

AKÜ FEMÜBİD 23 (2023) 041203 (898-913)

AKU J. Sci. Eng. 23 (2023) 041203 (898-913)

DOI: 10.35414/akufemubid.1240402

Araştırma Makalesi / Research Article

PPy/SbO_x-SnO₂ Anot Aktif Malzemesinin Tek Basamakta Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması

Meliha Gözde ÇEKİÇ, Erhan KARACA, Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ*

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara.

gzdcekc@gmail.com.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-3439-3212>

erhankaraca@hacettepe.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9100-8870>

Sorumlu yazar e-posta*: npekmez@hacettepe.edu.tr.

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-7223-790X>

Geliş Tarihi: 22.01.2023 Kabul Tarihi: 21.08.2023

Öz

Anahtar kelimeler

Antimon oksit-
kalay oksit;
Polipirol;
Kompozit;
Elektrosentez;
Süperkapasitör.

Bu çalışmada süperkapasitör anodu için pirol (Py), Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄/asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) PPy, nano-SbO_x ve nano-SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit elektrot hazırlandı. Çok döngülü dönüşümlü voltametri ile kalem ucu grafit elektrot yüzeyine sentezlenen kompozitin ve karşılaştırmak için PPy homopolimerinin elektrokimyasal özellikleri sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde CV, GCD ve EIS yöntemleri ile incelendi. 5 A g⁻¹'de PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrodun spesifik kapasitansı 363,1 F g⁻¹ iken PPy kaplı elektrodunki 304,7 F g⁻¹'dir. FESEM, EDX, XRD ve XPS teknikleri kullanılarak grafit plaka yüzeyine sentezlenmiş PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin karakterizasyonu gerçekleştirildi. Asimetrik süperkapasitör hücresi, anot aktif malzeme olarak grafit kağıt yüzeyinde PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplama ve katot aktif malzeme olarak grafit kağıt yüzeyinde aktif karbon esaslı kaplama kullanılarak polivinil alkol (PVA)/H₂SO₄ jel elektroliti içinde hazırlandı. Burada mekanik dayanımını arttırmak için PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti CMC (karbosimetil selüloz) varlığında sentezlendi. Hücre, 2,5 A g⁻¹'de 15,3 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 1,77 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu sergiledi.

One-step Electrochemical Synthesis of PPy/SbO_x-SnO₂ Anode Active Material and Supercapacitor Application

Abstract

Keywords

Antimony oxide
– tin oxide;
Polypyrrole;
Composite;
Electrosynthesis;
Supercapacitor

In this study, PPy/SbO_x-SnO₂ composite-coated graphite electrode was prepared for the supercapacitor anode by simultaneous electrochemical synthesis of PPy, nano-SbO_x, and nano-SnO₂ in TBABF₄/acetonitrile solution containing pyrrole (Py), Sb(BF₄)₃, and Sn(BF₄)₂. The electrochemical properties of the composite, which was synthesized by multi-scan cyclic voltammetry on the pencil graphite electrode surface, were investigated in aqueous 100 mM H₂SO₄ solution using CV, GCD, and EIS methods by comparing them with that of the PPy homopolymer prepared in the same way. The specific capacitance of the PPy/SbO_x-SnO₂ composite-coated electrode was 363.1 F g⁻¹ at 5 A g⁻¹, while that of the PPy-coated electrode was 304.7 F g⁻¹. The composite synthesized on the graphite plate surface was characterized using FESEM, EDX, XRD, and XPS techniques. The asymmetric supercapacitor cell was prepared in polyvinyl alcohol (PVA)/H₂SO₄ gel electrolyte using the PPy/SbO_x-SnO₂/CMC composite coating on the graphite paper surface as the active anode material and the activated carbon-based coating on the graphite paper surface as the active cathode material. Here, the PPy/SbO_x-SnO₂ composite was synthesized in the presence of CMC (carboxymethyl cellulose) in order to increase its mechanical strength. The cell exhibited an energy density of 15.3 Wh kg⁻¹ and a power density of 1.77 kW kg⁻¹ at 2.5 A g⁻¹.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Artan çevre kirliliği ve enerji ihtiyacından dolayı bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama aygıtları ilgi çekmektedir. Bataryalar yüksek enerji yoğunluğu sağlarken şarj-deşarj süreleri oldukça uzundur (Simon vd. 2014). Süperkapasitörler ise kısa sürede şarj-deşarj olurlar ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler (Meng vd. 2017). Süperkapasitörlerde etkili elektron taşınımı ve iyon difüzyonu için elektrodun seçimi önemlidir ve performansı elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansı, elektrodun potansiyel aralığı ve elektrolit gibi birçok faktöre bağlıdır. Süperkapasitörler elektrokimyasal çifte tabaka kapasitörleri (EDLC), psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler olmak üzere farklı enerji depolama mekanizmasına sahiptir. EDLC etkin yüzey alanı sayesinde yüksek enerji yoğunluğu sağlar. Psödokapasitör hızlı tersinir redoks reaksiyonları sayesinde EDLC'e göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptir. Psödokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksitler/hidroksitler, iletken polimerler vb. kullanılmaktadır. İletken polimerler yüksek spesifik kapasitans, yüksek iletkenlik, kolay sentezlenebilme, esneklik ve çevre dostu olmaları gibi avantajlarına rağmen düşük döngü ömrüne sahiptirler. İletken polimerler metal oksitler/hidroksitler veya karbon bazlı malzemeler ile kompozitleri halinde kullanıldığında döngü ömürleri ve enerji depolama kapasiteleri geliştirilebilmektedir (Zhao vd. 2020). İletken polimerler arasında polipirol (PPy) diğerlerine göre yüksek iletkenlik, yüksek enerji yoğunluğu ve hızlı şarj-deşarj kapasitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Abdah vd. 2020). Metal oksitler ise bol bulunmaları ve yüksek teorik kapasitans değerleri gibi avantajlara sahiptir (An vd. 2019). Süperkapasitör çalışmalarında PPy'ün çeşitli metal oksitler (MnO_2 , MoO_3 , NiO , V_2O_5) ile kompozitlerinin spesifik kapasitans ($204 - 970,85 \text{ F g}^{-1}$), enerji yoğunluğu ($18 - 63,9 \text{ Wh kg}^{-1}$), güç yoğunluğu ($301 - 2000 \text{ W kg}^{-1}$) değerlerinin diğerleriyle yarışabilir düzeyde olduğu ve $0,5 - 2 \text{ A g}^{-1}$ 'da $1000 - 6000$ döngü sonrasında kapasitanslarının $\%57,0 - \%95,7$ 'ini koruduğu belirlenmiştir (Karaca

vd. 2018, Deng vd. 2021, Golkhatmi vd. 2021, Pourfarzad vd. 2021).

Antimon oksit dopant veya katalizör olarak kullanılan malzemelerden biridir (Allen vd. 2013). Son yıllarda lityum- ve sodyum- iyon bataryalar için Sb/Sb_2O_3 veya bunun indirgenmiş grafen oksit (rGO), karbon nanofiber ile kompozitleri çalışılmış ve $100-3300 \text{ mA g}^{-1}$ 'de spesifik kapasitansının $212-790,9 \text{ mAh/g}$ olduğu ve $50 - 500$ döngü sonrasında kapasitesinin $\%89 - \%98,8$ 'ini koruduğu bildirilmiştir (Hong vd. 2014, Hong vd. 2015, Kim vd. 2019, Zhou vd. 2019, Zhang vd. 2022). Sb_2O_3/SnO_2 kompozitinin sentezlendiği lityum-iyon batarya çalışmasında 250 döngü sonrası 100 mA g^{-1} 'de kapasite 910 mAh g^{-1} bulunmuştur. Karbon ara katmanlı Sb_2O_3/SnO_2 kompozitinin sentezlendiği sodyum-iyon batarya çalışmasında ise 100 döngü sonrası 1500 mA g^{-1} 'de kapasite 269 mAh g^{-1} bulunmuştur. Bu çalışmalarda SnO_2 'nin kapasitansa katkı sağladığı Sb_2O_3 'ün de kapasite kaybını önlediği bildirilmiştir (Du vd. 2021, Zhang vd. 2021). Başka bir pil araştırmasında, $PPy/Sb/Sb_2O_3$ kompoziti elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve PPy'nin yüksek yüzey alanı sayesinde 100 döngü sonrası 66 mA g^{-1} 'de yüksek kapasite ($512,01 \text{ mAh g}^{-1}$) sergilediği bildirilmiştir (Nam vd. 2015).

