**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

# FARKLI ASİTLERLE KATKILANMIŞ POLİANİLİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve METİN ÇELENK**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Seniha GÜNER**
**Eş Danışman: Dr. Yurdanur TÜRKER**

**HAZİRAN 2022**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

# FARKLI ASİTLERLE KATKILANMIŞ POLİANİLİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve METİN ÇELENK**
**(506201044)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Seniha GÜNER**
**Eş Danışman: Dr. Yurdanur TÜRKER**

**HAZİRAN 2022**

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201044 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve METİN ÇELENK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "FARKLI ASİTLERLE KATKILANMIŞ POLİANİLİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

| | | |
|---|---|---|
| **Tez Danışmanı :** | **Prof. Dr. F. Seniha GÜNER**<br>İstanbul Teknik Üniversitesi | ..... |
| **Eş Danışman :** | **Dr. Yurdanur TÜRKER**<br>Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi | ..... |
| **Jüri Üyeleri :** | **Prof. Dr. Özgül Keleş**<br>İstanbul Teknik Üniversitesi | ..... |
| | **Prof. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz**<br>İstanbul Teknik Üniversitesi | ..... |
| | **Dr. Koray Bahadır Dönmez**<br>Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi | ..... |

**Teslim Tarihi :**
**Savunma Tarihi : 28.06.2022**

***Eşime ve aileme,***

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın bütün aşamalarında bilgi ve deneyimleri ile beraber gösterdiği ilgi ve yardımları ile her zaman yanımda olan ve beni destekleyen kıymetli hocam Prof. Dr. F.Seniha GÜNER'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda bana desteklerini esirgemeyen eş danışmanım Dr. Yurdanur TÜRKER'e de teşekkürlerimi sunarım. Özellikle süperkapasitör uygulamalarında bilgi ve deneyimiyle beni yönlendiren Dr. Koray Bahadır DÖNMEZ'e de teşekkür ederim. SUNUM Direktör Yardımcısı Mert Umut ÖZKAYNAK ve laboratuvar arkadaşım Selin DAĞLAR'a da teşekkürlerimi sunarım. Bana SUNUM'da çalışma fırsatı sağlayan SUNUM Direktörü Prof. Dr. Fazilet VARDAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecinde bana her konuda destek olan ve cesaretlendiren aileme ve eşim İlker ÇELENK'e sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2022

Merve METİN ÇELENK
(Kimya Mühendisi)

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ** ..... **vii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **ix**
**KISALTMALAR** ..... **xi**
**SEMBOLLER** ..... **xiii**
**ÇİZELGE LİSTESİ** ..... **xv**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **xvii**
**ÖZET** ..... **xix**
**SUMMARY** ..... **xxii**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. LİTERATÜR BİLGİSİ** ..... **4**
2.1 Enerji Depolama Sistemleri ..... 4
2.1.1 Kapasitörün tarihçesi ..... 5
2.1.2 Kapasitörün genel çalışma prensibi ..... 6
2.1.3 Kapasitör çeşitleri ..... 6
2.1.3.1 Geleneksel kapasitörler ..... 6
2.1.3.2 Süperkapasitörler ..... 7
2.2 İletken Polimerler ..... 11
2.2.1 Polianilin (PANI) ..... 11
**3. MALZEME VE YÖNTEM** ..... **13**
3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ..... 13
3.2 Katkılanmamış PANI Sentezi ..... 14
3.3 Asit Katkılanmış PANI Sentezi ..... 14
3.4 Elektrot Hazırlanması ..... 14
3.5 Elektrolit Hazırlanması ..... 15
3.6 Süperkapasitör Hücresinin Hazırlanması ..... 15
3.7 Malzeme Karakterizasyonu ..... 15
3.7.1 Yapısal karakterizasyon ..... 16
3.7.2 Elektrokimyasal performans analizi ..... 16
**4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA** ..... **19**
4.1 Kimyasal Karakterizasyon ..... 19
4.1.1 Fourier transform infrared spektroskopisi ..... 19
4.1.2 Termogravimetrik analiz ..... 20
4.1.3 X-Işınları difraktometresi ..... 22
4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu ..... 22
4.1.5 Temas açısı, yüzey alanı ve moleküler ağırlık ölçümü ..... 23
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon ..... 24
4.2.1 İletkenlik ölçümü ..... 24
4.2.2 Dönüşümlü voltametri ..... 25
4.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ..... 26
4.2.4 Galvanostatik şarj/deşarj testi ..... 28

**5. SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 31**
**KAYNAKLAR ..... 33**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 36**

## KISALTMALAR

**An** : Anilin
**APS** : Amonyum persülfat
**BET** : Brunauer-Emmett-Teller
**CV** : Dönüşümlü Voltametri
**EDLC** : Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitör
**EIS** : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
**ESR** : Yüksek Eşdeğer Seri Direnç
**FTIR** : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
**GCD** : Galvanostatik Şarj/Deşarj Testi
**GE** : General Electric
**GPC** : Jel Geçirgenlik Kromatografısi
**İP** : İletken Polimer
**PANI** : Polianilin
**PRI** : Pinnacle Araştırma Enstitüsü
**PVDF** : Poli(viniliden florür)
**rGO** : İndirgenmiş grafen oksit
**SEM** : Taramalı Elektron Mikroskobu
**SOHIO** : Standart Oil of Ohio
**TGA** : Termogravimetrik Analiz
**UPS** : Kesintisiz Güç Kaynağı
**XRD** : X Işınları Difraktometresi

**SEMBOLLER**

**A** : Amper
**A** : Alan
**C** : Kapasite
**cm** : Santimetre
**d** : Elektrotlar arası mesafe
**F** : Farad
**g** : Gram
**h** : Saat
**kg** : Kilogram
**mA** : Miliamper
**mg** : Miligram
**ml** : Mililitre
**mol** : Mol
**mV** : Milivolt
**ph** : Potansiyel hidrojen
**Q** : Elektriksel yük
**$R_{ct}$** : Şarj transfer direnci
**$R_s$** : Elektrolit direnci
**S** : Elektriksel iletkenlik (Siemens)
**V** : Potansiyel fark
**W** : Watt
**$^{\circ}$C** : Sıcaklık
**π** : Pi sayısı
**µl** : Mikrolitre
**µA** : Mikroamper
**$\varepsilon_r$** : Bağıl dielektrik sabiti
**$\varepsilon_0$** : Boşluğun dielektrik sabiti

## ÇİZELGE LİSTESİ

**Sayfa**

**Çizelge 2.1 :** Süperkapasitör çeşitleri ve lityum iyon bataryaları karşılaştırması..... **8**
**Çizelge 3.1 :** Çalışmada kullanılan cihazlar. ..... **16**
**Çizelge 4.1 :** PANI kimyasal karakterizasyon analizleri. ..... **24**
**Çizelge 4.2 :** İletkenlik değerleri ve dirençleri. ..... **24**
**Çizelge 4.3 :** Polimerlerin direnç değerleri. ..... **28**
**Çizelge 4.4 :** Farklı akım yoğunluklarında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu değerleri. ..... **30**

## ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa**

**Şekil 2.1 :** Ragone grafiği. ..... **5**
**Şekil 2.2 :** Geleneksel kapasitör..... **6**
**Şekil 2.3 :** Süperkapasitör çeşitleri. ..... **8**
**Şekil 2.4 :** Süperkapasitör avantaj ve dezavantajları. ..... **9**
**Şekil 2.5 :** EDLC şarj gösterimi..... **9**
**Şekil 2.6 :** π-Konjuge polimerlerin kimyasal yapılarının gösterimi. ..... **11**
**Şekil 2.7 :** PANI kimyasal yapısı (2012 American Chemical Society). ..... **12**
**Şekil 3.1 :** Kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı a) Anilin, b) Lauril eter, c) Perklorik asit, d) Fosforik asit, e) Hidroklorik asit, f) NMP, g) Sülfirik asit, h) Nitrik asit, i) APS..... **13**
**Şekil 3.2 :** İki elektrotlu sistem. ..... **15**
**Şekil 4.1 :** Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumu. ..... **19**
**Şekil 4.2 :** TGA sonuçları. ..... **21**
**Şekil 4.3 :** Polimerlerin XRD görüntüleri. ..... **22**
**Şekil 4.4 :** PANI örneklerinin SEM görüntüleri a) Katkılanmamış PANI, b) PANI-HCl, c) PANI-$H_2SO_4$ , d) PANI-$HNO_3$ , e) PANI-$HCIO_4$, f) PANI-$H_3PO_4$..... **23**
**Şekil 4.5 :** 5 mV/s tarama hızında ölçülen dönüşümlü voltametri eğrileri. ..... **25**
**Şekil 4.6 :** PANI-$H_2SO_4$ elektrodun farklı tarama hızlarındaki voltametri eğrileri... **26**
**Şekil 4.7 :** 3 Boyutlu elektrokimyasal empedans spektroskopisi. ..... **27**
**Şekil 4.8 :** 2 Boyutlu elektrokimyasal empedans spektroskopisi. ..... **27**
**Şekil 4.9 :** Farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değerleri. ..... **28**
**Şekil 4.10 :** PANI-$H_2SO_4$ Elektrodun Ragone grafiğindeki konumu. ..... **29**

# FARKLI ASİTLERLE KATKILANMIŞ POLİANİLİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMASI

## ÖZET

Fosil yakıt kaynaklarının hızla tükenmesi ile birlikte günümüzde sürdürülebilir, çevre dostu enerji sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kaynakların etkili bir biçimde kullanılabilmesi için üretilen enerjinin minimum kayıpla ve maksimum nitelikle depolanması gerekmektedir. Bu durum ise enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı zaruri kılmaktadır. Tipik bir enerji depolama sürecinde, bir tür enerji depolanır ve gerektiğinde kullanılmak üzere başka bir enerji çeşidine dönüştürülür. Bu nedenle, farklı enerji kaynaklarının doğru kullanımına yönelik çeşitli enerji depolama sistemleri geliştirilmektedir. Enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörler, mükemmel çevrim ömrü, yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj süreci gibi umut verici özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Süperkapasitörlerin performansı; malzeme tasarım stratejilerinin, sentez tekniklerinin, karakterizasyon metodolojilerinin ve farklı elektrot/elektrolit malzemelerinin geliştirilmesiyle hızla ilerlemektedir.

Süperkapasitörler temel olarak elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler) ve psödokapasitörler olarak sınıflandırılabilir. Çift katmanlı süperkapasitörler elektriği elektrostatik olarak depolar, başka bir deyişle, süreç temel olarak elektrolit ve elektrotlar arasındaki arayüzlerde iyon adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, psödokapasitans, hızlı geri dönüşümlü faradayik elektrokimyasal reaksiyonlara dayanır. Çift katmanlı süperkapasitör mekanizmasında karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen ve aktif karbon gibi çeşitli karbon bazlı malzemeler elektrot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbonlu malzemeler süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasına rağmen, kapasitans değerleri psödokapasitans sergileyen iletken polimerlere kıyasla nispeten düşüktür. Polianilin (PANI), polipirol (PPY) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi psödokapasitif malzemeler, zahmetsiz işlenmesi, kolay sentezlenmesi, hafifliği ve düşük maliyeti sayesinde son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu polimerler arasında PANI çevre dostu olması, yüksek iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve çok çeşitli uygulamalarıyla büyük ilgi görmüştür. PANI bazlı elektrot malzemesinin yükleme/boşaltma işlemi, polimer ve elektrolit arasındaki iyon değişiminin eşlik ettiği tipik bir doping/de-doping işlemidir. Sentez esnasında farklı kimyasal yapılara sahip katkı maddelerinin kullanılmasının yüzey morfolojisi, çözünürlük, kristalinite derecesi, moleküler ağırlık ve iletkenlik gibi çeşitli özellikleri değiştirdiği bilinmektedir.

Bu çalışmada, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere PANI bazlı iletken polimerler, farklı asit katkı maddeleri (HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $HClO_4$) kullanılarak kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlenmiş ve asit katkısının polimerin elektrokimyasal özelliklerine katkısı incelenmiştir. İletken polimerlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, X-

ışını kırınımı (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile doğrulanmıştır. Elektrokimyasal özellikler Döngüsel voltametri (CV), Galvanostatik şarj/deşarj testi (GCD) ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Sülfürik asit kullanılarak sentezlenen PANI/$H_2SO_4$ elektrodu, 0.1 $A.g^{-1}$'lık akım yoğunluğunda 1200 $F.g^{-1}$'lik bir spesifik kapasitans sağlayarak en yüksek değeri vermiştir.

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SUPERCAPACITOR APPLICATION OF POLYANILINE DOPED WITH DIFFERENT ACIDS


### SUMMARY

Climate change and the aim of reducing dependency on the fossil fuels require scientists to move towards renewable energy sources. Therefore, different types of energy storage systems are gaining more and more importance day by day. They are needed to enable efficient, versatile, and environmentally friendly uses of energy including electricity. In a typical energy storage process, one type of energy is converted into another form of energy that can be stored and converted for use when needed. Therefore, various energy storage systems are being developed aimed at proper utilization of different energy sources.

The main energy storage techniques can be classified into six categories, these are: magnetic systems, electrochemical systems, hydro systems, pneumatic systems, mechanical systems and thermal systems.

Basically electrochemical energy storage/release is achieved by electron and ion charge/discharge. Supercapacitors and batteries are two kinds of typical electrochemical energy storage devices, both of which store electricity in electrochemical processes. An electrochemical energy storage device is generally composed of an anode, a cathode, a separator, and an electrolyte.

Supercapacitors, as one of the most promising candidates, have attracted increasing attention owing to long cycle life time, fast charge-discharge, high power density etc. The energy stored in the supercapacitors is clearly proportional to their capacity and the square of the voltage between the terminals of the electrochemical cell, while the capacity is proportional to the electrode-surface area and inversely proportional to the distance between the electrodes. For this reason, the main difference between capacitors and supercapacitors is the use of porous electrodes with high surface-areas by the latter ones, providing higher energy densities to the system. The performance of supercapacitors have been progressing quickly with the development of materials design strategies, synthesis techniques, characterization methodologies and electrode/electrolyte materials.

