için öncelikle bu polimerlerin monomerlerini oluşturan anilin ve pirol maddeleri ve oksidant olarak kullanılmak üzere $VOSO_4$ bileşiği ve tüm bu malzemelerin sentezlenmesi için gerekli ortamı sağlamak üzere HCl ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak tüm kombinasyonlar sırasıyla sistematik şekilde denenmiş ve optimize edilmiştir (Tablo 3.2, Tablo 3.3, Tablo 3.4, Tablo 3.5). Bu çalışma kapsamında metal katkılanmış iletken polimerlerin sentezinde kullanılmış olan işlem basamakları aşağıda sunulmuştur:

- Farklı derişimlerde (0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 M) HCl ve H_2SO_4 içeren asidik çözeltilerde 0.2 M anilin veya 0.2 M pirol monomerlerinin ayrı ayrı 0.1 M $VOSO_4$ yükseltgeniyle polimerizasyonu 60°C'de gerçekleştirilmiştir.

- Oluşumun tam verimle gerçekleşmesi için süre optimizasyonu yapılmıştır; bunun için 90, 120, 150 ve 180 dakika sürelerinde iletken polimer üretimi yapılmıştır (optimizasyon yapılmış ve 150 dk süre optimum koşul olarak belirlenmiştir).

- Optimum olarak belirlenen oksidant ve süreden yola çıkılarak yine optimum sentez sıcaklığının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklarda (25˚C, 40˚C, 60˚C ve 80˚C) iletken polimer üretimleri yapılmıştır (optimizasyon yapıması ve 60˚C optimum koşul belirlenmiştir).

- Monomer derişim optimazyonu için optimum olarak belirlenen zaman, oksidant derişimi ve asit derişiminde farklı derişimlerde (0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 M) monomer içeren çözeltilerde iletken polimerler sentezlenmiştir.

- Oluşan maddeler süzülmüş ve kurutularak toz halinde malzemeler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda süre, sıcaklık ve derişim optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Geri soğutma düzeneği ile sıcaklık kontrollü olarak yapılan çalışmalarda anilin ve pirol monomerleri $VOSO_4$ varlığında sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde polimerleştirilmiş, oluşan maddeler yıkanarak safsızlıklar giderilmiş ve kurutularak şişelenmiştir, üretim aşaması ve üretilen malzemeler Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6 Üretim aşaması ve üretilen malzemeler

Tablo 3.2 Vanadyum katkılı polianilinin hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Vanadyum-HCl-Anilin			
Asit Optimizasyonu			
Adı	V1H2A4	V1H6A4	V1H10A4
Asit	0.2 M HCl	0.6 M HCl	1.0 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	V1H2A4	V3H2A4	V5H2A4
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.3 M $VOSO_4$	0.5 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Monomer Optimizasyonu			
Adı	V1H2A2	V1H2A4	V1H2A6
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.2 M Anilin	0.4 M Anilin	0.6 M Anilin

Tablo 3.3 Vanadyum katkılı polianilinin sülfürik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Vanadyum-H_2SO_4-Anilin			
Asit Optimizasyonu			
Adı	V1S2A4	V1S4A4	V1S10A4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.6 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	V1S2A4	V3S2A4	V5S2A4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.3 M $VOSO_4$	0.5 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Monomer Optimizasyonu			
Adı	V1S2A2	V1S2A4	V1S2A4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.2 M Anilin	0.4 M Anilin	0.6 M Anilin

Tablo 3.4 Vanadyum katkılı polipirolün hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Vanadyum-HCl-Pirol			
Asit Optimizasyonu			
Adı	V1H2P4	V1H6P4	V1H10P4
Asit	0.2 M HCl	0.6 M HCl	1.0 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	V1H2P4	V3H2P4	V5H2P4
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.3 M $VOSO_4$	0.5 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Monomer Optimizasyonu			
Adı	V1H2P2	V1H2P4	V1H2P6
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.2 M Pirol	0.4 M Pirol	0.6 M Pirol

Tablo 3.5 Vanadyum katkılı polipirolün sülfürik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Vanadyum-H_2SO_4-Pirol

Asit Optimizasyonu			
Adı	V1S2P4	V1S6P4	V1S10P4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.6 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	V1S2P4	V3S2P4	V5S2P4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.3 M $VOSO_4$	0.5 M $VOSO_4$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Monomer Optimizasyonu			
Adı	V1S2P2	V1S2P4	V1S2P4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$	0.1 M $VOSO_4$
Monomer	0.2 M Pirol	0.4 M Pirol	0.6 M Pirol

3.3.2 Bakır Katkılanmış İletken Polimerlerin Üretilmesi

Polianilin ve polipirol iletken polimerlerini kimyasal yöntemle üretmek için öncelikle bu polimerlerin monomerlerini oluşturan anilin ve pirol maddeleri ve oksidant olarak kullanılmak üzere $CuCl_2$ bileşiği ve tüm bu malzemelerin sentezlenmesi için gerekli ortamı sağlamak üzere HCl ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak tüm kombinasyonlar sırasıyla sistematik şekilde denenmiş ve optimize edilmiştir (Tablo 3.6, Tablo 3.7, Tablo 3.8, Tablo 3.9). Bu çalışma kapsamında metal katkılanmış iletken polimerlerin sentezinde kullanılmış olan işlem basamakları aşağıda sunulmuştur:

- Farklı derişimlerde (0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 M) HCl ve H_2SO_4 içeren asidik çözeltilerde 0.2 M anilin veya 0.2 M pirol monomerlerinin ayrı ayrı 0.1 M $CuCl_2$ yükseltgeniyle polimerizasyonu 60 ˚C'de gerçekleştirilmiştir.

- Oluşumun tam verimle gerçekleşmesi için süre optimizasyonu yapılmıştır; bunun için 90, 120, 150 ve 180 dakika sürelerinde iletken polimer üretimi yapılmıştır (optimizasyon yapılmış ve 150 dk süre optimum koşul olarak belirlenmiştir).

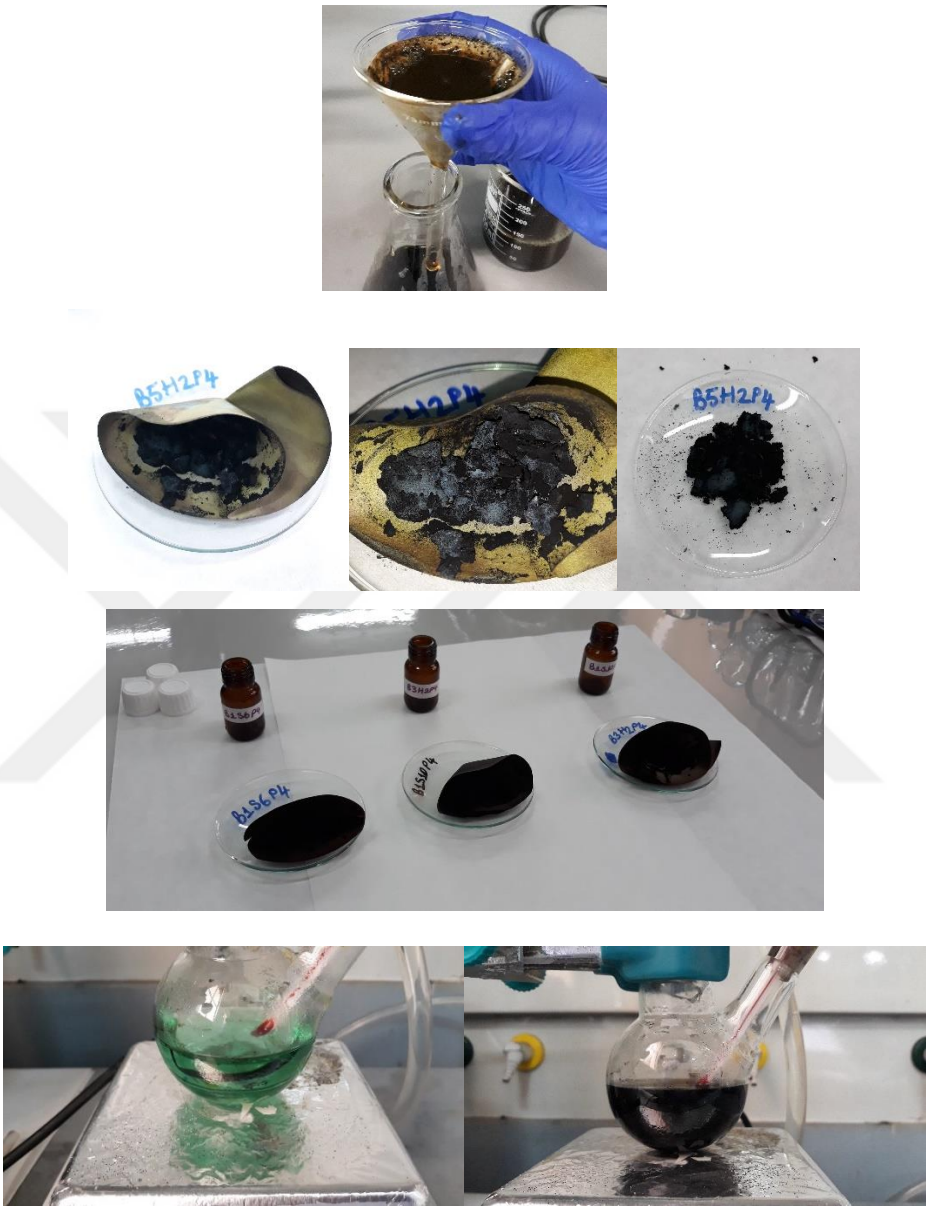
- Optimum olarak belirlenen oksidant ve süreden yola çıkılarak yine optimum sentez sıcaklığının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklarda (25˚C, 40˚C, 60˚C ve 80˚C) iletken polimer üretimleri yapılmıştır (optimizasyon yapıması ve 60˚C optimum koşul belirlenmiştir).

- Monomer derişim optimazyonu için optimum olarak belirlenen zaman, oksidant derişimi ve asit derişiminde farklı derişimlerde (0.2, 0.4, 0.6 ve 0.8 M) monomer içeren çözeltilerde iletken polimerler sentezlenmiştir.

- Oluşan maddeler süzülmüş ve kurutularak toz halinde malzemeler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda süre, sıcaklık ve derişim optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Geri soğutma düzeneği ile sıcaklık kontrollü olarak yapılan çalışmalarda anilin ve pirol monomerleri $CuCl_2$ varlığında sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde polimerleştirilmiş, oluşan maddeler yıkanarak

safsızlıklar giderilmiş ve kurutularak şişelenmiştir, üretim aşaması ve üretilen malzemeler Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7 Üretim aşaması ve üretilen malzemeler

Tablo 3.6 Bakır katkılı polianilinin hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Bakır-HCl-Anilin			
Asit Optimizasyonu			
Adı	B1H2A4	B1H4A4	B1H10A4
Asit	0.2 M HCl	0.6 M HCl	1.0 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	B1H2A4	B3H2A4	B5H2A4
Asit	1.0 M HCl	1.0 M HCl	1.0 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.3 M $CuCl_2$	0.5 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Monomer Optimizasyonu			
Adı	B1H2A2	B1H2A4	B1H2A4
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.2 M Anilin	0.4 M Anilin	0.6 M Anilin

Tablo 3.7 Bakır katkılı polianilinin sülfirik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Bakır-H_2SO_4-Anilin

Asit Optimizasyonu			
Adı	B1S2A4	B1S4A4	B1S10A4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.6 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	B1S2A4	B3S2A4	B5S2A4
Asit	1.0 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.3 M $CuCl_2$	0.5 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin	0.4 M Anilin
Monomer Optimizasyonu			
Adı	B1S2A2	B1S2A4	B1S2A4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.2 M Anilin	0.4 M Anilin	0.6 M Anilin

Tablo 3.8 Bakır katkılı polipirolün hidroklorik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Bakır-HCl-Pirol			
Asit Optimizasyonu			
Adı	B1H2P4	B1H6P4	B1H10P4
Asit	0.2 M HCl	0.6 M HCl	1.0 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	B1H2P4	B3H2P4	B5H2P4
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.3 M $CuCl_2$	0.5 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Monomer Optimizasyonu			
Adı	B1H2P2	B1H2P4	B1H2P6
Asit	0.2 M HCl	0.2 M HCl	0.2 M HCl
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.2 M Pirol	0.4 M Pirol	0.6 M Pirol

Tablo 3.9 Bakır katkılı polipirolün sülfirik asit içinde üretimi için deney parametreleri

Bakır-H_2SO_4-Pirol

Asit Optimizasyonu			
Adı	B1S2P4	B1S6P4	B1S10P4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.6 M H_2SO_4	1.0 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Oksidant Optimizasyonu			
Adı	B1S2P4	B3S2P4	B5S2P4
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.3 M $CuCl_2$	0.5 M $CuCl_2$
Monomer	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol	0.4 M Pirol
Monomer Optimizasyonu			
Adı	B1S2P2	B1S2P4	B1S2P6
Asit	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4	0.2 M H_2SO_4
Oksidant	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$	0.1 M $CuCl_2$
Monomer	0.2 M Pirol	0.4 M Pirol	0.6 M Pirol

3.4 Metal Katkılı İletken Polimerlerin Morfolojik, Kimyasal, Termal ve Elektrokimyasal Olarak Karakterizasyonu

Metal katkılı iletken polimerlerin morfolojik karakterizasyonlarında taramalı elektron mikroskobu ve EDS dedektörü kullanılmış ve görüntülenen ve analiz edilen yapının daha önce yapılmış çalışmalardaki iletken polimer yapı analizleri ile kıyaslanmıştır.

Üretilen malzemelerin termal karakterizasyonu için TG/DTA analizi kullanılmış ve sıcaklık artışı ile kütledeki kayıplar ve kütle kayıp hızları incelenmiştir. Bu analizle birlikte malzemenin termal stabilitesini hangi sıcaklık aralıklarında koruyabildiği anlaşılmıştır.

pH'a bağlı Zeta potansiyeli ölçümlerinde artan pH'a bağlı olarak malzemenin kolloidal kararlılık gösterdiği pH aralıkları belirlenmiştir. Bu analiz aynı zamanda yüzey yükleri ile ilgili olarak bazı veriler sunmaktadır. Partiküllerin itme çekme, topaklanma, çökelme davranışlarının analiz edilmesini sağlar.

Malzemelerin kimyasal karakterizasyonu fourer infrared spektroskopisi yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup bu yöntem sayesinde tez çalışması kapsamında iletken polimerlerin bünyesine vanadyum ve bakır metallerinin kovalent olarak katkılanıp katkılanmadığı büyük oranda aydınlatılmıştır. Kovalent katkılamanın varlığının tespiti için ayrıca XPS yöntemi de kullanılmıştır.

Kimyasal olarak hazırlanan iletken polimerlerin morfolojileri taramalı elektron kullanılarak incelenmiştir. Analizler 30000× büyütme ile 30 saniye mA 50 altın kaplama sonrası gerçekleştirilmiştir.

Termal analizler (TG/DTA) ortamın oda sıcaklığından (25°C'den) 1000°C'ye kadar dakikada 5°C arttırılmasıyla birlikte kütlesinde yaşanan değişiklikler incelenerek ölçülmüştür.

Elektrokimyasal analizlerde üretilen iletken polimerler ile karbon esaslı malzemeler kullanılarak Cr2327 düğme pil formunda asimetrik süperkapasitörler üretilmiştir. 0,0088 g karbon karası, 0,0352 g PVDF (polivinilidenflorit) ile 0,2 g aktif madde, 3 mL N-metil pirolidon (NMP) ile karıştırılmış ve bu karışım

ultrasonik banyoda homojen hale gelene kadar yaklaşık 2 saat bekletilmiştir. Sonra Al folyo üzerine Dr blade ile aplikatör yardımıyla 200 mikrometre olacak şekilde kaplama işlemi yapılmış ve film 30 dk boyunca 80°C'de matlaşana kadar kurutulmuştur. Hazırlanan film çözücünün tamemen uçmasını sağlamak için 90°C'de vakum etüvünde 1 gece bekletildikten sonra kesme makinesiyle elektrot boyutları 16 mm olacak şekilde kesilmiştir. Kesilen elektrotlar düğme pil içerisine yerleştirilerek uygulanan basınç ile pil kapatılmış ve elektrokimyasal testler için hazır hale getirilmiştir.

Üretilen bu pil tipi asimetrik süperkapasitörler nötral (Na_2SO_4) ve asidik elektrolitlerde süperkapasitöre özgü optimize edilen potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltametri ve şarj deşarj testleri ile karakterize edilmiştir. Yine bu sistemlerin direnç davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile 0.01 Hz ile 20000 Hz aralığında 5 mV ampitüt voltajda açık devre potansiyeline karşı incelenmiştir.

Hazırlanan tüm iletken polimerler arasında iletkenlik değerleri ölçülmüş ve incelenen seriler arasında en yüksek iletkenliğe sahip olan vanadyum katkılı ve bakır katkılı iletken polimerler diğer karakterizasyon işlemleri ve elektrokimyasal karakterizasyonlara tabi tutulmuştur (Tablo 3.10 ve Tablo 3.11). Bu maddeler için iletkenlik değerleri V5H2A4 için 2,12 S/m, V1S6P4 için 2,90 S/m, V1H6P4 için 2,59 S/m, B1S2A6 için 2,82 S/m, B5H2P4 için 4,33 S/m, B1S2P4 için 1,97 S/cm ve B1S2P6 için 1,20 S/cm olarak bulunmuştur.

Tablo 3.10 Vanadyum katkılı iletken polimerlerin türetilmiş malzeme kodları

Malzeme	Asit	Oksidant	Monomer
V5H2A4	HCl	$VOSO_4$	Anilin
V1S6P4	H_2SO_4	$VOSO_4$	Pirol
V1H6P4	HCl	$VOSO_4$	Pirol

Tablo 3.11 Bakır katkılı iletken polimerlerin türetilmiş malzeme kodları

Malzeme	Asit	Oksidant	Monomer
B1S2A6	H_2SO_4	$CuCl_2$	Anilin
B5H2P4	HCl	$CuCl_2$	Pirol
B1S2P4	H_2SO_4	$CuCl_2$	Pirol
B1S2P6	H_2SO_4	$CuCl_2$	Pirol

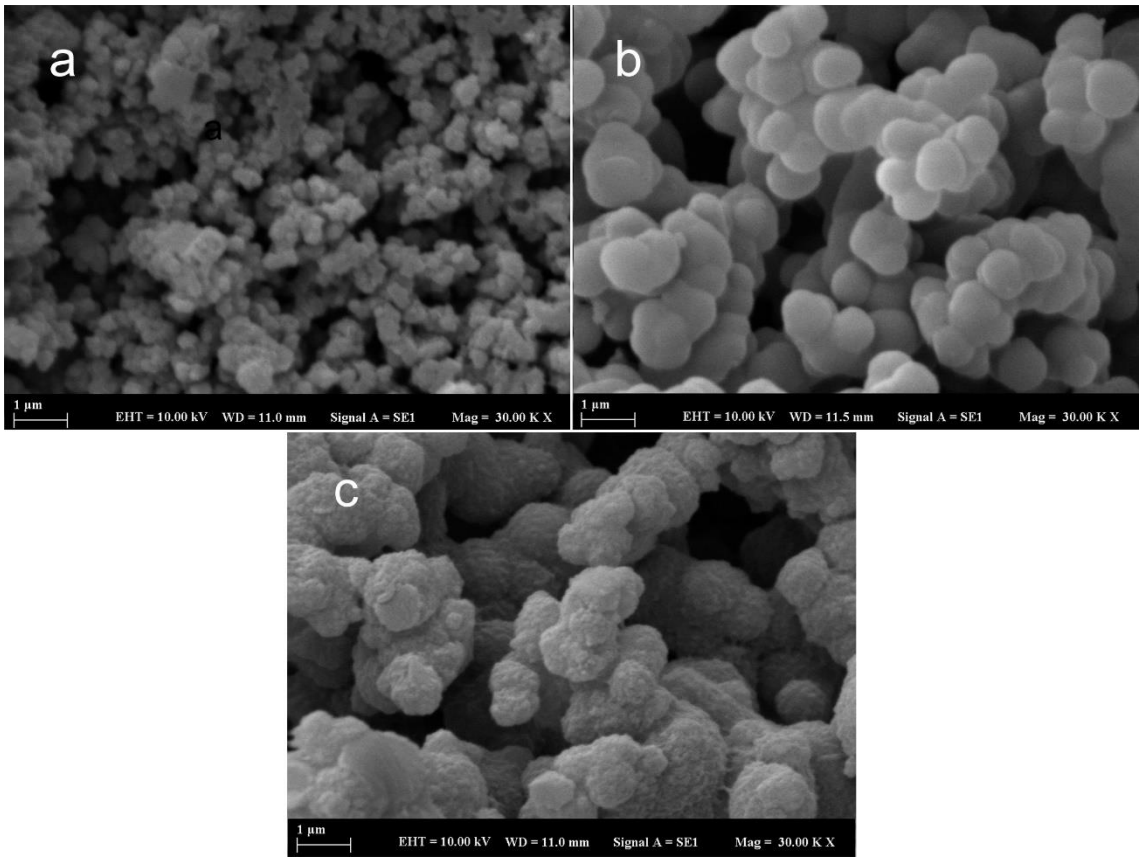
4
SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Üretilen Malzemelerin Morfolojik Karakterizasyonu

Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerlerin morfolojik karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda Şekil 4.1.a'da V5H2A4, Şekil 4.1.b'de V1S6P4 ve Şekil 4.1.c'de V1H6P4 maddelerinin 30000× büyütmede taramalı elektron mikroskobu aracılığıyla alınan görüntüleri sunulmuştur.

Şekil 4.1.a'da V5H2A4 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde HCl çözeltisi içerisinde anilin monomerleri ile vanadyum tuzu kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri anilin içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen yığın şeklindeki yapı oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polianilinin SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.1.b'de V1S6P4 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde H_2SO_4 çözeltisi içerisinde pirol monomerleri kullanılarak vanadyum tuzu ile üretilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri pirol içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen kürecik şeklindeki yapı oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polipirolün SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.1.c'de V1H6P4 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde HCl çözeltisi içerisinde pirol monomerleri kullanılarak vanadyum tuzu ile üretilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri pirol içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen kürecik şeklindeki yapı oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polipirolün SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.1'deki bu görüntülerin polipirol ve

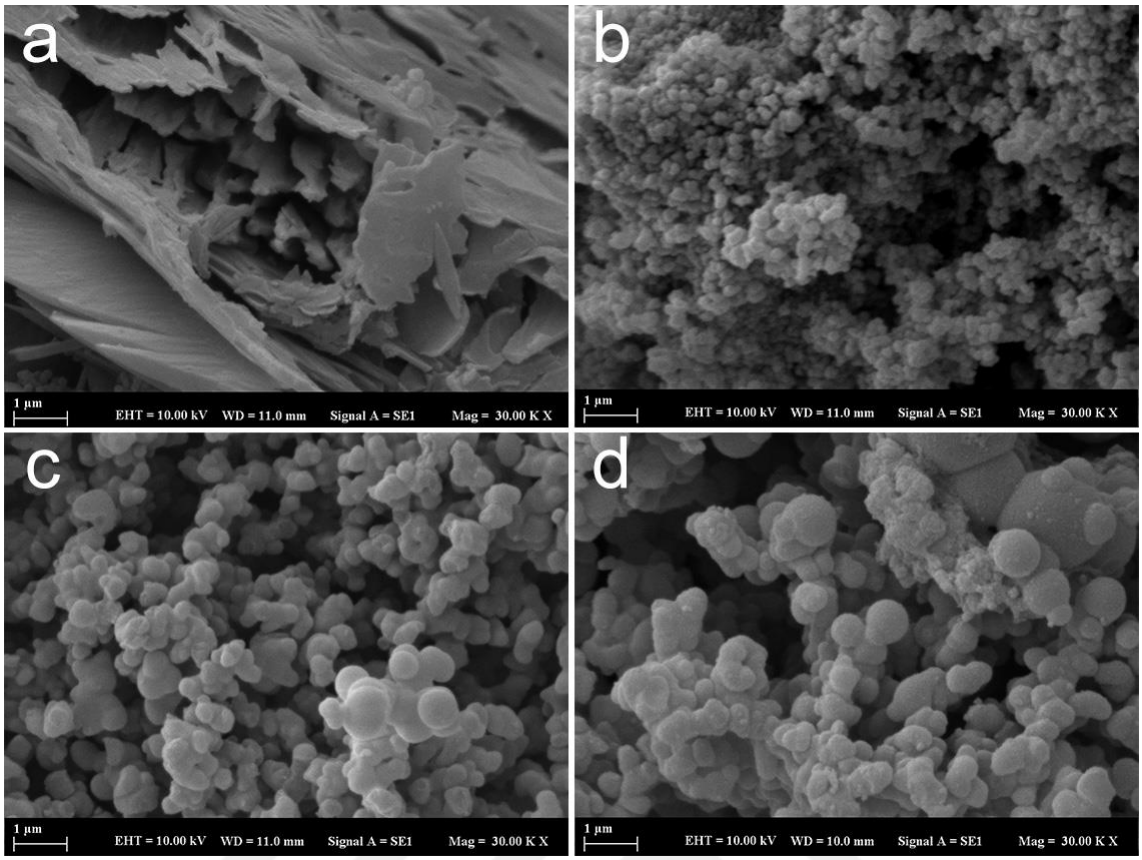
polianilin iletken polimerlerine ait oldukları bu konuda daha önce yapılmış bilimsel çalışmalardaki polianilin ve polipirole ait SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir [40]–[42].