Süperkapasitör elektrot aktif malzemesi olarak SnO_2 'nin PPy ile kompoziti (PPy/SnO_2) kimyasal olarak sentezlenmiş, 1 M H_2SO_4 içinde $0,5 \text{ A g}^{-1}$ 'de spesifik kapasitans değeri 523 F g^{-1} bulunmuş, 1500 döngü sonrasında kapasitesinin $\%94$ 'ünü korumuştur (Hamidouche vd. 2022). Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kimyasal sentezlenmiş grafen/PPy/ SnO_2 nanokompoziti kullanıldığında ise 1 M H_2SO_4 içinde 1 mV s^{-1} 'de spesifik kapasitans 616 F g^{-1} , güç yoğunluğu $9973,26 \text{ W kg}^{-1}$ ve enerji yoğunluğu $19,4 \text{ Wh kg}^{-1}$ sağlamıştır (Wang vd. 2012). SnO_2 'nin diğer iletken polimerler ile oluşturduğu kimyasal olarak sentezlenmiş kompozitlerin kullanıldığı süperkapasitör çalışmalarının ilkinde (Wang vd. 2013), grafen/PEDOT/ SnO_2 elektrot malzemesinin 1 M H_2SO_4 içinde spesifik kapasitansı 184 F g^{-1} iken 1 M Na_2SO_4 içinde 180 F g^{-1} olarak bulunmuş ve geniş bir aralıkta çalışabildiği

gösterilmiştir. 1 M H₂SO₄ ve Na₂SO₄ içinde 1 A g⁻¹'de 5000 döngüden sonra bile kapasitansının sırasıyla %100 ve %70'ini korumuştur. PANI/SnO₂ nanokompozitinin kimyasal olarak sentezlendiği çalışmada spesifik kapasitans 501 F g⁻¹, güç yoğunluğu 960,6 W kg⁻¹ ve enerji yoğunluğu 66,8 Wh kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Luo vd. 2014). 2000 şarj deşarj döngüsünden sonra kapasitansının %85,8'ini korunduğu bildirilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenmiş rGO/PANI/SnO₂ (GSP) kompozitinin 1 M H₂SO₄ içerisinde üç elektrotlu hücrede incelendiği çalışmada 2 A g⁻¹'de spesifik kapasitansı 340 F g⁻¹ olarak bulunmuş ve 1000 döngü sonrasında kapasitansının %98'ini koruduğu bildirilmiştir (Kandasamy vd. 2020). GSP ve rGO dan hazırlanan asimetric süperkapasitör hücresinde ise güç yoğunluğu 1,07 kW kg⁻¹ ve enerji yoğunluğu 12 Wh kg⁻¹ olduğu gösterilmiştir. Bir başka çalışmada kimyasal olarak sentezlenen grafen/PANI/SnO₂ kompozitinin 1 M H₂SO₄ içerisindeki elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde 5 mV s⁻¹'de spesifik kapasitans değeri 913,4 F g⁻¹ olarak bulunurken 1000 döngü sonrasında başlangıçtaki kapasitansının %90,8'ini koruduğu bildirilmiştir (Jin ve Jia 2015). Sonuç olarak literatürde PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitini içeren aktif elektrot malzemesinin kullanıldığı süperkapasitörler ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

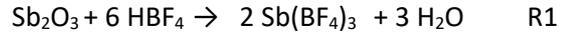
Bu çalışmada süperkapasitör anodu için asetonitril ortamında tek basamakta PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit elektrot hazırlandı. Sentez çözeltisi olarak pirol (Py) monomeri ve Sb(BF₄)₃ ile Sn(BF₄)₂ tuzları ve tuzların sentezi sırasında gelen HBF₄ (su içinde ağırlıkça %48) içeren TBABF₄/asetonitril kullanıldı. Kompozit ve karşılaştırmak için aynı koşullarda sentezlenmiş PPy homopolimer kaplı elektrotların kapasitif ve elektriksel özellikleri sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri, galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak araştırıldı. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamayı karakterize etmek için XPS, XRD, FESEM ve EDX-haritalama teknikleri kullanıldı. Çalışmanın son kısmında anot ve katot olarak sırasıyla PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplı grafit

kağıt (GK) ve aktif karbon bazlı GK kullanılarak polivinil alkol (PVA)/H₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetric süperkapasitör hücresi hazırlandı ve kapasitif performansı araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

2.1 Kimyasallar

Asetonitril (HPLC saflığında, %99,9), Sb₂O₃ (Fisher Chemical, %99), SnO (Fisher Chemical, %98,5), HBF₄ (Sigma, su içinde ağırlıkça %48), tetrabutilamoniyum tetrafloroborat (TBABF₄, Acros Organics, %99), H₂SO₄ (Fluka, %97), karboksimetil selüloz (CMC, Sigma, %96), karbon siyahı (Sigma, %99,5), aktif karbon (Sigma, %99,5) ve polivinil alkol (PVA, Sigma, %99) saflaştırılmadan kullanıldı. Pirol (Py, Sigma, %98) monomeri damıtıldıktan sonra buzdolabında azot atmosferinde saklandı. Kompozitin sentez çözeltisini hazırlamak için stok Sb(BF₄)₃ ve taze hazırlanmış Sn(BF₄)₂ çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltiler, asetonitril ortamında Sb₂O₃'ün ve SnO'nun sulu HBF₄ ile 70 °C'de reaksiyona sokulmasıyla hazırlandı (Aydın vd. 2021):



2.2 Elektrokimyasal Çalışmalar ve Karakterizasyonlar

Elektrokimyasal sentez ve elektrokimyasal testler, referans, karşıt ve çalışma elektrotlarından oluşan üç elektrotlu bir hücre kullanılarak gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak, asetonitril ortamında Ag/AgCl (doğun) ve sulu ortamda doğun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak elektrokimyasal karakterizasyonda kalem ucu grafit (KG, 0,0314 cm²), spektroskopik karakterizasyonda grafit plaka (1,0 cm²), süperkapasitör hücrenin anot ve katot elektrotlarının hazırlanmasında grafit kağıt (GK, 1,0 cm²) kullanıldı. Her bir kaplamadan önce KG elektrodunun yüzeyi sırasıyla 600 ile 4000 arasında gözenek boyutuna sahip zımpara kağıdı ile parlatıldı. Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments 660B ve Gamry Reference 3000 ile gerçekleştirildi.

PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı KG elektrodu, Py (100 mM), Sb(BF₄)₃ (5,0 mM) ve Sn(BF₄)₂ (1,5 mM) içeren TBABF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemi ile PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı sentezi ile tek basamakta hazırlandı. Kompozit içindeki SbO_x ve SnO₂'in kapasiteye etkisini belirlemek için aynı koşullarda PPy sentezlendi ve sonuçlar karşılaştırıldı. 1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesine sahip kaplamalar, CV, EIS ve GCD teknikleri kullanılarak 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde test edildi. EIS ölçümü açık devre potansiyelinde 100 kHz'den 0,01 Hz'e kadar yapıldı. Kaplanmış elektrotların elektriksel parametreleri, ZSimpwin V3.50 yazılımında R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} eşdeğer devre modeli kullanılarak belirlendi. GCD ölçümleri, üç elektrotlu bir hücre kullanılarak 5 A g⁻¹'de gerçekleştirildi. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin spektroskopik karakterizasyonu için FESEM (FEI NOVANOSEM 50), EDX (EDAX), XRD (PANalytical Empyrean) ve XPS (Specs-Flex) yöntemleri kullanıldı.

2.3 Asimetrik Hücre

Asimetrik hücrenin anot aktif malzemesi olarak GK yüzeyine (1,0 cm²) çok döngümlü dönüşümlü voltametri ile PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompoziti kaplandı. Sentez çözeltisi olarak 400 mM Py, 20 mM Sb(BF₄)₃, 6 mM Sn(BF₄)₂ ve 5 mg L⁻¹ CMC içeren 100 mM TBABF₄/asetonitril çözeltisi kullanıldı. CMC, aktif malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için sentez çözeltisine eklendi (Zhao vd. 2017). Katodun aktif malzemesini hazırlamak için karbon siyahı (%10), aktif karbon (%80) ve PVDF (%10) bağlayıcının N-metil-2-pirolidon çözeltisi içerisinde homojen olarak karıştırıldı, GK (1,0 cm²) yüzeyine 150 µm kalınlığında doktor blade tekniği kullanılarak sıvand, 12 saat boyunca etüv içerisinde 80°C'de kurutuldu ve asimetrik hücrenin katodu olarak kullanıldı. Benzer yük değerlerini sağlamaları (q₊ = q₋) için her iki elektrot yüzeyindeki aktif malzemenin kütle yüklemeleri yaklaşık olarak 10 mg cm⁻² olacak şekilde hazırlandı. Hücrenin çalışma potansiyel aralığını belirlemek için anot ve katodun dönüşümlü voltamogramları üç elektrotlu hücre ile 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde alındı. Asimetrik süperkapasitör hücre içinde kullanılan jel elektrolit, 80°C'de 5,0 g

polivinil alkol (PVA) ile 50 mL H₂O karışımına 5,0 g H₂SO₄'in karıştırılmasıyla hazırlandı ve separatörün ön ve arka yüzeyine uygulandı. Separatör olarak camsı mikrofiber filtre kağıdı (Whatman GF/A) kullanıldı. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücre, CV, EIS ve GCD teknikleri kullanılarak test edildi. Hücrenin iç direnci, ZSimpwin V3.50 yazılımında uygun bir eşdeğer devre modeli kullanılarak belirlendi. GCD ölçümleri çeşitli akım yoğunluklarında (2,5 - 10 A g⁻¹) yapıldı. Döngü ömrü 10 A g⁻¹'de 1000 döngü ile belirlendi.

