



Araştırma Makalesi - Research Article

Nano-CrO_x Enkapsüle Edilmiş Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması

Electrochemical Synthesis and Supercapacitor Application of Nano-CrO_x Encapsulated Polypyrrole

Erhan Karaca^{1*}

Geliş / Received: 27/05/2023

Revize / Revised: 05/08/2023

Kabul / Accepted: 07/08/2023

ÖZ

Süperkapasitör anot aktif malzemesi olarak nano boyutlu PPy/CrO_x kompoziti çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemiyle grafit folyo (GF) yüzeyine pirol ve Cr(BF₄)₃ içeren asetonitril/HBF₄/LiBF₄ çözeltisinde PPy ve CrO_x'in eş zamanlı sentezi ile biriktirildi. Kompozitin elektrokimyasal özellikleri Li₂SO₄ çözeltisinde CV ve EIS yöntemleri kullanılarak ve spektroskopik karakterizasyonu FESEM, EDX, TEM ve XPS teknikleri kullanılarak incelendi. Sulu ortamdan farklı olarak bu çalışmada gerçekleştirilen asetonitril ortamında Cr(II), Cr(III), Cr(VI) yükseltgenme basamaklarını içeren oksijen eksikliğine sahip CrO_x'in sentezlenebildiği ortaya konmuştur. Bileşenlerin eş zamanlı sentezi sayesinde kısmen yükseltgenmiş PPy kümelerinin içine %6 oranında CrO_x enkapsüle olmuştur. 4 mg cm⁻² kütle yüklemesinde PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun 50 mV s⁻¹'de C_m değeri 150 F g⁻¹ olup, PPy'e göre daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. Bu nedenle az miktarda nano CrO_x'in, kompozit spesifik kapasitansına psödokapasitif katkı sağladığı söylenebilir. Asimetrik süperkapasitör hücresi, PPy/CrO_x kompozit ve PVC/karbon kaplı GF elektrotlar kullanılarak polivinil alkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde hazırlandı. Hücre, 5 A g⁻¹'de 20,1 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu ve 3,50 kW kg⁻¹ güç yoğunluğu sergiledi.

Anahtar Kelimeler- Krom oksit, Polipirol, Kompozit, Elektrosentez, Süperkapasitör

ABSTRACT

Nano-sized PPy/CrO_x composite was deposited on a graphite foil (GF) surface using multi-cyclic voltammetry via simultaneous synthesis of PPy and CrO_x from an acetonitrile/HBF₄/LiBF₄/solution containing pyrrole and Cr(BF₄)₃. The electrochemical properties of the composite were examined using CV and EIS techniques in a Li₂SO₄ solution, and it was characterized by FESEM, EDX, TEM, and XPS methods. This study revealed that oxygen-deficient CrO_x containing Cr(II), Cr(III), and Cr(VI) oxidation states could be synthesized in acetonitrile, unlike in aqueous medium. CrO_x with a 6% ratio was encapsulated within the partially oxidized PPy clusters thanks to the simultaneous synthesis of components. The specific capacitance of the PPy/CrO_x composite-coated electrode with a mass loading of 4 mg cm⁻² was 150 F g⁻¹ at 50 mV s⁻¹, which was higher than that of PPy. Thus, it could be revealed that a small amount of nano CrO_x provided a considerable pseudocapacitive contribution to the composite. An asymmetric supercapacitor cell was constructed with PPy/CrO_x composite- and PVC/carbon- coated GF electrodes in a polyvinyl alcohol (PVA)/Li₂SO₄ gel electrolyte. The cell exhibited an energy density of 20.1 Wh kg⁻¹ and a power density of 3.50 kW kg⁻¹ at 5 A g⁻¹.

Keywords- Chromium oxide, Polypyrrole, Composite, Electrosynthesis, Supercapacitor

^{1*}Sorumlu yazar iletişimi: erhankaraca@hacettepe.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-9100-8870>)