Şekil 4.1 a) V5H2A4, **b)** V1S6P4 ve **c)** V1H6P4 maddelerinin 30000× büyütmede SEM görüntüleri

Şekil 4.2.a'da B1S2A6, Şekil 4.2.b'de B5H2P4, Şekil 4.2.c'de B1S2P4 ve Şekil 4.2.d'de B1S2P6 maddelerinin görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.2.a'da B1S2A6 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde H_2SO_4 çözeltisi içerisinde anilin monomerleri kullanılarak bakır tuzu ile sentezlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri anilin içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen yığın ve plakalar şeklinde sürekli yapı oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polianilinin SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.2.b'de B5H2P4 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde HCl çözeltisi içerisinde pirol monomerleri kullanılarak bakır tuzu ile üretilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri pirol içeren

polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen kürecik şeklindeki yapılar oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polipirolün SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.2.c'de B1S2P4 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde H_2SO_4 çözeltisi içerisinde pirol monomerleri kullanılarak bakır tuzu ile üretilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri pirol içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen kürecik şeklindeki yapılar oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polipirolün SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.2.d'de B1S2P6 maddesinin SEM görüntüsü görülmektedir. Bu madde H_2SO_4 çözeltisi içerisinde pirol monomerleri kullanılarak bakır tuzu ile üretilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri pirol içeren polimerik yapıların karakteristik görüntüleriyle uyuşmaktadır. Yüzeyde görüntülenen kürecik şeklindeki yapılar oluşan maddenin daha önce yapılmış çalışmalardaki polipirolün SEM görüntüleriyle benzemekte olup polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği noktasında önemli veriler sunmaktadır. Şekil 4.2'deki bu görüntülerin polipirol ve polianilin iletken polimerlerine ait oldukları bu konuda daha önce yapılmış bilimsel çalışmalardaki polianilin ve polipirole ait SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir [40]–[43].



Şekil 4.2 a) B1S2A6, **b)** B5H2P4, **c)** B1S2P4 ve **d)** B1S2P6 maddelerinin 30000× büyütmede SEM görüntüleri

4.2 Üretilen Malzemelerin Kimyasal Karakterizasyonu

4.2.1 EDS Analizleri

Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerlerin kimyasal karakterizasyonları SEM-EDS dedektörü kullanılarak yapılmıştır. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4, V1S6P4 ve V1H6P4 maddelerinin kütlece yüzde cinsinden bileşimleri Tablo 4.1'de, bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6, B5H2P4, B1S2P4, B1S2P6 maddelerinin elemental bileşimleri ise Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.1'de görüldüğü üzere üretilen vanadyum katkılı iletken polimer esaslı yapılarda vanadyum metali, Tablo 4.2'de görüldüğü üzere bakır metali, bakır katkılı iletken polimerlerin yapısına katılmaktadır. Bu bilgiler, yapıda ilgili metallerin bulunması noktasında önemli veriler sunmakla birlikte

katkılamanın kovalent olarak olduğunu göstermek amacıyla XPS ve FT-IR analizleri de yapılmıştır.

Tablo 4.1 Vanadyum katkılı anilin ve pirol esası iletken polimerlerin EDS spektrumlarından elde edilmiş kütlesel yüzde kimyasal bileşimleri

	% C	% N	% O	% S	% Cl	% V
V5H2A4	15,00	3,94	18,58	9,77	0,46	52,24
V1S6P4	60,23	11,31	16,99	11,03	0,00	0,44
V1H6P4	63,13	8,33	9,01	14,07	5,09	0,37

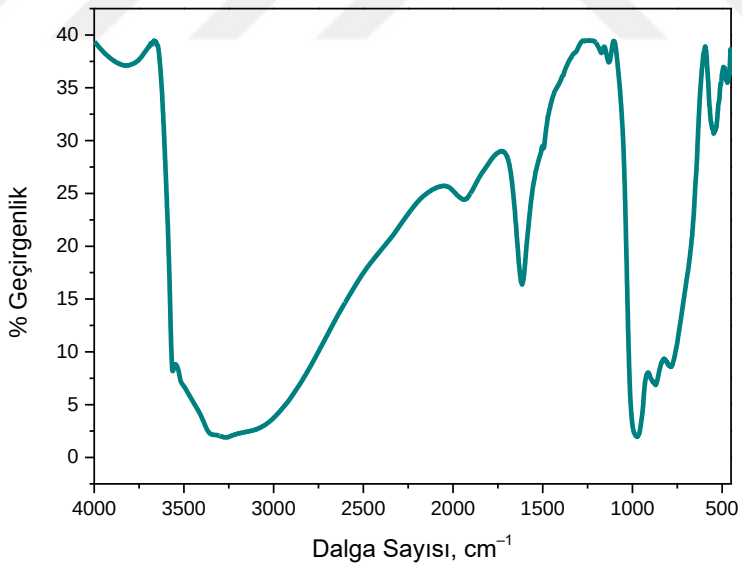
Tablo 4.2 Bakır katkılı anilin ve pirol esaslı iletken polimerlerin EDS spektrumlarından elde edilmiş kütlesel yüzde kimyasal bileşimleri

	% C	% N	% O	% S	% Cl	% Cu
B1S2A6	35,33	3,66	9,48	23,17	0,39	27,98
B5H2P4	43,23	11,47	11,95	0	13,19	20,15
B1S2P4	46,35	18,37	26,26	1,88	6,52	0,62
B1S2P6	35,06	6,19	11,78	11,9	8,92	26,15

4.2.2 FT-IR Analizleri

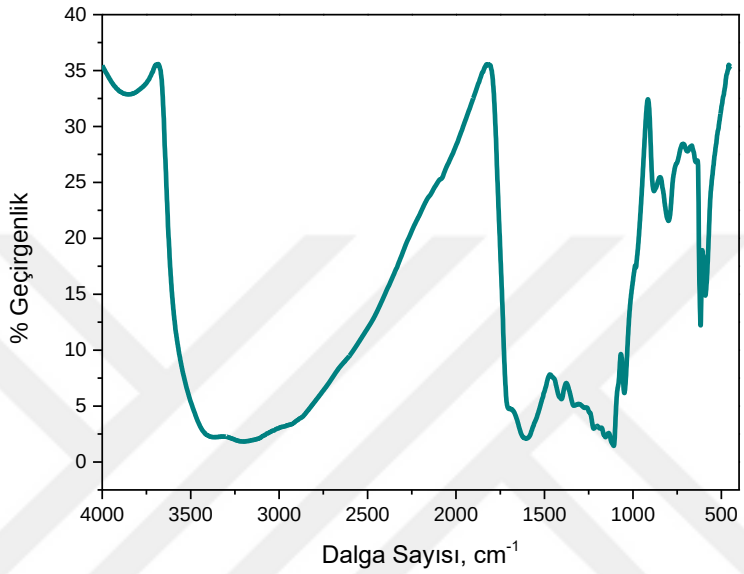
Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerlerin yapısal karakterizasyonları kapsamında fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4, V1S6P4 ve V1H6P4 maddelerinden elde edilmiş spektrumlar Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te, bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6, B5H2P4, B1S2P4 ve B1S2P6 maddelerinden elde edilmiş spektrumlar ise Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Şekil 4.3'te V5H2A4 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 547 cm^{-1} ve 467 cm^{-1} piki V–O–V bağı titreşimini, 778 ve 547 cm^{-1} C–C ve C–H bağını, 974 cm^{-1} piki V=O çift bağını, 1131 cm^{-1} V-O bağı ve benzenoid ve kuinoid yapılarına ekli bulunan C–H bağını, 1611 cm^{-1} anilin yapısında bulunan benzenoid ve kuinoid yapılarında bulunan C=C çift bağını, 3269–3821 cm^{-1} arası O-H bağına ait titreşimleri göstermektedir [44], [45], [46], [47].



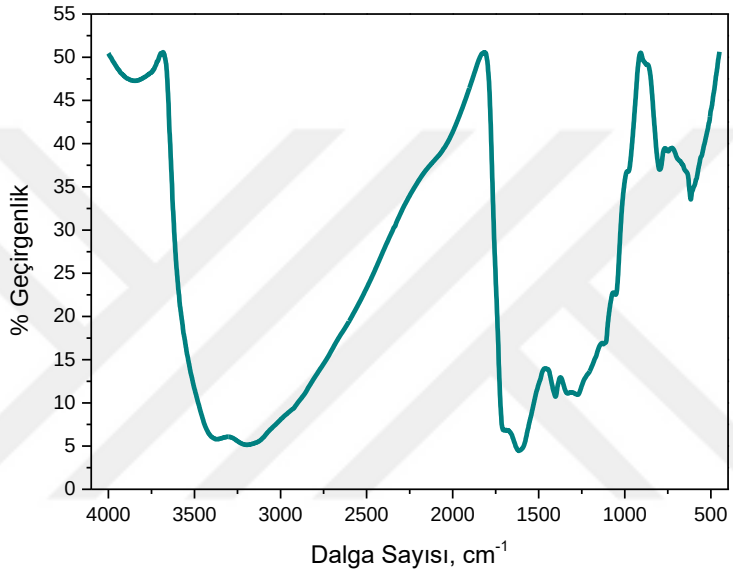
Şekil 4.3 V5H2A4 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.4'te V1S6P4 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 617 ve 798 cm^{-1} arası gerilimler C-C ve C-H bağı, 1108-1219 cm^{-1} arası C-H ve N-H bağı, 590 ve 1048 cm^{-1} V-O bağı, 1704 cm^{-1} N-C=O bağları, 1219-1335 cm^{-1} C-N bağı, 1401 ve 1603 cm^{-1} pirol halkası, 3201- 3852 cm^{-1} arası O-H bağına ait titreşimleri göstermektedir [48], [49], [50].



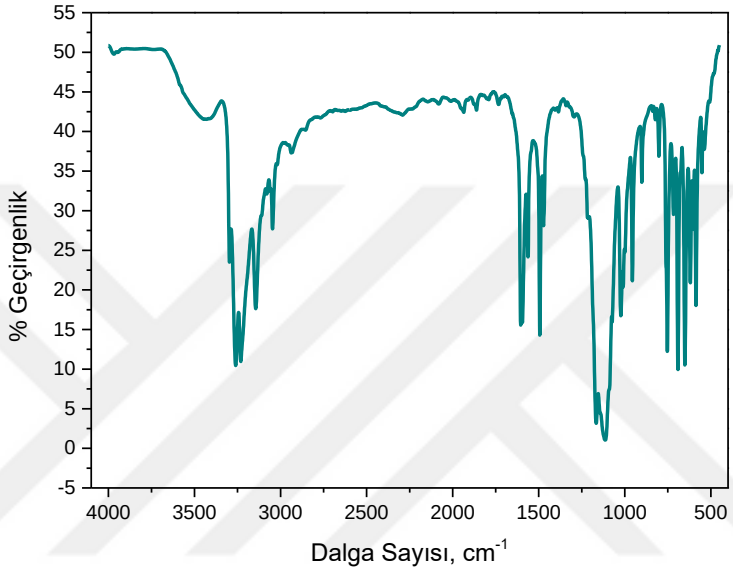
Şekil 4.4 V1S6P4 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.5'te V1H6P4 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 616 ve 796 cm^{-1}C-C ve C-H bağını, 1050-1275 cm^{-1}arası C-H ve N-H bağlarını, 1706 cm^{-1} arası N-C=O bağlarını, 1402 ve 1615 cm^{-1} arasındaki gerilme pirol halkası gerilmesini, 1303.92 and 1275 cm^{-1} C-N bağı titreşimini, 976 cm^{-1} dalga sayısı V=O bağı gerilmesini, 616-884 cm^{-1} arası pikler V–O–V bağı titreşimini, 748 cm^{-1} piki V–OH bağının varlığını ve 3198 ve 3848 cm^{-1} arasındaki pik ise O-H bağını göstermektedir [41], [42], [43], [44].



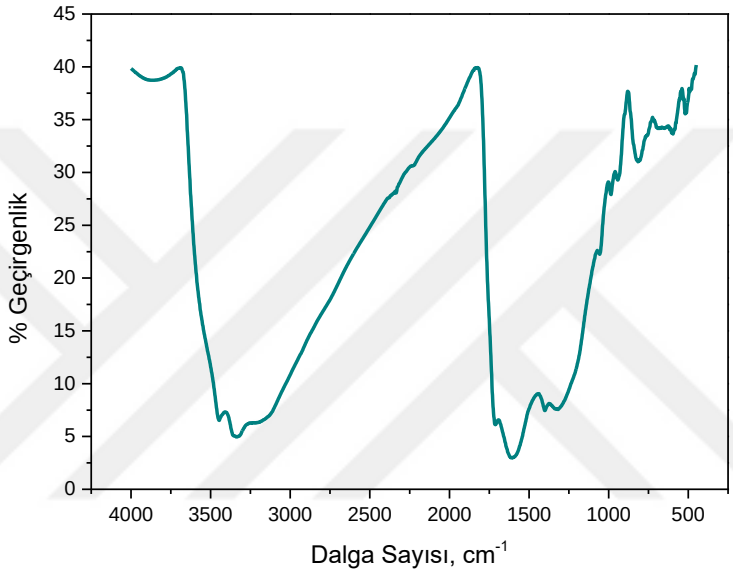
Şekil 4.5 V1H6P4 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.6'da B1S2A6 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 3144 ile 3429 cm^{-1} arasındaki pikler N–H gerilme titreşimlerini tanımlar. 3231 ve 3429 cm^{-1} O–H bağını, 3046 cm^{-1}'deki ve 752 cm^{-1}'deki pik C-H bağını, 619 cm^{-1}'de Cu–O bağının karakteristik gerilme titreşimlerini tanımlar. 1562 cm^{-1} C=C çift bağını, 1452, 1493 ve 1562 cm^{-1} pikleri anilin yapısında bulunan kuinoid ve benzenoid yapılarına tutunan Cu^{+2} varlığını ortaya koymaktadır.



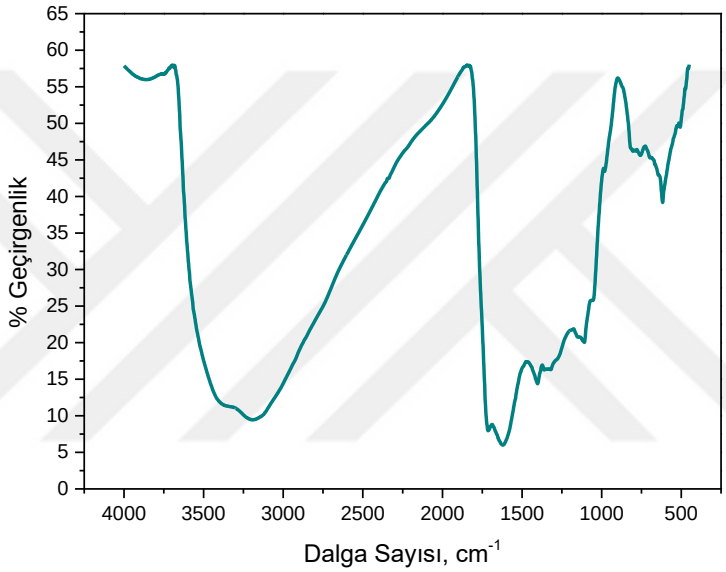
Şekil 4.6 B1S2A6 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.7'de B5H2P4 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 3446 cm^{-1} de gözlemlenen tepe noktası, N–H ve C–H germe titreşimlerini tanımlar. 3339 cm^{-1} O-H bağına ve 1050 cm^{-1}'deki pik, epoksi grubuna (C-O-C) atfedilir. 815 cm^{-1} doplanmış PPy zincirinin özelliğidir. 596 cm^{-1}'de Cu–O bağının karakteristik gerilme titreşimlerini, 1050 cm^{-1}'deki tepe noktası, PPy halkasının C-H düzlem içi titreşiminden kaynaklanır. 1401 ve 1607 cm^{-1} pirol halkasını ve genel oalrak 815 cm^{-1} doplanmış PPy yapısının varlığını ortaya koymaktadır [43].



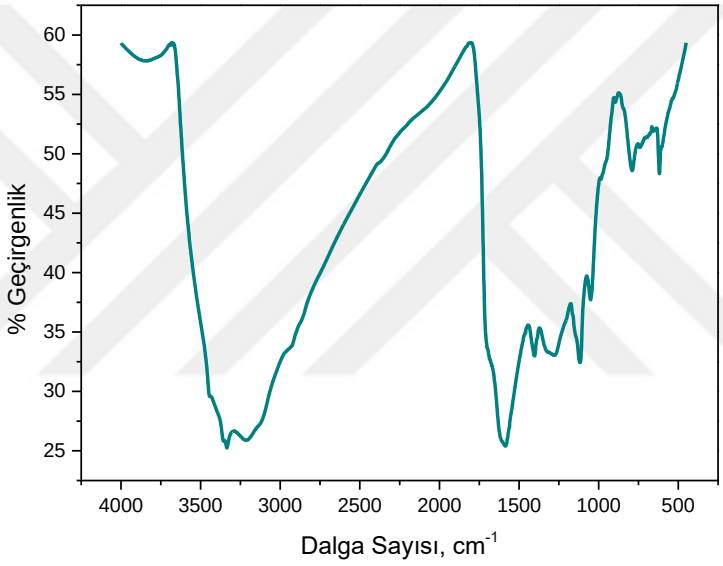
Şekil 4.7 B5H2P4 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.8'de B1S2P4 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 3371 cm^{-1}'de gözlemlenen tepe noktası, N–H ve C–H germe titreşimlerini tanımlar, 3194 cm^{-1} O-H bağını, 1402-1621 cm^{-1} pirol halkasının varlığını, 1048 cm^{-1}'deki pik, epoksi grubuna (C-O-C) atfedilir, 805 cm^{-1} katkılı PPy zincirinin özelliğidir ve 756 cm^{-1} ise C-C ve C-H bağlarını, 617 cm^{-1} Cu–O bağının karakteristik gerilme titreşimleri gösterir. 1048 cm^{-1}'deki tepe noktası, PPy halkasının C-H düzlem içi titreşiminden kaynaklanır. 1147 cm^{-1} PPy'nin C–N gerilmesine ve genel olarak 805 cm^{-1} doplanmış PPy yapısının varlığını ortaya koymaktadır [43].



Şekil 4.8 B1S2P4 maddesinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.9'da B1S2P6 maddesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 3433 cm^{-1}'de gözlemlenen tepe noktası, N–H ve C–H germe titreşimlerini tanımlar, 3208 ve 3334 cm^{-1} O-H bağlarını, 1050 cm^{-1} C-H ve Ppy'nin C-H ve omurga esnemesine ve 1586 cm^{-1} C=C bağını göstermektedir. 1050 cm^{-1}'deki pik, epoksi grubuna (C-O-C) atfedilir, yaklaşık 790 cm^{-1} katkılı PPy zincirinin özelliğidir. 1403 ve 1695 cm^{-1}pirol halkası titreşimidir. 618 cm^{-1} Cu–O bağının karakteristik gerilme titreşimlerinden, 1050 cm^{-1} 'deki pik, PPy halkasının C-H düzlem içi titreşiminden kaynaklanır, 1116 cm^{-1} PPy'nin C–N gerilmesine ve genel olarak 790 cm^{-1} katkılı PPy yapısının varlığını ortaya koymaktadır. [43]

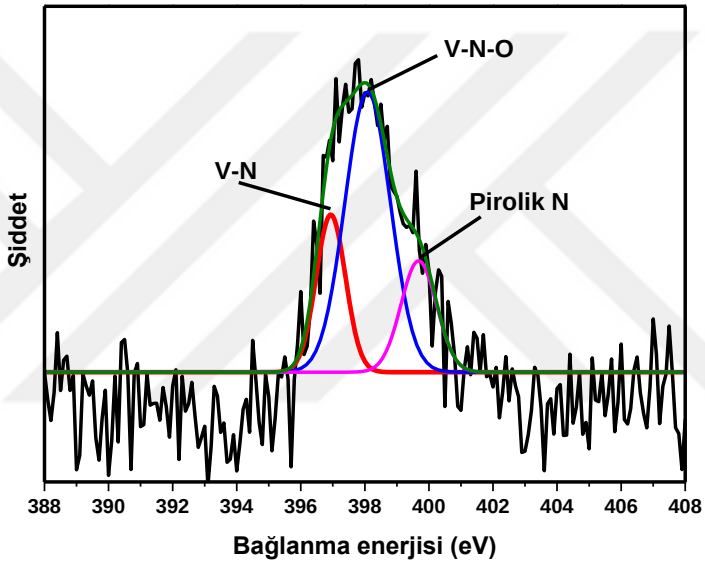


Şekil 4.9 B1S2P6 maddesinin FT-IR spektrumu

4.2.3 X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

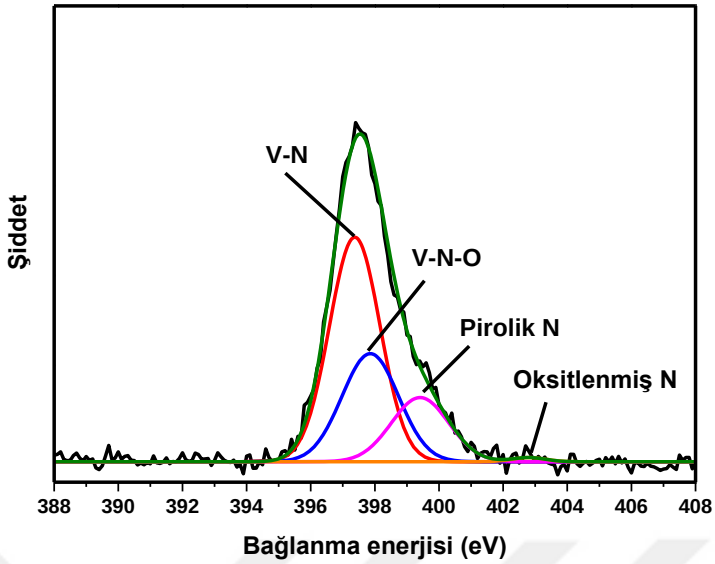
N1s XPS spektrumuna göre azot yapıya piridinik N, pirolik N, oksitlenmiş N ve metale bağlanmış olarak (V–N veya V–N–O) katılabilir. Yapılan XPS analizleri vanadyumun sentezlenen iletken polimer yapılarına kovalent olarak katkılandığını göstermektedir (Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).