Kaplanmış elektrodun CV'sinden spesifik kapasitans (C_m F g⁻¹) değeri aşağıdaki denklemden hesaplandı (Karaca vd. 2019):

$$C_m = \frac{(I_a + I_c)}{2m(dV/dt)} \quad (1)$$

burada I_a ve I_c (A) sırasıyla CV eğrisinin anodik ve katodik akım değerleri, m (g) elektrot yüzeyine kaplanan aktif malzemenin kütle yüklemesi ve dV/dt (V s⁻¹) tarama hızıdır. m, aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$m = \frac{Q \times M}{F \times n} \quad (2)$$

Denklemden yer alan Q(C) film biriktirilirken harcanan yük miktarı, M pirolün molekül kütlesi (67,09 g mol⁻¹), F Faraday sabiti (96450 C), n katılanmış PPy'nin monomer birimi başına aktarılan elektron sayısı olup 2,25 değeri kullanıldı (Van Dyke ve Martin 1990).

GCD yöntemi kullanılarak kaplanmış elektrodun spesifik kapasitans değeri C_m (F g⁻¹), aşağıdaki denklemden hesaplandı (Karaca vd. 2019):

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (3)$$

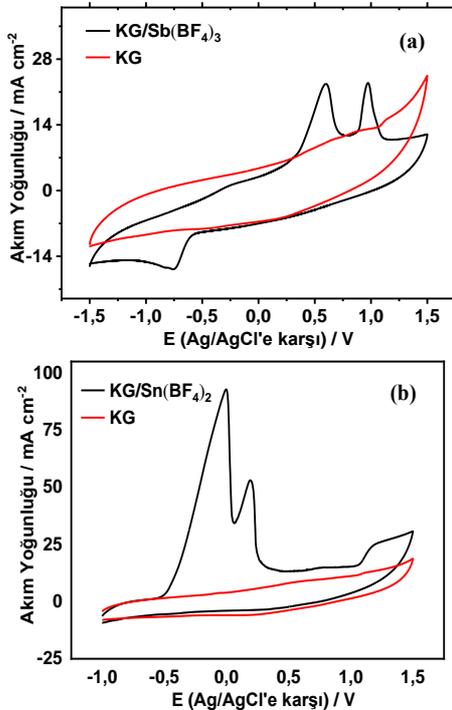
burada I akım değeri, Δt deşarj süresi, m kaplamanın kütle yüklemesi ve ΔV potansiyel aralığıdır (Karaca vd. 2019).

3. Bulgular

3.1 Asetonitril ortamında Sn(BF₄)₂ ve Sb(BF₄)₃'ün Elektrokimyasal Davranışı

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyine SbO_x, SnO₂ ve PPy'in

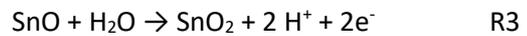
sırasıyla Sb(BF₄)₃, Sn(BF₄)₂ ve Py monomerinden eş zamanlı olarak sentezi gerçekleştirileceğinden öncelikle asidik asetonitril ortamında Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂'nin elektrokimyasal davranışları incelendi (Şekil 1). Şekil 1.(a)'da sunulan dönüşümlü voltamogramda (CV) 0,6 V ve 1,0 V'da (Ag/AgCl'e karşı) gözlenen pikler, Sb³⁺'ün -0,5 V'dan daha negatif potansiyellerde Sb metali olarak biriktirildikten sonra Sb³⁺ ve Sb⁵⁺'e yükseltgenmesine (Kalubarme vd. 2021) aittir. Geri döngüde indirgenme piklerinin olmaması bu yükseltgenmelerin tersinmez olduğu, Sb(BF₄)₃ stok çözeltisinde bulunan HBF₄'den gelen az miktardaki su (185 mM) ile antimon oksite dönüştüğü, söylenebilir (Bkz.3.3). Şekil 1.(b)'de 0,0 V ve 0,2 V'da ki (Ag/AgCl'e karşı) geniş pikler negatif potansiyellerde elektrot yüzeyinde Sn metali olarak biriktirildikten sonra Sn²⁺ ve Sn⁴⁺'ya yükseltgenmesine atfedilebilir (Vicent vd. 1998). Bu yükseltgenmeler de tersinmez olup KG elektrot yüzeyine kalay oksit olarak birikmektedir (Bkz.3.3). Şekil 1'deki voltamogramlar asetonitril ortamında pozitif potansiyellerde antimona ve kalaya ait her iki yükseltgenme basamağının bulunabileceğini göstermektedir.



Şekil 1. (a) Kalem ucu grafit (KG) elektrot yüzeyinde 80 mM HBF₄ + 100 mM TBABF₄ / asetonitril ortamında **(a)** 20 mM Sb(BF₄)₃, **(b)** 250 mM Sn(BF₄)₂'nin dönüşümlü voltamogramı (CV), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

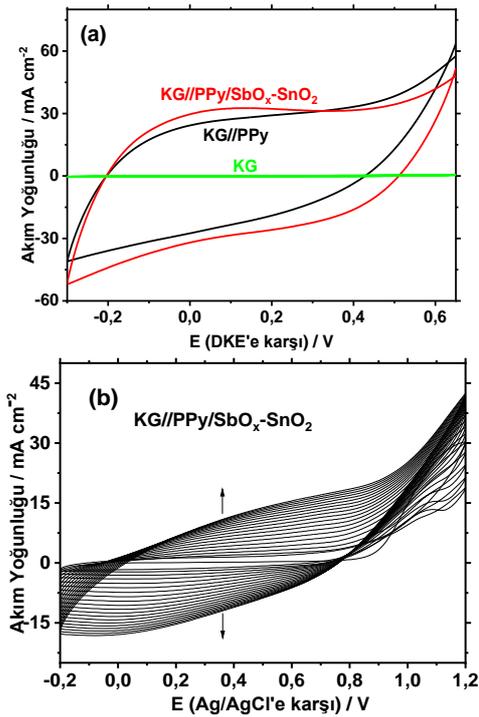
3.2 PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı KG elektrodu hazırlamak için Py, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄ /asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) çok döngülü dönüşümlü voltametri ile (-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) aralığında elektrot yüzeyine PPy, SbO_x ve SnO₂'nin eş zamanlı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirildi. 1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesine ulaştığında potansiyel taraması sonlandırıldı ve siyah renkli kaplamanın sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde (-0,3 V) – (0,65 V) (SCE'e karşı) aralığında CV'si alındı (Şekil 2.(a)). Kaplamaya ait geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerinin olması ve CV'nin dikdörtgenimsi şekli kompozit kaplı elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğuna işaret etmektedir (SuongáOu 2008). Kompozit içindeki SbO_x ve SnO₂'in etkisini belirlemek için aynı koşullarda Py içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde PPy homopolimeri sentezlendi ve sulu H₂SO₄ çözeltisinde CV'si alındı (Şekil 2.(a)). Kaplamalara ait CV'lerden Denklem 1 kullanılarak spesifik kapasitans (C_m) değerleri hesaplandı. Buna göre kompozit kaplı KG elektrodun C_m değeri (298,5 F g⁻¹) PPy kaplı elektrodununkinden (269,6 F g⁻¹) daha yüksek ve kaplanmamış elektrodun yaklaşık olarak 1,8x10² katıdır (Çizelge 1). Kapasitanstaki bu artışın kompozitte bulunan SbO_x ile SnO₂'in psödokapasitif katkısından kaynaklandığı söylenebilir. Böylece süperkapasitörün şarj işlemi sırasında kompozit kaplamanın bileşenlerine (PPy, SnO₂ ve SbO_x) ait R3-R5 (Xue vd. 2009, González-Fuentes vd. 2021) reaksiyonları meydana gelir; boşalma işlemi sırasında ise tersi reaksiyonlar gerçekleşir.



KG elektrot yüzeyine PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın gerçekleştirilmesi esnasında alınan çok döngülü voltamogram Şekil 2.(b)'de gösterilmiştir. Buna göre 0,6 V'dan daha pozitif potansiyellerde Py monomeri yükseltgenir ve sırasıyla pirol katyon radikallerinin birleşmesi, proton kaybı, dimer oluşumu, dimer yükseltgenmesi, dimer ile pirol katyon radikalinin birleşmesi, proton kaybı, trimer,

oligomerler ve en sonunda PPy oluşur. Eş zamanlı olarak 0,6 V ve 0,2 V'dan daha pozitif potansiyellerde (Şekil 1) sırasıyla SbO_x (Sb₂O₃ + Sb₂O₅) ve SnO₂ oluşur (Bkz.3.3). Her döngü sonrasında (0,0 V) – (0,6 V) (Ag/AgCl'e karşı) arasındaki geniş yükseltgenme ve geri döngüdeki (0,5 V) – (-0,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) arasındaki geniş indirgenme pik şiddetlerinin giderek artması elektrot yüzeyine biriktirilen elektroaktif PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit miktarının giderek arttığına işaret eder. Sonuç olarak KG yüzeyine tek basamakta kapasitif özelliğe sahip PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplama elde edilmiştir.