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

I. GİRİŞ

Artan çevre kirliliği ve artan enerji ihtiyacı, enerji depolama aygıtları olan bataryalar, süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi çözümlerin popülerliğini arttırmaktadır. Bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu sağlamlarına rağmen, süperkapasitörler kısa sürede şarj-deşarj olabilirler ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler. Süperkapasitörlerin performansı, elektrodun niteliğine, çalışma potansiyel aralığına ve elektrolite bağlıdır. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabaka kapasitörleri, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler gibi farklı enerji depolama mekanizmalarına sahiptirler. Aktif elektrot malzemesi olarak iletken polimerler, metal oksitler, mxene yapıları gibi malzemeler kullanılabilir. İletken polimerlerden polipirol (PPy), yüksek iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve yüksek kapasitesi nedeniyle araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat PPy'nin düşük mekanik dayanımı nedeni ile döngü ömürleri düşüktür. Bu nedenle, PPy ile grafen [1], mxene, metal-organik çerçeveler [2], sülfür [3] ve oksit [4-6] yapılarının kompozitleri oluşturularak PPy'nin mekanik dayanımını ve kapasiteyi arttırmak üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metal oksitlerden Cr₂O₃ yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenliği, düşük maliyeti ve çeşitli yükseltgenme basamaklarına (+2, +3, +6) sahip olması ile dikkat çekmektedir. Krom oksitler arasında Cr₂O₃ en kararlı form olup PPy [7], grafen [8] ve çok duvarlı karbon nanotüp [9] gibi bileşenlerle oluşturulan kompozitleri, aşınma ve korozyona karşı dirençli olabilirler.

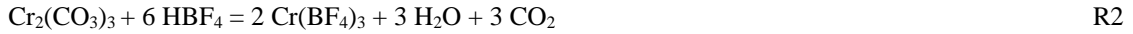
2015'de Cr₂O₃'ün termal olarak sentezlendiği bir çalışmada KOH çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiş ve -0,5 ile 0,0 V aralığında 0,25 A g⁻¹'de 290 F g⁻¹ elde edilmiştir [10]. Başka bir çalışmada termal olarak sentezlenen Cr₂O₃ için KOH çözeltisinde -0,2 ile 0,6 V aralığında 130 F g⁻¹ değeri bulunmuştur [11]. 2017'de termal olarak sentezlenen Cr₂O₃ çok duvarlı karbon nanotüpler ile karıştırılarak kompozit hazırlanmış, asimetrik hücrede kullanılmış ve 0,25 A g⁻¹'da 0,45 V hücre potansiyelinde %88 döngü ömrü ile 15,2 Wh kg⁻¹ ve 0,266 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiştir [9]. Farklı bir çalışmada süperkapasitör anot malzemesi olarak kullanılmak üzere sulu ortamda PPy filmi üzerine katodik olarak metalik krom biriktirilmiş, daha sonra KOH çözeltisinde anodik olarak yükseltgeyerek Cr₂O₃'e dönüştürülmüştür [12]. Hazırlanan elektrot Na₂SO₄ çözeltisinde incelendiğinde -1,0 ile 1,0 V arasında dikkörtgenimsi davranış sergilemiş, oluşan tabakalı yapının elektrot/elektrolit etkileşimini arttırdığı ve iç direnci azalttığı bu nedenle kapasitede de ciddi artış sağladığı bildirilmiştir. Kütle yüklemesi hakkında bilgi verilmeyen bu çalışmada a 0,5 mA cm⁻²'de 49,57 Wh kg⁻¹ ve 49,75 kW kg⁻¹ değerlerine 97% verimle ulaşılmıştır. 1000 döngü sonunda kapasitesinin %89'unu koruduğu belirtilmiştir. 2018'de pirol ve anilin monomerleri, Cr₂O₃ ve grafen oksit varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirilerek PPy/Cr₂O₃ ve polianilin/Cr₂O₃ kompozitleri sentezlenmiş ve CV, EIS, GCD ile test edilmiştir [8]. Bu elektrotlar kullanılarak Na₂SO₄ çözeltisinde hazırlanan simetrik hücre 0,8 V çalışma voltajında sırasıyla 8,0 Wh kg⁻¹ ve 3,6 kW kg⁻¹, 21,1 Wh kg⁻¹ ve 3,589 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiştir. Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada [13] ise termal olarak elde edilen Cr₂O₃ KOH çözeltisinde 0,45 V çalışma voltajına sahip olduğu, hazırlanan asimetrik hücrenin 1,45 V hücre potansiyelinde 1 A g⁻¹'de 14,7 Wh kg⁻¹ ve 0,568 kW kg⁻¹ değerlerine ve ayrıca 3000 döngüde %98'lik ömre sahip olduğu belirlenmiştir. Burada kullanılan elektrotların %76 psödokapasitif, 24% difüzyon sınırlı reaksiyon mekanizması ile şarj-deşarj olduğu belirtilmiştir. 2020'de yapılan bir çalışmada flor katkılı kalay oksit yüzeyine katodik potansiyelde sentezlenen krom oksihidroksit 400-500 derecede ısıtılarak Cr₂O₃ elde edilmiş ve nanoyapısından dolayı enerji depolama uygulamalarında kullanılabilmesi belirtilmiştir [14]. 2021'de sol-jel metodu ile elde edilen Cr₂O₃ için 0,7 V hücre potansiyelinde 0,5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 12,5 Wh kg⁻¹ ve 0,3125 kW kg⁻¹ değerleri elde edilmiş, 3000 döngü sonunda ise ömrünün %85'ini koruduğu bildirilmiştir.