Supercapacitors can be basically classified into two kinds, electrical double-layer capacitors (EDLCs) and pseudocapacitors. EDLC stores electricity electrostatically, in other words, the process basically origin from ion adsorption on interfaces between electrolyte and electrodes. However, pseudocapacitance is based on fast reversible faradic electrochemical reactions on the electrodes producing high specific capacitances that are 10 to 100 times larger than those delivered by EDLCs. For the EDLCs, various carbon based materials, such as carbon nanotubes (CNTs), graphene and activated carbon, have been widely employed as electrode materials. Although carbonaceous materials are widely used in supercapacitor applications, their capacitance values are relativelty low compared to transition metal oxides and conducting polymers that exhibit pseudocapacitance. By virtue of their effortless

processing, facile synthesis, lightweight and low cost, pseudocapacitive materials such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPY) and poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) have been receiving considerable attention in recent years.

Amongst these polymers polyaniline has attracted a lot of attention due to its environmental friendliness, high conductivity, chemical stability and large variety of applications. Despite the mentioned advantages, PANI suffers from limited capacity property and poor cycling stability due to its compactness leading to the low accessible surface areas and volume changes during the repeating charge/discharge processes. The charging/discharging process of PANI based electrode material is a typical doping/dedoping process accompanied by ions exchange between the polymer and the electrolyte. The dopants used during the polymerization process would have a significant effect on the electrochemical properties of PANI-rGO hybrid electrodes. It is known that utilizing dopants with different chemical structures could change PANI properties such as surface morphology, solubility, crystallinity, molecular weight and conductivity.

In this study, polyaniline (PANI) doped with different acids ($H_2SO_4$, $HClO_4$, HCl, $HNO_3$, $H_3PO_4$) have been successfully polymerized with ammonium persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$ as an oxidant by using chemical oxidative polymerization method.

The chemical structure of conducting polymers has been confirmed by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET), Gel permeation chromatography (GPC), Contact angle measurements and Thermogravimetric analysis (TGA).

The electrochemical properties have been investigated by Cyclic voltammetry (CV), Galvanostatic charge/discharge test and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). To determine the performance of the electrodes, symmetrical supercapacitor cells were prepared. Polyaniline is used as the main active material for the pseudocapacitive effect and reduced graphene oxide is expected to enhance electrodes stability and provide double layer contribution with its porous structure of the resulting electrodes. Firstly, rGO was prepared by thermal reduction of graphene oxide, which was oxidized by hummers method. The synthesis of polyaniline doped with various acids was carried out by chemical oxidative polymerization. Subsequently, polyaniline and rGO were coated on the current collector surface. 12 mg of reduced graphene oxide, 9 mg of polyaniline, 3 mg of carbon black, and 3 mg of polyvinylidene fluoride were dispersed in N-methyl-2 pyrrolidone solvent. The slurry-like dispersion was dropped onto the carbon foam surface with a diameter of 1.1 cm dried at 60 °C for 24 h. After the separator was immersed in the liquid crystal gel, it was sandwiched between two identical electrodes and taken into the split cell. Electrolyte-electrode assembly was placed in the split cell and analyzes were made with two electrode configuration, in order to simulate real supercapacitor performance.

Each cyclic voltammetry measurement was made with 3 cycles and voltammograms of the $2^{nd}$ cycles are presented. The voltammograms of the full cell with PANI which doped with $H_2SO_4$ have the largest enclosed area compared to the full cells prepared with different polyanilines. This indicates the highest gravimetric specific capacitance. The lowest area was obtained in the supercapacitor prepared with polyaniline doped with $HNO_3$.

EIS analyzes were performed in the range of 100.000 Hz to 0.01 Hz. After Kramers–Kronig analysis, it was determined that the range of 100.000 Hz-0.1 Hz was suitable for fitting and calculations were made for this range.

All galvanostatic charge-discharge tests were performed for 10 cycles. Specific capacitance calculations were performed over the $4^{th}$, $5^{th}$ and $6^{th}$ cycles. GCD profiles maintain a nearly triangular shape without a high IR drop, indicating both good capacitive behavior and have good symmetry. In addition, a low IR drop indicates that the contact resistance between the current collector and the stainless steel of the split cell is low. On the other hand, the charge and discharge times obtained in PANI-$H_2SO_4$ supercapacitor are very close to each other. This is noticeable from the triangular shape charge-discharge curve. This indicates that the coulombic efficiency is also high for $H_2SO_4$-PANI symetrical supercapacitor. Similar to results shown for the cyclic voltammetry, electrodes with $H_2SO_4$ doped PANI active material exhibit the longest discharge time compared to other working electrodes.

The PANI/$H_2SO_4$ electrode, obtained by chemical oxidative polymerization using sulfuric acid, provided a specific capacitance of 1200 $F.g^{-1}$ at a current density of 0.1 $A.g^{-1}$. According to the chemical characterization results examined, it is concluded that the specific capacitance depends on many parameters such as surface area, conductivity, stability, molecular weight, contact angle or crystallinity. Despite the high power density of supercapacitors, their low energy density is a major disadvantage, this handicap is improved by using the PANI-$H_2SO_4$ electrode. With this electrode, a supercapacitor cell with high specific capacitance and high energy density was obtained and one of the main objectives in supercapacitor studies was achieved.

# 1. GİRİŞ

Enerji, iş yapabilme kapasitesi olarak adlandırılmaktadır ve "içteki iş" kavramından türemiştir [1]. Sistemin toplam enerjisi, enerjinin çeşitli formlarından oluşur ve kimyasal, mekanik, nükleer, potansiyel, kinetik, ısıl, manyetik, elektrik şeklinde olmak üzere değişik biçimlerde bulunabilir. Bu formlar çeşitli sistemler ile birbirine dönüştürülebilmektedir [2].

Yaklaşık 900 yıl önce kömür keşfedilmiştir ve yakıt olarak kullanılmaya başlanmıştır. 18. yüzyılda da elektrik üretmek ve buharlı motorlara güç sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Organik maddelerin kalıntılarından elde edilen petrol ise 20. yüzyılın başından beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yakıtlar esasen güneş enerjisini milyarlarca yıl boyunca depolamış enerji kaynaklarıdır ve birincil enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır [3].

Birincil enerji kaynakları günümüzde enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla temel olarak tüketilmekte olmasına rağmen yenilenemez olması sebebiyle hızla tükenmekte ve küresel ısınma ile iklim değişikliği gibi çeşitli sorunları beraberinde getirmektedir. Bu tehditleri en aza indirmek amacıyla artan enerji ihtiyacı yenilenebilir kaynaklar kullanılarak karşılanmaya çalışılmaktadır. Fakat her ne kadar yenilenebilir kaynaklar çevresel kirliliğini ciddi oranda azaltsa da; bu kaynakların iklimsel koşullara bağlılık, teknolojisinin tam olarak gelişmemiş olması, yeterli miktarda elde edilememesi ayrıca elde edilse bile kalitesinin düşük olması ve maliyetinin yüksek olması gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. İhtiyaç duyulan kaliteli enerji miktarı göz önüne alındığında ise enerjinin ve enerji depolama sistemlerinin önemi açıkça görülmektedir [4-6].

Enerjinin verimli ve çevre dostu kullanımını sağlamak amacıyla çeşitli depolama sistemleri kullanılmaktadır. Tipik bir enerji depolama sisteminde bir enerji türü depolanır ve gerektiğinde enerjinin başka bir formuna dönüştürülür [3,7].

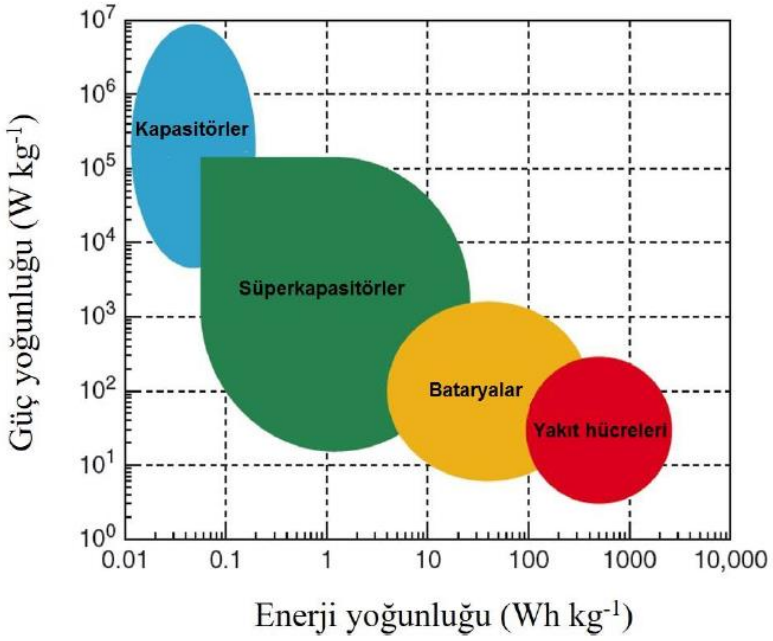
Enerjiyi elektrokimyasal ve elektrostatik olarak depolayabilen süperkapasitörler gözenekli elektrot yapısına sahip olması sebebiyle birim hacim başına en yüksek

kapasitansa sahip elektrokimyasal kapasitörlerdir [7]. Bu kapasitörler tüketilen enerjinin birincil şeklini oluşturan elektrik enerjisini depoladığından büyük bir öneme sahiptir [3].

# 2. LİTERATÜR BİLGİSİ

## 2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemlerini genel olarak; manyetik sistemler, hidro sistemler, elektrokimyasal sistemler, pnömatik sistemler, mekanik ve termal sistemler olmak üzere 6 temel kategoriye ayırmak mümkündür. Manyetik sistemlerde süperiletkenler, pnömatik sistemlerde hava sıkıştırıcılar, hidro sistemlerde su pompaları, mekanik sistemlerde volanlar yer alırken termal sistemlerde su veya yağ ısıtıcıları kullanılabilir [7]. Elektrokimyasal güç kaynakları ise birincil (tek kullanımlık) ve ikincil (şarj edilebilir) piller, yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve fotovoltaik cihazlar kategorilerinden oluşur. Piller ve yakıt hücreleri, ekzotermik redoks reaksiyonları tarafından üretilen kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Süperkapasitörler elektrostatik veya kapasitif etkileşimler yoluyla elektrik enerjisini (şarj-deşarj döngüsü) değiştirirken, fotovoltaik hücreler radyasyon enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme prensibine dayanarak çalışır. Bu kaynaklar genel olarak spesifik enerji ve spesifik güç olmak üzere 2 temel özelliğe göre sınıflandırılır. Bu 2 temel özellik genellikle birbiri ile çelişen değerler gösterir. Bataryalarda spesifik güç ve spesifik enerji, redoks reaksiyonlarının doğasına bağlıdır. Dolayısıyla yüksek güç elde etmek için ince elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. İnce elektrot ise daha fazla akım toplayıcı fakat daha az aktif kütle anlamına gelmektedir. Kısacası, yüksek spesifik güç elde etmek için kullanılacak elektrotlar nispeten yüksek oranda reaktif olmayan parçalardan oluşmaktadır. Süperkapasitörlerde ise elektrostatik etkileşimler, elektrotların hacmi veya ağırlığı başına nispeten küçük miktarlarda yük değişimi içerse de elektrostatik etkileşimler çok hızlıdır. Bu nedenle, süperkapasitörler çok yüksek güç yoğunluğu, ancak nispeten düşük enerji yoğunluğu sergilemektedir [8]. Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu enerji depolama sistemleri için iki temel parametredir ve Ragone grafiği kullanılarak incelenir. Şekil 2.1'de gösterilen Ragone grafiğinde süperkapasitörlerin kapladığı alan dikkate alındığında bu sistemler arasında ne kadar büyük bir öneme sahip olduğu görülmektedir.




**Şekil 2.1 :** Ragone grafiği [10].

Lityum iyon bataryalar 150-200 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahiptir fakat 1000W/kg'ın altında düşük güç yoğunluğu gösterir. Pillerin aksine süperkapasitörler çok yüksek güç yoğunluğuna (10kW/kg), uzun çevrim ömrüne, çok hızlı şarj/deşarj olma özelliğine sahiptir ancak düşük enerji yoğunluğu (5-10 Wh/kg) sergilemektedir. Elektronik devreler ve elektrikli araçlar gibi bir çok uygulama alanında piller ve süperkapasitörler bir arada kullanılır [11].

### 2.1.1 Kapasitörün tarihçesi

Kapasitörler genel olarak 2 iletken malzeme arasına yalıtkan bir malzemenin yerleştirilmesiyle oluşan basit cihazlardır. 1745'te Alman bilim insanı Georg von Kleist, 1746'da ise Hollandalı fizikçi Pieter van Musschenbroek'in birbirinden bağımsız olarak Leyden kavanozunu keşfetmesi ile birlikte tarihteki ilk kapasitör teknolojisi ortaya çıkmıştır. Leyden kavanozu temel olarak kısmen su ile doldurulmuş dıştan ve içten ince bir metal folyo ile sarılmış dar boyunlu bir cam kavanozdan oluşmaktadır. Dışta kalan folyo yalıtkan bir kaynağa bağlı iken, iç folyo elektrik kaynağına bağlıdır. Von Kleist, kavanozu şarj ettikten ve elektrostatik jeneratörü ayırdıktan sonra asistanının kavanoza dokunması ve aniden elektrik yükünün boşalması ile rastlantı sonucu elektrik yükünün depolandığını keşfetmiştir [12].