V5H2A4 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Verilen XPS analizine göre V–N, V–N–O ve azot bağlanma tiplerinden pirolik N bağları sırasıyla 397,4 eV, 398,5 eV ve 399,8 eV piklerinde görülmektedir [51]–[53].



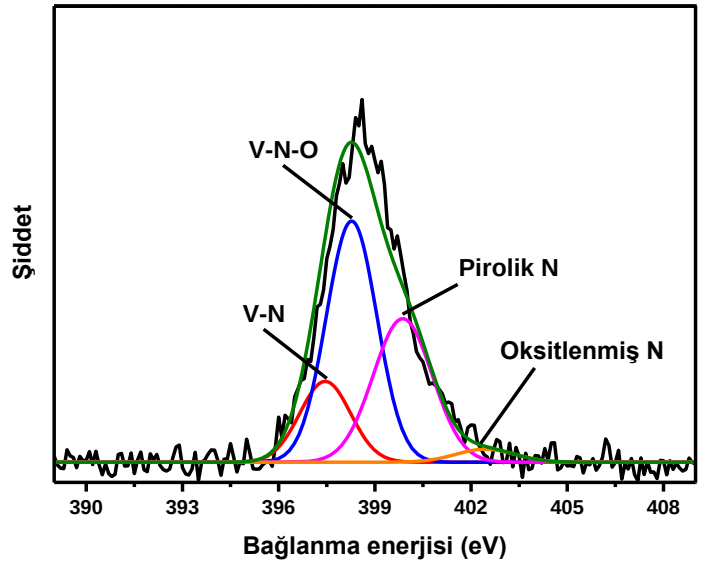
Şekil 4.10 V5H2A4 maddesine ait N1s XPS spektrumu

V1S6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.11'de verilmiştir. Verilen XPS analizine göre V–N, V–N–O, pirolik N ve oksitlenmiş N bağları sırasıyla 397,4 eV, 398 eV, 399,5 eV ve 402,5 eV piklerinde görülmektedir [51], [53], [54].



Şekil 4.11 V1S6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu

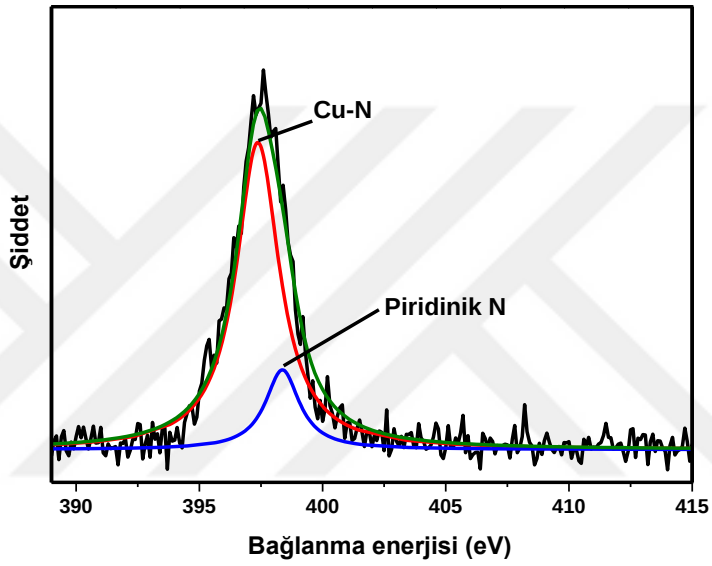
V1H6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. Verilen XPS analizine göre V–N, V–N–O, pirolik N ve oksitlenmiş N bağları sırasıyla 397,4 eV, 398 eV, 399,5 eV ve 402,5 eV piklerinde görülmektedir [51], [53], [54].



Şekil 4.12 V1H6P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu

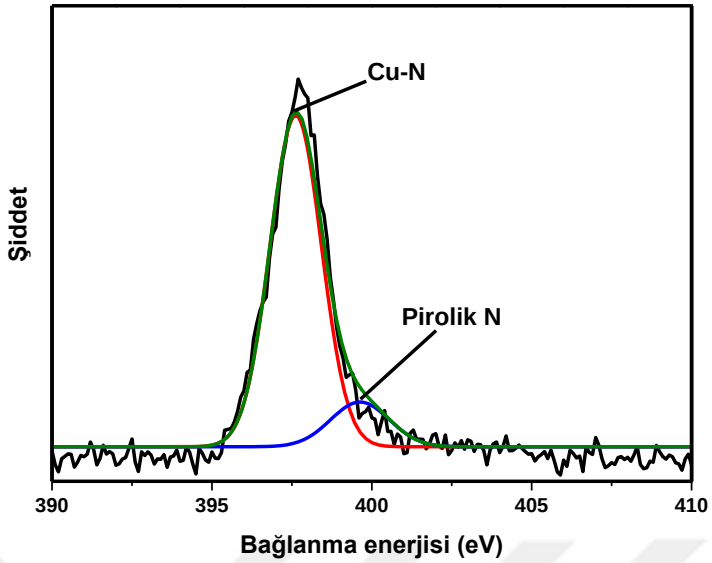
N1s XPS spektrumuna göre azot yapıya piridinik N, pirolik N ve metale bağlanmış olarak (Cu–N) katılabilir. Yapılan XPS analizleri bakırın sentezlenen iletken polimer yapılarına kovalent olarak katkılandığını göstermektedir (Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16).

B1S2A6 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.13'te verilmiştir. Verilen XPS analizine göre Cu–N ve piridinik N sırasıyla 397,5 eV ve 398,5 eV piklerinde görülmektedir [51], [52].



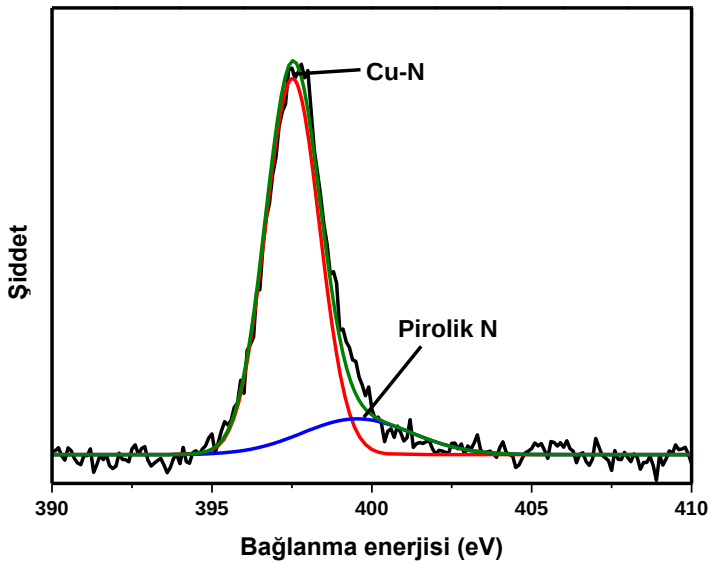
Şekil 4.13 B1S2A6 maddesine ait N1s XPS spektrumu

B5H2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.14'te verilmiştir. Verilen XPS analizine göre Cu–N ve pirolik N sırasıyla 397,5 eV ve 399,6 eV piklerinde görülmektedir [51], [52].



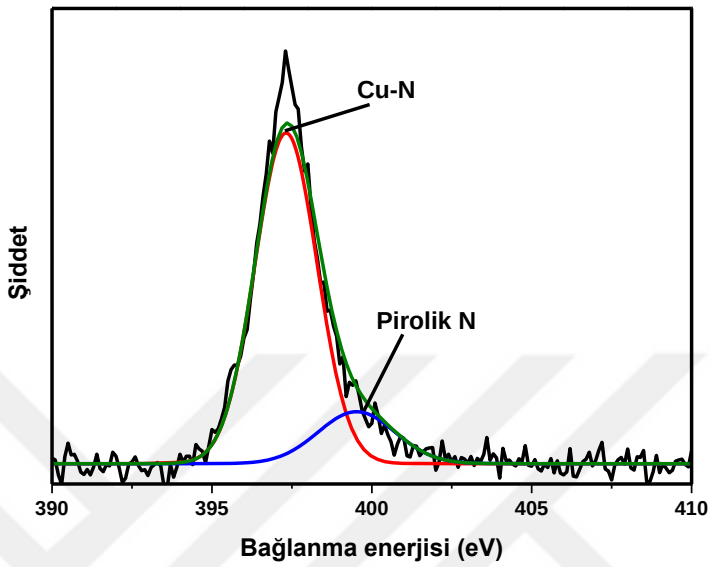
Şekil 4.14 B5H2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu

B1S2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. Verilen XPS analizine göre Cu–N ve pirolik N sırasıyla 397,5 eV ve 399,6 eV piklerinde görülmektedir [51], [52].



Şekil 4.15 B1S2P4 maddesine ait N1s XPS spektrumu

B1S2P6 maddesine ait N1s XPS spektrumu Şekil 4.16'da verilmiştir. Verilen XPS analizine göre Cu–N ve pirolik N sırasıyla 397,5 eV ve 400 eV piklerinde görülmektedir [51], [52].



Şekil 4.16 B1S2P6 maddesine ait N1s XPS spektrumu

4.2.4 Üretilen Malzemelerin Termal Karakterizasyonları

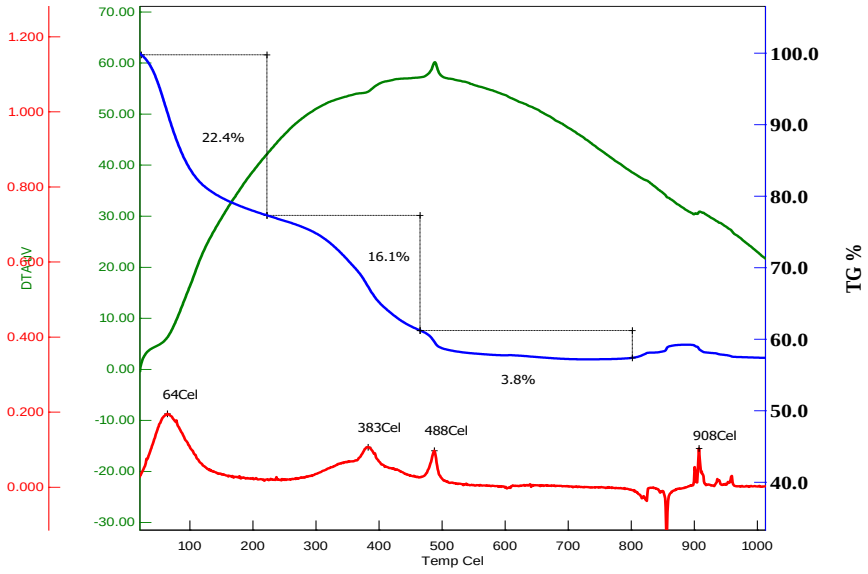
4.2.4.1 TG/DTA Analizleri

Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polianilin ve polipirol esaslı iletken polimerlerin termal karakterizasyonları diferansiyel taramalı kalorimetri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4 (Şekil 4.17), V1S6P4 (Şekil 4.18) ve V1H6P4 (Şekil 4.19) maddelerinin ve bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6 (Şekil 4.20), B5H2P4 (Şekil 4.21), B1S2P4 (Şekil 4.22) ve B1S2P6 (Şekil 4.23) maddelerinin termal analizleri verilmiştir.

TG/DTA termal analiz yöntemi ile maddelerin sıcaklık artışı ile yaşadıkları kütle kayıpları, kütle kayıp hızları ve zamana ve sıcaklığa bağlı enerji geçişleri hakkında bilgi edinilmektedir [55].

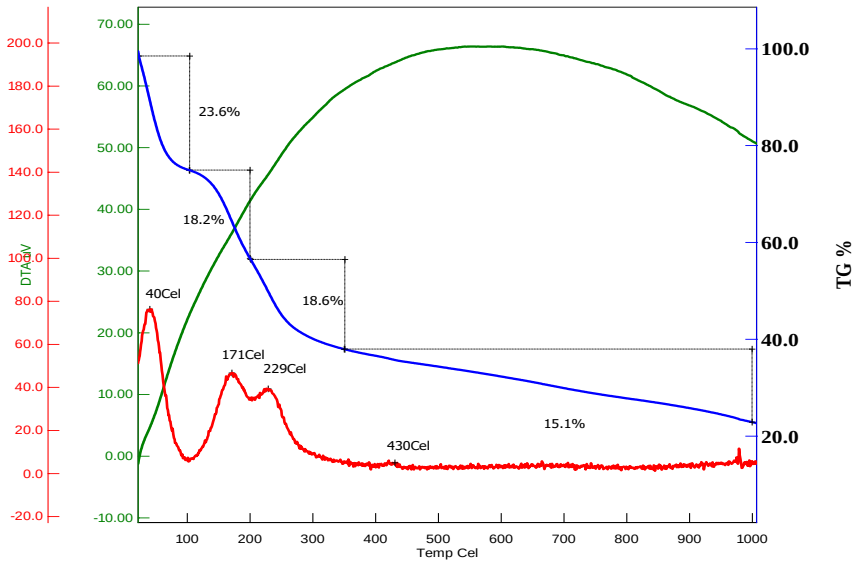
V5H2A4 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.17'de sunulmuştur. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-220°C sıcaklıkları arasında

maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin %22,4'ünü kaybetmiştir. İkinci aşamada 220-470°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %16,1'ini ve ardından 470-800°C sıcaklıkları arasında ekzotermik bozunma sebebiyle kütlesinin %3,8'ini kaybederken 800°C'nin üzerine çıktığında ortamda halen madde bulunmaktadır ve endotermik reaksiyon ile oksidant doplanması gerçekleşmiş olabilir [41]. 383°C'de polianilinin temel yapı zincirinin bozunmaya uğradığı söylenebilir [44][45][46].



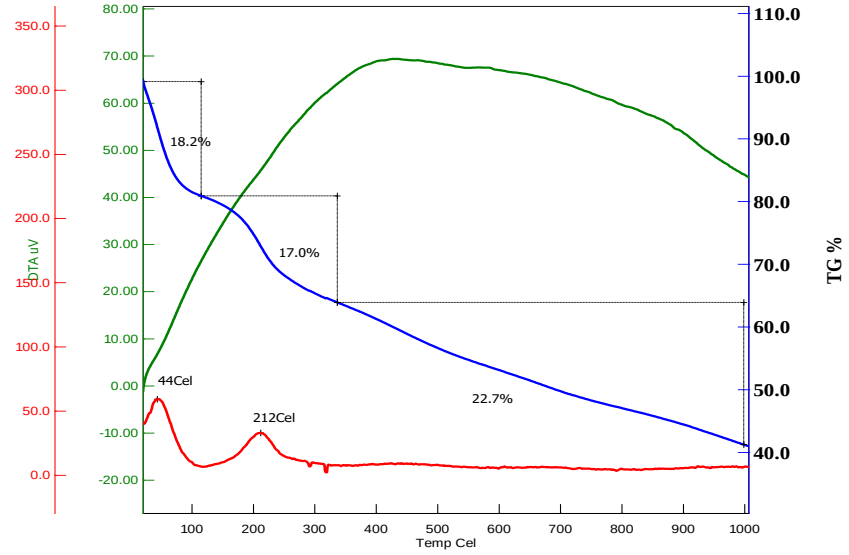
Şekil 4.17 V5H2A4 maddesine ait TG/DTA termogramı

V1S6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.18'de sunulmuştur. Termal bozunma dört aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-100°C sıcaklıkları arasında maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin %23,6'ünü kaybetmiştir. İkinci aşamada 100-200°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %18,2'sini, 200-350°C arasında %18,6'sını ve ardından 350-1000°C sıcaklıkları arasında ekzotermik bozunma sebebiye kütlesinin %15,1'ini kaybederken ortamda halen madde bulunmaktadır ve endotermik reaksiyon ile oksidant doplanması gerçekleşmiş olabilir [41].



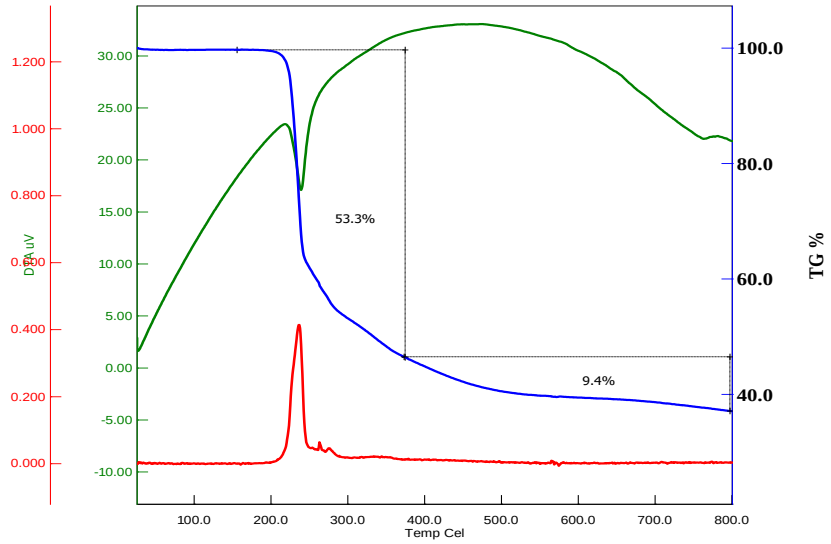
Şekil 4.18 V1S6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı

V1H6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.19'da sunulmuştur. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-120°C sıcaklıkları arasında maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin %18,2'sini kaybetmiştir. İkinci aşamada 220-330°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %17,0'ını ve ardından 330-1000°C sıcaklıkları arasında ekzotermik bozunma sebebiye kütlesinin %22,7'sini kaybetmiştir [41].



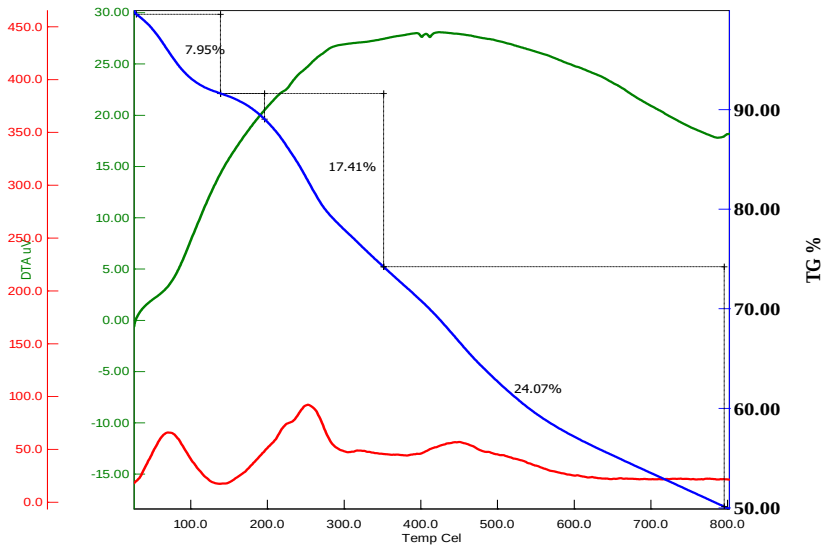
Şekil 4.19 V1H6P4 maddesine ait TG/DTA termogramı

B1S2A6 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.20'de sunulmuştur. Termal bozunma iki aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 180-380°C sıcaklıkları arasında madde kütlesinin %53,3'ünü kaybetmiştir. İkinci aşamada 380-800°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %9,4'ünü kaybetmiştir. 240°C sıcaklıkta gerçekleşen belirgin pikler, bu sıcaklıkta malzemenin hızla bozunduğunu, enerji ve kütle kaybettiğini göstermektedir.



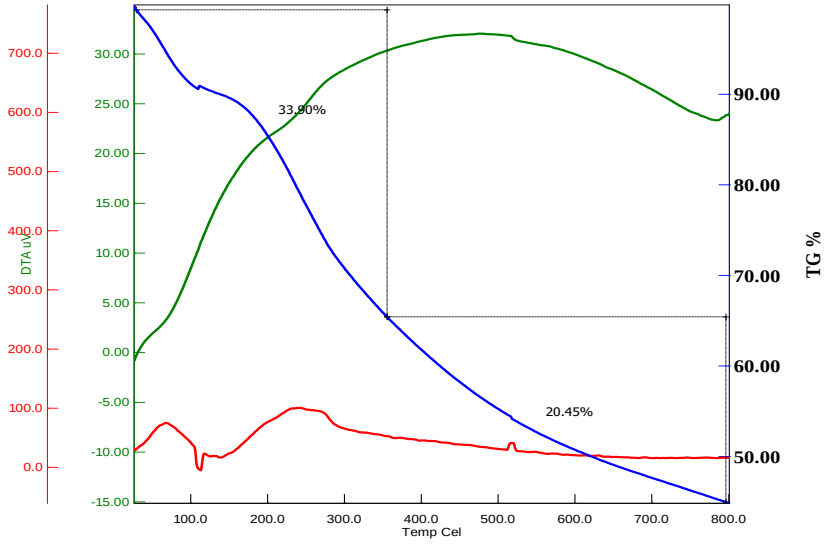
Şekil 4.20 B1S2A6 maddesine ait TG/DTA termogramı

B5H2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.21'de sunulmuştur. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-135°C sıcaklıkları arasında maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin %7,95'ini kaybetmiştir. İkinci aşamada 135-355°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %17,41'ini ve ardından 355-800°C sıcaklıkları arasında ekzotermik bozunma sebebiyle kütlesinin %24,07'sini kaybederken 800°C'nin üzerine çıktığında ortamda halen madde bulunmaktadır ve endotermik reaksiyon ile oksidant doplanması gerçekleşmiş olabilir.



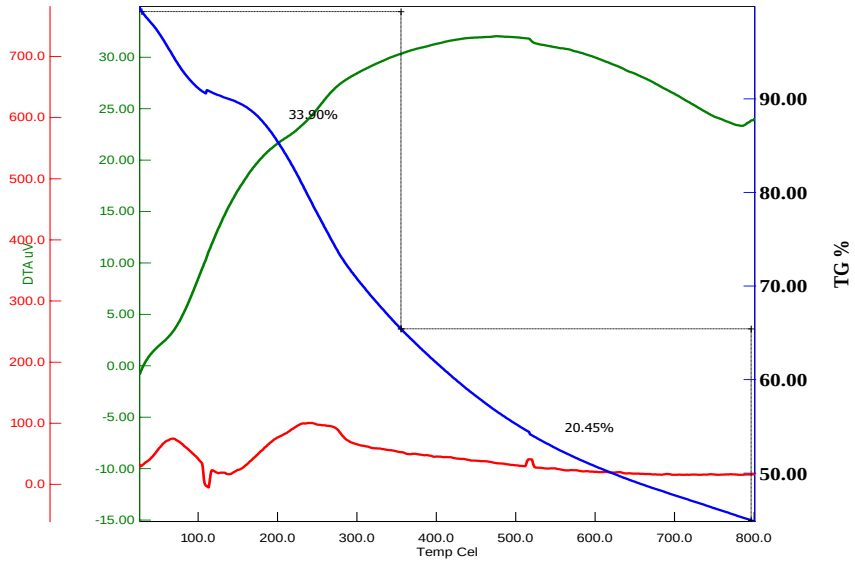
Şekil 4.21 B5H2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı

B1S2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.22'de sunulmuştur. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-110°C sıcaklıkları arasında maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin yaklaşık %10'unu, 110-355°C sıcaklıkları arasında madde kütlesinin %23,9'unu kaybetmiştir. İkinci aşamada 355-800°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %20,45'ini kaybetmiştir.



Şekil 4.22 B1S2P4 maddesine ait TG/DTA termogramı

B1S2P6 maddesine ait TG/DTA termogramı Şekil 4.23'te sunulmuştur. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: İlk önce 25-110°C sıcaklıkları arasında maddenin yapısında bulunan suyun uzaklaşmasıyla birlikte kütlesinin yaklaşık %10'unu, 110-355°C sıcaklıkları arasında madde kütlesinin %23,9'unu kaybetmiştir. İkinci aşamada 355-800°C sıcaklıkları arasında kütlesinin %20,45'ini kaybetmiştir.