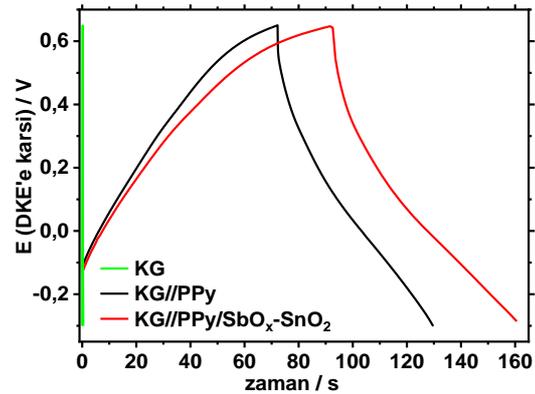


Şekil 2. (a) KG elektrot yüzeyine Py, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit ve Py içeren TBABF₄ / asetonitril çözeltisinde sentezlenen PPy homopolimer kaplamaların (1,0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde) sulu H₂SO₄ çözeltisinde alınan CV'leri, **(b)** asetonitril ortamında PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin sentezi esnasında alınan çok döngülü voltamogram, $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. ($C_{\text{Py}}=100\text{mM}$, $C_{\text{Sb}(\text{BF}_4)_3}=5,0\text{mM}$, $C_{\text{Sn}(\text{BF}_4)_2}=1,5\text{mM}$, $C_{\text{TBABF}_4}=100\text{mM}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100\text{mM}$)

Çizelge 1. PPy/SbO_x-SnO₂, PPy kaplanmış ve kaplanmamış KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen CV ve GCD eğrileri kullanılarak hesaplanan (Denklem 1) spesifik kapasitans (C_m) değerleri.

Elektrot	$C_m / \text{F g}^{-1}$	
	CV	GCD
KG//PPy/SnO ₂ -SbO _x	298,5	363,1
KG//PPy	269,6	304,7
KG	1,6	1,1

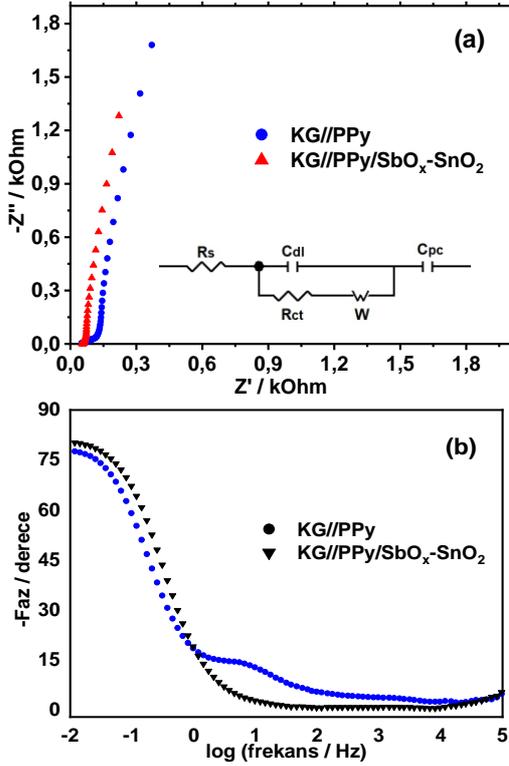
Üç elektrotlu sistemde yapılan Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD) testi ile ticari sonuçlara en yakın C_m değerleri elde edildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit ve karşılaştırmak için PPy homopolimeri kaplı KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda GCD testleri gerçekleştirildi (Şekil 3). Üçgen benzeri şarj-deşarj eğrilerinde doğrusal olmayan bir profilin sergilenmesi kompozit kaplı elektrotların psödokapasitif özelliğe sahip olduğunu doğrular. GCD eğrilerinden yararlanarak Denklem 3'ten C_m değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 1'de sunuldu. Buna göre PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı KG elektroduna ait C_m değeri (363,1 F g⁻¹) PPy kaplı elektrodunkinden (304,7 F g⁻¹) daha yüksektir. Sonuç olarak PPy kaplamanın C_m değerini, SbO_x ve SnO₂ ilavesiyle (PPy/SbO_x-SnO₂) yaklaşık olarak 1,2 kat arttırmış olup kaplanmamış elektrodunkinden de (1,06 F g⁻¹) 3,4x10² kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplanmış KG elektrotların ve kaplanmamış KG elektrodunun sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda kaydedilen GCD eğrileri.

Şekil 4 PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı ve PPy homopolimeri kaplı KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde 100 kHz-10 mHz frekans aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerini Nyquist ve Bode eğrileri olarak göstermektedir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin gerçek eksenle kesişimi elektrot malzemenin iç direncinin, elektrolitin iyonik direncinin ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki direncin toplamı olan çözelti direncini (R_s)

vermektedir (Karaca vd. 2019). Ayrıca Nyquist eğrisindeki yarım dairenin çapı elektrolit ile elektrot arasındaki yük transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. PPy ile karşılaştırıldığında Nyquist eğrilerindeki daha dik çıkış ve Bode eğrisindeki daha büyük maksimum faz açısı bir başka deyişle daha iyi kapasitif davranış PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamasında görülmektedir.



Şekil 4. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplanmış KG'lerin sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde alınan EIS ölçümlerinden elde edilen (a) Nyquist (Şekil içi: eşdeğer devre) ve (b) Bode eğrileri.

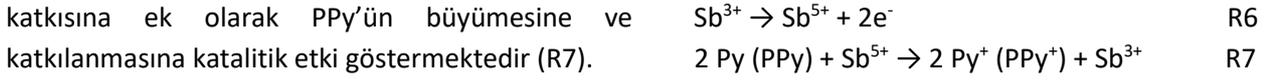
Çizelge 2 ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak Nyquist ve Bode eğrileri ile en iyi çakışan $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ eşdeğer devre modellemesi ile bulunan parametrelerin değerlerini göstermektedir. Eşdeğer devre modellemesinde yer alan R_s çözelti direnci, C_{dl} çifte tabaka kapasitansı, R_{ct} yük transfer direnci, W Warburg direnci ve C_{pc} psödokapasitans parametrelerine karşılık gelir. PPy/SbO_x-SnO₂ ve PPy kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında R_{ct} değeri 1,05 Ω cm² değerinden 0,075 Ω cm² değerine düşmekte, C_{pc} değeri ise 0,29 F cm⁻²'den 0,33 F cm⁻²'ye yükselmektedir. Bu sonuçlar PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrodun kapasitif özelliğinin PPy homopolimer kaplı elektrodunkine göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

3.3 PPy/SbO_x-SnO₂ Kompozit Kaplamanın Spektroskopik Karakterizasyonu

TBABF₄/asetonitril ortamında grafit levha yüzeyine çok döngülü dönüşümlü voltametri ile biriktirilen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın diğer kaplamalarla karşılaştırmalı olarak XPS, XRD, FESEM ve EDX analizleri gerçekleştirildi.