### 2.1.2 Kapasitörün genel çalışma prensibi

Kapasitörün iki elektroduna potansiyel fark (voltaj) uygulandığında belli bir elektrik alan oluşur böylece kapasitör şarj edilir. Paralel plakaların alanı (A), kullanılan malzemenin bağıl dielektrik sabiti ($\varepsilon_r$), boşluğun dielektrik sabiti ($\varepsilon_0$), ve elektrotlar arası mesafe (d) kapasitörün temel özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Bu bileşenler arasındaki ilişki denklem 2.1 ile gösterilir.

$$C = \varepsilon_{r.} \, . \, \varepsilon_{0.} \, . \, A \, / d \tag{2.1}$$

Malzemenin bağıl dielektrik sabiti ($\varepsilon_r$) levhalar arasındaki malzemenin yük depolayabilme özelliğinin bir ölçüsüdür ve malzemenin dielektrik sabitinin ($\varepsilon$) boş uzayın dielektrik sabitine ($\varepsilon_0$) bölünmesi ile elde edilir.

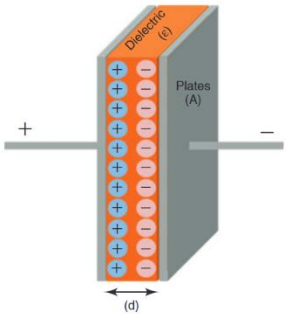
Kapasitörün kapasitansı, diğer bir adıyla depolayabildiği enerji miktarı, ($C$, Farad) elektriksel yükün ($Q$) potansiyel farka ($V$) bölünmesiyle hesaplanır. Bu bağıntı denklem 2.2'de gösterilmiştir [13,14].

$$C = Q/V \tag{2.2}$$

### 2.1.3 Kapasitör çeşitleri

#### 2.1.3.1 Geleneksel kapasitörler

Geleneksel kapasitörler elektriği elektrostatik olarak depolayan kapasitörlerdir. Genel olarak cam, plastik, seramik ve kağıt gibi elektriksel olarak iletken iki plakayı (elektrotları) ayıran dielektrik malzemelerden oluşur. Plakalar arasında potansiyel bir farkın indüklenmesi ile dielektrik katmanda eşit büyüklükte pozitif ve negatif yükler elektrik alan oluşturur. Ticari olarak üretilen geleneksel kapasitörler piko ve mikro Farad mertebelerinde enerjiyi depolayabilir. Farklı amaçlarla ticari olarak üretilebilen geleneksel kapasitörlerin temel tasarımı Şekil 2.2'de verilmiştir [10].



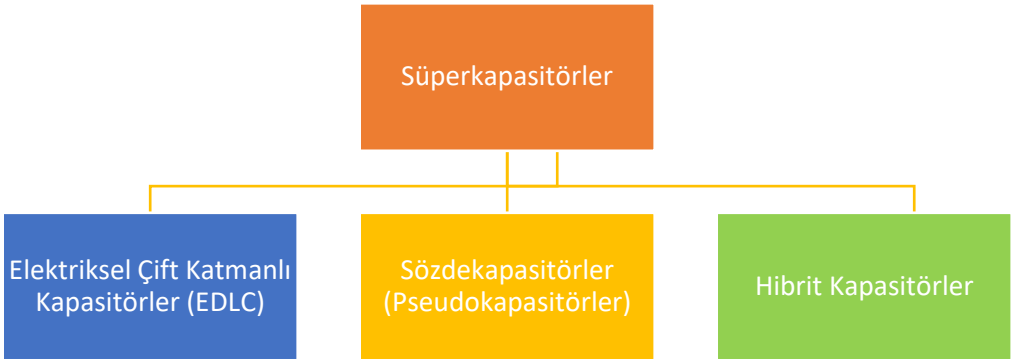

**Şekil 2.2 :** Geleneksel kapasitör.

### 2.1.3.2 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, diğer bir adıyla ultrakapasitörler, yüksek yüzey alanına sahip elektrotlardan ve ince dielektrik elektrolitten oluşan enerji depolama bileşenidir. Süperkapasitörlerin tarihsel gelişimi, 20. Yüzyılın başlarında, 1950-1970 yılları arasında General Electric (GE) ve Standard Oil of Ohio (SOHIO) şirketleri tarafından ilk deneysel çalışmalarla başlamıştır. 1971 yılında SOHIO tarafından yaklaşık 1 F kapasitesine ulaşılarak patenti alınmıştır. 1982 yılında Panasonic firması tarafından ilk yüksek eşdeğer seri dirence (ESR) sahip olan ve "Gold Cap" olarak adlandırılan ticari süperkapasitör piyasaya sunulmuştur. Aynı yıl Pinnacle Araştırma Enstitüsü (PRI) tarafından askeri amaçlar için ilk elektrikli çift katmanlı kapasitör (EDLC) geliştirilmiştir. 1992 yılında, Maxwell Laboratuarlarında 1 kF nominal kapasiteye sahip ve düşük ESR'li geniş bir EDLC süperkapasitöre ticari pazarda yer verilmiştir. 2007 yılından beri ise geleneksel EDLC kapasitörlerin yerini hibrit kapasitörler almıştır. Hibrit kapasitörler geleneksel kapasitörlere göre daha yüksek hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptirler. Gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde birkaç bin Farad kapasitenin üzerinde olabilen süperkapasitörler geliştirilmiştir.

Süperkapasitörler, ani olarak (çok kısa sürede) büyük miktarda enerji depolamayı veya boşaltmayı gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Günümüzde süperkapasitörler hibrit elektrikli araçlarda, elektrikli araçlarda, yakıt hücreli araçlarda ve troleybüslerde kullanılmaktadır. Bu tür araçlarda ani kalkışlarda gerekecek çok fazla güç süperkapasitörlerden temin edilirken, frenleme esnasında da süperkapasitörün şarj olması sağlanmaktadır. Bu sayede ani güç talebi süperkapasitör aracılığıyla sağlandığı için araçlardaki bataryalarında daha verimli ve uzun süre kullanılması sağlanır. Süperkapasitörler ayrıca elektronik cihazlar, kesintisiz güç kaynakları (UPS), bilgisayarlardaki geçici bellek yedeklemeleri ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunduğu uygulamalarda da kullanılabilmektedir [15].

Şekil 2.3'de görüldüğü üzere süperkapasitörler enerji depolama ilkesine göre üç kategoriye ayrılmaktadır.




**Şekil 2.3 :** Süperkapasitör çeşitleri [15].

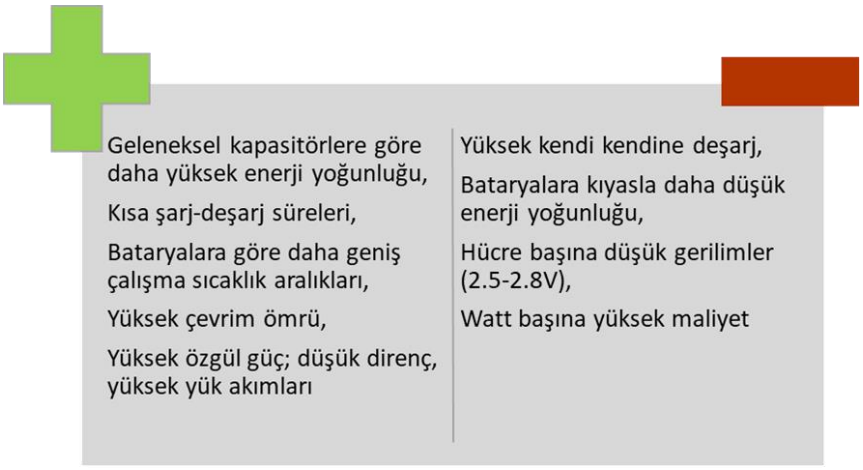
Çizelge 2.1'de Süperkapasitörlerin çeşitlerine ve lityum iyon bataryalara göre karşılaştırma tablosu verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Süperkapasitör çeşitleri ve lityum iyon bataryaları karşılaştırması [15].

| | Süperkapasitör | | | Lityum İyon Batarya |
|---|---|---|---|---|
| | EDLC | Pseudo | Hibrit | |
| Şarj Süresi (sn) | 1–10 | 1–10 | 100 | 600 |
| Yaşam ömrü | 1000000 | 100000 | 500000 | 500 |
| Hücre gerilimi (V) | 2.7 | 2.3–2.8 | 2.3–2.8 | 3.6 |
| Spesifik enerji ($Wh.kg^{-1}$) | 3-5 | 10 | 180 | 250 |
| Kwh başına maliyet (USD) | ~10000 | ~10000 | Veri yok | ~140 |
| Çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$) | −40 ile 65 | −40 ile 65 | −40 ile 65 | −20 ile 60 |
| Aylık kendi kendine deşarj (%) | 60 | 60 | Veri yok | 4 |
| Elektrolit Türü | Aprotik veya Protik | Protik | Aprotik | Aprotik |

Süperkapasitörler elektrolit türüne göre aprotik ve protik olarak ikiye ayrılmaktadır. Protik elektrolitler aprotik olanlara göre daha yüksek iletkenliğe sahiptirler, yangın açısından daha güvenilirdir, daha çevrecidir ve maliyetleri daha düşüktürler. Protik elektrolitlerin dezavantajları daha dar çalışma potansiyel aralığına sahip olmasıdır. Aprotik elektrolitler, daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptirler. En yaygın kullanılan protik elektrolit potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit ($H_2SO_4$) elektrolittir. En yaygın kullanılan aprotik elektrolitler arasında dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC), etilen karbonat (EC) ile bir çözücü karışımı içinde çözülmüş lityum tuzlarından lityum heksaflorofosfat ($LiPF_6$), lityum perklorat ($LiClO_4$) ve lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$) bulunur [15].

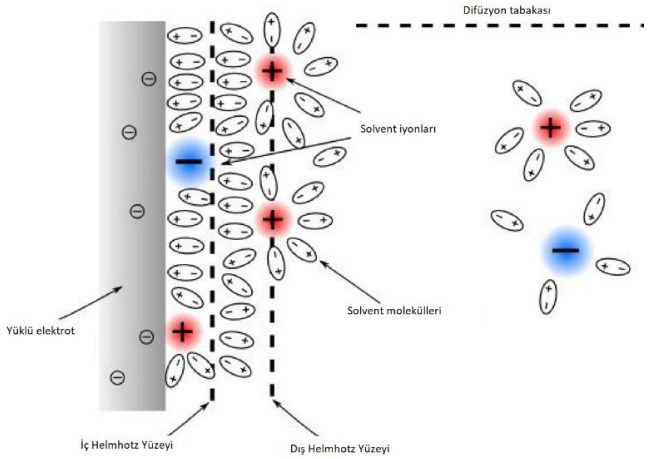
Şekil 2.4'de süperkapasitörlerin geleneksel kapasitörlere göre avantaj ve dezavantajları paylaşılmaktadır.




**Şekil 2.4 :** Süperkapasitör avantaj ve dezavantajları [16].

**Elektriksel çift katmanlı süperkapasitörler**

Elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EDLC), geleneksel kapasitörlere benzer bir prensip ile çalışır. Fakat EDLC'ler, geleneksel kapasitörlerin aksine yükleri dielektrik katmanda depolamaz. Enerji depolamak için elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzlerini kullanır. EDLC'ler arasındaki potansiyel fark, farklı polariteye sahip elektrotları indükler ve elektrolit iyonlarının elektrotların mikro gözeneklerine göç etmesine yol açar. EDLC kapasitansı, elektrot/elektrolit arayüzündeki çift tabakanın kalınlığı ile belirlenir. Geleneksel kapasitörlerdeki ayırıcıdan çok daha ince olan çift tabaka kalınlığı, EDLC'ın kapasitansının daha yüksek olmasına sebep olur. Ayrıca, elektrolitin mükemmel elektriksel iletkenliğinin elektrotların iç direncini düşürmesi, iyon hareketliliğini hızlandırması ve elektrot/elektrolit ara yüzünün daha yüksek olmasıda kapasitansı arttıran diğer unsurlardır. EDLC'nin şarj edilmesi şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir.




**Şekil 2.5 :** EDLC şarj gösterimi [15].

Karbon türevli malzemeler EDLC elektrotlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelere aktif karbon, karbon nano tüpler, grafit ve türevleri örnek verilebilir. Malzemenin kapasitasını daha fazla arttırmak için mezo gözenekli yapılar kullanılabilir [10].

**Sözdekapasitörler (Pseudokapasitörler)**

Bu tip kapasitörlerde elektriksel enerjinin depolanması sadece fiziksel bir süreç değildir, tersinir redoks reaksiyonlarını da içerir. Sözdekapasitörler için en çok kullanılan malzemelerden biri $RuO_2$'dir. Huet ve diğ, (2006), $H_2SO_4$ elektrolitinde yaklaşık 1300 $F.g^{-1}$ veren $RuO_2$ nanotüpleri sentezlemeyi başarmıştır. Fakat verdiği yüksek kapasitansa rağmen kolay bulunamaması, toksik ve pahalı olması gibi sebeplerle uygulamaları kısıtlıdır. $RuO_2$'in gösterdiği dezavantajlar çalışmaları farklı alternatiflere yönlendirmiştir. Kobalt oksit, nikel oksit ve iletken polimerler gibi görece daha az değerli malzemeler sözdekapasitörlerin elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır ve 600-700 $F.g^{-1}$ değerlerinde kapasitans elde edilebildiği bilinmektedir. Bu alternatiflerin başarılı performansına rağmen, düşük iletkenliği (karbon temelli malzemelere göre) ve uzun çevrim stabilitesinin olmaması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Bu malzemelerin sahip olduğu dezavantajın giderilmesi için karbon temelli malzemelerle birlikte kullanılarak kapasitansın arttırılması ve malzemenin ömrünün uzatılması için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [3,10].