Bu çalışmada literatürden farklı olarak PPy/CrO_x kompoziti grafit folyo (GF) yüzeyine pirol monomeri ve Cr(BF₄)₃ içeren ve HBF₄/LiBF₄/asetonitril ortamında PPy ve CrO_x'in (Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI)) eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile biriktirildi. Kompozit kaplama aynı prosedür ile sentezlenen CrO_x ve PPy homopolimer kaplamalar ile karşılaştırılarak XPS, FESEM, TEM ve EDX-haritalama teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kompozit kaplı elektrodun elektriksel ve kapasitif özellikleri 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde PPy homopolimer kaplamanınki ile karşılaştırılarak CV ve EIS yöntemleri ile incelendi. PPy/CrO_x ve PVC/karbon kaplanmış GF elektrotlar kullanılarak polivinil alkol/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetrik hücre hazırlandı, enerji ve güç yoğunluğu, kulombik verimi ve 5000 döngü sonundaki döngü ömrü test edildi. Anodun post-mortem analizi 5000 döngü sonunda PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun yüzeydeki değişimler, FESEM ile incelenerek gerçekleştirildi.

II. MATERYAL VE METOT

A. Kimyasallar

Asetonitril (HPLC saflığında, %99,9), Cr₂(SO₄)₃, BaCO₃ (%99), HBF₄ (dietyl eter kompleksi, %50-55), LiBF₄ (%98), Li₂SO₄ (%99), karbon siyahı (%99,5), aktif karbon (%99,5), polivinil alkol (PVA, %99), polivinil klorür (PVC, %99) ve tetrahidrofuran (THF, %99,9) Sigma'dan tedarik edildi ve ek işlem uygulanmadan kullanıldı. Pirol (Py, Sigma, %98) monomeri damıtıldı ve -4° C'de azot atmosferinde saklandı. Kompozitin sentez çözeltisinde kullanılan Cr(BF₄)₃, asetonitril ortamında Cr₂(SO₄)₃, BaCO₃ ve HBF₄'ün 70 °C'de reaksiyona (R1, R2) sokulmasıyla hazırlandı:



B. Elektrokimyasal Çalışmalar ve Karakterizasyonlar

Elektrokimyasal çalışmalar referans, karşıt ve çalışma elektrotlarını içeren üç elektrotlu hücre ile gerçekleştirildi. Asetonitrilde Ag/AgCl (doğgun) ve suda doğgun kalomel elektrot (SCE) referans elektrot olarak, grafit çubuk karşıt elektrot olarak kullanıldı. Üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodu olarak ve anot ile katot elektrotlarının hazırlanmasında 5 mm kalınlığında grafit folyo (Sigraflex, GF, 1,0 cm²) kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar Gamry Reference 3000 ile gerçekleştirildi.

PPy/CrO_x kaplı GF elektrodu, Py (100 mM) ve Cr(BF₄)₃ (10,0 mM) içeren HBF₄ (50,0 mM)/LiBF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde çok döngüli dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak PPy ve CrO_x'in eş zamanlı sentezi ile tek basamakta 4,0 mg cm⁻² kütle yüklemesinde hazırlandı. Kompozit içindeki CrO_x'ün toplam kapasiteye etkisi aynı koşullarda sentezlenen PPy homopolimer kaplama ile karşılaştırılarak incelendi. Kaplamalar 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde CV ve EIS teknikleri kullanılarak test edildi. EIS ölçümü 100.000 Hz'den 10 mHz'e açık devre potansiyelinde gerçekleştirildi. Elektriksel parametreleri, ZSimpwin yazılımında R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pe} eşdeğer devresi kullanılarak karşılaştırıldı. Kaplamaların spektroskopik karakterizasyonu FESEM (FEI), EDX (EDAX), TEM, (FEI Tecnai, yüksek kontrastlı geçirimsiz elektron mikroskobu) ve XPS (Specs-Flex) yöntemleri ile gerçekleştirildi.