Şekil 4.23 B1S2P6 maddesine ait TG/DTA termogramı

Tüm TG/DTA termogramları karşılaştırıldığında daha çok miktarda metal katkılanmış olan grafiklerde kalan madde miktarının daha çok olduğu ve sülfirik asit çözelti ortamında üretilen maddelerin hidroklorik asit çözeltisi ortamında üretilenlere göre çok daha hızlı kütle kaybı yaşadığı gözlenmiştir. Bu durum metallerin ergimesinin çok yüksek sıcaklıklarda olmasından ve hidroklorik asitin elektriksel bağlanmalarından kaynaklanmakta olduğu düşünülebilir.

4.2.5 Üretilen Malzemelerin Yüzey Yükü ve Partikül Boyut Karakterizasyonları

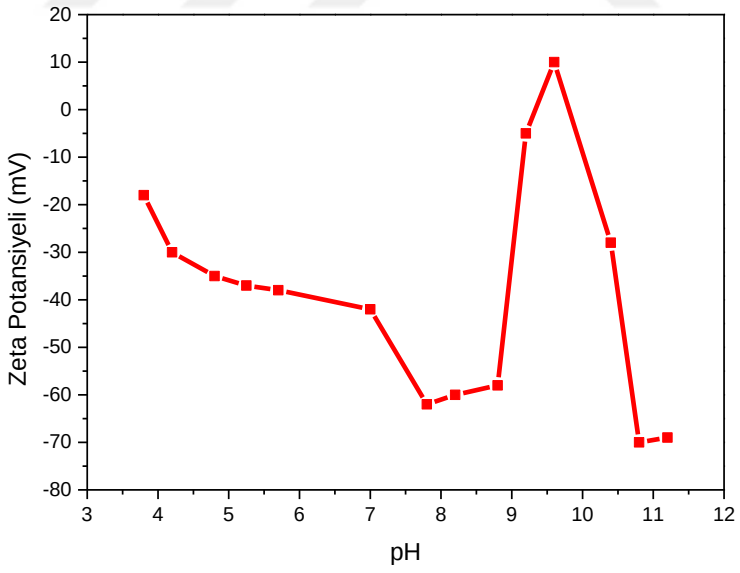
4.2.5.1 Zeta Potansiyeli Analizleri

Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polianilin ve polipirol esaslı iletken polimerlerin termal karakterizasyonları zeta potansiyeli analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4 (Şekil 4.24), V1S6P4 (Şekil 4.25) ve V1H6P4 (Şekil

4.26) maddelerinin ve bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6 (Şekil 4.27), B5H2P4 (Şekil 4.28), B1S2P4 (Şekil 4.29) ve B1S2P6 (Şekil 4.30) maddelerinin zeta potansiyeli analizleri verilmiştir.

Zeta potansiyeli parçacıkların sıvı içerisindeki davranışları, elektrostatik dağılma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Aynı yüzey yüküne sahip parçacıklar birbiri iter ve farklı yükteki parçacıklar birbirini çeker. Buna bağlı olarak kollidal sistemin kararlılığı tespit edilir. Kolloidal kararlığını koruyamayan parçacıkların (-30 ile +30 mV zeta potansiyel aralığında) dağılmış yapısı bozularak sıvı içerisinde çöktüğü gözlemlenmektedir. -30 mV zeta potansiyel değeri altında ve +30 mV zeta potansiyel değeri üzerindeki değerlerde malzeme sıvı içindeki dağılmış yapısını korumaktadır, yani kararlı bir yapı özelliği göstermektedir [56], [57].

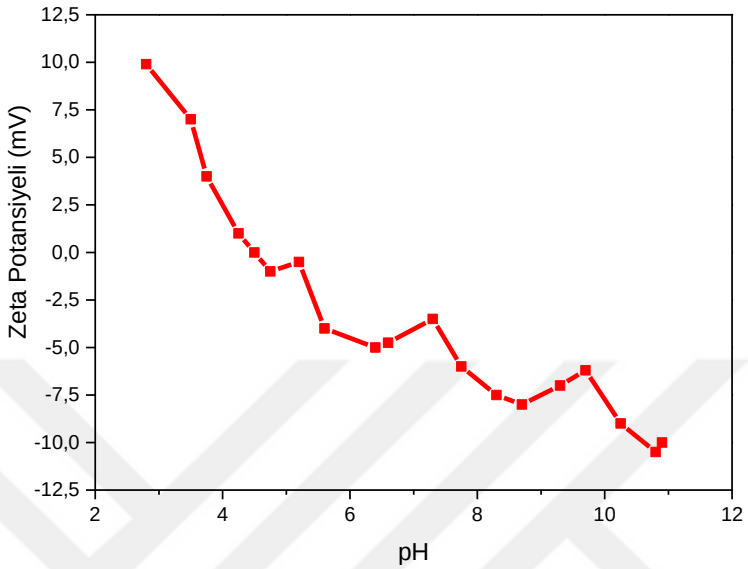
V5H2A4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.24'te sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin 9-11 aralığında olduğu durumdayken kolloidal olarak kararsız bir yapı özelliği gösterdiği, diğer pH aralıklarında kararlı özellik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.24 V5H2A4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

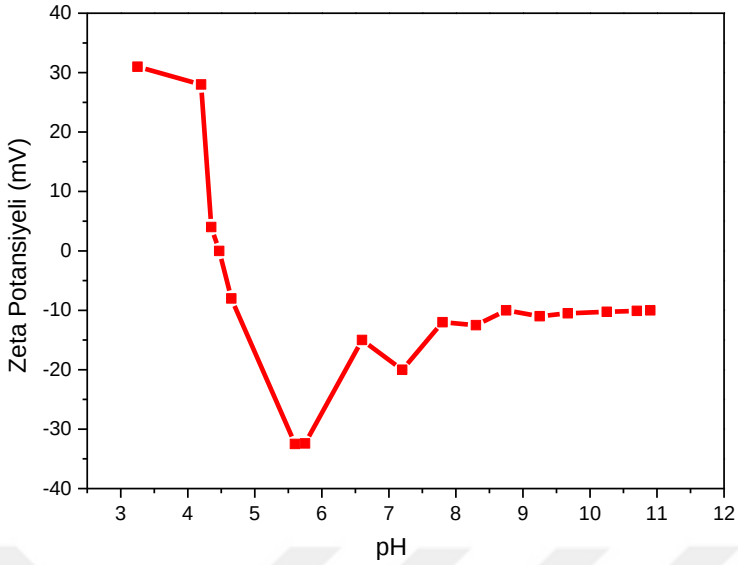
V1S6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.25'te sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH

değerinin tüm değerlerinde kolloidal olarak kararsız bir yapı özelliği gösterdiği görülmektedir. Bu durum, üretilen malzemenin asidik ve bazik tüm ortamlarda kararsız olduğunu göstermektedir.



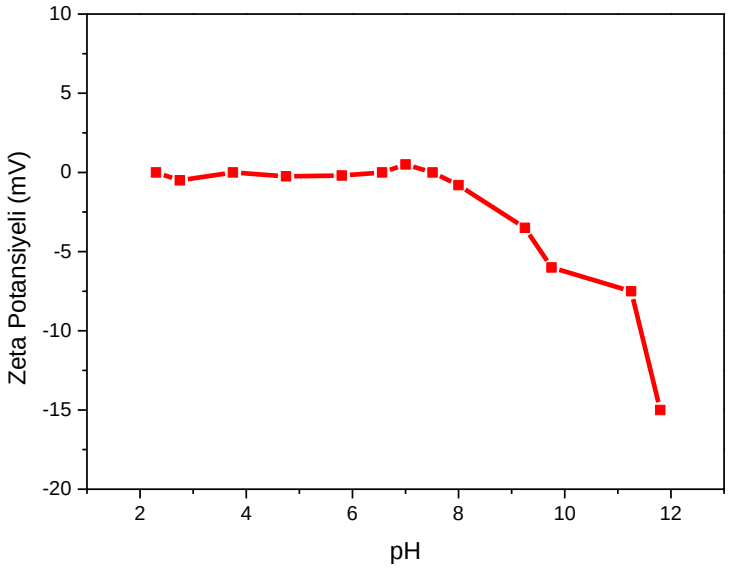
Şekil 4.25 V1S6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

V1H6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.26'da sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin 5,5-6,0 aralığında olduğu durumdayken kararlı bir yapı özelliği gösterdiği, ancak diğer tüm pH aralıklarında kararsız özellik gösterdiği görülmektedir. Üretilen bu malzeme sadece 5,5-6,0 aralığında kolloidal kararlılığını koruyabilmiştir.



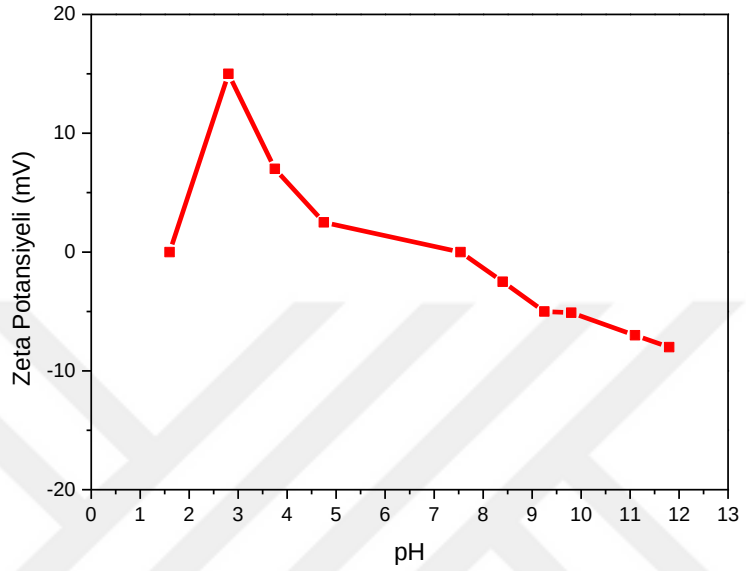
Şekil 4.26 V1H6P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

B1S2A6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.27'de sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin tüm değerlerinde kolloidal olarak kararsız özellik gösterdiği görülmektedir. En kararsız nokta olan sıfır potansiyeline sahiptir.



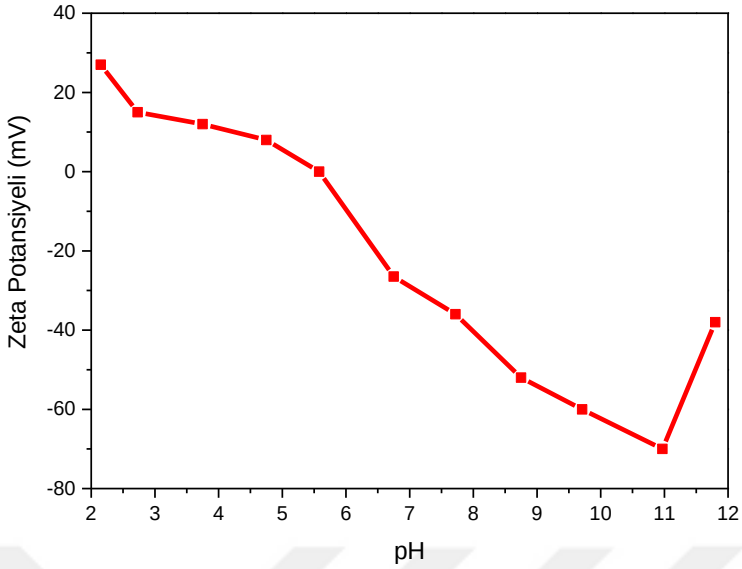
Şekil 4.27 B1S2A6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

B5H2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.28'de sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin tüm değerlerinde kolloidal olarak kararsız özellik gösterdiği görülmektedir.



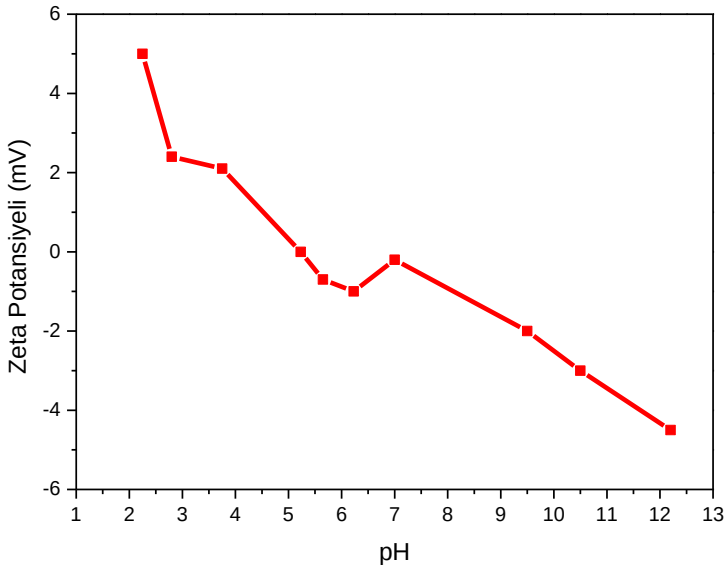
Şekil 4.28 B5H2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

B1S2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.29'da sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin 7,5-12 aralığında olduğu durumdayken kolloidal olarak kararlı bir yapı özelliği gösterdiği, ancak diğer tüm pH aralıklarında kararsız özellik gösterdiği görülmektedir. Üretilen bu malzeme sadece 7,5-12 aralığında kolloidal kararlılığını koruyabilmiştir.



Şekil 4.29 B1S2P4 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

B1S2P6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi grafiği Şekil 4.30'da sunulmuştur. Yapılan zeta potansiyel ölçümü ile üretilen malzemenin ortam pH değerinin tüm değerlerinde kolloidal olarak kararsız özellik gösterdiği görülmektedir.

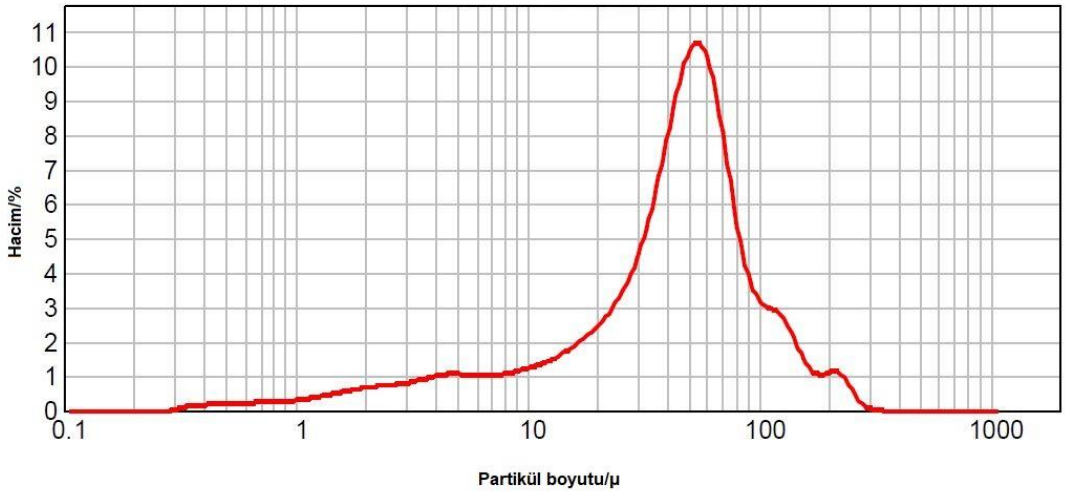


Şekil 4.30 B1S2P6 maddesine ait olan zeta potansiyel analizi

4.2.5.2 Tane Boyut Dağılımı Analizi

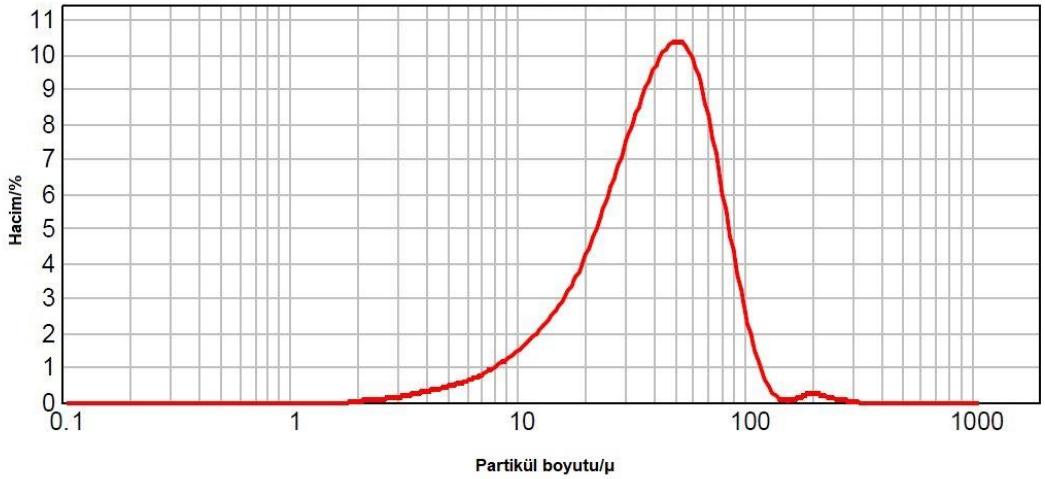
Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerlerin partikül boyut dağılım ölçümleri mastersizer cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4 (Şekil 4.31), V1S6P4 (Şekil 4.32) ve V1H6P4 (Şekil 4.33) maddelerinin ve bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6 (Şekil 4.34), B5H2P4 (Şekil 4.35), B1S2P4 (Şekil 4.36) ve B1S2P6 (Şekil 4.37) maddelerinin partikül boyut dağılımları verilmiştir.

Şekil 4.31'e göre V5H2A4 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 52-60 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



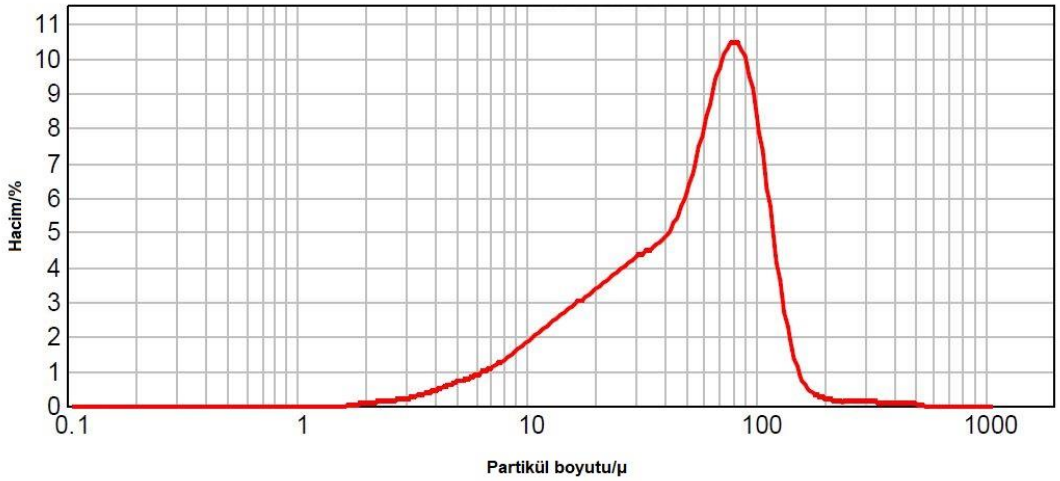
Şekil 4.31 V5H2A4 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.32'ye göre V1S6P4 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 45-52 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



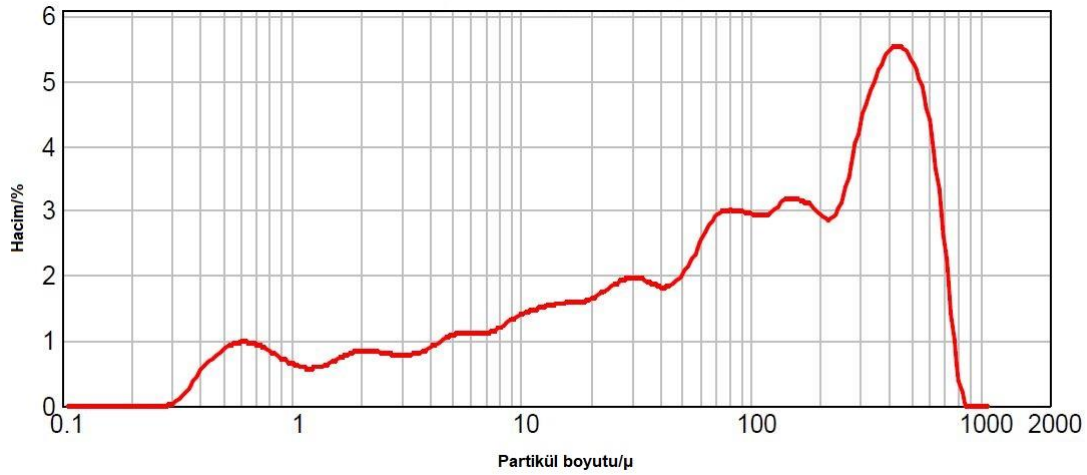
Şekil 4.32 V1S6P4 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.33'e göre V1H6P4 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 79-91 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



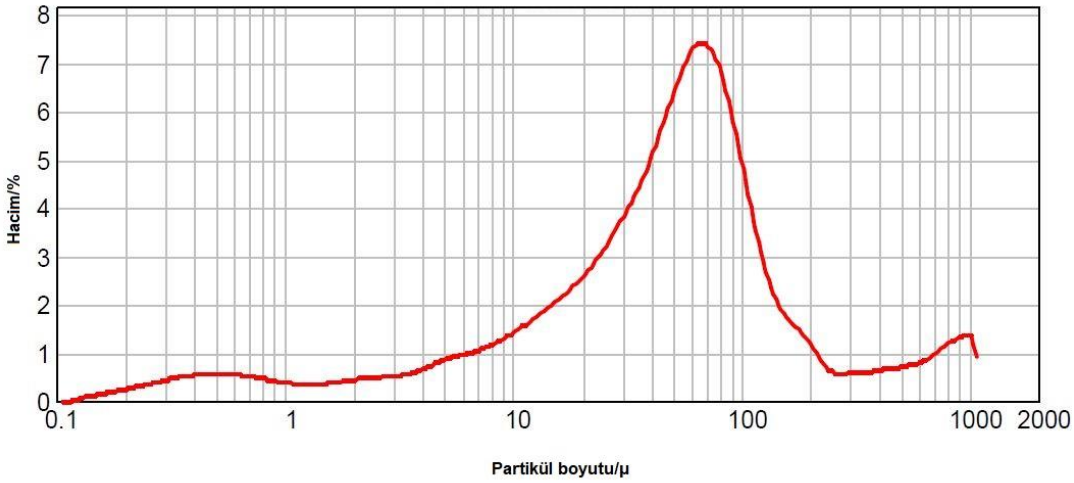
Şekil 4.33 V1H6P4 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.34'e göre B1S2A6 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 416-478 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



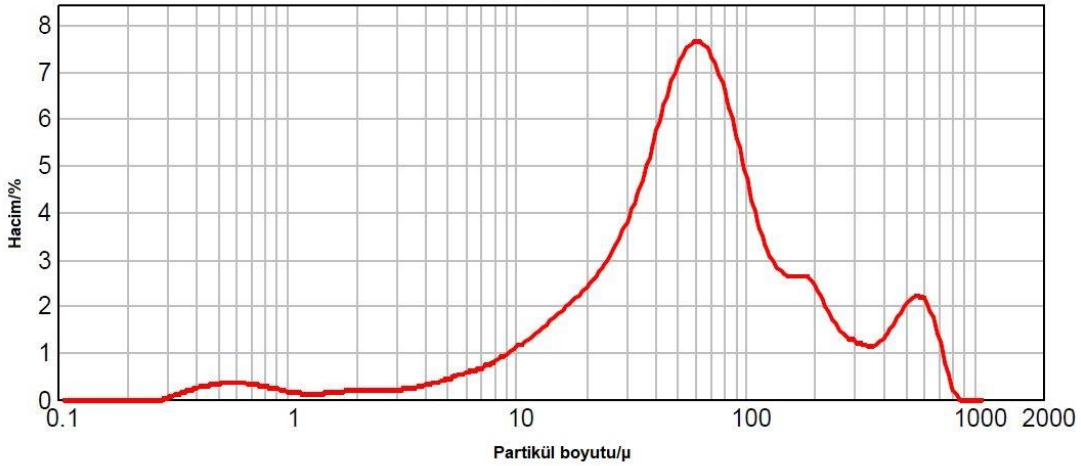
Şekil 4.34 B1S2A6 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.35'e göre B5H2P4 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 60-69 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



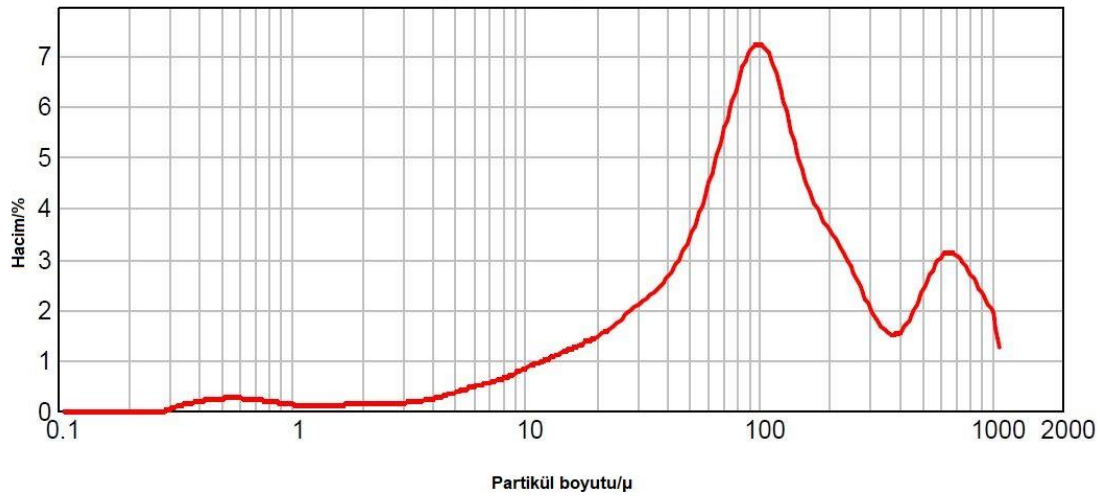
Şekil 4.35 B5H2P4 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.36'ya göre B1S2P4 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 60-69 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



Şekil 4.36 B1S2P4 maddesinin partikül boyut dağılımı

Şekil 4.37'ye göre B1S2P6 maddesinin içinde hacimce en çok bulunan partikül boyutu 91-104 mikrometre aralığındaki boyutlardaki partiküllerdir.