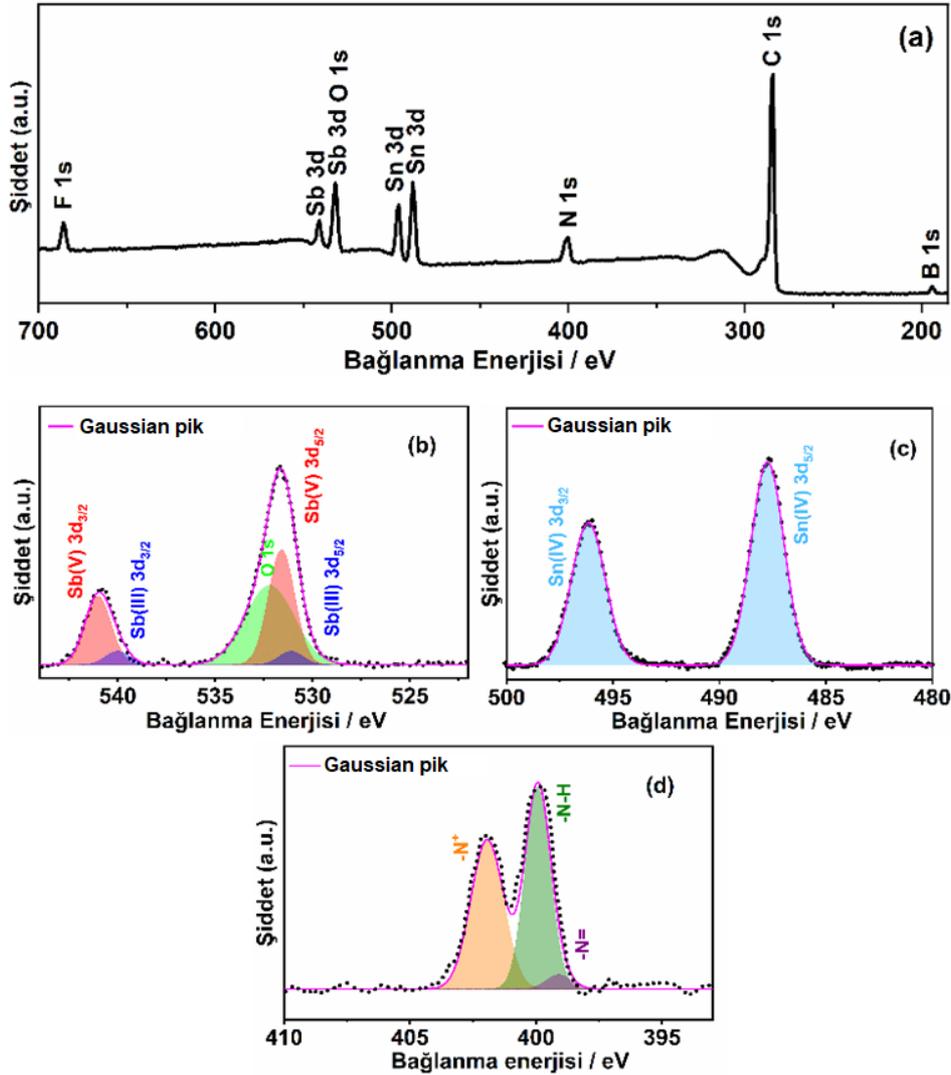
XPS

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın genel XPS spektrumunda Sb 3d, Sn 3d, N 1s, C 1s, B 1s, F 1s ve O 1s pikleri gözlemlendi (Şekil 5.(a)). Sb, Sn ve N pikleri dekonvole edildiğinde Sb(III) 3d_{3/2} (539,7 eV), Sb(III) 3d_{5/2} (531,1 eV), Sb(V) 3d_{3/2}(540,5 eV), Sb(V) 3d_{5/2}(531,8 eV), Sn(IV) 3d_{3/2}(495,8 eV), Sn(IV) 3d_{5/2}(487,3 eV), -N=(398,0 eV), N-H(399,9 eV), ve -N⁺(402,0 eV), pikleri (Delfani vd. 2022), antimon belirlendi (Şekil 5. (b-d)). Bu sonuçlardan antimon, Sb(III) ve Sb(V) olmak üzere her iki değerlik basamağındaki oksitlerini oluştururken kalayın sadece Sn(IV) oksit olarak biriktiği çıkarımı yapılabilir. -N=, N-H, ve -N⁺ varlığı ise PPy'nin kompozitte kısmen yükseltgenmiş olarak bulunduğunu gösterir. Aynı koşullarda biriktirilmiş PPy/SnO₂ kompozit kaplamanın XPS spektrumunda (Şekil 6) Sn 3d, C 1s, N 1s, F 1s, B 1s ve O 1s pikleri gözlemlendi. Sn piki dekonvole edildiğinde 495,8 eV ve 487,3 eV'daki pikler sırasıyla Sn(IV) 3d_{3/2} ve Sn(IV) 3d_{5/2}'ye aittir (Delfani vd. 2022). N piki dekonvole edildiğinde -N=, N-H ve -N⁺ yapıları belirlendi (Çekiç vd. 2023). Buradan kompozit yapısında üçlü kompozitte olduğu gibi sadece SnO₂ bulunduğu ve kısmen yükseltgenmiş PPy bulunduğu çıkarımı yapılabilir. Ancak üçlü kompozitten farklı olarak ikili kompozitte -N-H'nin -N⁺'ya oranının daha yüksek olması sentez çözeltisinde bulunan Sb³⁺'nin elektrokimyasal yükseltgenmesiyle oluşan Sb⁵⁺'nin (R6), Py (PPy)'ü katalitik olarak yükselttiğine işaret etmektedir (R7). Şekil 1'deki voltamogramlarda görülen pik potansiyelleri karşılaştırıldığında da bu çıkarım doğrulanmaktadır. Py monomerinin yükseltgenmeye başlaması (0,6 V), Sn²⁺'ninkinden daha pozitif potansiyelde (0,2 V), Sb⁵⁺'ninkinden daha negatif potansiyelde (1,0 V) gerçekleşmektedir. Böylece sentez çözeltisinde bulunan Sn²⁺, SnO₂ oluşumu nedeniyle sadece psödokapasitif katkı sağlarken; Sb³⁺, SbO_x oluşumu nedeniyle psödokapasitif

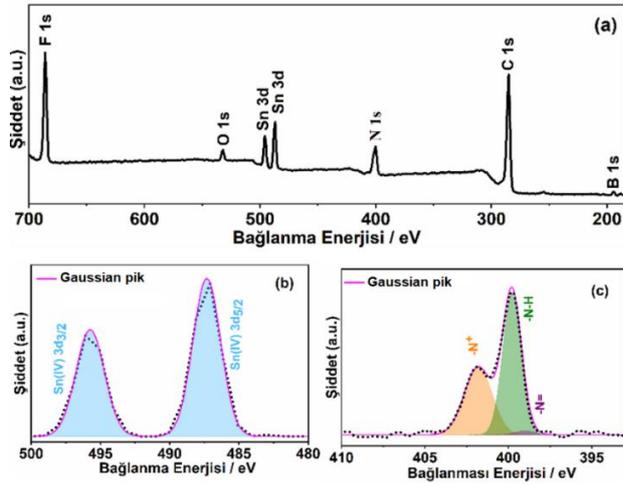


Çizelge 2. PPy/SnO₂-SbO_x ve PPy kaplanmış KG elektrotlarının sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisi içerisinde alınan EIS spektrumlarının ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} devresi ile çakıştırılması sonucu elde edilen parametrelerin değerleri.

Elektrot	R _s / Ω cm ²	C _{dl} / mF cm ⁻²	R _{ct} / Ω cm ²	W / Ω s ^{-1/2} cm ⁻²	C _{pc} / F cm ⁻²	χ ²
KG//PPy/SbO _x -SnO ₂	1,83	14,0	0,075	0,82	0,33	0,00092
KG//PPy	1,95	0,95	1,05	0,45	0,29	0,0036
KG	2,00	0,07	7800	---	---	0,0052



Şekil 5. Grafit levha yüzeyine biriktirilen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplamanın (a) genel XPS spektrumu ve (b) Sb 3d, (c) Sn 3d, (d) N 1s XPS taramaları.



Şekil 6 Grafit levha yüzeyine sentezlenmiş PPy/SnO₂ kompozit kaplamanın (a) genel XPS spektrumu ve (b) Sn 3d, (c) N 1s XPS taramaları.

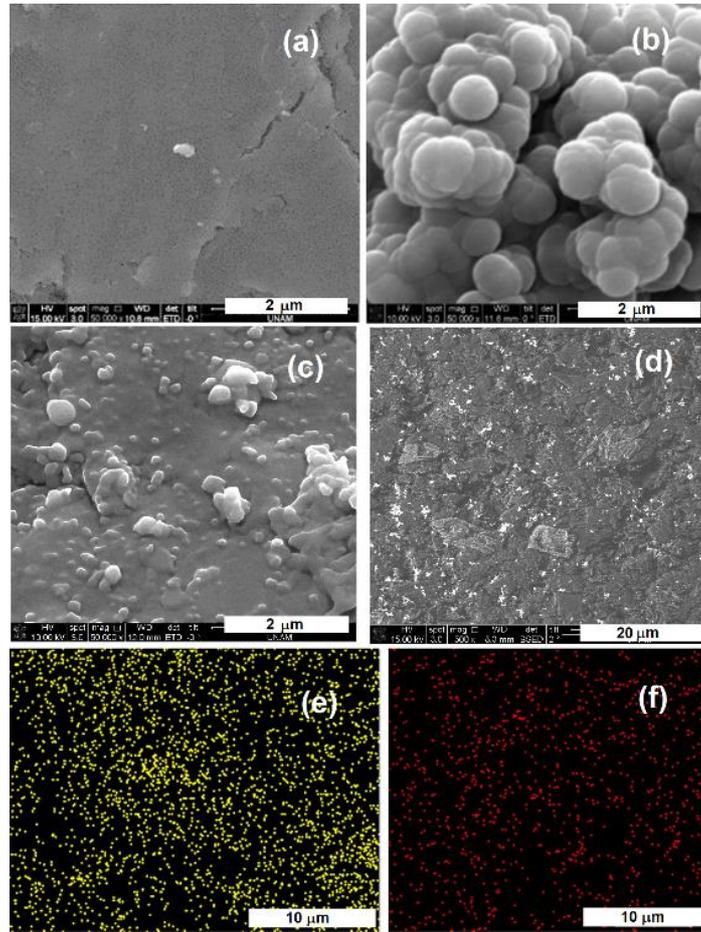
FESEM ve EDX

Grafit levha yüzeyine çok döngülü dönüşümlü voltametri ile sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂ kompozitinin FESEM çalışmaları gerçekleştirildi ve aynı koşullarda sentezlenen PPy kaplamanınkiyle birlikte Şekil 7'de sunuldu. Kaplanmamış ve PPy homopolimeri ile kaplanmış grafit levha yüzeylerinin FESEM-ikincil elektron (FESEM-SE) görüntüleri karşılaştırıldığında PPy'e ait karnabahar yapısı açıkça görülmektedir (Şekil 7.(a, b)). PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamanın FESEM-SE görüntüsü (Şekil 7.(c)) ise PPy'ninkinden farklı olup (Şekil 7.(b)), küçük tanecikler içeren daha düzgün bir yüzey sergilemiştir. Ağır atomların parlak ve açık renkli olarak ortaya çıktığı FESEM-BSE görüntüsünden ve EDX-Sb ile EDX-Sn haritalamalarından (Şekil 7.(d-f)) metal oksitlerin kaplama içinde homojen olarak dağıldığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni metal oksitlerin elektrokimyasal olarak biriktirilmeleri olmalıdır. Elektrokimyasal sentezin bu yönüyle diğer yöntemlere göre üstünlük sağladığı bilinmektedir