**Hibrit süperkapasitörler**

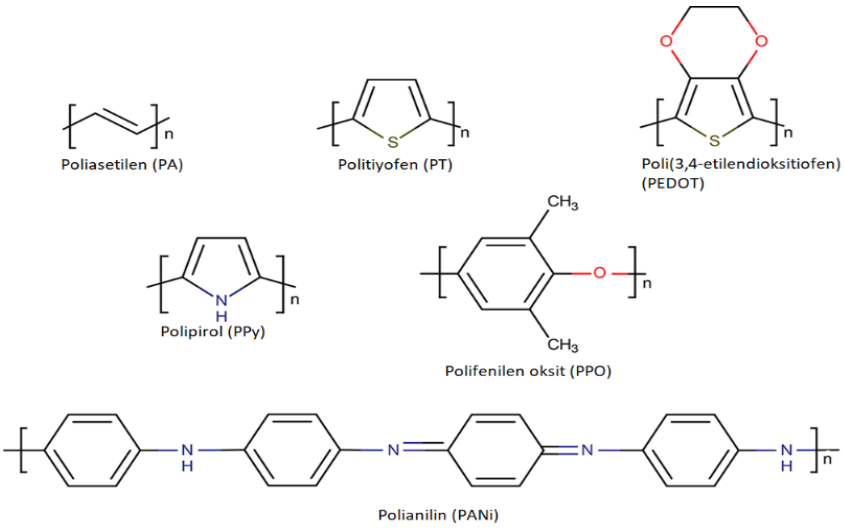
Hibrit kapasitörler farklı özelliklere sahip elektrotların konfigürasyonu ile oluşan en yeni kapasitör türüdür. Bu tarz kapasitörlerde elektrotlardan biri kapasitif özellik gösteren karbon temelli malzemeden oluşurken diğer elektrot faradayik tepkimeleri içeren metal oksit veya iletken polimer gibi bir malzemeden oluşur. Bu tarz bir tasarım kapasitörün çalışma aralığını genişletirken faradayik tepkimeleride içermesi sebebiyle enerji yoğunluğunu arttırır. Hibrit süperkapasitörler 2001 senesinde Amatucci ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Hibrit kapasitörlerin, simetrik kapasitörlere kıyasla enerji yoğunluğu daha fazladır ancak bu amaçla kullanılan faradayik elektrotlar kapasitörün çevrim ömrünün azalmasına sebep olmaktadır [10].

Pozitif elektrot tarafındaki yük taşıyıcıları ve elektrot yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde hibrit süperkapasitörler yüksek akımları iletebilmektedirler. Hibrit süperkapasitörler yapıları ve çalışma koşulları açısından lityum iyon bataryalara yakındırlar [13].

## 2.2 İletken Polimerler

İletken polimerler (İP), inorganik yarı iletkenlerin ve metallerin özelliklerine benzeyen elektriksel ve optik özelliklere sahip bir organik malzeme sınıfıdır. İP'lerin sentezlenmesi genellikle basit, uygun maliyetli ve çok yönlüdür. Basit elektropolimerizasyon süreçleriyle çok işlevli özelliklere sahip supramoleküler yapılara kolayca uygulanabilirler. Elektronik cihazlar, kesintisiz güç kaynakları (UPS), bilgisayarlardaki geçici bellek yedeklemeleri hatta biyomalzemeler ve biyosensörler dahil olmak üzere biyomedikal uygulamalara entegre etmek amacıyla İP'leri sentezlemek ve modifiye etmek için bazı metodolojiler geliştirilmiştir. İP'ler elektrik yükü türlerine göre sınıflandırılır ve bunlar; delokalize π elektronları, iletken nanomalzemeler ve iyonlardır [15, 17].

Konjuge π polimerleri, yapısında elektonları tutabilen polimerlerdir. Delokalize π-elektronları, doymamış omurga içerisinde serbes hareket eder ve mobil yük taşıyıcıları için bir elektrik yolu oluştururlar. Yaygın kullanılan İP'lerden bazıları; Poliasetilen (PA), politiyofen (PT), poli[3,4-(etilendioksi)tiyofen] (PEDOT), polipirol (PPy), polifenilen ve polianilin (PANI)'dir. Bu iletken polimerlerin yapıları Şekil 2.6'da görülmektedir [17].

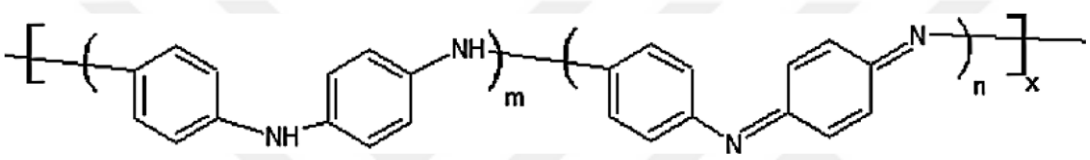



**Şekil 2.6 :** π-Konjuge polimerlerin kimyasal yapılarının gösterimi [17].

### 2.2.1 Polianilin (PANI)

Polianilin hazırlama kolaylığı, mükemmel elektrik iletkenliği ve çevresel stabilitesinin yüksek olmasından dolayı en çok gelecek vaadeden konjuge iletken polimerlerdendir. Bu özellikler PANI'yi; farklı sensör uygulamalarında kullanım için de uygun bir

seçenek haline getirmektedir. PANI, protonasyon veya yük transferi dopingi yoluyla elektriksel özellikleri düzenlenebilen tek İP'dir. Organik-inorganik nanokompozitler organik polimerlere göre kıyaslandığında elektriksel, manyetik, mekanik ve termal özelliklerinin kontrolü nedeniyle en önemli nanokompozit malzemeler arasındadır. PANI'ler anilin monomeri temelinde polimerize edilir ve iletkenliğini etkileyen idealize edilmiş üç oksidasyon durumundan birinde bulunabilmektedir. Şekil 2.7'de emeraldine adı verilen kısmen oksitlenmiş yapıda olan ve m:n oranları 1:1 olan PANI gösterilmektedir. PANI oda sıcaklığında asit ile katkılandığında çok kararlı bir iletken polimer olmaktadır. Pernigranilin formu oksitlenmiş, lökoemeraldin indirgenmiş formudur ve bu formlar doping işleminden sonra bile nispeten zayıf iletkenlik göstermektedir [17].

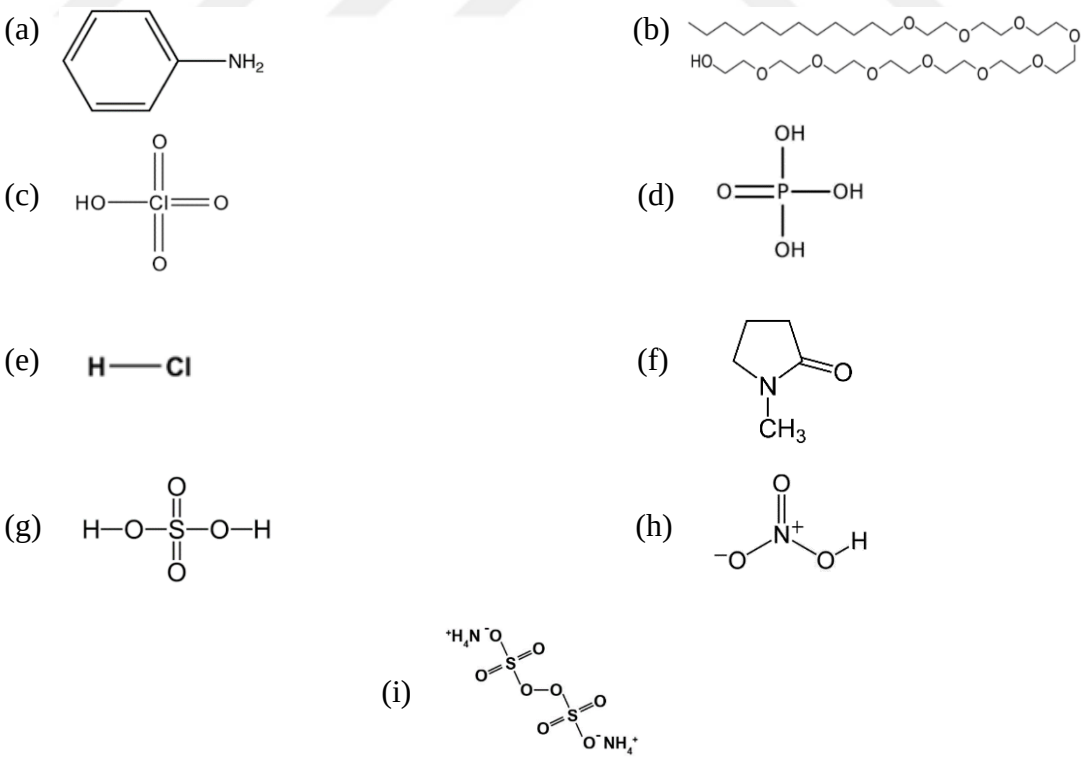



**Şekil 2.7 :** PANI kimyasal yapısı (2012 American Chemical Society).

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Asit katkılı polimer sentezinde kullanılan farklı asitler, anilin monomeri (An), elektolit sentezinde kullanılan lauril eter, solvent olarak kullanılan N-metil-2-pirolidon (NMP) ve oksitleyici ajan olarak kullanılan amonyum persülfat (APS) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Lauril eterin moleküler ağırlığı 626.86 g/mol'dür. Katkılama işleminde kullanılan asitler en yüksek saflıkta seçilmiştir. Grafit köpük akım toplayıcıları ticari olarak satın alınmıştır ve üzerindeki endüstriyel kalıntı veya toz parçacıklarının giderilmesi için su/etanol çözeltisi içinde yarım saat boyunca sonike edilerek temizlenmiştir. Karbon siyahı Fuel Cell Store'dan alınmış ve herhangi bir işlem görmeden kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan anilin monomerinin, lauril eterin, $H_2SO_4$, $HNO_3$, $HClO_4$, $H_3PO_4$, HCl asitlerinin ve NMP'nin yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.




**Şekil 3.1 :** Kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı a) Anilin, b) Lauril eter, c) Perklorik asit, d) Fosforik asit, e) Hidroklorik asit, f) NMP, g) Sülfirik asit, h) Nitrik asit, i) APS.

### 3.2 Katkılanmamış PANI Sentezi

3 g anilin monomeri, 300 mL 0.1 M HCl çözeltisinde 30 dk boyunca buz banyosunda karıştırıldı. Ardından ağırlıkça 0.83 APS içeren 300 mL'lik soğutulmuş sulu çözelti, anilin çözeltisine damla damla eklendi. 6 saat boyunca 0 $^{\circ}$C'de reaksiyona devam etti. Sonunda oluşan polimer pH 7 oluncaya kadar su ve etanol ile yıkanıp 60 $^{\circ}$C'lik etüvde kurutuldu [18]. Herhangi bir asit katkılamadan sentezlenen bu polimer karakterizasyon testlerinde PANI olarak isimlendirilmiştir.

### 3.3 Asit Katkılanmış PANI Sentezi

Bu çalışma kapsamında hazırlanan asit doplanmış polimerlerde X/An/APS mol oranları 10:1:1 olacak şekilde belirlenmiştir (X; $H_2SO_4$, $HNO_3$, $HClO_4$, $H_3PO_4$ veya HCl) . 50 mL 0.5 M sülfirik asit çözeltisinde anilin monomeri çözüldü, 30 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Başka bir beherde 50 mL 0.5 M sülfirik asit çözeltisinde çözülen APS, hazırlanan ilk çözeltiye damla damla eklendi ve polimerizasyon başlatıldı. Çözelti 8 saat boyunca karıştırılarak buz banyosunda reaksiyon gerçekleştirildi. Koyu yeşil renkli bir çözelti elde edilmesinin ardından oluşan polimer etanol ve su ile yıkandı. 60 $^{\circ}$C sıcaklığındaki etüvde bir gece boyunca kurutuldu. Kuruyan polimerin homojen bir yapıya sahip olması istediğinden havanda iyice ezildi ve nem almayacak ortam koşullarında muhafaza edildi [19].

$H_2SO_4$ ile gerçekleştirilen reaksiyon örnek olarak verilmiştir. Diğer asitlerle katkılı polimerlerin sentezinde sadece asit değiştirilmek koşuluyla aynı yöntem izlenmiştir. Bu yöntemle sentezlenen polimerler karakterizasyon testlerinde katkılama sırasında kullanılan asidin ismiyle belirtilmiştir.

### 3.4 Elektrot Hazırlanması

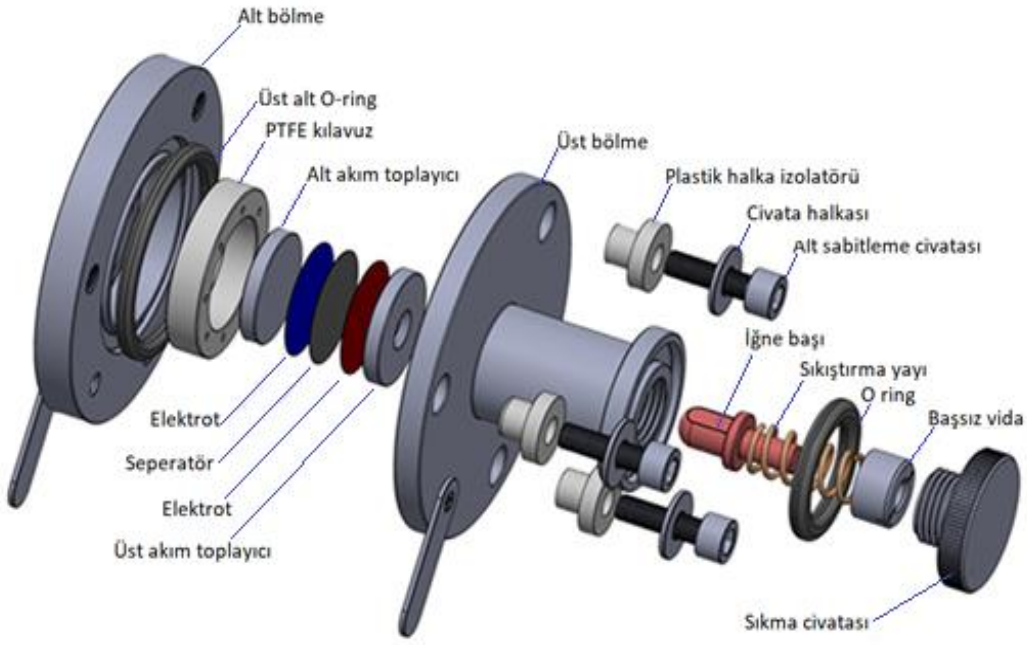
Sentezlenen 5 farklı asit katkılı ve katkılanmamış PANI kullanılarak, her polimer için ayrı ayrı elektrot sentezi gerçekleştirildi. Bunun için 9 mg polimer, 12 mg rGO (İndirgenmiş grafen oksit), 3 mg karbon siyahı ve 3 mg PVDF (Poliviniliden florür), 900 µl NMP içerisinde çözüldü. Çamur kıvamındaki karışım 2 saat boyunca sonike edilerek parçacıkların dispersiyonu sağlandı. Oluşan karışım 1.1 cm çapındaki karbon köpüklerin üzerine miktarı 33 µl olacak şekilde damlatıldıktan sonra hazırlanan elektrotlar 12 saat boyunca 50 $^{\circ}$C sıcaklığındaki etüvde kurutuldu.