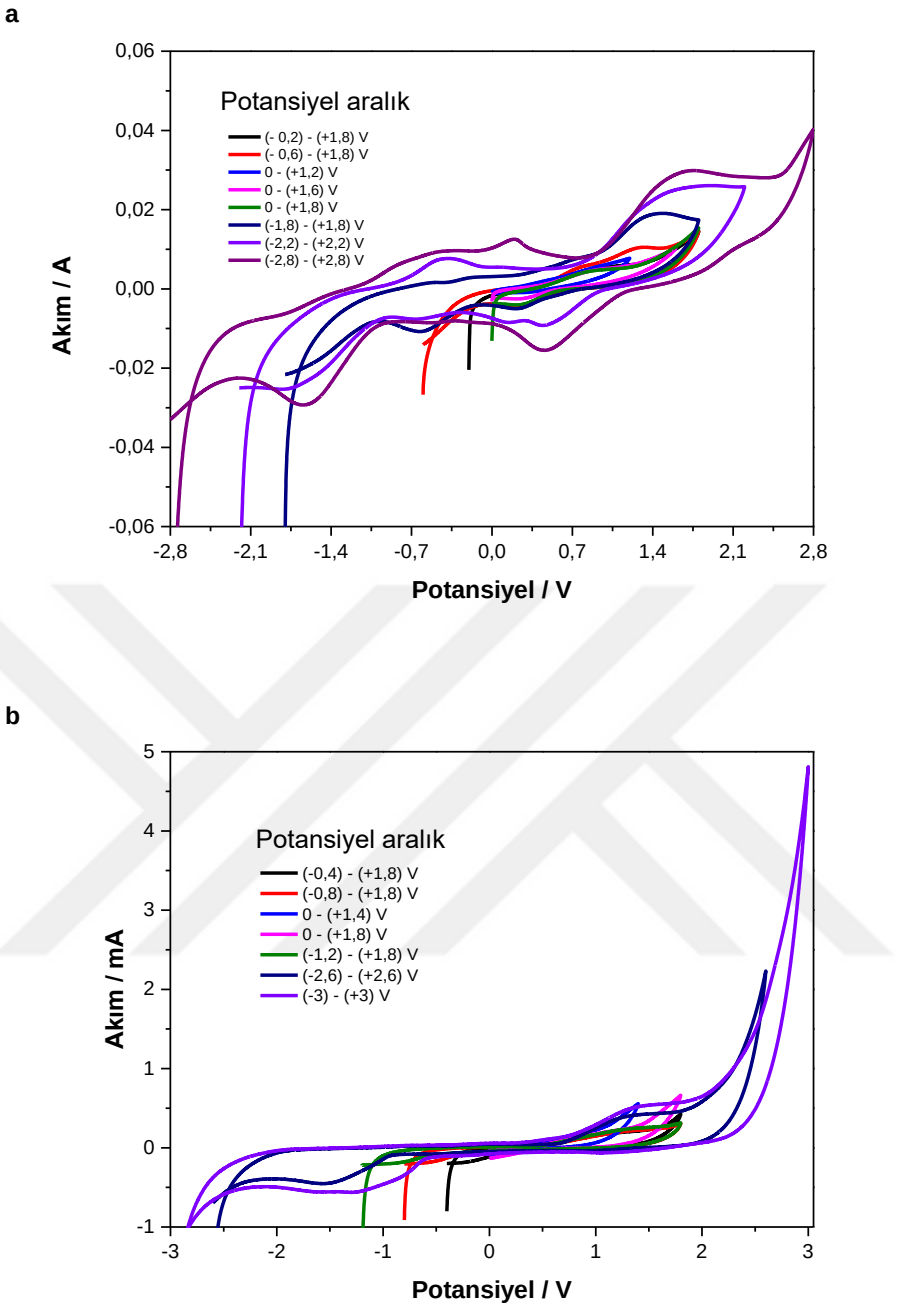
Şekil 4.37 B1S2P6 maddesinin partikül boyut dağılımı

4.3 Üretilen Süperkapasitör Malzemesi Olarak Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Üretilen vanadyum ve bakır katkılı polipirol ve polianilin esaslı iletken polimerler malzemeler elektrokimyasal karakterizasyonlarının gerçekleştirilebilmesi adına öncelikle pil tipi süperkapasitör içinde kullanılarak elektrot malzemesine dönüştürülmüş ve ardından dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü şarj-deşarj yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Bu kapsamda üretilmiş olan vanadyum katkılı iletken polimerlerden olan V5H2A4, V1S6P4 ve V1H6P4 malzemeleri ve bakır katkılı iletken polimerlerlerden olan B1S2A6, B5H2P4, B1S2P4 ve B1S2P6 malzemeleri, asit (sülfirik asit) ve nötr (sodyum sülfat) elektolit çözelti ortamlarında süperkapasitör uygulamasında kullanılmışlardır.

4.3.1 V5H2A4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

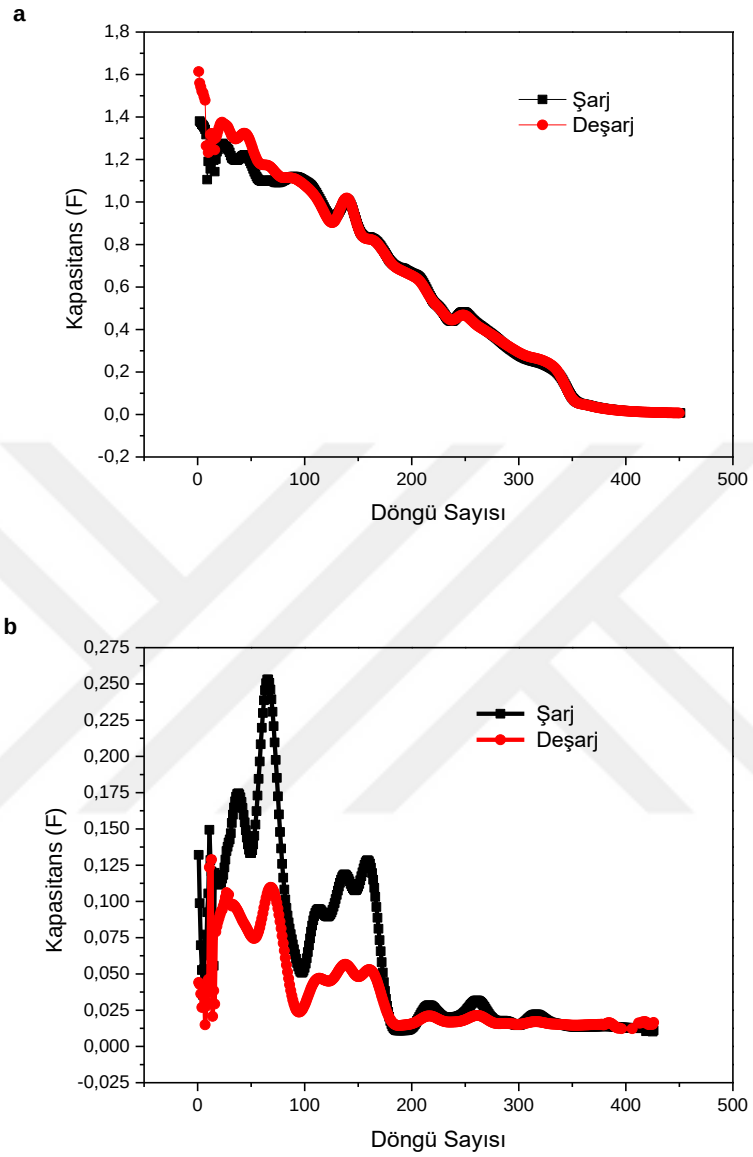
Sentezlenen V5H2A4 elektrot malzemesinin sülfirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.38'de verilmiştir. V5H2A4 maddesinin vanadyum bileşiğininde indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-2,8) ile (+2,8) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-3,0) ile (+3,0) V aralığıdır.



Şekil 4.38 V5H2A4 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

V5H2A4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.39'da sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda V5H2A4 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 1,381 F/cm^2 (Şekil

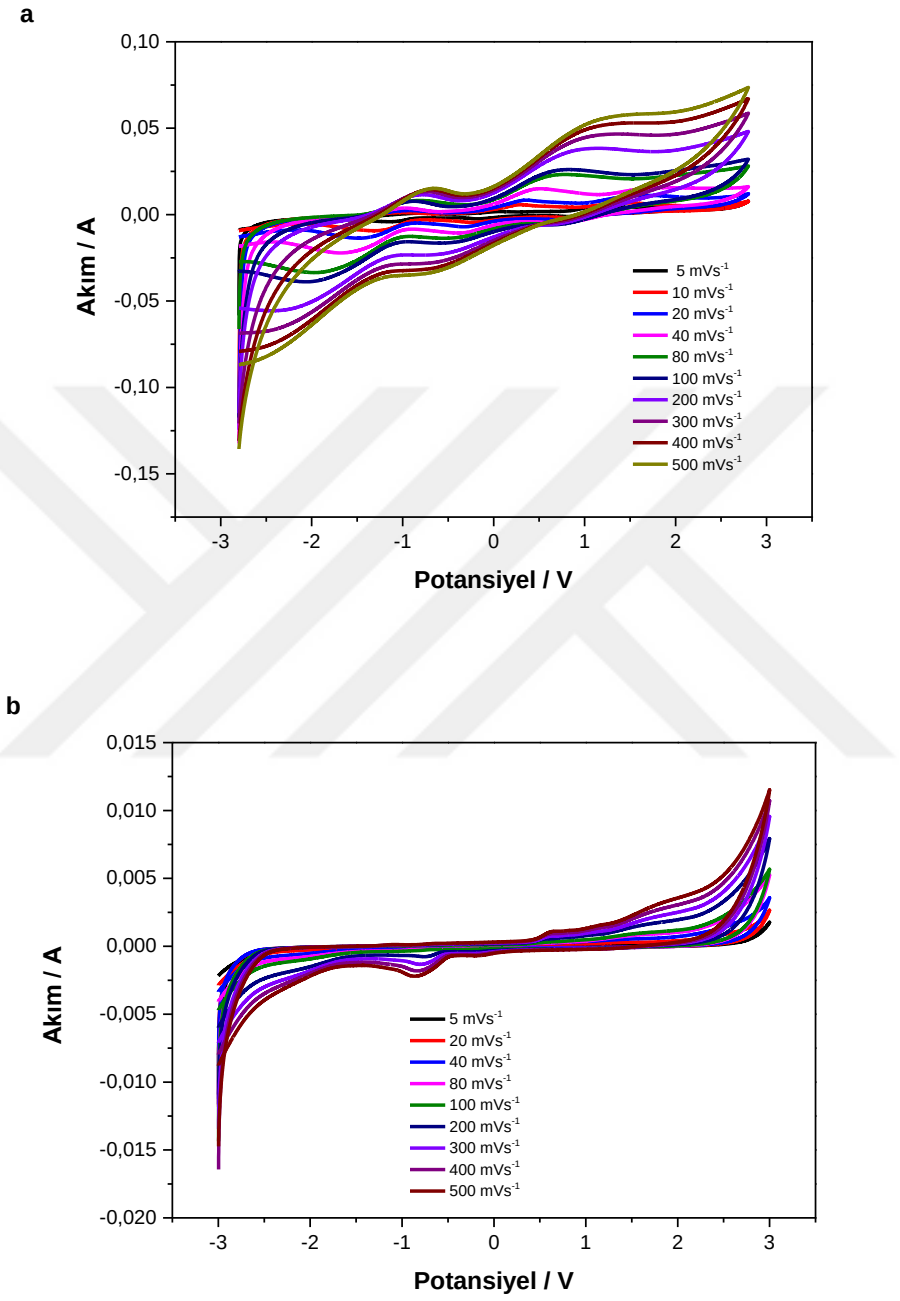
4.40.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 44 mF/cm^2 (Şekil 4.39.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.39 V5H2A4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

V5H2A4 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.40'ta sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında

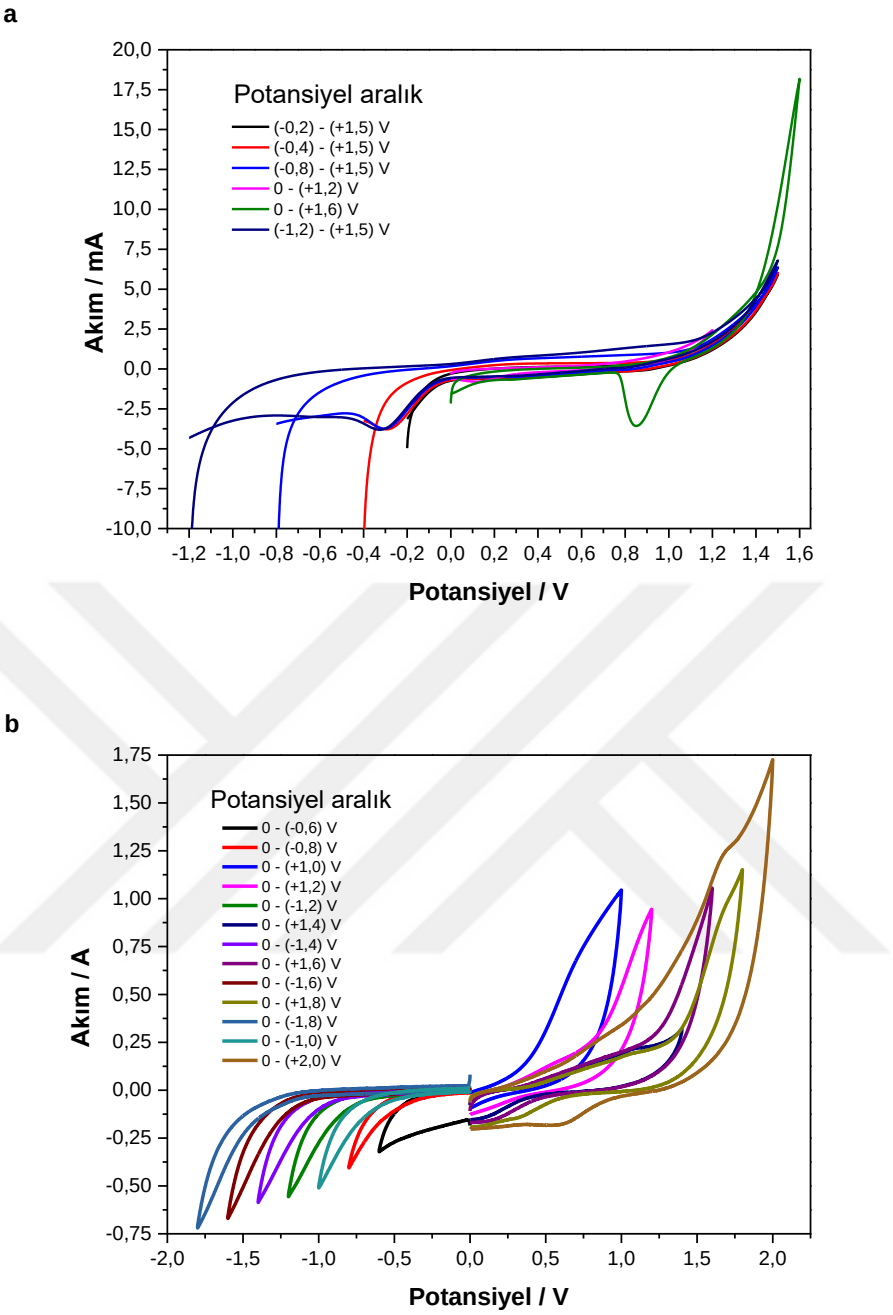
artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 V5H2A4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.2 V1S6P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

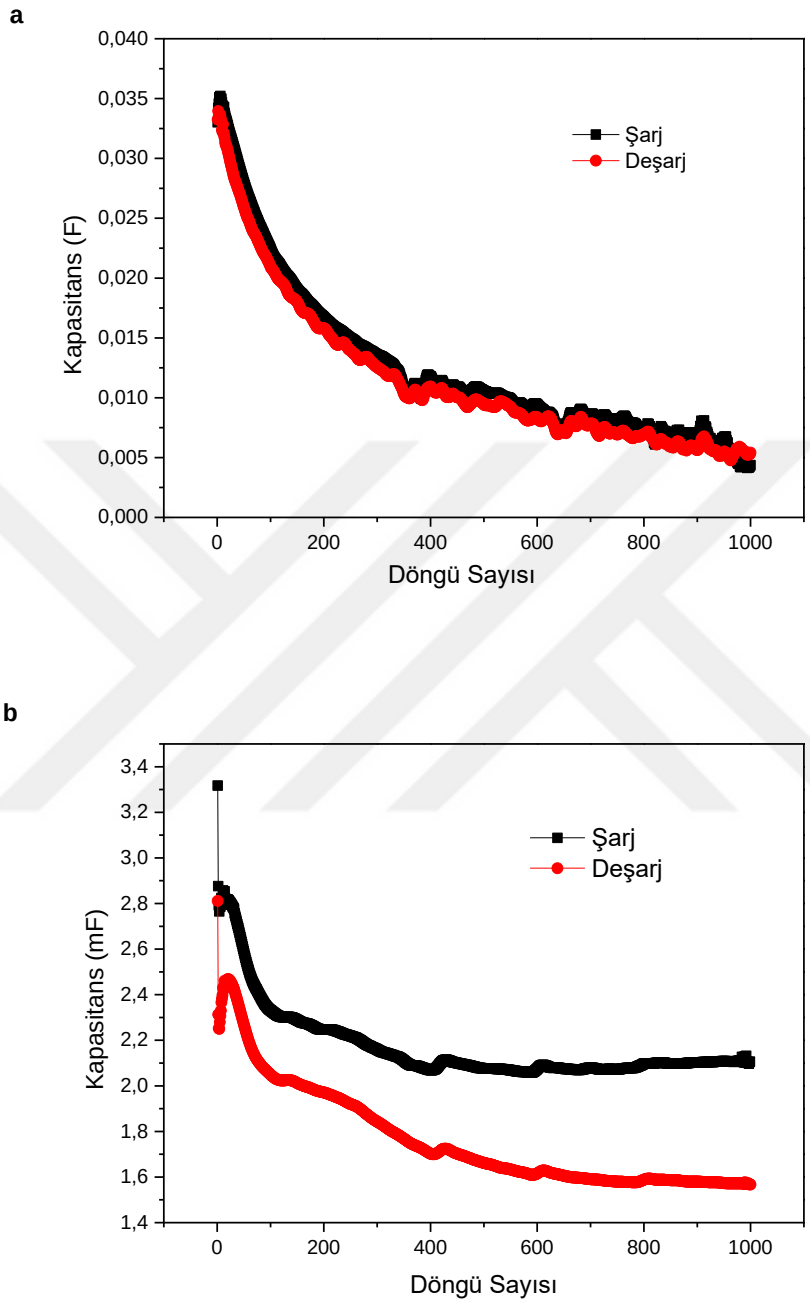
Sentezlenen V1S6P4 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.41'de verilmiştir. V1S6P4 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-1,2) ile (+1,5) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-2,0) ile (+2,0) V aralığıdır.