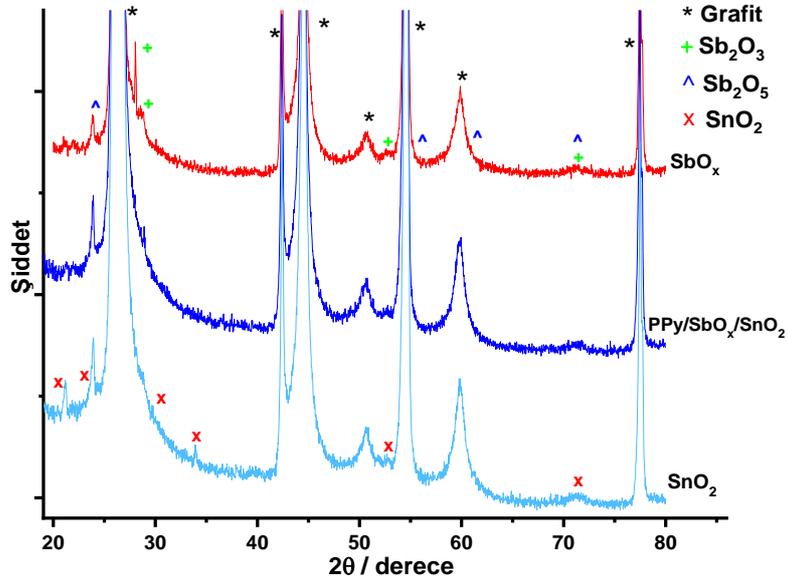
(Karaca vd. 2019). Ayrıca EDX haritalamalarından (Şekil 7.(e, f)) SbO_x ve SnO₂ kaplanmış grafit levha yüzeyinde kalay ve antimonun sırasıyla %1,5 ve %1,2 oranında bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak kaplama içinde SnO₂ ve SbO_x çok az miktarda bulunmasına rağmen bunların psödokapasitif katkıları (R3, R4) ve kaplama içinde homojen olarak dağılmaları kapasiteyi arttıran iki önemli etkidir (Çizelge 1).

XRD

PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı ve aynı koşullar altında asetonitril ortamında Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂'ten elektrokimyasal olarak sentezlenen SbO_x ve SnO₂ kaplı grafit levha yüzeylerinin XRD analizleri gerçekleştirildi (Şekil 8). Bütün spektrumlarda gözlenen 26,4°, 42,3°, 44,5°, 50,7°, 54,5°, 59,9° ve 77,5°deki pikler grafit (JCPDS: 26-1076) levha substrattan kaynaklanmaktadır. Sadece SbO_x sentezlenmiş yüzeyden alınan spektrumda 28,1°, 28,6°, 52,6°, 71,2° ve 71,2°, 55,2°, 60,9°, 23,9°de gözlenen pikler sırasıyla Sb₂O₃ (JCPDS: 43-1071) ve Sb₂O₅ 'e (JCPDS: 50-1376) aittir. Sadece SnO₂ sentezlenmiş yüzeyden alınan spektrumda 29,8°, 23,8°, 21,2°, 33,9°, 52,8° ve 71,2°deki pikler SnO₂'e (JCPDS: 29-1484) aittir. Scherrer denklemi ile metal oksitlerin kristal boyutları hesaplandı ve yaklaşık olarak Sb₂O₃ için 77,8 nm, Sb₂O₅ için 28,3 nm ve SnO₂ için 28,9 nm bulundu. Bu da elektrokimyasal olarak sentezlenen metal oksitlerin nano yapıda olduğunu göstermektedir. PPy/SbO_x-SnO₂ kaplamanın XRD spektrumunda SnO₂ ve SbO_x'in bütün pikleri metal oksitlerin tek başına sentezlendiği yüzeylerin spektrumlarınıninkinden daha düşük şiddette olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni metal oksitlerin kompozit içinde %1,5 ve %1,2 oranında (EDX haritalamalarından) bulunması olmalıdır.



Şekil 7. (a) Kaplanmamış (b) PPy kaplı grafit levha yüzeyinin FESEM-SE görüntüleri; PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı grafit levha yüzeyinin (c) FESEM-SE, (d) FESEM-BSE görüntüleri ve (e) EDX-Sb, (f) EDX-Sn haritalamaları.



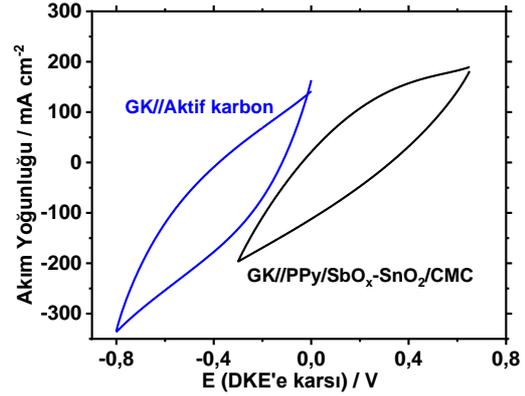
Şekil 8. Grafit levha yüzeyine sentezlenen PPy/SbO_x-SnO₂, SbO_x ve SnO₂ kaplamaların XRD spektrumları.

3.4 PPy/SbO_x-SnO₂ kaplı grafit kağıt ile hazırlanan asimetric süperkapasitör hücre

Bu çalışmada asimetric hücrede enerji yoğunluğunun ana kaynağı olan anot aktif malzemesi olarak PPy/SbO_x-SnO₂ kullanıldı. Bu malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti, CMC (karbosimetil selüloz) varlığında biriktirildi. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozitinin sentezi büyük alanlı (1,0 cm²) grafit kağıt (GK) elektrot yüzeyine 400 mM Py, 20 mM Sb(BF₄)₂, 6 mM Sn(BF₄)₂ ve 5 mg L⁻¹ CMC içeren 100 mM TBABF₄/asetonitril çözeltisinde 10 mV s⁻¹de çok döngülü dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirildi. Asimetric hücreye güç yoğunluğu sağlayan ana kaynak olan katodun aktif elektrot malzemesi gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı karışımdan hazırlandı. Bu malzeme %10 karbon siyahı, %80 aktif karbon ve %10 PVDF bağlayıcının N-metil-2-pirolidon çözeltisinde homojen olarak karıştırılmasıyla elde edildi. Katot bu karışımın doktor blade metodu kullanılarak 150 µm kalınlığında GK yüzeyine uygulanması ile hazırlandı. Anot ve katot elektrot aktif malzemelerinin kütle yüklemeleri, benzer yük değerlerinin (q₊ = q₋) sağlanması için yaklaşık olarak 10 mg cm⁻²'de sabit tutuldu. Şekil 9 hazırlanan karbon bazlı ve PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kompozit kaplı GK elektrotların sulu 100 mM H₂SO₄ bulunan üç elektrotlu hücrede alınan CV'lerini göstermektedir. Buna göre karbon bazlı elektrot (-1,0 V) – (0,0 V) aralığında ve PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı elektrot (-0,3 V) – (0,65 V) aralığında kapasitif davranış sergilemiş ve hücrenin maksimum potansiyel aralığı 1,65 V olarak belirlenmiştir.

Asimetric hücre içinde kullanılan PVA/H₂SO₄ jel elektrolit, 50 mL su içinde 5 g PVA ve 5 g H₂SO₄'in 80°C'de karıştırılarak ısıtılmasıyla hazırlandı. Jel elektrolit cam mikrofiber filtreli separatörün ön ve arka kısımlarına uygulandıktan sonra hazırlanan anot ve katot arasına yerleştirilerek hücre kapatıldı. Hazırlanan asimetric hücrenin elektrokimyasal karakterizasyonu için CV, EIS ve GCD analizleri gerçekleştirildi. 10 mg cm⁻² kütle yüklemeli anot ve katottan hazırlanmış asimetric hücrenin (0,0 V) – (1,4 V) aralığında alınan CV ve Nyquist eğrisi Şekil 10.(a, b)'de verilmiştir. CV eğrisinin dikdörtgenimsi şekli hazırlanan hücrenin kapasitif özelliğe sahip olduğunu