### 3.5 Elektrolit Hazırlanması

Süperkapasitör hücresinin tüm ölçümlerinde sıvı kristal jel elektrolit olarak kullanıldı. Elektrolit hazırlamak için lauril eter 20 dakika boyunca 60 ˚C sıcaklığındaki etüvde eritildi. Ardından kütlece %80 mol oranına denk gelecek şekilde lauril eterin 1 gramı, 7.6 g fosforik asit ile homojen bir şekilde karıştırıldı. Hazırlanan karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra ölçümlerde elektrolit olarak kullanıldı [20].

### 3.6 Süperkapasitör Hücresinin Hazırlanması

Seperatör olarak kullanılmak üzere 1.2 cm çapında kesilen selüloz asetat filtre kağıdı, 30 saniye boyunca sıvı kristal jele batırıldı ve ardından iletken polimer/rGO/karbon siyahı/PVDF ile kaplanmış olan 1.1 cm çapındaki karbon köpük elektrotların arasına yerleştirildi. Kullanılan 2 elektotlu süperkapasitör sistemin şematik gösterimi Şekil 3.2'de görülmektedir.




**Şekil 3.2 :** İki elektrotlu sistem [21].

### 3.7 Malzeme Karakterizasyonu

5 farklı asit katkılanmış ve katkılanmamış PANI sentezlendikten sonra elde edilen polimerlerin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır. Ardından kurulan süperkapasitör hücresi için elektrokimyasal performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.7.1 Yapısal karakterizasyon

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri çalışmasında Shimadzu-IR Affinity-1S cihazı kullanılarak dalga boyu 500-4000 $cm^{-1}$ aralığındaki polimerizasyon reaksiyonları doğrulanmıştır. Polimerlerin yüzey morfolojileri LEO Supra markasına ait, 35vp Field Emission model tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM analizleri öncesinde numuneler altın-paladyum (Au-Pd) ile 3-4 nm kalınlıkta kaplanmıştır. Kaplama işlemi her biri 30 saniye olmak üzere, 3 kez tekrar edilerek toplam 90 saniye sürede gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin moleküler ağırlığının belirlenmesi amacıyla Agilent markasna ait GPC/SEC Software Version 2.1.9.34851 model cihaz kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA), Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılarak oda sıcaklığı ile 600 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında, inert atmosfer altında, 10 $^{\circ}C$/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla yürütülen Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizlerinde Autosorb iQ Station:2 cihazı kullanılmıştır. Polimerlerin kristallografik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışınları difraktometresi (XRD) analizleri gerçekleştirilmiş ve Philips markasının PW-3170 model cihazı kullanılmıştır. Son olarak yapının hidrofilik/hidrofobik doğasının belirlenmesi amacıyla Theta Lite marka temas açı ölçer cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan cihazlar Çizelge 3.1'de görülmektedir.

**Çizelge 3.1 :** Çalışmada kullanılan cihazlar.

| Kullanılan Cihaz | Marka/Model |
|---|---|
| FTIR | Shimadzu IRAffinity-1S, ATR |
| GPC | GPC/SEC Software Version 2.1.9.34851 |
| TGA | Shimadzu DTG-60H |
| BET | Autosorb iQ Station: 2 |
| XRD | Philips PW-3710 |
| SEM | LEO Supra 35vp Field Emission |
| Temas Açı Ölçer | Theta Lite |

### 3.7.2 Elektrokimyasal performans analizi

Bu çalışmada elektrokimyasal performans testleri dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj yöntemi (GCD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde $H_2SO_4$, KOH ve sıvı kristal jel elektrolit sırasıyla kullanılmış ve optimum değeri veren elektrolit sıvı kristal jel olarak belirlenmiştir. Ölçümler 2 elektrotlu ölçüm sisteminde PARSTAT MC200 cihazı

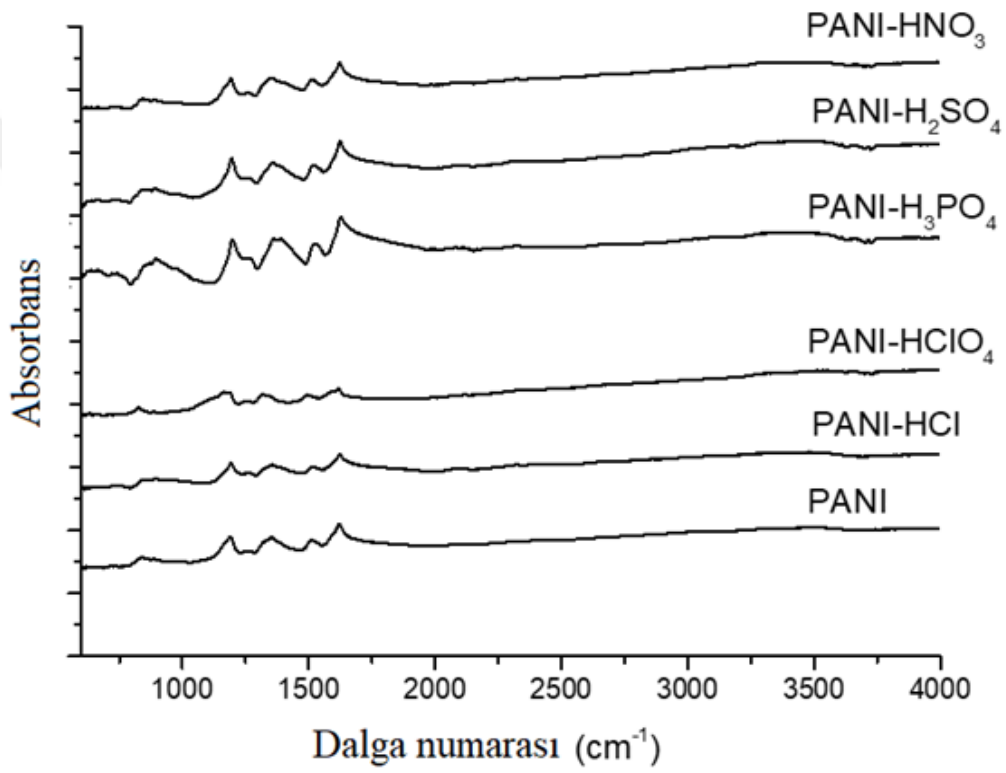
kullanılarak yürütülmüştür. Süperkapasitör sistemi için dönüşümlü voltametri deneyleri 0-1 V potansiyel aralığında sırasıyla 1, 5, 10, 20, 30, 50, 80 ve 100 mV/s değerinde kontrol edilen tarama hızında gerçekleştirilmiştir. EIS testleri, potentiostatik EIS olmak üzere 0.01-100.000 Hz aralığında 10 mV genlik ile ölçülmüştür. Galvanostatik şarj/deşarj testleri 0.1, 0.25, 0.50, 0.75 ve 1 $A.g^{-1}$ akım değerlerinde yapılmıştır.

# 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 4.1 Kimyasal Karakterizasyon

### 4.1.1 Fourier transform infrared spektroskopisi

Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de görülmektedir.




**Şekil 4.1 :** Sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumu.

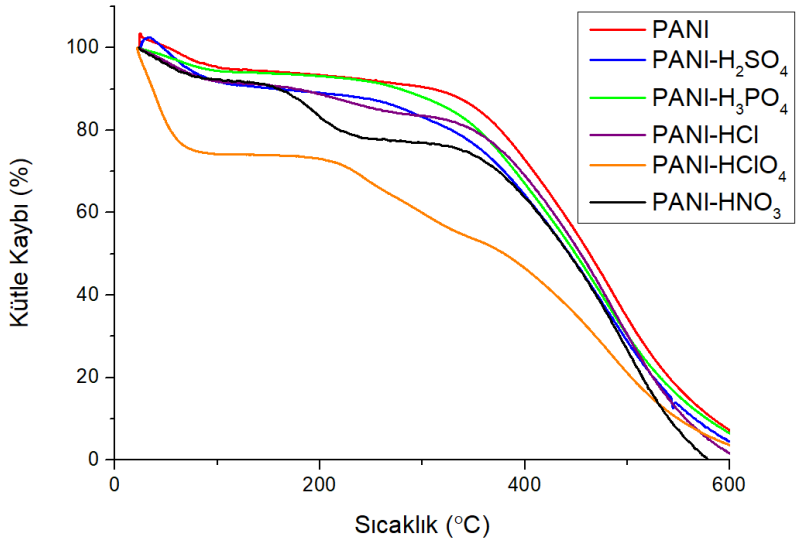
Tüm PANI numunelerinde 1500 ve 1600 $cm^{-1}$'de bulunan pikler, polimerin amin ve imin birimlerinden oluştuğunu açıkça göstermektedir [22]. 1560, 1485, 1300, 1240, 795 ve 505 $cm^{-1}$ 'deki noktalar ise PANI'nin karakteristik tepe noktalarıdır. 1560 $cm^{-1}$'de bulunan tepe noktaları, N=Q=N germe titreşiminin neden olduğu kinoit halkaların (Q) varlığını göstermektedir. 1485 $cm^{-1}$'deki tepe noktaları ise, N-B-N gerilme modundan (B, benzenoid) kaynaklanmaktadır. 1300 $cm^{-1}$ civarındaki tepe noktaları, C-N-C gerilme titreşimine aittir. 1240 $cm^{-1}$'de ortaya çıkan tepe noktası, aromatik aminin C-N gerilmesine bağlanmaktadır ve birincil aromatik amin yapısını doğrulamaktadır. 795 ve 505 $cm^{-1}$ civarındaki tepe noktaları, benzenoid birimlerindeki

C-H ve C-C'nin düzlem dışı bükülme titreşimleriyle ilgilidir. PANI/HCl spektrumunda gözlenen 697 ve 624 $cm^{-1}$'deki küçük tepe noktaları, C-Cl aromatiklerinin düzlem dışı bükülme piklerine aittir. PANI/$HClO_4$ spektrumuna ait 1092 ve 619 $cm^{-1}$'deki küçük tepe noktaları $ClO_4^-$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1115 ve 1030 $cm^{-1}$ civarında absorpsiyon tepeleri $H_2SO_4$ katkılı PANI'de ortaya çıkmaktadır. PANI/$H_3PO_4$ spektrumunda 1149 $cm^{-1}$'e yakın tepe noktalarına P=O bağları neden olmaktadır ve aynı polimerin 947 $cm^{-1}$'deki tepe noktası, P-O-C'nin simetrik titreşiminden kaynaklanmaktadır [19,23].

1654, 1637 ve 1637 $cm^{-1}$'de gözlemlenen absorpsiyon tepe noktaları, aromatik çekirdeklerde C=C gerilmesine atfedilir. 1111, 1112, 1124 ve 1137 $cm^{-1}$'de ortaya çıkan absorpsiyon bantları, C-H eğilme titreşimlerini ortaya koymaktadır. 1000 $cm^{-1}$'in altındaki absorpsiyon bantlarını, mono sübstitüe edilmiş benzen oluşturmaktadır [25]. PANI-$HNO_3$'ün FTIR'ında, 750 $cm^{-1}$'de (benzen grubunun düzlem dışı titreşimi), 1025 $cm^{-1}$'de (1,4-halkanın düzlem bükülmesinde C-H), 1500 $cm^{-1}$ (benzenoid için C-C germe modu), 1300 $cm^{-1}$ (kinoid ünitesi için bükme modu) ana tepe noktaları gözlemlenmiştir [25].

### 4.1.2 Termogravimetrik analiz

Şekil 4.2'de çalışmada sentezlenen polimerlerin TGA sonuçları görülmektedir. PANI'nın ilk bozunma sıcaklığı, sırasıyla PANI–$HClO_4$ için 250 °C, PANI–$H_2SO_4$ ve PANI–HCl için 280 °C, ve PANI-$H_3PO_4$ için 300 °C olarak belirlenmiştir. Bu, PANI–$H_3PO_4$'ün yeni yöntemle sentezlenen en kararlı örnek olduğunu göstermektedir. PANI–$H_3PO_4$ numunesi 300 °C'den 400 °C'ye ikinci ağırlık kaybını göstermiştir ve 400 °C'nin üzerinde diğer asit katkılı PANI numuneleri ile kıyaslandığında daha az kütle kaybı sergilemiştir.




**Şekil 4.2 :** TGA sonuçları.

Bu davranışın nedenleri şu şekilde açıklanabilir: (1) $H_3PO_4$ yüksek kaynama noktasına sahip bir asittir, oksidasyon ve indirgeme için inerttir. (2) PANI'nın benzen segmentinin fosfoamid üretmek için $H_3PO_4$ ile yoğunlaşması mümkündür çünkü NH bağı en zayıf bağlardan biridir ve benzen segmentindeki nitrojen atomları PANI zincirlerinde en reaktif atomdur, fosfoamid PANI zincirini stabilize edebilir. HCl, $HClO_4$, $H_2SO_4$ gibi diğer katkı maddeleri ise, $H_3PO_4$ ile karşılaştırıldığında daha düşük termal stabilite gösterir. $H_3PO_4$ katkılı PANI hariç çoğu numune 600 $^{\circ}$C'de tamamen degrede olur [26].