Şekil 4.41 V1S6P4 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

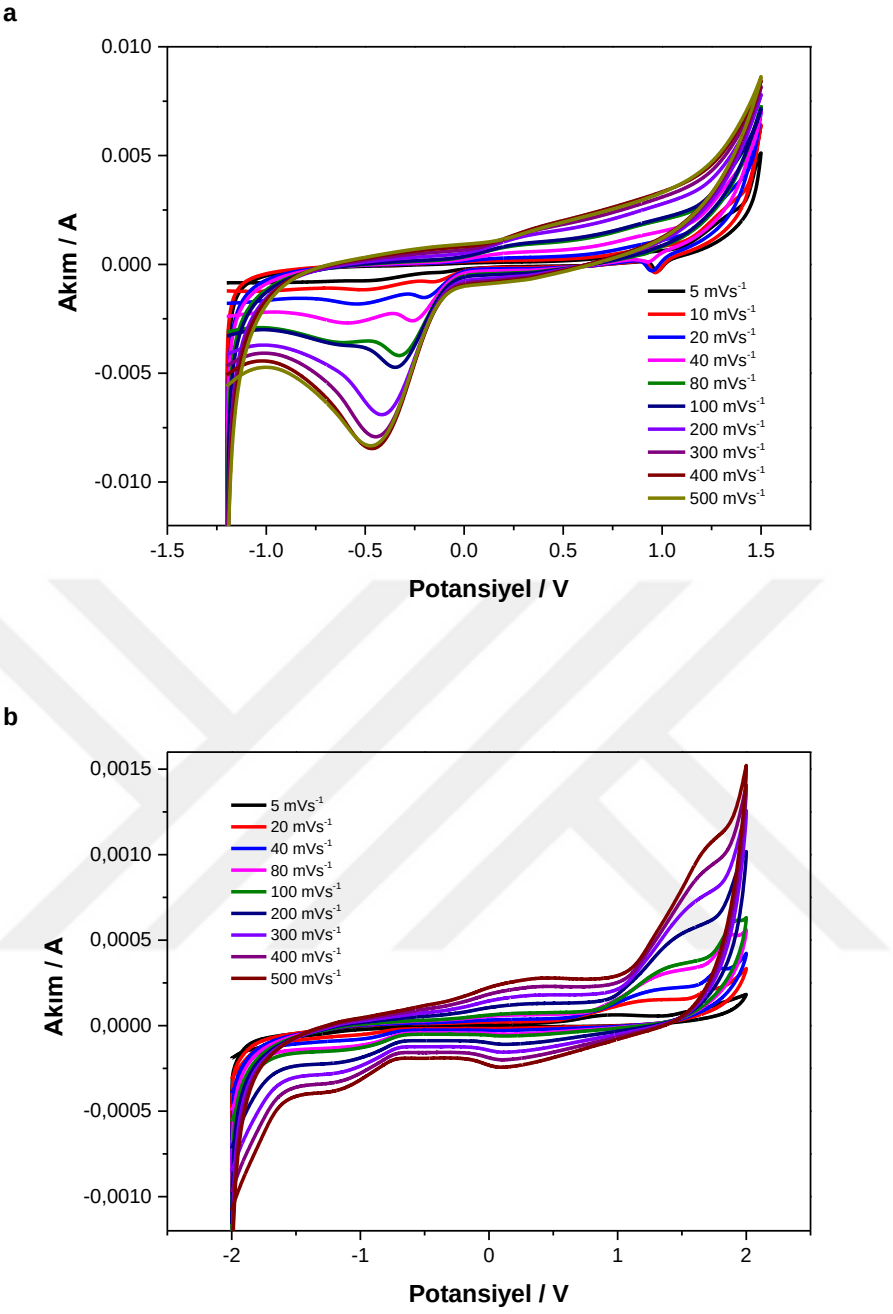
V1S6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.42'de sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda V1S6P4 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 33 mF/cm^2 (Şekil

4.42.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 3 mF/cm^2 (Şekil 4.42.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.42 V1S6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

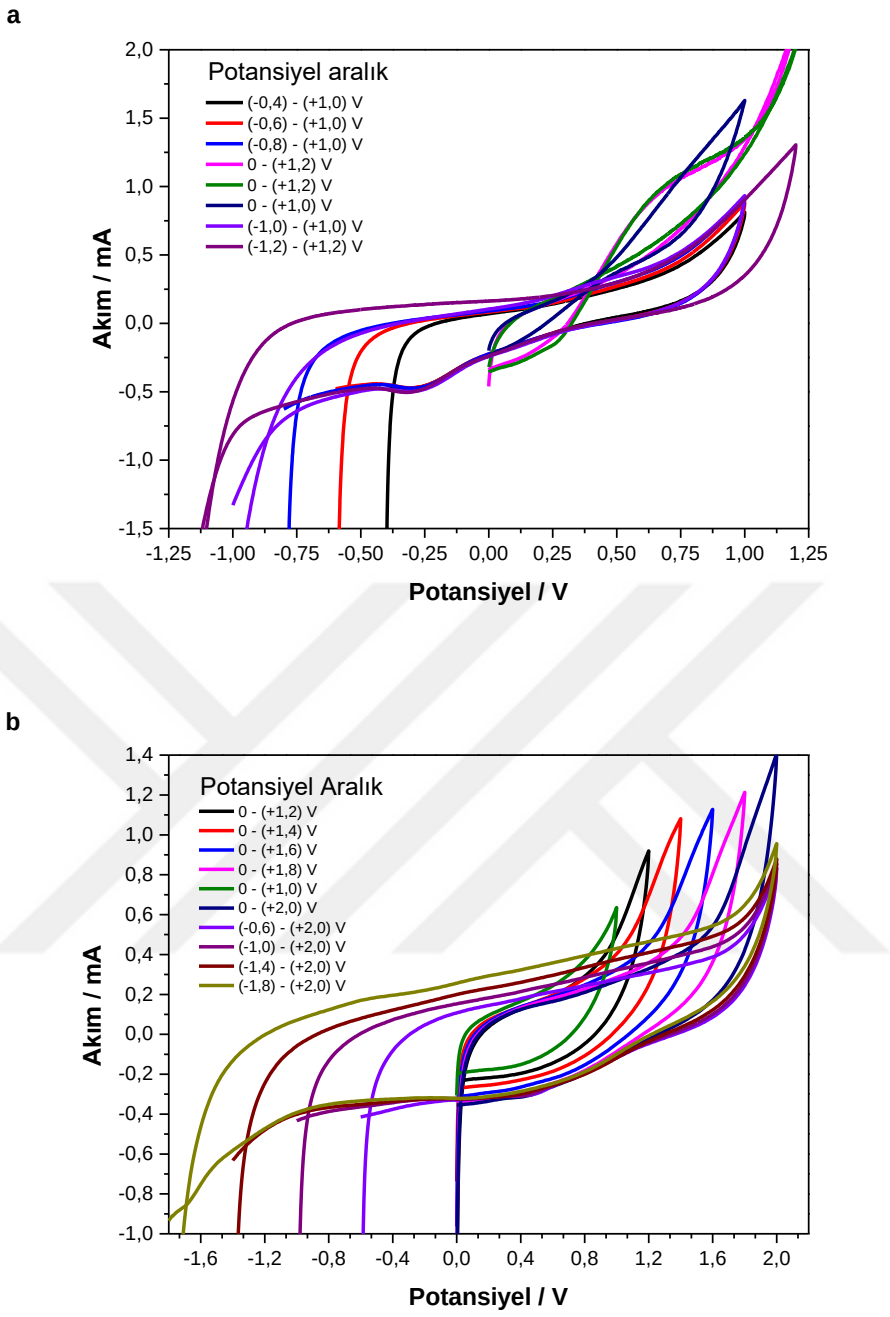
V1S6P4 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.43'te sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 V1S6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.3 V1H6P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

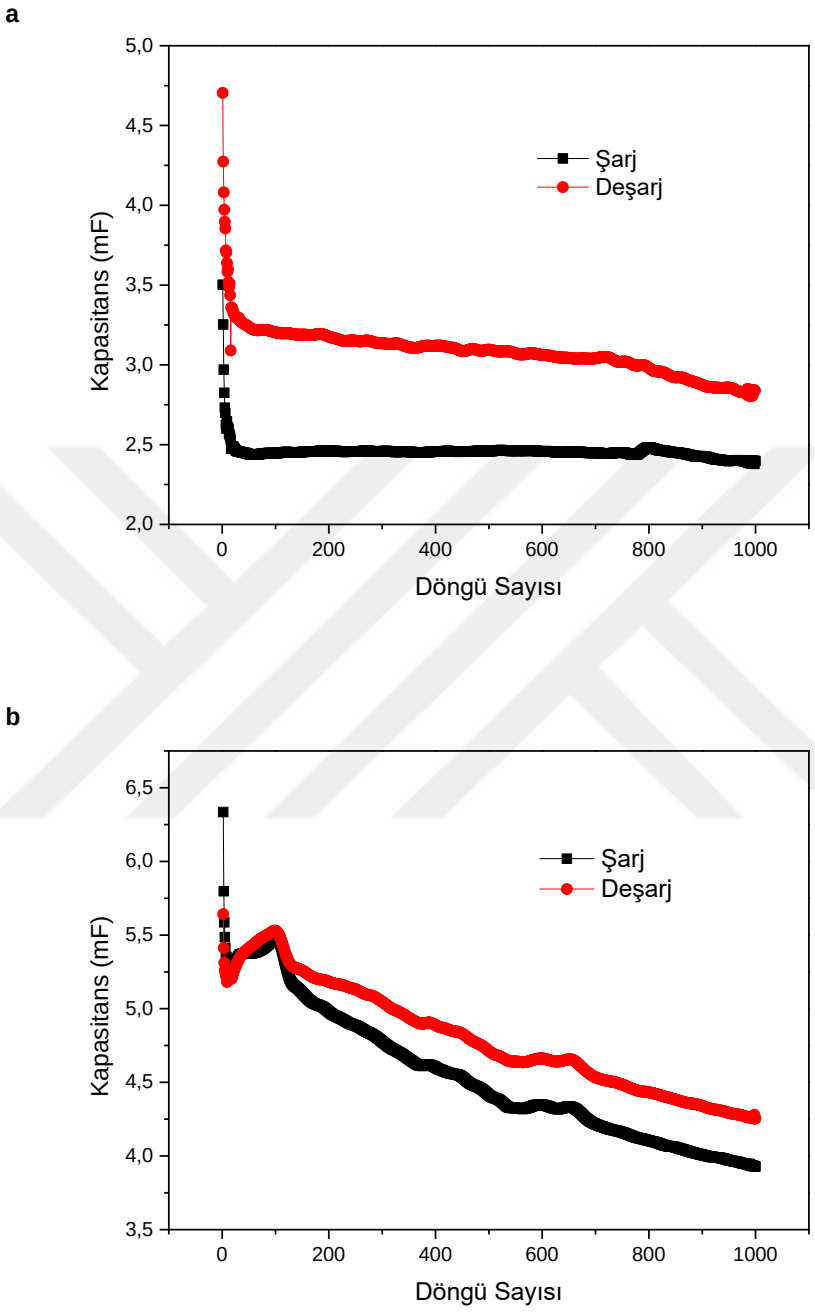
Sentezlenen V1H6P4 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.44'te verilmiştir. V1H6P4 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-1,2) ile (+1,2) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-1,8) ile (+1,8) V aralığıdır.



Şekil 4.44 V1H6P4 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

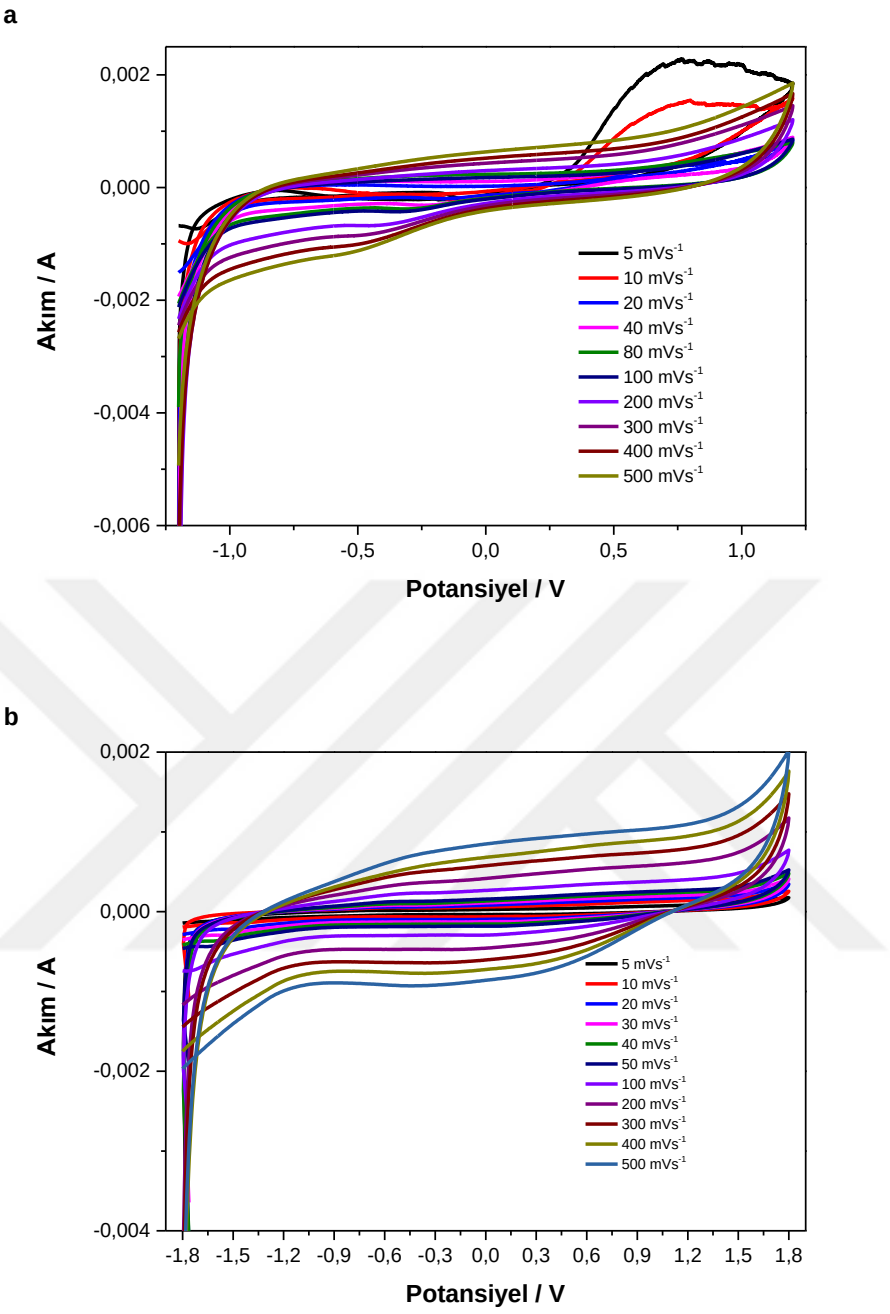
V1H6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.45'te sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda V1H6P4 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 4,7 mF/cm^2 (Şekil

4.45.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 6,6 mF/cm^2 (Şekil 4.45.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.45 V1H6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

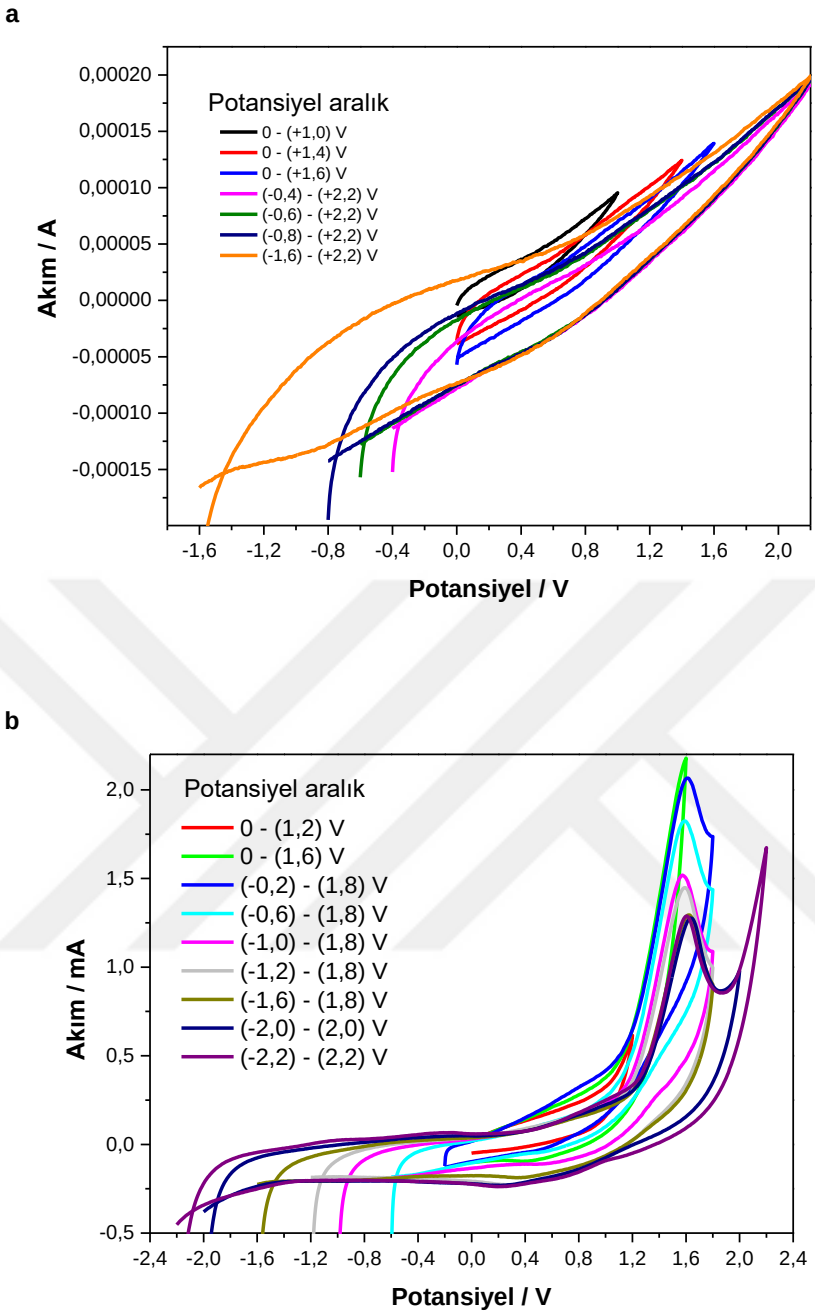
V1H6P4 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.46'da sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.46).



Şekil 4.46 V1H6P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.4 B1S2A6 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

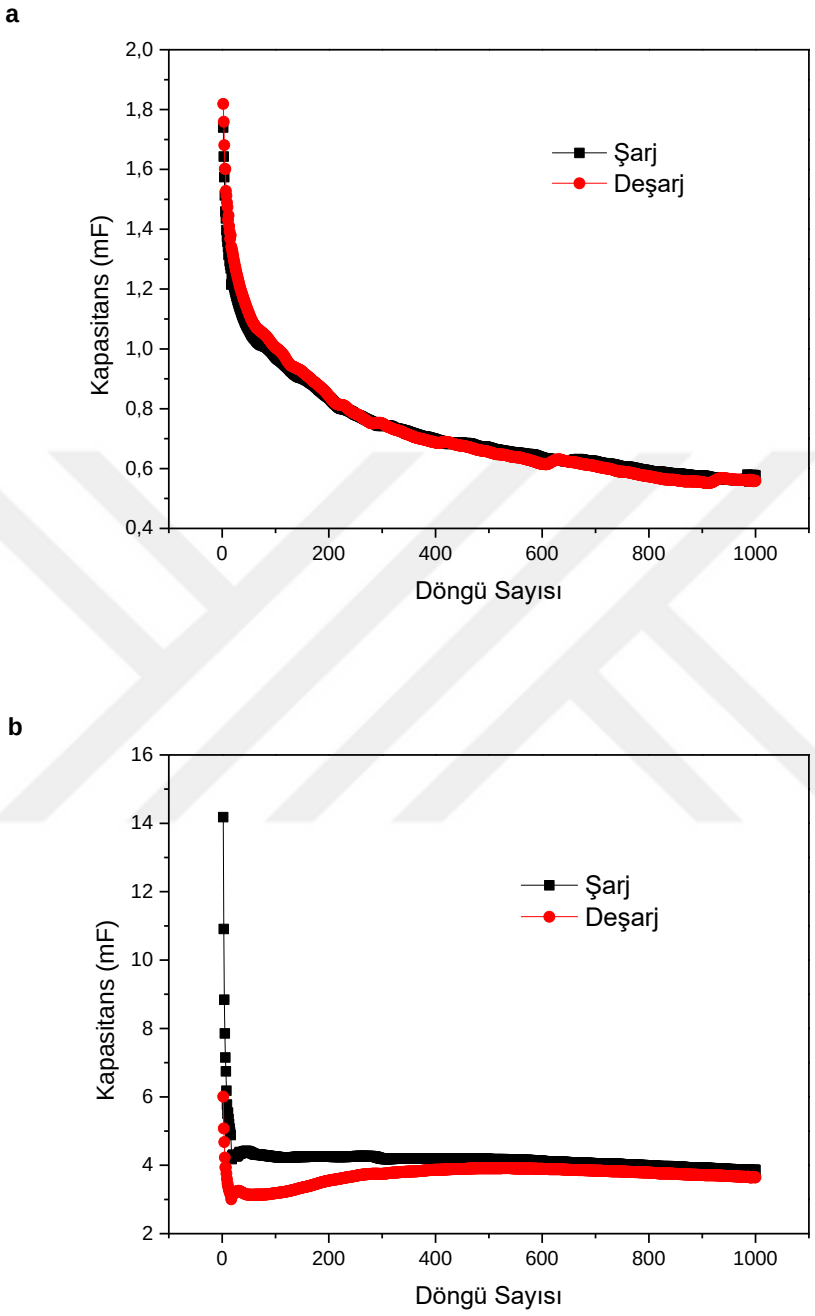
Sentezlenen B1S2A6 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.47'de verilmiştir. B1S2A6 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-1,6) ile (+1,6) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-2,2) ile (+2,2) V aralığıdır.



Şekil 4.47 B1S2A6 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

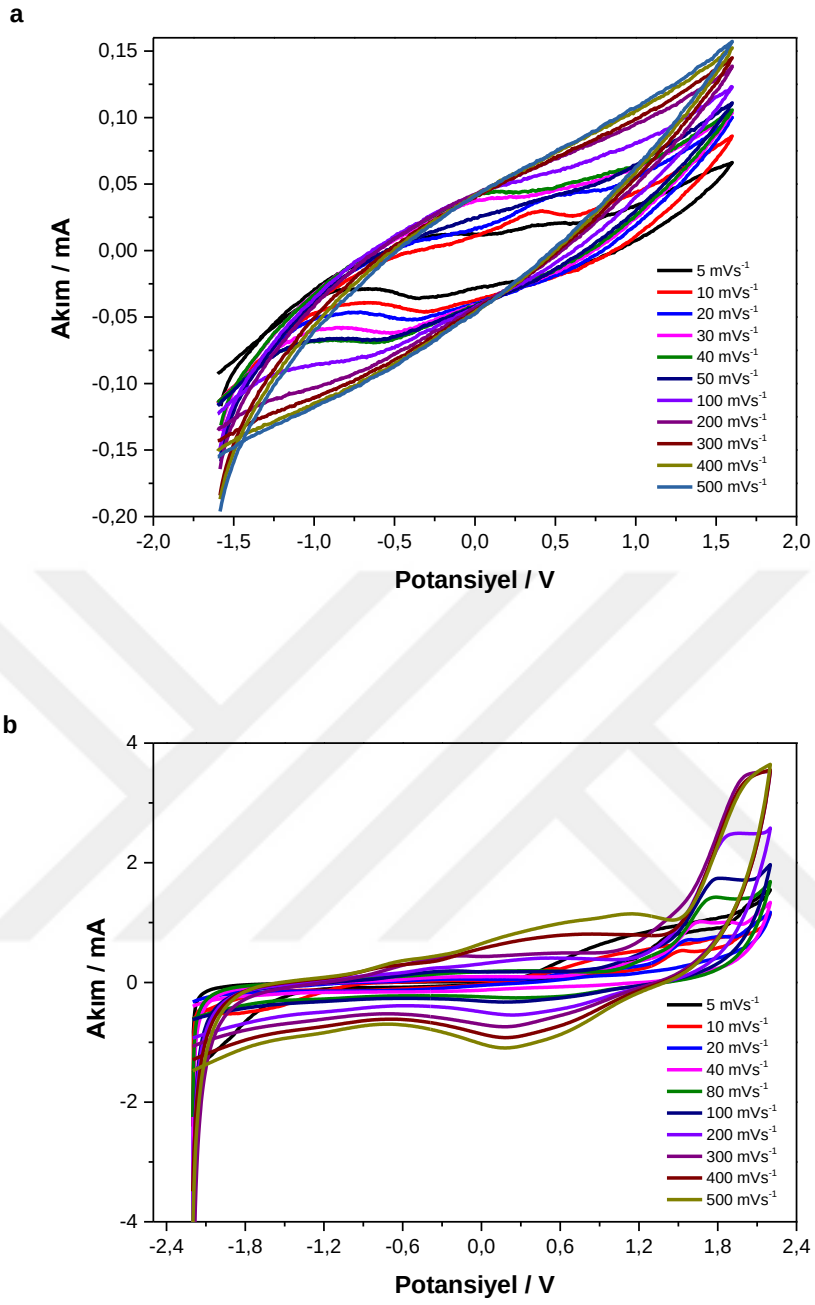
B1S2A6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.48'de sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda B1S2A6

maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 2 mF/cm^2 (Şekil 4.49.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 8 mF/cm^2 (Şekil 4.49.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.48 B1S2A6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