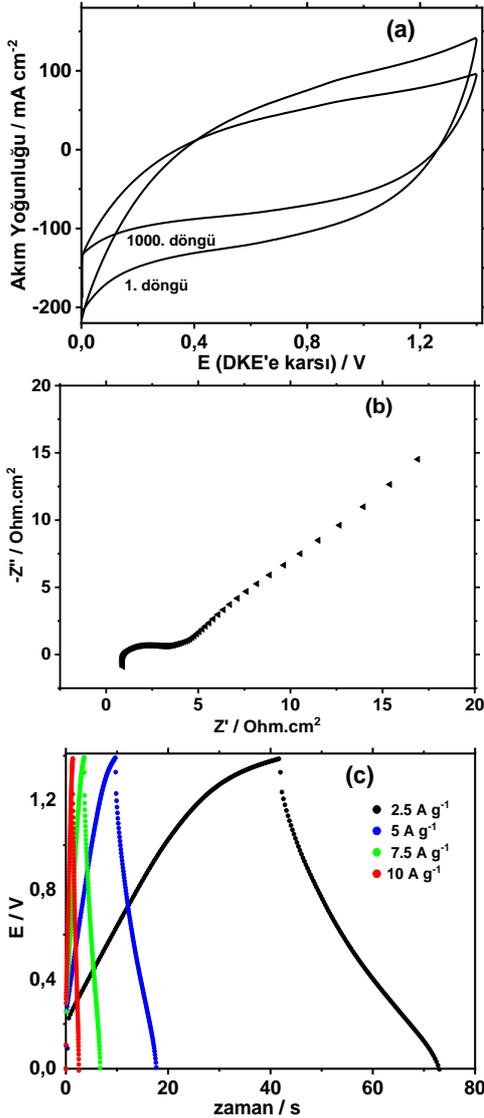
göstermektedir. Nyquist eğrisinde düşük frekanslardaki dik çıkış kapasitif davranışın göstergesi ile ilişkilendirilebilir. ZSimpWin V3.50 yazılımı kullanılarak EIS verilerinden R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc} eşdeğer devre modellemesi ile karşılaştırılarak elde edilen R_{ct} değerinin 3,72 Ω cm² olduğu belirlendi. İç direncin küçük olması hazırlanan hücrenin süperkapasitör olarak uygulanabilirliğini göstermektedir.



Şekil 9. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların sulu 100 mM H₂SO₄ çözeltisinde üç elektrotlu hücrede alınan CV'leri, v = 10 mV s⁻¹.

Hazırlanan asimetric hücrenin (0,0 V) – (1,4 V) aralığında farklı akım yoğunluklarında (2,5 – 10 A g⁻¹) GCD testi yapılmıştır (Şekil 10.(c)). Her bir akım yoğunluğunda kaydedilen eğrinin süperkapasitif davranışın göstergesi olan üçgen benzeri şeklini neredeyse koruduğu görülmektedir. Halbuki elektrodun mevcut tepkisi yüksek akım yoğunluklarında yavaş faradayik redoks kinetiği bir başka deyişle elektrolitin elektrot malzemesine giriş çıkışında difüzyon sınırlaması nedeniyle üçgen davranışın bozulması gerçekleşir. Burada da uygulanan akım yoğunluğu arttıkça GCD eğrilerindeki deşarj sürelerinin hafifçe azalması bu sebeple olmalıdır. Düşük akım yoğunluklarında ise kompozit yapısında bulunan PPy'nin aşırı yükseltgenmesi veya kompozitin yüzeyden pul pul dökülmesi nedeniyle üçgen tipi davranışın bozulması gerçekleşir. Sonuçta akım yoğunluğu arttıkça enerji yoğunluğu 15,3 Wh kg⁻¹'den 1,94 Wh kg⁻¹'e azalırken, güç yoğunluğu 1,77 kW kg⁻¹'den 4,96 kW kg⁻¹'e artmaktadır (Çizelge 3). Asimetric süperkapasitör hücrenin 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda (0,0 V) – (1,4 V) potansiyel aralığında 1000 döngü ile GCD testi gerçekleştirildiğinde döngü

ömrü %68 ve kulombik verim %75 olarak bulunmuştur.



Şekil 10. PPy/SbO_x-SnO₂/CMC kaplı GK (anot) ve karbon bazlı GK (katot) elektrotların PVA/H₂SO₄ jel elektroliti içerisinde hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücresine ait (a) CV'nin 1. ve 1000. döngüleri, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, (b) Nyquist eğrisi ve (c) farklı akım yoğunluklarında (2,5 – 10 A g⁻¹) kaydedilen GCD eğrileri.

Çizelge 3. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücresinin GCD eğrilerinden çeşitli akım yoğunluklarında hesaplanan enerji ve güç yoğunlukları.

J / A g ⁻¹	E / Wh kg ⁻¹	P / kW kg ⁻¹
2,5	15,3	1,77
5,0	7,92	3,43
7,5	4,38	4,63
10	1,94	4,96

Çizelge 4'te bu çalışmada hazırlanan hücrenin kapasitif parametreleri literatürde yer alan benzer PPy/metal oksit temelli bazı çalışmalarınki ile karşılaştırılmıştır. Buna göre hazırlanan hücrenin yüksek güç yoğunluğu ve karşılaştırılabilir bir enerji yoğunluğu ve döngü kararlılığı ile iyi bir elektrokimyasal performans sergilediği söylenebilir. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak diğerlerine göre daha az miktarda metal oksit (kalay ve antimonun sırasıyla %1,5 ve %1,2 oranında) bulunmakla birlikte kapasiteye ciddi oranda katkı sağladığı söylenebilir. Bunun nedeni asetonitril ortamında tek adımda elektrokimyasal olarak eş zamanlı olarak sentezlenen nano boyutlu SbO_x ve SnO₂'in PPy içinde homojen dağılmış olmasıdır. Özellikle SbO_x'in psödokapasitif katkısına ek olarak sentez çözeltisinde bulunan Sb³⁺'in PPy'ün büyümesine ve katılanmasına katalitik etki göstermektedir (R7). Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak bu kompozit, sentez kolaylığı ve çevre dostu olması bakımından diğerlerine göre farklılık göstermektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

PPy/SbO_x-SnO₂ kompoziti, bileşenlerinin eşzamanlı elektrokimyasal sentezi ile kurşun kalem grafit elektrot (PGE), grafit levha, grafit kağıt (GP) yüzeylerine kaplandı. Sentez çözeltisi TBABF₄/asetonitril içinde Py monomeri, Sb(BF₄)₃ ve Sn(BF₄)₂ içermektedir. PPy/SbO_x-SnO₂ kompozit kaplı elektrotun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde spesifik kapasitansı 5 A g⁻¹'de 363,1 F g⁻¹ idi. Karakterizasyon çalışmalarında XPS analizi, kompozitin yapısında Sb(III), Sb(V) ve Sn(II) oksitlerinin varlığını ortaya çıkardı. Anodik potansiyellerde az miktarda oluşan SbO_x (Sb₂O₃, Sb₂O₅) ve SnO₂ parçacıklarının (%1.2 - %1.5) nano ölçekli (28.3 - 77.8 nm) olması ve kompozit kaplama içinde homojen dağılımı sayesinde spesifik kapasitansa önemli katkı sağladığı ortaya çıkarıldı. Sentez çözeltisindeki Sn²⁺, SnO₂ oluşumu nedeniyle kompozite sadece psödokapasitif katkı sağlarken, Sb³⁺, SbO_x'in psödokapasitif özelliğine ek olarak PPy oluşumu üzerinde katalitik etki göstermektedir. PVA/H₂SO₄ jel elektroliti ile asimetrik bir süperkapasitör hücresi hazırlamak için grafit kağıt yüzeyinde PPy/SbO_x-SnO₂/CMC

kompoziti anot aktif malzeme olarak kullanıldı ve katot aktif malzeme olarak aktif karbon tabakası kullanıldı. Burada PPy/SbO_x-SnO₂ aktif malzemenin mekanik dayanımını arttırmak için kompozit, CMC (karbosimetil selüloz) varlığında sentezlendi. Hücre,

2.5 A g⁻¹'de 15,3 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 1,77 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu gösterdi. 1000 döngü sonunda %75 kulombik verimle, hücre başlangıç kapasitesinin %68'ini korudu.

Çizelge 4. Literatürde yer alan bazı süperkapasitör çalışmaları ve elde edilen sonuçlar.

Elektrot	Spesifik kapasitans / F g ⁻¹	Güç yoğunluğu / kW kg ⁻¹	Enerji yoğunluğu / Wh kg ⁻¹	Döngü Ömrü	Referans
Fe ₂ O ₃ /PPy	697	0,5	96,8	%61,3 (8000)	(Zhang vd. 2022)
PPy/ZnO	161,02	0,16	8,022	%70,7 (5000)	(Xue vd. 2020)
PPy/NaVO ₃	391	0,15	14	%59 (1000)	(Naseeb vd. 2022)
PPy/NiO	679	0,50	94,4	%83,9 (1000)	(El Nady vd. 2022)
Grafen/SnO ₂ /PPy	616	9,97	19,4	%98 (1000)	(Wang vd. 2012)
NiO-CoO-PPy	1123	0,801	35,9	%90,1 (5000)	(Shen vd. 2022)
SnO ₂ /PPy	523	-	-	%94 (1500)	(Hamidouche vd. 2022)
PPy/SbO _x -SnO ₂	363,1	1,77	15,3	%68 (1000)	Bu çalışma

Teşekkür

Bu çalışma, FYL-2022-19924 koduyla Hacettepe Üniversitesi BAP birimi tarafından desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

Abdah, M. A. A. M., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. and Sulaiman, Y., 2020. Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Materials & Design*, **186**, 108199.

Allen, J. P., Carey, J. J., Walsh, A., Scanlon, D. O. and Watson, G. W., 2013. Electronic structures of antimony oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117(28)**, 14759-14769.

An, C., Zhang, Y., Guo, H. and Wang, Y., 2019. Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives. *Nanoscale Advances*, **1(12)**, 4644-4658.