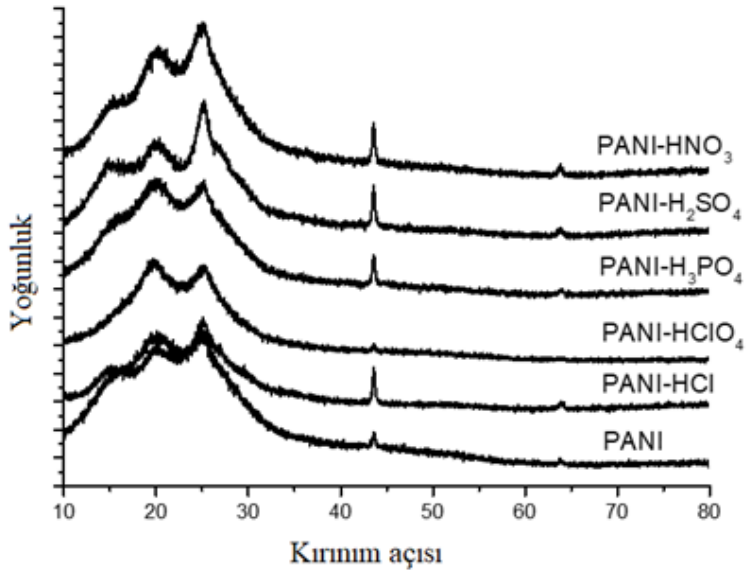
Ağırlık kayıplarının ilk aşaması, PANI'nin yapısındaki mevcut su ve/veya çözücü kaybıyla ilgilidir. PANI genellikle sulu veya susuz solventler kullanılarak hazırlanır; bu sebeple polimerik zincirlerin içinde bulunan artık çözücü moleküllerinin etüvde düşük sıcaklıklarda uçurulması zordur. Bu nedenle, bu eliminasyonu gerçekleştirmek için gereken sıcaklık tipik olarak 80-120 $^{\circ}$C arasındadır. Üçüncü adım, polimerin asıl omurgasının bozulmaya başladığı ve PANI'nin yapısal ayrışma gerçekleştirdiği aşamadır. PANI için bu tipik sıcaklık aralığının 300-500 $^{\circ}$C olduğu söylenebilir [27].

150 $^{\circ}$C'ye kadar olan sıcaklıklar suyun/solventin buharlaşmasının yanında, reaksiyona girmemiş monomerlere, serbest HCl'ye veya kimyasal polimerizasyon sırasında oluşan bazı düşük moleküler ağırlıklı polimer segmentlerine bağlanabilir. PANI-$H_2SO_4$ polimerinin, PANI/HCl ile karşılaştırıldığında daha yüksek nem içeriği, dopant asidin ($H_2SO_4$) higroskopik özelliklerinden kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca katkılı polimerlerin, kimyasal olarak katkısız polianilinden (PANI) termal olarak daha az

kararlı olduğu gözlenmiştir. Termogramlar, polimer malzemenin en az 300 ˚C'ye kadar stabil olduğunu doğrulamıştır. TGA sonuçları, PANI'nin termal stabilitesinin dopant aside bağlı olduğunu göstermiştir [28].

### 4.1.3 X-Işınları difraktometresi

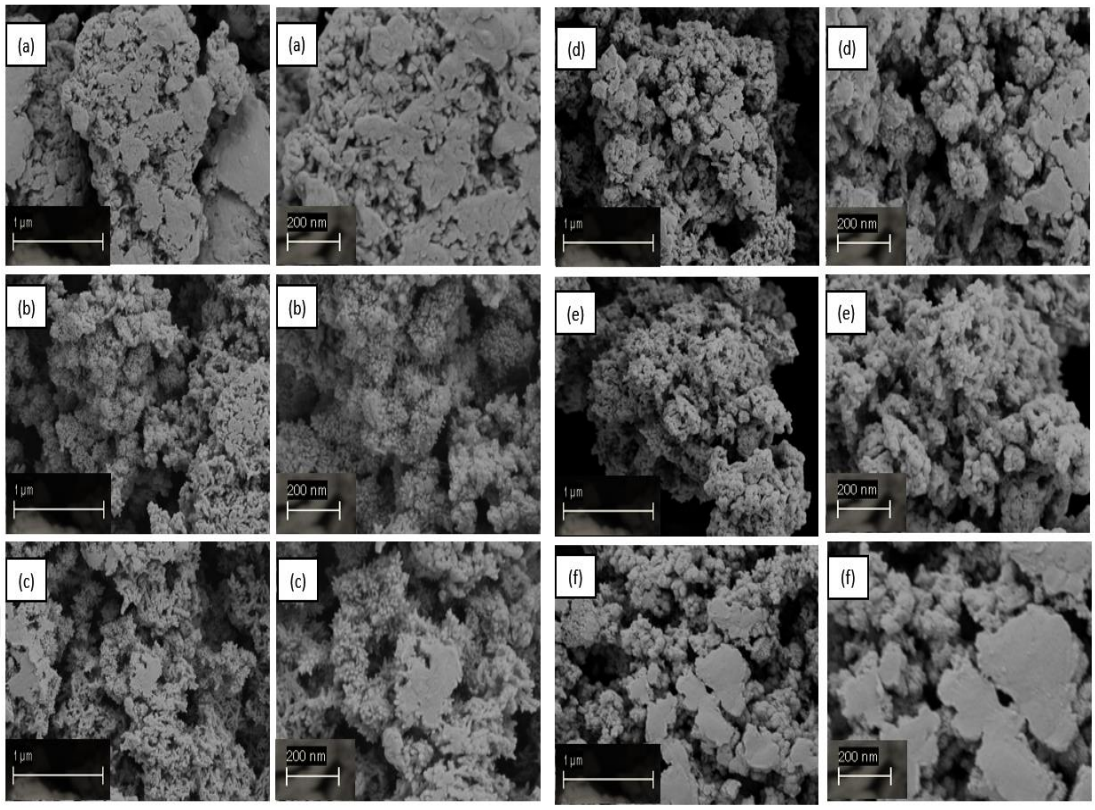
Farklı PANI örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. 15°, 21° pikleri PANI'nin amorf yapısını gösterirken, 25° piki kristalin yapıyı göstermektedir ve bu kristalin pik her örnek için diğer piklere kıyasla daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu noktadaki pik yoğunluğu arttıkça kompakt yapı sebebiyle molekül için daha etkin elektron aktarımı görülmektedir [29-31]. Katkılanmamış PANI, PANI-HCl, PANI-$HClO_4$, PANI-$H_3PO_4$, PANI-$H_2SO_4$, PANI-$HNO_3$ polimerleri için yüzde kristalite değerleri sırasıyla 37, 62.6, 40, 37, 54.8, 71'dir.




**Şekil 4.3 :** Polimerlerin XRD görüntüleri.

### 4.1.4 Taramalı elektron mikroskobu

Örneklerin SEM fotoğrafları iki farklı büyütmede Şekil 4.4'te görülmektedir. Sentezlenen polimerlerde nano çubuk benzeri yapılar beklenmesine rağmen, bu yapılar elde edilememiş, düzensiz oluşumlar görülmüştür. PANI-HCl polimerinin başlangıç aşamasında belirli noktalarda nano çubuk benzeri yapılar görülmüştür fakat bu yapılar polimerin genelinde oldukça azdır. Benzer şekilde PANI-$H_2SO_4$ polimerinin belirli noktalarında mercan benzeri yapılar oluşmasına karşın homojen bir yapı gözlemlenmemiştir. Elde edilen SEM analizlerine bakıldığında en yüksek yüzey alanına sahip polimerin PANI-HCl olduğu görülmektedir.




**Şekil 4.4 :** PANI örneklerinin SEM görüntüleri a) Katkılanmamış PANI, b) PANI-HCl, c) PANI-$H_2SO_4$ , d) PANI-$HNO_3$ , e) PANI-$HClO_4$, f) PANI-$H_3PO_4$.

### 4.1.5 Temas açısı, yüzey alanı ve moleküler ağırlık ölçümü

Temas açı ölçer, BET ve GPC analizleri sonucunda elde edilen değerler ile XRD analizinde elde edilen kristalite değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Sentezlenen polimerler arasında en düşük moleküler ağırlığa sahip polimer asit katkılanmamış PANI'dir. En yüksek moleküler ağırlığa sahip polimer ise PANI-$H_2SO_4$ polimeridir. Reaksiyon ortamının asidiklik derecesinin moleküler ağırlığı etkilenemediği bilinmektedir. Fakat ortamın asidiklik derecesi arttıkça kristalite değerleri artmaktadır. HCl asidi ile sentezlenen iki polimer için 10 M HCl kullanılarak sentezlenen PANI polimeri (PANI-HCl), katkılanmamış PANI (PANI) polimerine kıyasla daha yüksek kritalin yapı göstererek literatür ile uyumlu sonuçlar vermiştir [32]. En yüksek yüzey alanına sahip polimer PANI-HCl iken, en düşük yüzey alanına sahip polimer PANI-$HClO_4$'tür. PANI-HCl polimerinin BET analizi, SEM analizi iyi uyumludur. Literatürde farklı asitler ile sentezlenen PANI örneklerinin yüzey alanına dair herhangi bir yorum bulunmamaktadır. Fakat daha geniş yüzey alanının elektrolit iyonlarının taşımını arttırdığı böylece daha etkili iyonik ve elektriksel iletkenlik sağladığı bilinmektedir [33]. En düşük temas açısı ise PANI-$HClO_4$ polimeri ile elde edilmiştir.

Daha düşük temas açısı, daha hidrofilik yapı anlamına gelmektedir ve süperkapasitör uygulamalarında elektrik iletkenliğini arttırdığı için istenen bir durumdur [34]. Sentezlenen polimerler arasında en hidrofobik yapı ise PANI-$H_2SO_4$ polimeri ile elde edilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** PANI kimyasal karakterizasyon analizleri.

| Polimerler | Kristallik (%) | Moleküler Ağırlık (g/mol) | BET Yüzey Alanı | Temas Açısı Ölçer |
|---|---|---|---|---|
| PANI | 37 | 4061 | 28,895 | 61,7 |
| PANI-HCl | 62,6 | 127033 | 46,315 | 89,2 |
| PANI-$HClO_4$ | 40 | 136450 | 27,687 | 52,61 |
| PANI-$H_3PO_4$ | 37 | 116810 | 36,155 | 78,96 |
| PANI-$H_2SO_4$ | 54,8 | 156419 | 43,163 | 94,03 |
| PANI-$HNO_3$ | 71 | 6602 | 36,553 | 91,16 |

## 4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

### 4.2.1 İletkenlik ölçümü

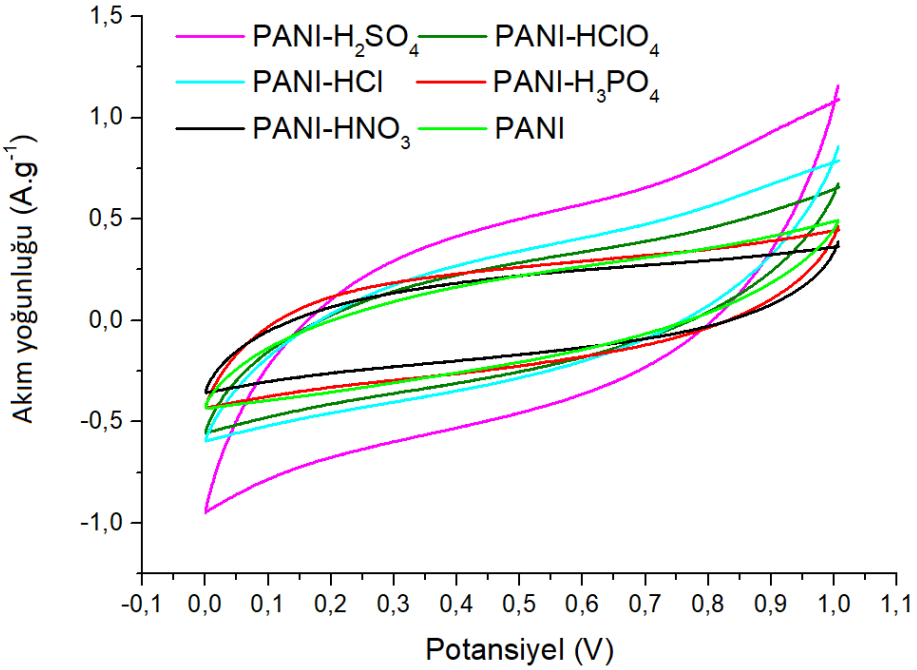
İletkenlik analizleri CASCADE MICROTECH marka, CAS 57 2973 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. İletkenlik ölçümleri için sentezlenen polimerlerin 200 mg'lık peletleri hazırlanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ve sırasıyla 100, 150, 200, 250, 500 µA ve 1, 2, 3, 4, 8, 16 mA akımlarında uygulanmıştır. Sentezlenen polimerlerin 100 µA ve 1 mA akımlarında ölçülen iletkenlik değerleri PANI-$H_3PO_4$< PANI-$H_2SO_4$< PANI-$HNO_3$< PANI-HCl< PANI-$HClO_4$< PANI olarak Çizelge 4.2'de görülmektedir. Farklı akım değerlerinde elde edilen iletkenlik sonuçları birbirini desteklemektedir.