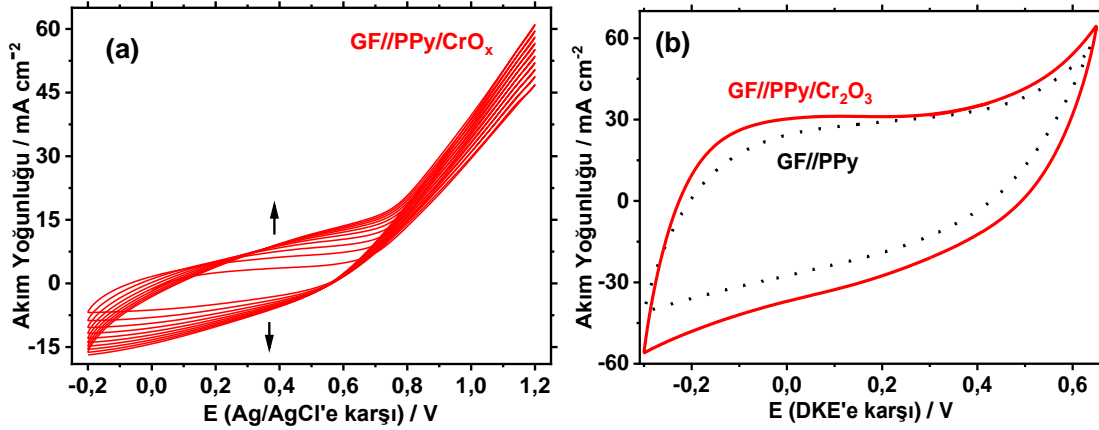
C. Süperkapasitör Test Hücresi

Asimetrik süperkapasitör hücresinin anot aktif malzemesi olarak GF yüzeyine sentezlenmiş PPy/CrO_x kompoziti ve katot aktif malzemesi olarak GF yüzeyine kaplanmış karbon esaslı elektrot kullanıldı. Karbon elektrodu karbon siyahı (%8), aktif karbon (%82) ve PVC (%10) bağlayıcısının THF içinde çözüldükten sonra hava tabancası kullanılarak GF yüzeyine püskürtülmesiyle hazırlandı, ardından 80°C'de bir gece boyunca etüvde kurutuldu. Yük dengesini sağlamak (q₊ = q₋) için elektrot yüzeyindeki aktif malzemelerin kütle yüklemeleri CV'ler kullanılarak yaklaşık anot için 4,0 mg cm⁻² ve katot için 6,0 mg cm⁻² olarak belirlendi. Anot ve katodun elektriksel özellikleri 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde üç elektrotlu hücrede CV'leri alınarak incelendi. Hücrede kullanılan jel elektrolit, 3,0 g PVA ile 30 mL H₂O karışımına 3,0 g Li₂SO₄'in 80°C'de bir saat karıştırılmasıyla hazırlandı. Camsı mikrofiber filtre kağıdının (Whatman GF/A) önüne ve arkasına jel elektrolitin uygulanmasından sonra hücre birleştirildi. Hazırlanan hücre CV ve GCD teknikleri kullanılarak test edildi. GCD ölçümleri çeşitli akım yoğunluklarında (5 - 15 A g⁻¹) yapıldı ve hücrenin iç direnci hesaplandı. Döngü ömrü 15 A g⁻¹'de 5000 döngü ile belirlendi.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

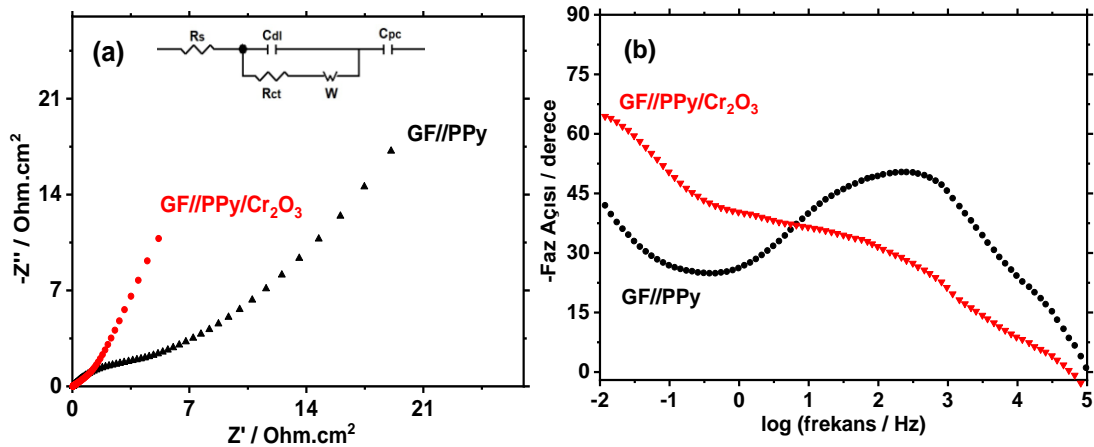
A. PPy/CrO_x Kompozitinin Sentezi ve Elektrokimyasal Testleri