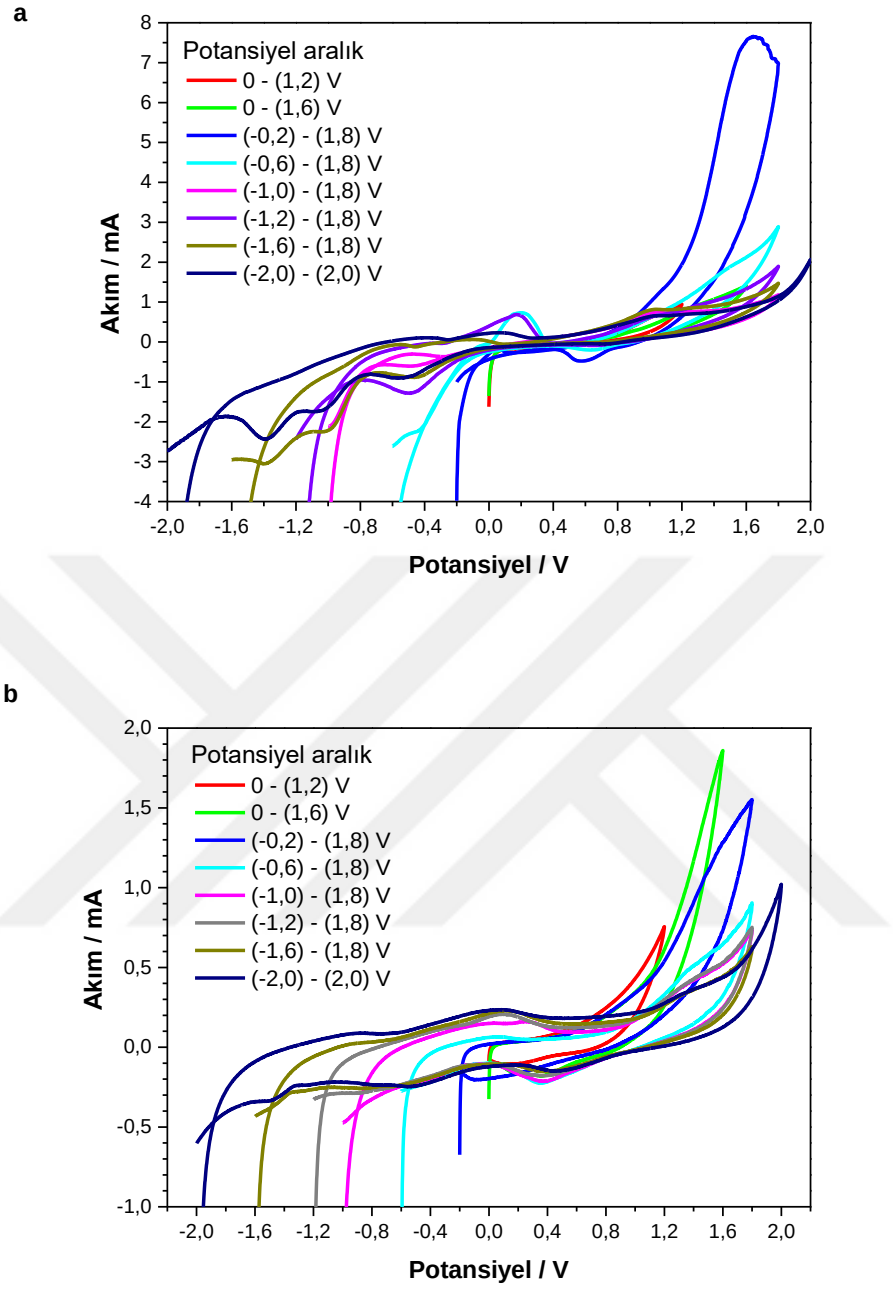
B1S2A6 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.49'da sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 B1S2A6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.5 B5H2P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

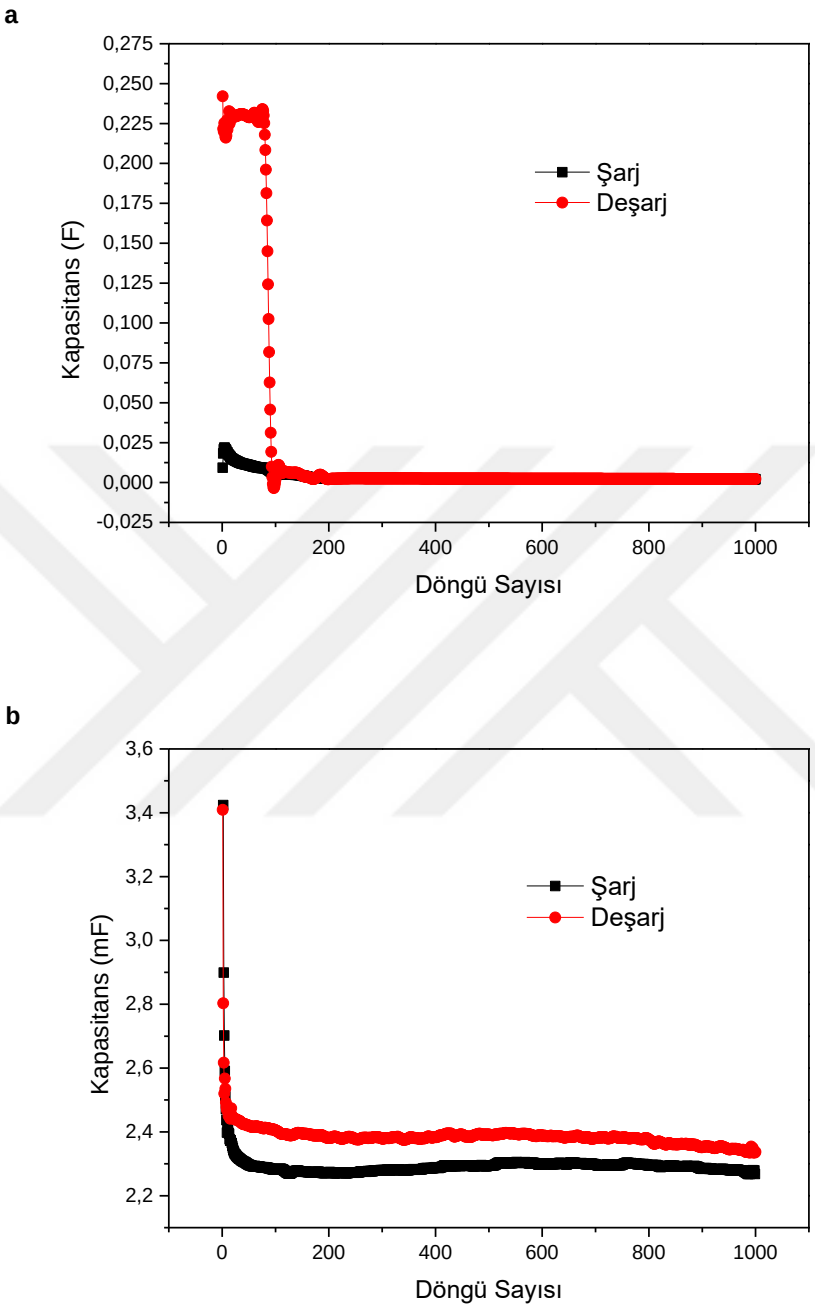
Sentezlenen B5H2P4 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.50'de verilmiştir. B5H2P4 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-2,0) ile (+2,0) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-2,0) ile (+2,0) V aralığıdır.



Şekil 4.50 B5H2P4 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

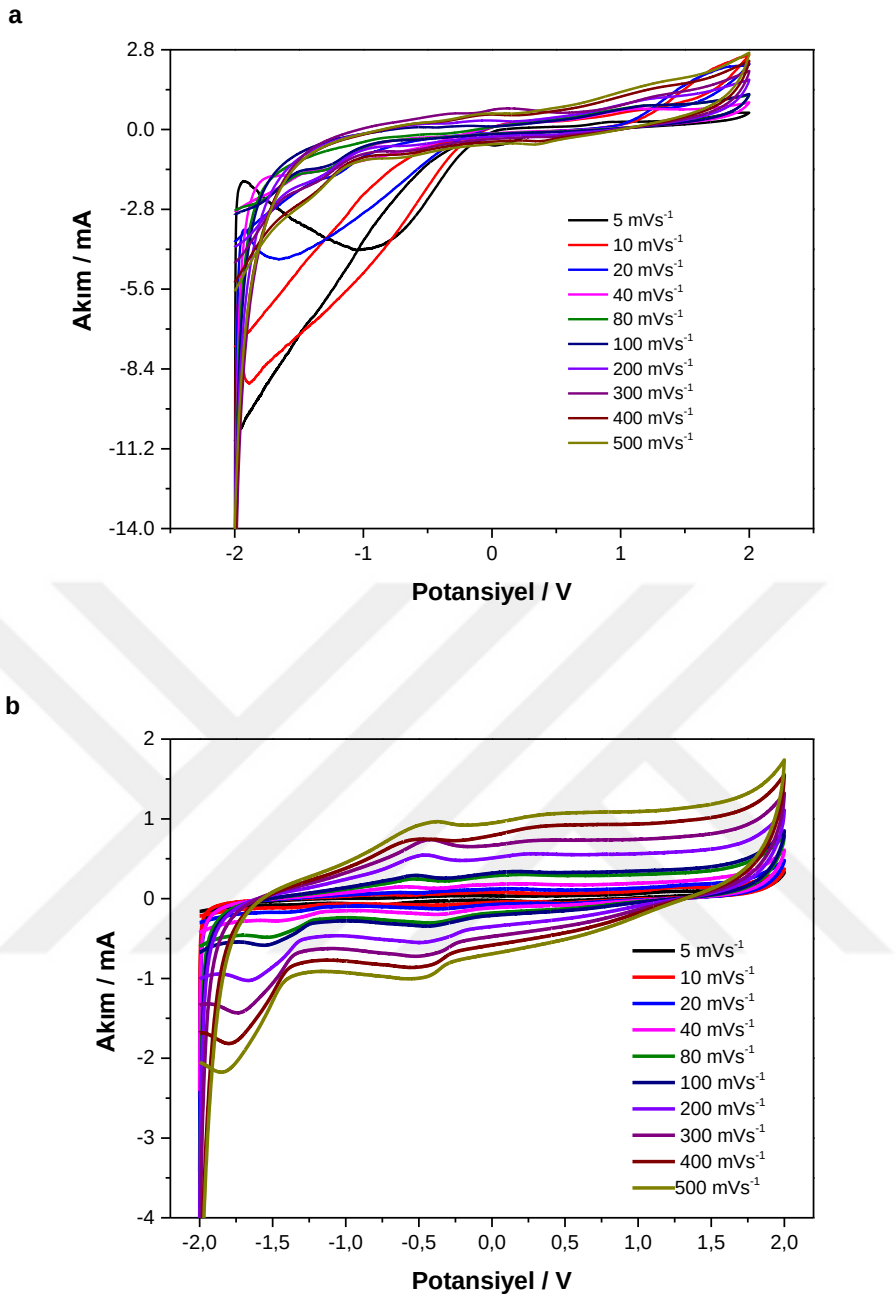
B5H2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.51'de sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda B5H2P4 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 242 mF/cm^2 (Şekil

4.51.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 3,4 mF/cm^2 (Şekil 4.52.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.51 B5H2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

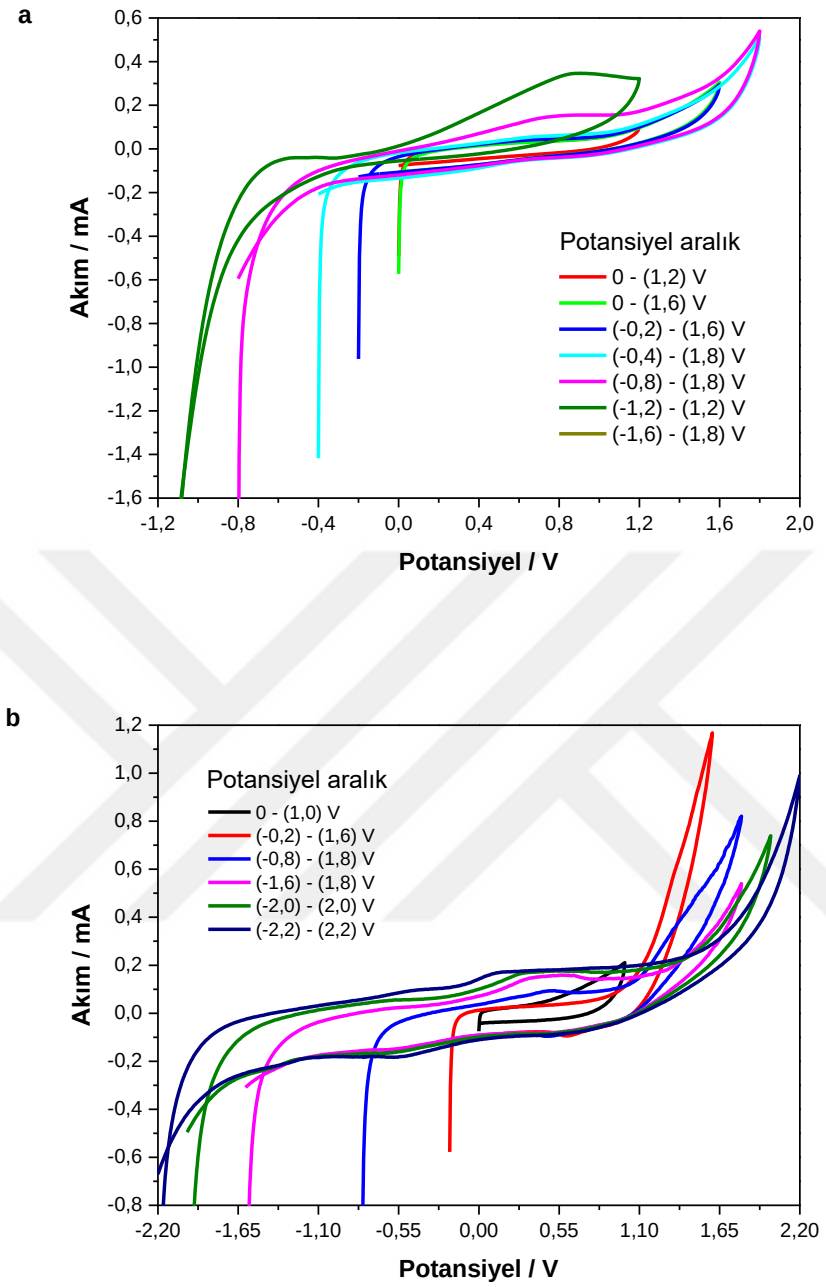
B5H2P4 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.52'de sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 B5H2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.6 B1S2P4 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

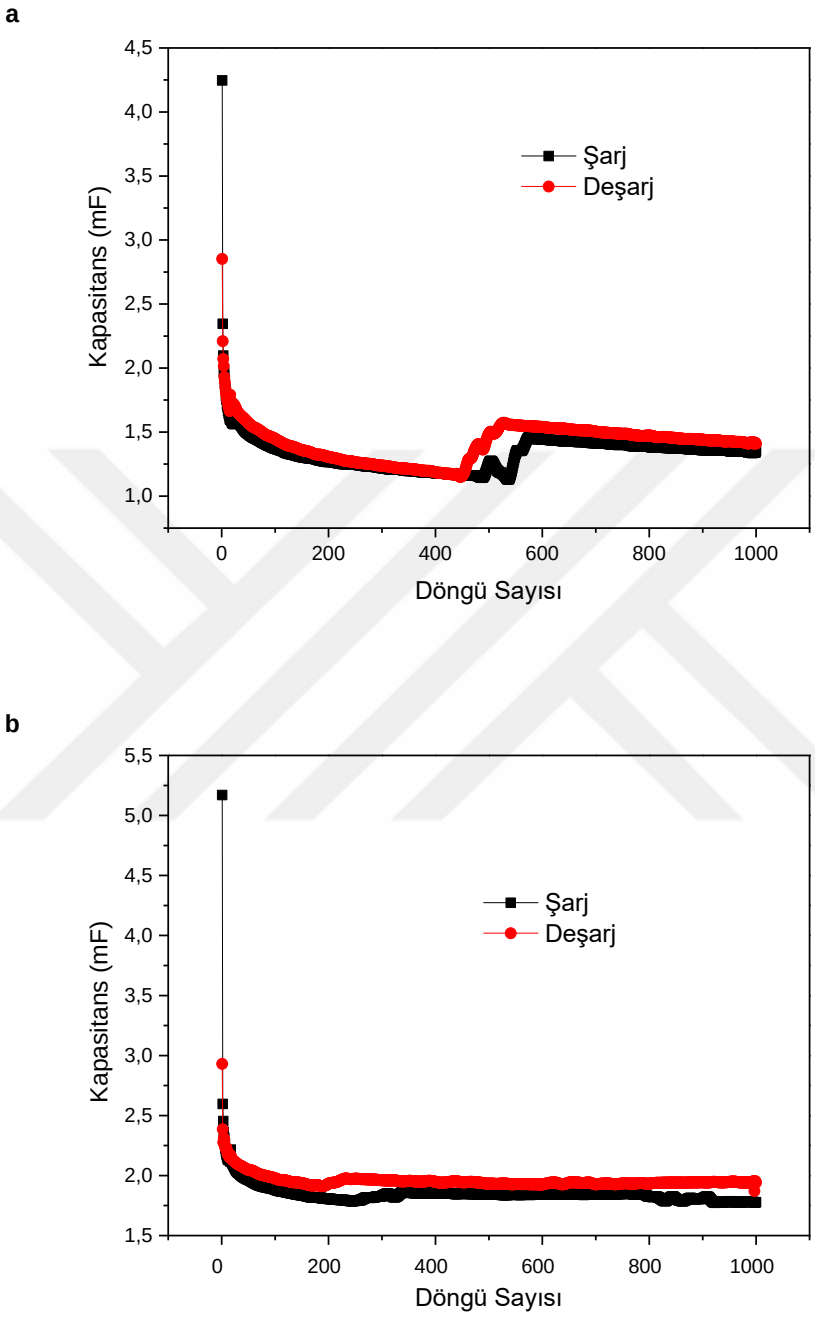
Sentezlenen B1S2P4 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.53'te verilmiştir. B1S2P4 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-1,6) ile (+1,8) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-2,0) ile (+2,2) V aralığıdır.



Şekil 4.53 B1S2P4 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

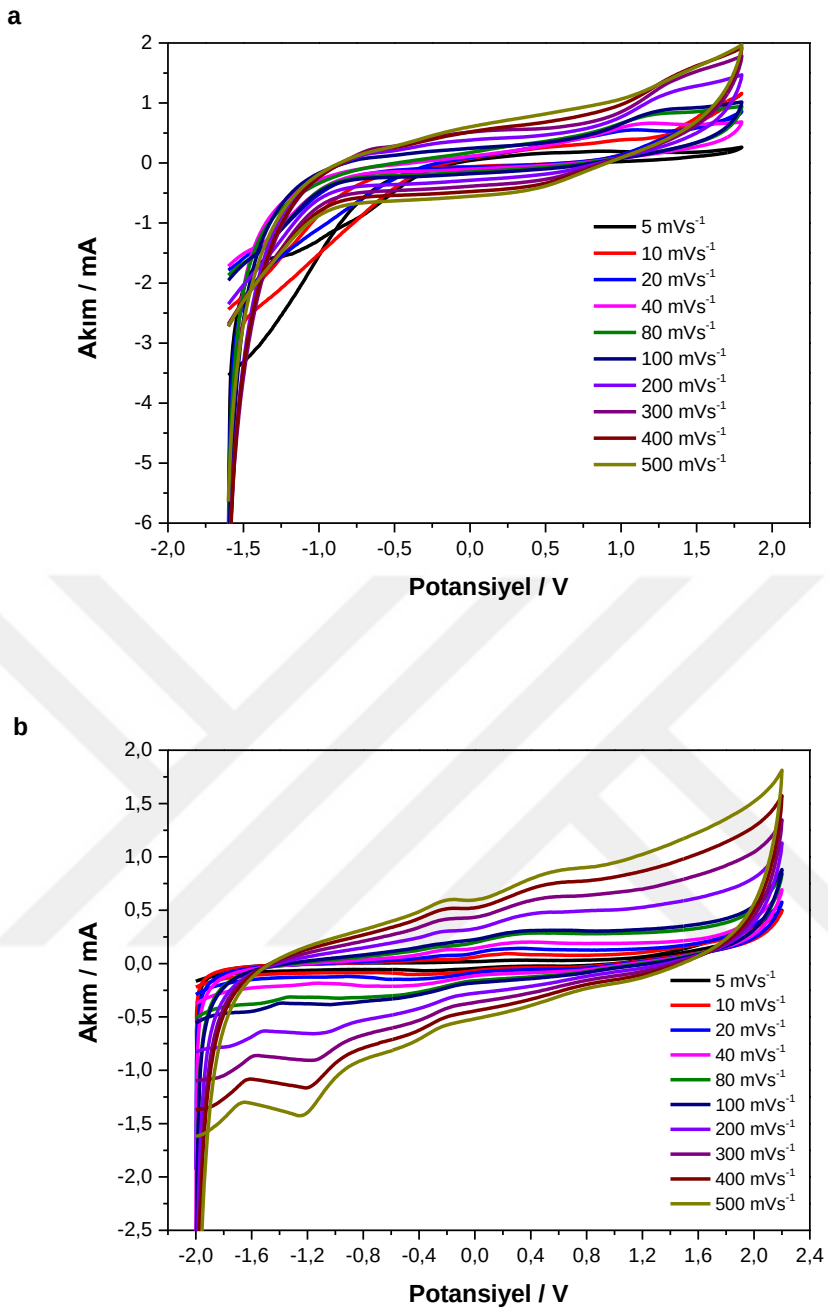
B1S2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.54'te sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda B1S2P4 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 2,85 mF/cm^2 (Şekil

4.55.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 2,93 mF/cm^2 (Şekil 4.55.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.54 B1S2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

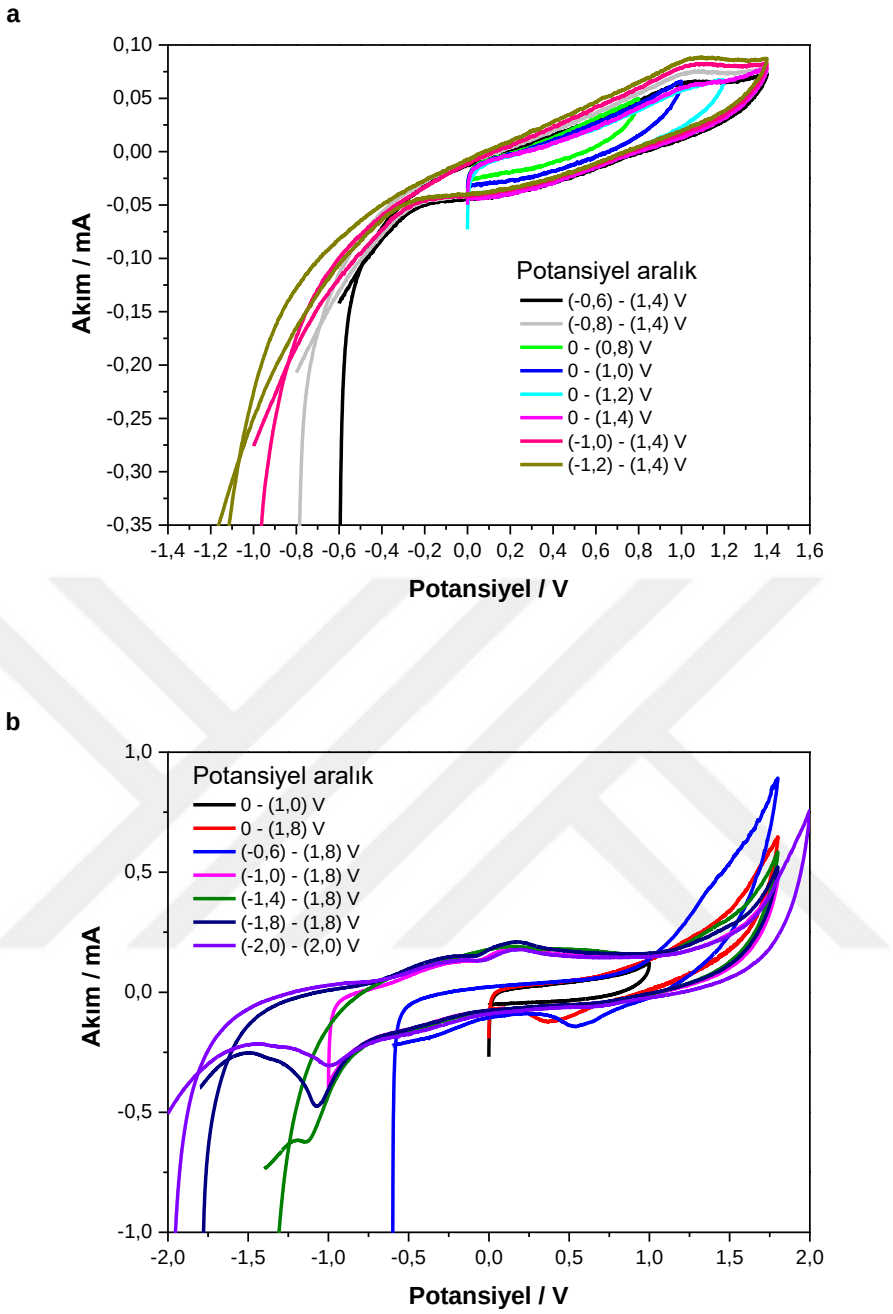
B1S2P4 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.55'te sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.55).