**Çizelge 4.2 :** İletkenlik değerleri ve dirençleri.

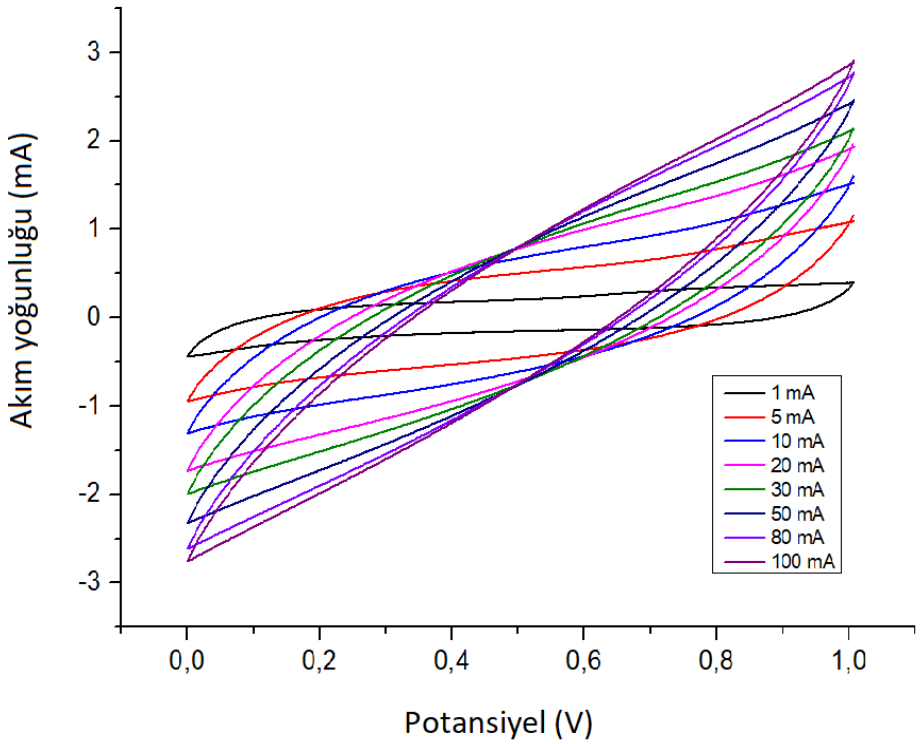
| Polimer | 100 mikroamper | | 1 miliamper | |
|---|---|---|---|---|
| | Rs (ohm) | İletkenlik (S/cm) | Rs (ohm) | İletkenlik (S/cm) |
| PANI | 0,68 | 1,47 | 1 | 0,99 |
| PANI-HCI | 3,02 | 0,33 | 3,44 | 0,3 |
| PANI-$H_2SO_4$ | 33,11 | 0,03 | 36,27 | 0,03 |
| PANI-$HNO_3$ | 3,69 | 0,27 | 4,02 | 0,25 |
| PANI-$HCIO_4$ | 1,03 | 0,97 | 1,11 | 0,9 |
| PANI-$H_3PO_4$ | 58,89 | 0,02 | 65 | 0,02 |

### 4.2.2 Dönüşümlü voltametri

Farklı asit katkıları kullanılarak sentezlenen PANI örneklerinin elektrokimyasal tepkileri, karşı iyonların büyük etkisini gösteren açık bir farklılık göstermektedir. Gözlemlenen bu farklı akım tepkileri esas olarak elektrotların farklı anyon hareketliliğinden ve iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. Sentezlenen PANI örnekleri arasında en yüksek spesifik kapasitansı grafik üzerinden en geniş alana sahip olan PANI-$H_2SO_4$ göstermektedir. En düşük spesifik kapasitans ise $HNO_3$ ile sentezlenen PANI örneğinde görülmektedir (Şekil 4.5). PANI-$H_2SO_4$ için, CV eğrilerinin çevrelediği alanlar, tarama hızlarının artmasıyla artar. Artan tarama hızı ile maksimum ve minimum gerilim noktalarındaki akım değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.6). Bu değişiklikler esas olarak elektrodun direncinden kaynaklanmaktadır [23].




**Şekil 4.5 :** 5 mV/s tarama hızında ölçülen dönüşümlü voltametri eğrileri.

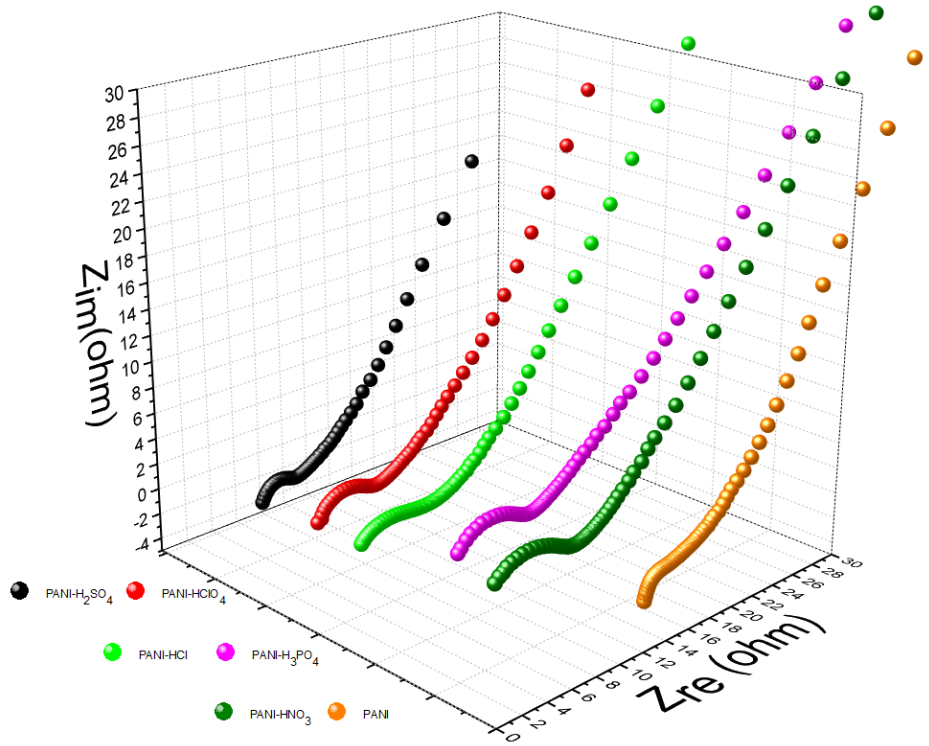



**Şekil 4.6 :** PANI-$H_2SO_4$ elektrodun farklı tarama hızlarındaki voltametri eğrileri.

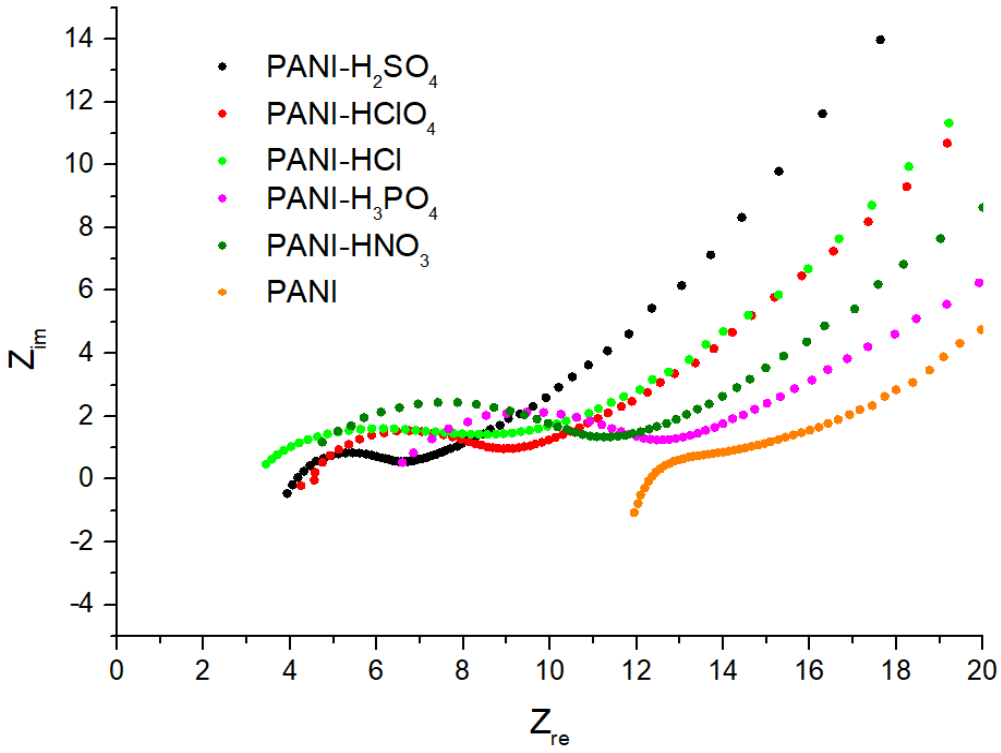
### 4.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Süperkapasitör hücresinde elektrot olarak kullanılan polimerlerin EIS sonuçları 3 boyutlu ve 2 boyutlu olarak sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. Tipik bir empedans spektroskopisi yüksek frekans ve düşük frekans bölgesi olmak üzere 2 temel kısımdan oluşur. Yüksek frekans bölgesinin başlangıç noktası $R_s$ direncini göstermektedir ve elektrolit direnci hakkında bilgi verir. 3 elektrotlu sistemlerde aynı elektrolitin kullanıldığı durumda sabit bir değeri göstermesine karşın, bu çalışmada kullanılan 2 elektrotlu sistemde başlangıç noktası $R_s$ ve $R_{ct}$ dirençlerinin kombinasyon bağıntısı olduğundan, aynı elektrolit kullanılmasına rağmen farklı değerler göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde PANI-$HNO_3$ polimeri ile hazırlanan elektrot en yüksek daire yarıçapına sahiptir. Bu durum, PANI-$HNO_3$ elektrodun şarj transfer direnci en yüksek elektrot olduğunu göstermektedir. En düşük şarj transfer direncini ise PANI-$H_2SO_4$ polimeri ile hazırlanan elektrot göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde ise 45 dereceye yakın bir eğime sahip çizgi, elektrot/elektrolit arayüzüne iyon difüzyonu ile ilgilidir. EIS sonuçları incelendiğinde en yüksek açının PANI-$H_2SO_4$ elektrot ile elde edildiği görülmüştür. Bu durum, PANI-$H_2SO_4$ elektrotta difüzyonun verimli olduğunu gösterir [23]. EIS testleri sonucunda elde edilen değerler,

CV testleri ile elde edilen değerler ile uyumludur. Voltamogramı en yüksek alana sahip polimer aynı zamanda en yüksek iyon difüzyonuna sahiptir.




**Şekil 4.7 :** 3 Boyutlu elektrokimyasal empedans spektroskopisi.




**Şekil 4.8 :** 2 Boyutlu elektrokimyasal empedans spektroskopisi.

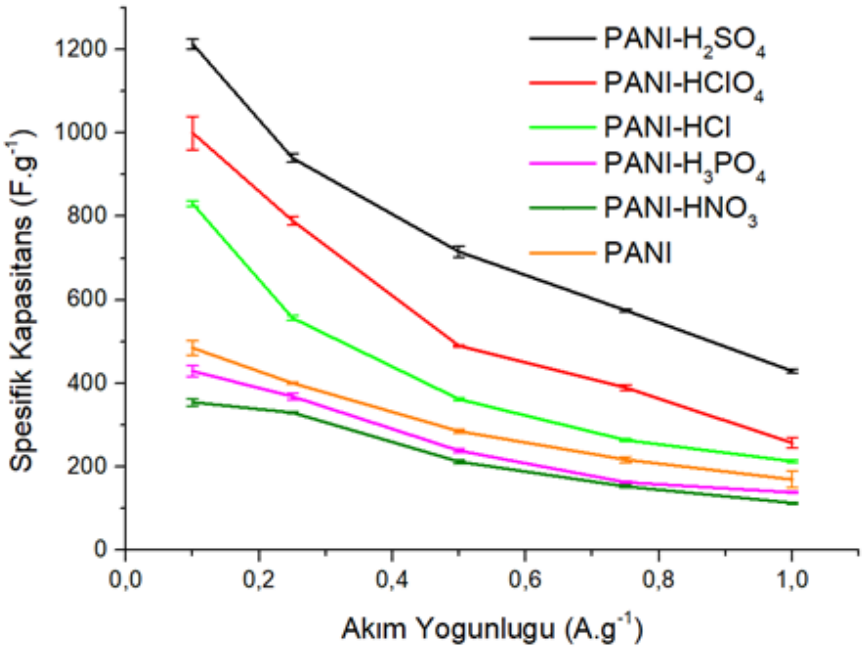
Farklı süperkapasitör sistemleri ile elde edilen elektrot direnci değerleri Çizelge 4.3'te görülmektedir. En yüksek şarj transfer direncine sahip polimer en düşük spesifik kapasitansa sahiptir.

**Çizelge 4.3 :** Polimerlerin direnç değerleri.

| Polimer | $R_{ct}$(ohm) |
|---|---|
| PANI-$H_2SO_4$ | 1,84 |
| PANI-$HClO_4$ | 3,04 |
| PANI-HCI | 2,89 |
| PANI- $H_3PO_4$ | 4,39 |
| PANI- $HNO_3$ | 5,19 |
| PANI | 3,41 |

### 4.2.4 Galvanostatik şarj/deşarj testi

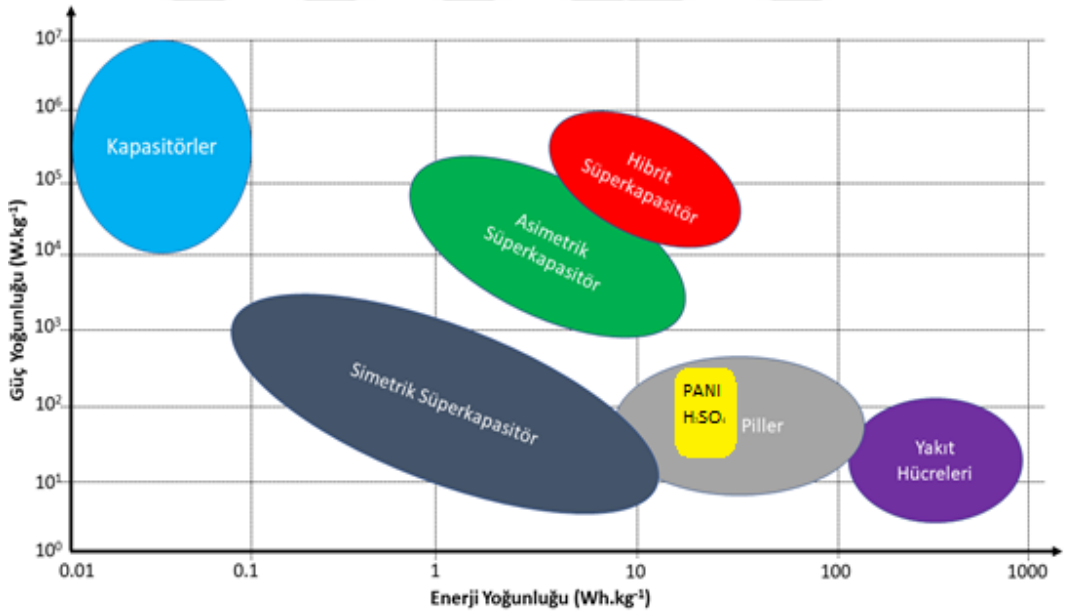
GCD testleri sonucunda hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.9'da görülmektedir. Grafikteki lineerlik eğrilerinden sapmalar, polianilinin psödokapasitif davranışlarını gösteren redoks geçişlerinden kaynaklanır. Bu durum CV ve EIS testleri ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. GCD testleri sonucunda elde edilen deşarj süresi malzemenin enerji depolama özelliği ile doğrudan ilişkilidir ve deşarj süresi arttıkça spresifik kapasitans değeri artmaktadır. PANI-$H_2SO_4$ elektrot, diğer çalışma elektrotlarına kıyasla en uzun deşarj süresini, yani en yüksek spesifik kapasitans değerini göstermektedir [23].