Aydın, Y., Gürü, M. and Akkurt, M., 2021. Investigation Of Synthesis Parameters Of Antimony Fluoroborate And Its Usability As

A Flame Retardant For Cellulosic Fabrics. *Cellulose Chem. Technol*, **55(7-8)**, 893-900.

Çekiç, M. G., Karaca, E. and Pekmez, N. Ö., 2023. A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbO_x composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, **293**.

Delfani, E., Khodabakhshi, A., Habibzadeh, S., Naji, L. and Ganjali, M. R., 2022. Novel mesoporous Co₃O₄-Sb₂O₃-SnO₂ active material in high-performance capacitive deionization. *RSC advances*, **12(2)**, 907-920.

Deng, H., Huang, J., Hu, Z., Chen, X., Huang, D. and Jin, T., 2021. Fabrication of a three-dimensionally networked MoO₃/PPy/rGO composite for a high-performance symmetric supercapacitor. *ACS omega*, **6(14)**, 9426-9432.

Du, Y., Zhang, Y., Li, L., Wang, N. and Chai, Y., 2021. Nano SnO₂ and Sb₂O₃ combined with CNTs as a high-capacity lithium storage material. *Applied Surface Science*, **543**, 148870.

El Nady, J., Shokry, A., Khalil, M., Ebrahim, S., Elshaer, A. and Anas, M., 2022. One-step

- electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Scientific Reports*, **12(1)**, 1-10.
- Golkhatmi, S. Z., Sedghi, A., Miankushki, H. N. and Khalaj, M., 2021. Structural properties and supercapacitive performance evaluation of the nickel oxide/graphene/polypyrrole hybrid ternary nanocomposite in aqueous and organic electrolytes. *Energy*, **214**, 118950.
- González–Fuentes, M. A., Bruno–Mota, U., Méndez–Albores, A., Teutli–Leon, M., Medel, A., Agustín, R., Feria, R., Hernández, A. A. and Méndez, E., 2021. Synthesis and Characterization of Uncracked IrO₂–SnO₂–Sb₂O₃ Oxide Films Using Organic Precursors and Their Application for the Oxidation of Tartrazine and Dibenzothiophene. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, **16(3)**.
- Hamidouche, F., Sanad, M. M., Ghebache, Z. and Boudieb, N., 2022. Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO₂/polypyrrole composites for supercapacitor applications. *Journal of Molecular Structure*, **1251**, 131964.
- Hong, K.-S., Nam, D.-H., Lim, S.-J. and Kwon, H., 2014. Enhanced Electrochemical Performance of Sb and Sb₂O₃ Composite By Electrodeposition for Na-Ion Batteries. *ECS Meeting Abstracts*. (2): p. 257.
- Hong, K.-S., Nam, D.-H., Lim, S.-J., Sohn, D., Kim, T.-H. and Kwon, H., 2015. Electrochemically synthesized Sb/Sb₂O₃ composites as high-capacity anode materials utilizing a reversible conversion reaction for Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, **7(31)**, 17264-17271.
- Jin, Y. and Jia, M., 2015. Design and synthesis of nanostructured graphene-SnO₂-polyaniline ternary composite and their excellent supercapacitor performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **464**, 17-25.
- Kalubarme, R. S., Park, C. J., Kale, B. B. and Gosavi, S. W., 2021. Highly crystalline antimony oxide octahedron: an efficient anode for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 3809 - 3818.
- Kandasamy, M., Seetharaman, A., Chakraborty, B., Babu, I. M., William, J. J., Muralidharan, G., Jothivenkatachalam, K. and Sivasubramanian, D., 2020. Experimental and Theoretical Investigation of the Energy-Storage Behavior of a Polyaniline-Linked Reduced-Graphene-Oxide–Sn O₂ Ternary Nanohybrid Electrode. *Physical Review Applied*, **14(2)**, 024067.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. Electrochemical synthesis of PPy composites with nanostructured MnOx, CoOx, NiOx, and FeOx in acetonitrile for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, **305**, 502-513.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. Galvanostatic synthesis of nanostructured Ag-Ag₂O dispersed PPy composite on graphite electrode for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, **44(1)**, 158-170.
- Karaca, E., Gökçen, D., Pekmez, N. Ö. and Pekmez, K., 2019. One-step electrosynthesis of polypyrrole/PbOx composite in acetonitrile as supercapacitor electrode material. *Synthetic Metals*, **247**, 255-267.
- Karaca, E., Pekmez, K. and Pekmez, N. O., 2018. Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical

- supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **273**, 379-391.
- Kim, S., Qu, S., Zhang, R. and Braun, P. V., 2019. High volumetric and gravimetric capacity electrodeposited mesostructured Sb₂O₃ sodium ion battery anodes. *Small*, **15(23)**, 1900258.
- Luo, Z., Zhu, Y., Liu, E., Hu, T., Li, Z., Liu, T. and Song, L., 2014. Synthesis of polyaniline/SnO₂ nanocomposite and its improved electrochemical performance. *Materials Research Bulletin*, **60**, 105-110.
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. and Chen, L., 2017. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy*, **36**, 268-285.
- Nam, D. H., Hong, K. S., Lim, S. J., Kim, M. J. and Kwon, H. S., 2015. High-performance Sb/Sb₂O₃ anode materials using a polypyrrole nanowire network for Na-ion batteries. *small*, **11(24)**, 2885-2892.
- Naseeb, I., Almashhadani, H. A., Macadangdang Jr, R. R., Ullah, S., Khan, M. F., Kamran, M., Qureshi, N. and Naseeb, F., 2022. Interfacial polymerization synthesis of polypyrrole and sodium metavanadate (PPy/NaVO₃) composite as an excellent performance electrode for supercapacitors. *Results in Chemistry*, **4**, 100446.
- Pourfarzad, H., Badrnezhad, R., Ghaemmaghami, M. and Saremi, M., 2021. In situ synthesis of C₃N₄/PPy/MnO₂ nanocomposite as a high performance active material for asymmetric supercapacitor. *Ionics*, **27(9)**, 4057-4067.
- Shen, Z.-M., Luo, X.-J., Zhu, Y.-Y. and Liu, Y.-S., 2022. Facile co-deposition of NiO-CoO-PPy composite for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, **51**, 104475.
- Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B., 2014. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, **343(6176)**, 1210-1211.
- SuongáOu, F., 2008. Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, **(20)**, 2373-2375.
- Van Dyke, L. S. and Martin, C. R., 1990. Electrochemical investigations of electronically conductive polymers. 4. Controlling the supermolecular structure allows charge transport rates to be enhanced. *Langmuir*, **6(6)**, 1118-1123.
- Vicent, F., Morallon, E., Quijada, C., Vazquez, J. L., Aldaz, A. and Cases, F., 1998. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, **28(6)**, 607-612.
- Wang, W., Hao, Q., Lei, W., Xia, X. and Wang, X., 2012. Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *Rsc Advances*, **2(27)**, 10268-10274.
- Wang, W., Lei, W., Yao, T., Xia, X., Huang, W., Hao, Q. and Wang, X., 2013. One-pot synthesis of graphene/SnO₂/PEDOT ternary electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **108**, 118-126.
- Xue, B., Wang, J.-Y., Sun, J., Yu, S.-J. and Shen, Z.-Q., 2009. Electrochemical Oxidation of Imazethapyr on Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ Anode for Waste Water Treatment. *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. p. 1-4.
- Xue, J., Yang, Q., Guan, R., Shen, Q., Liu, X., Jia, H. and Li, Q., 2020. High-performance ordered porous Polypyrrole/ZnO films with improved specific capacitance for

supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, **256**, 123591.

Zhang, G., Cao, W., Zhang, H., Hou, Y. and Guo, J., 2022. Facial Synthesis of Fe₃O₄/PPy Core–Shell Composite Electrode Material for Boosted Supercapacity. *Energy & Fuels*, **36(9)**, 5018-5026.

Zhang, G., Qu, Y., Zhao, F., Dang, R., Yang, J., Wang, L., Zhang, Y. and Duan, L., 2021. Carbon-Interlayer SnO₂–Sb₂O₃ Composite Core–Shell Structure Anodes for Sodium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, **8**, 606237.

Zhang, L., Song, Y., Hu, Y., Ruan, H., Bai, J., Li, S., Liu, Y. and Guo, S., 2022. Flexible Sb/Sb₂O₃-C nanofibers as binder-free anodes for high-performance and stable sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **890**, 161913.

Zhao, C., Jia, X., Shu, K., Yu, C., Wallace, G. G. and Wang, C., 2020. Conducting polymer composites for unconventional solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, **8(9)**, 4677-4699.

Zhao, D., Zhang, Q., Chen, W., Yi, X., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., Li, X. and Yu, H., 2017. Highly Flexible and Conductive Cellulose-Mediated PEDOT:PSS/MWCNT Composite Films for Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, **9(15)**, 13213-13222.

Zhou, X.-z., Lu, H.-j., Tang, X.-c., Zeng, Y.-p. and Yu, X., 2019. Facile synthesis of Sb@Sb₂O₃/reduced graphene oxide composite with superior lithium-storage performance. *Journal of Central South University*, **26(6)**, 1493-1502.