Şekil 4.55 B1S2P4 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.3.7 B1S2P6 Maddesinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu, Potansiyel Aralık, Şarj Deşarj ve Tarama Hızı Ölçümleri

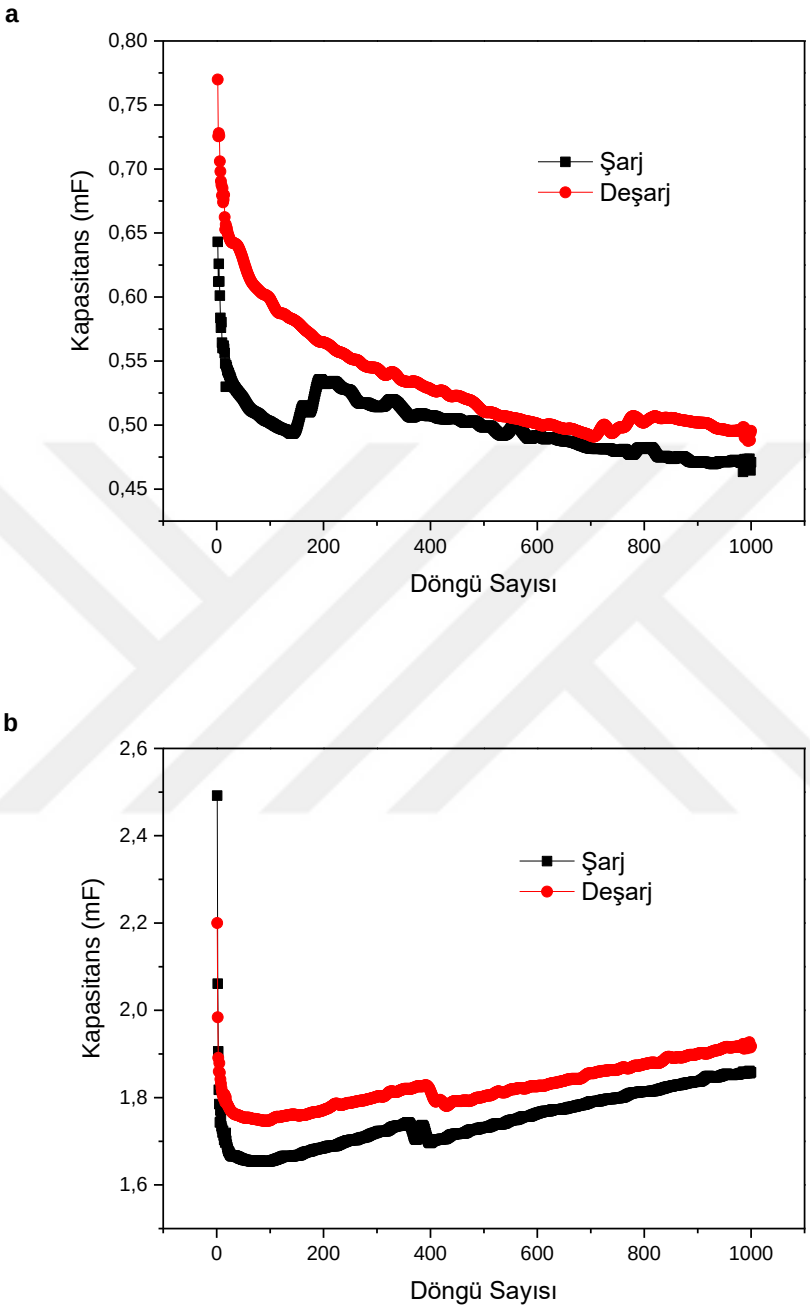
Sentezlenen B1S2P6 elektrot malzemesşnin sülifirik asit ve sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralıkları Şekil 4.56'da verilmiştir. B1S2P6 maddesinin vanadyum bileşiğinin de indirgenme ve yükseltgenme piklerini kapsayabileceği en geniş potansiyel aralıklar belirlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen potansiyel aralık sülfirik asitli çözelti için (-1,2) ile (+1,4) V ve sodyum sülfatlı çözelti için (-2,0) ile (+2,0) V aralığıdır.



Şekil 4.56 B1S2P6 elektrot malzemesinin **a)** sülfirik asit ve **b)** sodyum sülfat elektrolitleri kullanılarak elde edilmiş süperkapasitörlerin potansiyel aralık çalışmaları

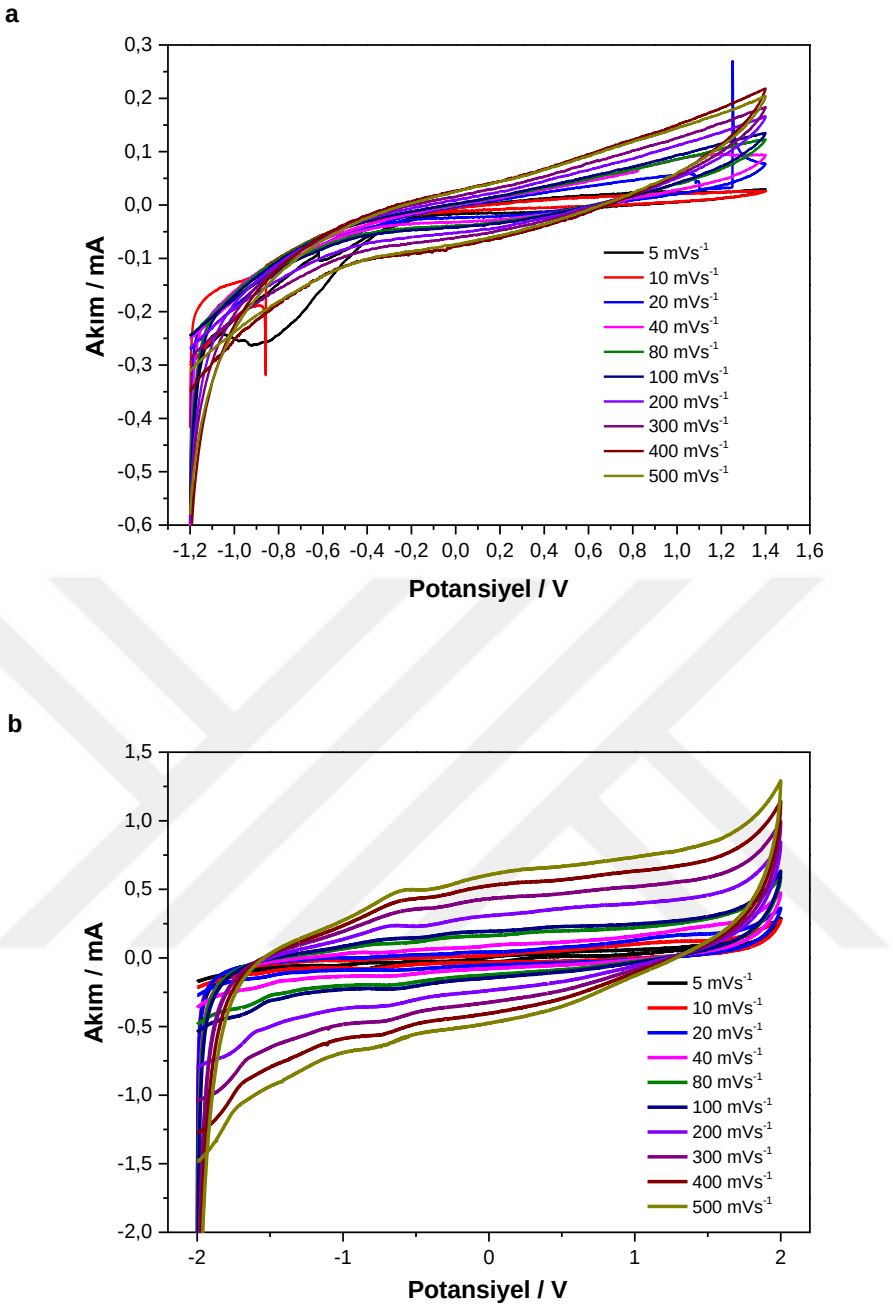
B1S2P6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri Şekil 4.57'de sunulmuştur. Hazırlanan düğme pil üzerinde uygulanan 1000 döngü şarj deşarj testi sonucunda B1S2P6 maddesinin H_2SO_4 çözeltili elektrolit içindeki kapasitansı 774,5 $\mu F/cm^2$ (Şekil

4.57.a), Na_2SO_4 çözeltili elektrolit içinde 2,2 mF/cm^2 (Şekil 4.57.b) olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.57 B1S2P6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde döngü sayısına bağlı kapasitans değişimleri

B1S2P6 maddesi kullanılarak 1,0 M sülfürik asit ve 1,0 M sodyum sülfat hazırlanmış olan süperkapasitör bileşimlerinin dönüşümlü voltamogramları 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 400 ve 500 mV/s tarama hızlarında çalışılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.58'de sunulmuştur. Her iki elektrolit ortamında artan tarama hızının fonksiyonu olarak akımda meydana gelen artış, çalışılan süperkapasitörde kütle aktarımının ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.58).



Şekil 4.58 B1S2P6 maddesi kullanılarak hazırlanmış olan süperkapasitör bileşiminin **a)** 1,0 M H_2SO_4 çözeltisinde **b)** 1,0 M Na_2SO_4çözeltisi içerisinde CV tarama hızı çalışmaları

4.4 Genel Değerlendirme

İnsanlık ilk çağlardan beri hayatta kalmak ve gereksinimlerini karşılayabilmek amacıyla hayatın her alanında enerjiye ihtiyaç duymuş ve enerjiyi kullanmıştır. Önceki zamanlarda insan yemek pişirmek, ısınmak gibi temel gereksinimlerini odun ve kömür gibi yakıtlarla sağlamış ve odun ve kömürü saklayarak ihtiyaç duyduğu zaman kullanmak üzere bu yakıtları depolayabilmiştir. Güneşi, rüzgârı depolayamayan insanlar yakacak odunları saklayabilmişlerdir. Ancak günümüzde insanlık güneş enerjisini, rüzgâr enerjisini ve birçok yenilenebilir enerjiyi elektriğin kullanımının keşfedilmesi ve depolanabilmesi teknolojileri sayesinde depolayabilmekte ve ihtiyaç duyduğu anda kullanabilmektedir. Gelişen teknoloji ve nüfus artışı ile hızla artmakta olan enerji talebimize yakın bir gelecekte tükeneceği ve aynı zamanda dünyayı ve/veya insanlığı tüketeceği ön görülen fosil yakıtlar artık cevap veremeyecektir. Gerek çevreye olan zararları, küresel ısınmaya sebep olmaları, gerekse sınırlı kaynaklar oluşları, fosil yakıtların yerine sürdürülebilir ve çevreci enerjinin kullanımını ve depolanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu yüzden, geleceğin ve şimdinin teknolojileri olan elektrikli araçlar, uzay ve savunma araçları gibi makro boyutlu araçlardan mikro boyutlu cep telefonu bataryalarına, bilgisayar ve bilgi depolama araçlarına kadar çok kapsamlı uygulama alanı alanı bulan enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi için yeni malzemeler ve yeni yöntemler üretmek adına yapılan bu çalışma ile enerji depolama sistemlerinden süperkapasitörlerin ve elektrot malzemesi olarak iletken polimerlerin günümüzün ve geleceğin teknolojisi için büyük bir potansiyel barındırdığı vurgulanmıştır. Süperkapastörlerin daha verimli enerji depolayabilmeleri için gerekli özellikleri sağlayabilmesi adına iletken polimerler malzemelerin bağ yapılarına vanadyum ve bakır bileşikleri kovalent olarak katkılanarak elektriksel iletkenlik ve kapasitif davranışları daha verimli malzemeler haline getirilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, kovalent katkılamanın iletken polimer malzemelerin özelliklerini oldukça iyileştirdiğini ve süperkapasitörler için verimli elektrot malzemeleri haline getirdiğini göstermiştir.

KAYNAKÇA

[1] A. Z. AL Shaqsi, K. Sopian, and A. Al-Hinai, “Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits,” Energy Reports, no. XXXX, 2020.

[2] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, and E. T. Sayed, “Application of graphene in energy storage device – A review,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 135, no. April 2020, p. 110026, 2021.

[3] A. Berrueta, A. Ursua, I. S. Martin, A. Eftekhari, and P. Sanchis, “Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends,” IEEE Access, vol. 7, pp. 50869–50896, 2019.

[4] M. Aneke and M. Wang, “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review,” Appl. Energy, vol. 179, pp. 350–377, 2016.

[5] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, “A brief review on electrode materials for supercapacitor,” Int. J. Electrochem. Sci., vol. 11, no. 12, pp. 10628–10643, 2016.

[6] A. M. Grancarić et al., Conductive polymers for smart textile applications, vol. 48, no. 3. 2018.

[7] M. Naseri, L. Fotouhi, and A. Ehsani, “Recent Progress in the Development of Conducting Polymer-Based Nanocomposites for Electrochemical Biosensors Applications: A Mini-Review,” pp. 1–21, 2018.

[8] K. Co and K. U. N. Dan, “Kimyasal ve Elektrokïmyasal Yöntemlerle Ïletken Polïmerlerïn Sentezï ve Membran Uygulamaları,” 2009.

[9] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, and A. Olabi, “Environmental aspects of fuel cells: A review,” Sci. Total Environ., vol. 752, p. 141803, 2021.

[10] BP Outlook, “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.

[11] 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, no. February, 2020.

[12] E. Sugawara and H. Nikaido, “EIA energy outlook 2020,” Antimicrob. Agents Chemother., vol. 58, no. 12, pp. 7250–7257, 2019.

[13] World Economic Forum (WEF), “Top 10 Emerging Technologies 2019,” World Econ. Forum Annu. Meet. 2019, 2019.

[14] J. Liu et al., “Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design,” Adv. Sci., vol. 5, no. 1, 2018.

[15] S. Koohi-Fayegh and M. A. Rosen, “A review of energy storage types: applications and recent developments,” J. Energy Storage, vol. 27, no. October 2019, p. 101047, 2020.

[16] D. Kaufman, K. L. Hudson, and R. Mcclamrock, “Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?,” vol. 343, no. March, pp. 1210–1212, 2014.

[17] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors,” vol. 44, no. 21, 2015.

[18] A. González, E. Goikolea, J. Andoni, and R. Mysyk, “Review on supercapacitors : Technologies and materials,” vol. 58, pp. 1189–1206, 2016.

[19] M. Conte, “Supercapacitors Technical Requirements for New Applications,” no. 5, pp. 806–818, 2010.

[20] N. Ghaviha, J. Campillo, M. Bohlin, and E. Dahlquist, “Review of Application of Energy Storage Devices in Railway Transportation,” Energy Procedia, vol. 105, pp. 4561–4568, 2017.

[21] P. R. Newswire, “Global Automotive Supercapacitor Market: Focus On Technology, Supply Chain, Cost Structure, Materials, Motorsports Application, Kinetic Energy Recovery System, Starting Lighting and Ignition, And Propulsion System- Analysis and Forecast, 2018-2028,” Lon-Reportbuyer. 2018.

[22] S. Najib and E. Erdem, “Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review,” Nanoscale Adv., vol. 1, no. 8, pp. 2817–2827, 2019.

[23] “Süperkapasitörler İçin Polipirol ve Farklı Yapılardaki Karbon Tabanlı Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu,” 2015.

[24] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” Chem. Soc. Rev., vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.

[25] E. E. Miller, Y. Hua, and F. H. Tezel, “Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors,” J. Energy Storage, vol. 20, no. February, pp. 30–40, 2018.

[26] Y. Zhang et al., “Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review,” Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899, 2009.

[27] Z. J. Lao, K. Konstantinov, Y. Tournaire, S. H. Ng, G. X. Wang, and H. K. Liu, “Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors,” vol. 162, pp. 1451–1454, 2006.

[28] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, and J. Liu, “Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects,” Adv. Sci., vol. 4, no. 7, 2017.

[29] Y. Han and L. Dai, “Conducting Polymers for Flexible Supercapacitors,” Macromol. Chem. Phys., vol. 220, no. 3, pp. 1–14, 2019.

[30] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes,” J. Power Sources, vol. 196, no. 1, pp. 1–12, 2011.

[31] H. Derivatives, J. Louis, and A. G. Macdiarmid, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers :,” no. 578, pp. 578–580, 1977.

[32] A. K. Bakhshi and G. Bhalla, “Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century,” J. Sci. Ind. Res. (India)., vol. 63, no. 9, pp. 715–728, 2004.

[33] H. Heeger, Alan J. ; MacDiarmid, Alan G. ; Shirakawa, “Advanced Information - The Nobel Prize in Chemistry 2000,” Nobel Media AB 2019, pp. 1–16, 1974.

[34] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, and A. M. Seifalian, “Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications,” Chem. Rev., vol. 118, no. 14, pp. 6766–6843, 2018.

[35] B. Guo and P. X. Ma, “Conducting Polymers for Tissue Engineering,” Biomacromolecules, vol. 19, no. 6, pp. 1764–1782, 2018.

[36] K. Teknoloj and V. E. Fen, “Bazı ĩletken polĩmerlerĩn güneş pĩlĩ uygulamaları,” 2009.

[37] J. Kim et al., “Conductive polymers for next-generation energy storage systems: Recent progress and new functions,” Mater. Horizons, vol. 3, no. 6, 2016.

[38] Y. Shi, L. Peng, Y. Ding, Y. Zhao, and G. Yu, “Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage,” Chem. Soc. Rev., vol. 44, no. 19, pp. 6684–6696, 2015.

[39] D. Kumar and R. C. Sharma, “Advances in conductive polymers,” Eur. Polym. J., vol. 34, no. 8, pp. 1053–1060, 1998.

[40] 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.

[41] X. G. Li, A. Li, M. R. Huang, Y. Liao, and Y. G. Lu, “Efficient and scalable synthesis of pure polypyrrole nanoparticles applicable for advanced nanocomposites and carbon nanoparticles,” J. Phys. Chem. C, vol. 114, no. 45, pp. 19244–19255, 2010.

[42] 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, pp. 3–5, 1999.

[43] P. Asen and S. Shahrokhian, A High Performance Supercapacitor Based on Graphene/Polypyrrole/Cu2O-Cu(OH)2 Ternary Nanocomposite Coated on Nickel Foam, vol. 121, no. 12. 2017.

[44] S. Chen, K. Li, K. S. Hui, and J. Zhang, “Regulation of Lamellar Structure of Vanadium Oxide via Polyaniline Intercalation for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Battery,” Adv. Funct. Mater., vol. 30, no. 43, pp. 1–11, 2020.

[45] Y. Assogba and Note, “Poli (Anilin-Ko- Haloanilinlerin) Kimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu,” Arsyad, Azhar, no. 25, p. 2002, 2002.

[46] Mutlu Sahin Levent Özcan Ali Özcan Betül Usta Yücel Şahin Kadir Pekmez, “The Substituent Effects on the Structure and Surface,” J. Appl. Polym. Sci., vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.

[47] A. A. Athawale, S. Pethkar, S. Sharma, and C. Nirkhe, “Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite,” Sensors Actuators, B Chem., vol. 85, no. 1–2, pp. 131–136, 2002.

[48] C. J. Cui et al., “A new high-performance cathode material for rechargeable lithium-ion batteries: Polypyrrole/vanadium oxide nanotubes,” Electrochim. Acta, vol. 55, no. 28, pp. 8870–8875, 2010.

[49] J. Harreld, H. P. Wong, B. C. Dave, B. Dunn, and L. F. Nazar, “Synthesis and properties of polypyrrole-vanadium oxide hybrid aerogels,” J. Non. Cryst. Solids, vol. 225, no. 1–3, pp. 319–324, 1998.

[50] J. Tabačiarová, M. Mičušík, P. Fedorko, and M. Omastová, “Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements,” Polym. Degrad. Stab., vol. 120, pp. 392–401, 2015.

[51] Y. Fan et al., “Accelerated polysulfide conversion on hierarchical porous vanadium-nitrogen-carbon for advanced lithium-sulfur batteries,” Nanoscale, vol. 12, no. 2, pp. 584–590, 2020.

[52] T. Wang et al., “Cu,N-Codoped Carbon Nanodisks with Biomimic Stomata-Like Interconnected Hierarchical Porous Topology as Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction,” Small, vol. 15, no. 43, pp. 1–11, 2019.

[53] H. H. Liu, H. L. Zhang, H. Bin Xu, T. P. Lou, Z. T. Sui, and Y. Zhang, “In situ self-sacrificed template synthesis of vanadium nitride/nitrogen-doped graphene nanocomposites for electrochemical capacitors,” Nanoscale, vol. 10, no. 11, pp. 5246–5253, 2018.

[54] T. Huang et al., “Oxygen reduction catalytic characteristics of vanadium carbide and nitrogen doped vanadium carbide,” J. Power Sources, vol. 300, pp. 483–490, 2015.

[55] R. G. Chaudhary, H. D. Juneja, R. Pagadala, N. V. Gandhare, and M. P. Gharpure, “Synthesis, characterisation and thermal degradation behaviour of some coordination polymers by using TG-DTG and DTA techniques,” J. Saudi Chem. Soc., vol. 19, no. 4, pp. 442–453, 2014.

[56] S. A. Siti, S. H. Amirnordin, H. A. Rahman, H. Z. Abdullah, and H. Taib, “Effect of zeta potential of stanum oxide (SnO2) on electrophoretic deposition (EPD) on porous alumina,” Adv. Mater. Res., vol. 795, pp. 334–337, 2013.

[57] R. Greenwood, “Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics,” Adv. Colloid Interface Sci., vol. 106, no. 1–3, pp. 55–81, 2003.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Betül OK, Metin GENÇTEN, Melih B. ARVAS, Yücel ŞAHİN (2020). "Vanadyum Katkılı İletken Polimerlerin Üretimi ve Süperkapasitör Uygulamalarının İncelenmesi", Türkiye, 4. Uluslararası Akademik Ögrenci Çalışmaları Kongresi, 19-20 Aralık 2020

2. Betül OK, Metin GENÇTEN, Melih B. ARVAS, Yücel ŞAHİN (2021). "Vanadyum Katkılı Polianilin Esaslı İletken Polimerlerin Üretimi ve Süperkapasitörlerde Elektrot Malzemesi Olarak Uygulamalarının İncelenmesi", Türkiye, 3. Ulusal Karbon Kongresi, 11-12 Mart 2021

Projeler

1. "İletken Polimer Esaslı Yeni Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi", BAP Yüksek Lisans Tez Projesi, FYL-2020-4045, Araştırmacı, 2020-2021

Ödüller

1. TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursiyerliği, Ekim 2019