**Şekil 4.9 :** Farklı akım yoğunluğundaki spesifik kapasitans değerleri.

Tüm elekrotlar için farklı akım değerlerinde hesaplanan güç ve enerji yoğunluğu Çizelge 4.4'te verilmiştir. Yüksek güç yoğunluğu süperkapasitörlerde spesifik bir özellik olmasına karşın, bu sistemlerin enerji yoğunluğu düşüktür. Bu sebeple süperkapasitör çalışmalarında, enerji yoğunluğunun yükseltilmesi temel hedeflerden biridir ve en yüksek enerji yoğunluğu PANI-$H_2SO_4$ ile elde edilmiştir. GCD testlerinin sonucunda edilen değerler CV ve EIS testlerinde elde edilen değerler ile uyumludur. PANI-$H_2SO_4$ elektrodu en uzun deşarj süresine sahiptir ve diğer elektrokimyasal performans testleri ile tutarlı olarak optimum davranışı sergilemiştir. Aynı zamanda CV testinde olduğu gibi GCD testinde de en yüksek spesifik kapasitansı sağlamıştır. En düşük spesifik kapasitans değeri ise CV testlerinde olduğu gibi GCD testinde de PANI-$HNO_3$ elektrot ile elde edilmiştir.

PANI-$H_2SO_4$ elektrodun kullanıldığı süperkapasitör hücresinin Ragone grafiğinde bulunduğu konum Şekil 4.10'da görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan süperkapasitör hücresinin enerji yoğunluğu iyileştirilmiş ve süperkapasitör uygulamalarındaki ana hedeflerden biri gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 4.10 :** PANI-$H_2SO_4$ Elektrodun Ragone grafiğindeki konumu.

**Çizelge 4.4 :** Farklı akım yoğunluklarında hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu değerleri.

| Polimer | Şarj-Deşarj Akımı (A) | Enerji Yoğunluğu (Wh/kg) | Güç Yoğunluğu (kW/kg) |
|---|---|---|---|
| PANI-$H_3PO_4$ | 0,0020 | 4,86 | 0,50 |
| | 0,0015 | 5,73 | 0,38 |
| | 0,0010 | 8,19 | 0,25 |
| | 0,0005 | 12,88 | 0,13 |
| | 0,0002 | 14,58 | 0,05 |
| PANI-HCl | 0,0020 | 7,36 | 0,50 |
| | 0,0015 | 9,27 | 0,38 |
| | 0,0010 | 12,57 | 0,25 |
| | 0,0005 | 19,44 | 0,13 |
| | 0,0002 | 28,61 | 0,05 |
| PANI-$HClO_4$ | 0,0020 | 9,44 | 0,53 |
| | 0,0015 | 13,75 | 0,38 |
| | 0,0010 | 17,08 | 0,25 |
| | 0,0005 | 27,08 | 0,12 |
| | 0,0002 | 33,33 | 0,05 |
| PANI-$HNO_3$ | 0,0020 | 2,08 | 0,50 |
| | 0,0015 | 3,44 | 0,38 |
| | 0,0010 | 16,94 | 0,25 |
| | 0,0005 | 7,15 | 0,12 |
| | 0,0002 | 12,08 | 0,05 |
| PANI-$H_2SO_4$ | 0,0020 | 15,00 | 0,50 |
| | 0,0015 | 20,10 | 0,38 |
| | 0,0010 | 25,35 | 0,26 |
| | 0,0005 | 32,99 | 0,13 |
| | 0,0002 | 42,36 | 0,05 |
| PANI | 0,0020 | 6,67 | 0,57 |
| | 0,0015 | 7,40 | 0,37 |
| | 0,0010 | 9,93 | 0,25 |
| | 0,0005 | 13,82 | 0,12 |
| | 0,0002 | 16,36 | 0,05 |

# 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzdeki enerji ihtiyacı bilim insanlarını yenilenebilir enerji kaynaklarına ve enerji depolama sistemlerine yönlendirmektedir. Depolama sistemleri arasında mükemmel çevrim ömrü, yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj süreci gibi avantajlarından dolayı süperkapasitörler dikkat çekmektedir. Bu depolama cihazlarında kapasitansı belirleyen anahtar faktör elektrot tasarımıdır ve yük taşıması farklı mekanizmalarla gerçekleşebilir.

Fakat bu malzemelerin süperkapasitör uygulamalarında çokça kullanılmasına rağmen, kapasitans değerleri geçiş metal oksitlere ve psödokapasitans sergileyen iletken polimerlere kıyasla nispeten düşüktür. Polianilin (PANI), polipirol (PPY) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi psödokapasitif malzemeler, zahmetsiz işlenmesi, kolay sentezi, hafifliği ve düşük maliyeti sayesinde son yıllarda büyük ilgi görmektedir. İletken polimerler arasında polianilin, çevre dostu olması, yüksek iletkenliği, kimyasal stabilitesi ve çok çeşitli uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

Bu tez çalışmasında, çeşitli doplama ajanlarının etkilerinin incelenmesi amacıyla farklı asitlerle katkılanmış iletken polimerler kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentelenen bu iletken polimerler, karbon temelli bir malzeme olan indirgenmiş grafen oksit ile beraber süperkapasitörde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır. 2 elektrotlu süperkapasitör hücresinde sıvı krital jel kullanılarak yapılan deneyler sonucunda PANI-$H_2SO_4$ elektrot, 0.1 $A.g^{-1}$ akım yoğunluğunda 1200 $F.g^{-1}$ ile en yüksek spesifik kapasitansı sağlamıştır. En düşük kapasitans değerini ise 354 $F.g^{-1}$ ile PANI-$HNO_3$ elektrot göstermektedir. Kimyasal karakterizasyon sonuçları incelendiğinde spesifik kapasitansın yüzey alanı, iletkenlik, stabilite veya kristalite gibi bir çok parametreye bağlı olduğu sonucuna varılmaktadır. Süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu göstermesine rağmen düşük enerji yoğunluğuna sahip olması büyük bir dezavantajdır ve bu handikap PANI-$H_2SO_4$ elektrot kullanılarak iyileştirilmiştir. Bu elektrot ile birlikte yüksek spesifik kapasitansa ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitör hücresi elde edilmiş ve süperkapasitör

çalışmalarında temel hedeflerden biri gerçekleştirilmiştir. İleriye yönelik çalışmalarda daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitör elektrotlarının geliştirilmesi ve yüzey alanı, iletkenlik, kristalite veya morfoloji gibi sistemi etkileyen bir çok parametrenin optimize edilmesi önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR


[1] **Petrucci, R. H., Harwood, W. S., & Herring, F. G.** (2010). *General Chemistry: Principles and modern applications (Genel Kimya: İlkeler ve modern uygulamalar) (*T. Uyar & S. Aksoy, Çev.). Ankara: Palme Yayıncılık.

[2] **Çengel, Y. A., & Boles, M. A.** (1996). *Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik* (T. Derbentli, Çev.). İstanbul: Literatür Yayıncılık.

[3] **Liu, C., Li, F., Ma, L. P., & Cheng, H. M.** (2010). Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, *22* (8), E28-E62.

[4] **Koç, E., & Kaya, K.** (2015). Enerji kaynakları–yenilenebilir enerji durumu. *Mühendis ve Makina*, *56* (668), 36-47.

[5] **Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., & Efthimiou, V.** (2009). Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *13* (6-7), 1513-1522.

[6] **Pathak, A. K., Singh, H. M., Chauhan, A., Anand, S., & Tyagi, V. V.** (2016). Thermal Energy Storage: Way of Sustainable Development. *Development, International*, *2* (4), 7-12.

[7] **Koohi-Fayegh, S., & Rosen, M. A.** (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, *27*, 101047.

[8] **Olabi, A. G.** (2017). Renewable energy and energy storage systems. *Energy*, *136*, 1-6.

[9] **Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D., & Aurbach, D.** (2014). On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*, *17* (3), 110-121.

[10] **Kim, B. K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J.** (2015). Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1-25.

[11] **Zhang, F., Zhang, T., Yang, X., Zhang, L., Leng, K., Huang, Y., & Chen, Y.** (2013). A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy & Environmental Science*, *6* (5), 1623-1632.

[12] **Brusso, B., & Chaparala, S.** (2014). The evolution of capacitors [history]. *IEEE Industry Applications Magazine*, *20* (6), 8-12.

[13] **Sharma, P., & Bhatti, T. S.** (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, *51* (12), 2901-2912.

[14] **Simon, P., & Gogotsi, Y.** (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials*, *19* (11), 1151-1163.

[15] **Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlaříková, M.** (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*, *17*, 224-227.

[16] **Url-1**<https://batteryuniversity.com/article/bu-209-how-does-a-supercapacitor-work> erişim tarihi: 14.04.2022.

[17] **Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A., & Seifalian, A. M.** (2018). Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications. *Chemical Reviews*, *118* (14), 6766-6843.

[18] **Tang, S. J., Wang, A. T., Lin, S. Y., Huang, K. Y., Yang, C. C., Yeh, J. M., & Chiu, K. C.** (2011). Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl. *Polymer Journal*, *43* (8), 667-675.

[19] **Cheng, F., Tang, W., Li, C., Chen, J., Liu, H., Shen, P., & Dou, S.** (2006). Conducting poly (aniline) nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in lithium/poly (aniline) rechargeable batteries. *Chemistry–A European Journal*, *12* (11), 3082-3088.

[20] **Özkaynak, M. U., Türker, Y., Dönmez, K. B., Karatepe, N., & Güner, F. S.** High-performance supercapacitor electrolytes based on high-mole-ratio phosphoric acid/lauryl ether surfactant liquid crystalline gel. *International Journal of Energy Research*.

[21] **Olabi, A. G., Abbas, Q., Al Makky, A., & Abdelkareem, M. A.** (2022). Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. *Energy*, *248*, 123617.

[22] **Kulkarni, M. V., Viswanath, A. K., Marimuthu, R., & Seth, T.** (2004). Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids. *Polymer Engineering & Science*, *44* (9), 1676-1681.

[23] **Zhang, M., Nautiyal, A., Du, H., Wei, Z., Zhang, X., & Wang, R.** (2021). Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, *376*, 138037.

[24] **Vivekanandan, J., Ponnusamy, V., Mahudeswaran, A., & Vijayanand, P. S.** (2011). Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Archives of Applied Science Research*, *3* (6), 147-153.

[25] **Deshpande, N., Chakane, S., & Borude, R. R.** (2016). Synthesis and characterization of polyaniline, using different dopant, for sensing application of pollutant gases. *Journal of Atomic, Molecular, Condensed Matter and Nano Physics*, *3* (1), 27-33.

[26] **Li, W., & Wan, M.** (1999). Stability of polyaniline synthesized by a doping–dedoping–redoping method. *Journal of Applied Polymer Science*, *71* (4), 615-621.

[27] **Alesary, H. F., Ismail, H. K., Khudhair, A. F., & Mohammed, M. Q.** (2018). Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer. *Oriental Journal of Chemistry*, *34* (5), 2525.

[28] **Ansari, R., & Keivani, M. B.** (2006). Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies. *E-Journal of Chemistry*, *3* (4), 202-217.

[29] **Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H.** (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, *34* (8), 783-810.

[30] **Sinha, S., Bhadra, S., & Khastgir, D.** (2009). Effect of dopant type on the properties of polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, *112* (5), 3135-3140.

[31] **Sengupta, P. P., Kar, P., & Adhikari, B.** (2009). Influence of dopant in the synthesis, characteristics and ammonia sensing behavior of processable polyaniline. *Thin Solid Films*, *517* (13), 3770-3775.

[32] **Stejskal, J., Riede, A., Hlavatá, D., Prokeš, J., Helmstedt, M., & Holler, P.** (1998). The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*, *96* (1), 55-61.

[33] **Vermisoglou, E. C., Jakubec, P., Bakandritsos, A., Pykal, M., Talande, S., Kupka, V., ... & Otyepka, M.** (2019). Chemical tuning of specific capacitance in functionalized fluorographene. *Chemistry of Materials*, *31* (13), 4698-4709.

[34] **Alencherry, T., Naveen, A. R., Ghosh, S., Daniel, J., & Venkataraghavan, R.** (2017). Effect of increasing electrical conductivity and hydrophilicity on the electrosorption capacity of activated carbon electrodes for capacitive deionization. *Desalination*, *415*, 14-19.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** **:** Merve METİN ÇELENK

**ÖĞRENİM DURUMU:**

- **Lisans** **:** 2020, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** **:** 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği

**MESLEKİ DENEYİM:**

- 2022 (Devam Ediyor), Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Teknik Uzman.
- 2019, TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi, Stajyer Üretim Mühendisi.
- 2018, Bilim İlaç, Stajyer Kalite Mühendisi.