PPy/CrO_x kompoziti, Py (100 mM), Cr(BF₄)₃ (10,0 mM) içeren HBF₄ (50,0 mM)/LiBF₄ (100 mM)/asetonitril çözeltisinde (sentez çözeltisi) çok döngüli dönüşümlü voltametri yöntemi ile (-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı) aralığında grafit folyo (GF) elektrot yüzeyine PPy ve CrO_x'in (Cr(II), Cr(III), Cr(VI)) Bkz: Bölüm III. B.) eş zamanlı elektrokimyasal sentezi ile hazırlandı. Şekil 1. (a)'da görüldüğü gibi sentez esnasında geniş yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetleri artan taramalarda giderek artmaktadır. Bu da her döngü sonrasında elektrot yüzeyine biriken kompozit miktarının giderek arttığına işaret etmektedir. Kompozit kaplı elektrodun kapasitif davranışını incelemek için Li₂SO₄ çözeltisinde 50 mV s⁻¹'de (0,65 V) – (-0,3 V) (DKE'e karşı) aralığında CV'si alındı (Şekil 1. (b)). PPy yükseltgenirken, kromda daha yüksek değerliklere eş zamanlı olarak yükseltgenmekte geri döngüde ise indirgenmektedirler. Geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerinin dikdörtgenimsi şekle sahip olması kompozit elektrodun kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir [15]. 4 mg cm⁻² kütle yüklemesinde PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun spesifik kapasitansı 150 F g⁻¹ olarak hesaplandı. Kompozit içindeki CrO_x'in toplam kapasiteye etkisinin incelenmesi amacıyla PPy homopolimeri aynı koşullarda Cr(BF₄)₃ içermeyen sentez çözeltisinde biriktirildi. Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV'den aynı kütle yüklemesinde PPy homopolimer kaplı elektrot için spesifik kapasitans 118 F g⁻¹ olarak belirlendi. 10,0 mM 'den daha büyük Cr(BF₄)₃ derişimleri denendiğinde ise kompozit kapasitesinde belirgin bir değişim olmamıştır. Kompozit kaplı elektrot kapasitansının PPy homopolimer kaplı elektrodununkine göre daha büyük bir değere sahip olması CrO_x'in psödokapasitif katkı göstermesinin bir sonucu olmalıdır.



Şekil 1. (a) GF elektrot yüzeyine PPy/CrO_x kompozit sentezi sırasında kaydedilen çok döngülü voltamogram (b) PPy homopolimer ve kompozit kaplamalarının 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen CV'leri, tarama hızı:50 mV s⁻¹.

Kompozit ve homopolimer kaplamalarının EIS ölçümleri alındı ve Şekil 2'de Nyquist ve Bode eğrileri olarak sunuldu. Homopolimer kaplama ile karşılaştırıldığında kompozit kaplamada Nyquist eğrisindeki daha dik çıkış (Şekil 2. (a)) ve Bode eğrisindeki daha yüksek maksimum faz açısı (Şekil 2. (b)) daha iyi bir kapasitif davranışın göstergesidir. EIS verileri kullanılarak $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ eşdeğer devre modellemesi ile belirlenen parametreler Tablo 1'de sunulmuştur. Bu modelde yer alan R_s çözelti direnci, C_{dl} çifte tabaka kapasitansı, R_{ct} yük transfer direnci, W Warburg direnci ve C_{pc} psödokapasitansı göstermektedir. PPy/CrO_x ve PPy kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında R_{ct} değeri azalırken C_{pc} değeri artmaktadır. Bu sonuçlar PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun PPy homopolimere göre daha iyi kapasitif davranış sergileyerek kompozit içindeki CrO_x'in PPy'ye katkısını göstermektedir. Bu bulgular CV sonuçlarıyla uyum içindedir.



Şekil 2. GF elektrot yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kompozit ve PPy homopolimer kaplı elektrotların 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen (a) Nyquist (şekil içi: eşdeğer devre) ve (b) Bode grafikleri.

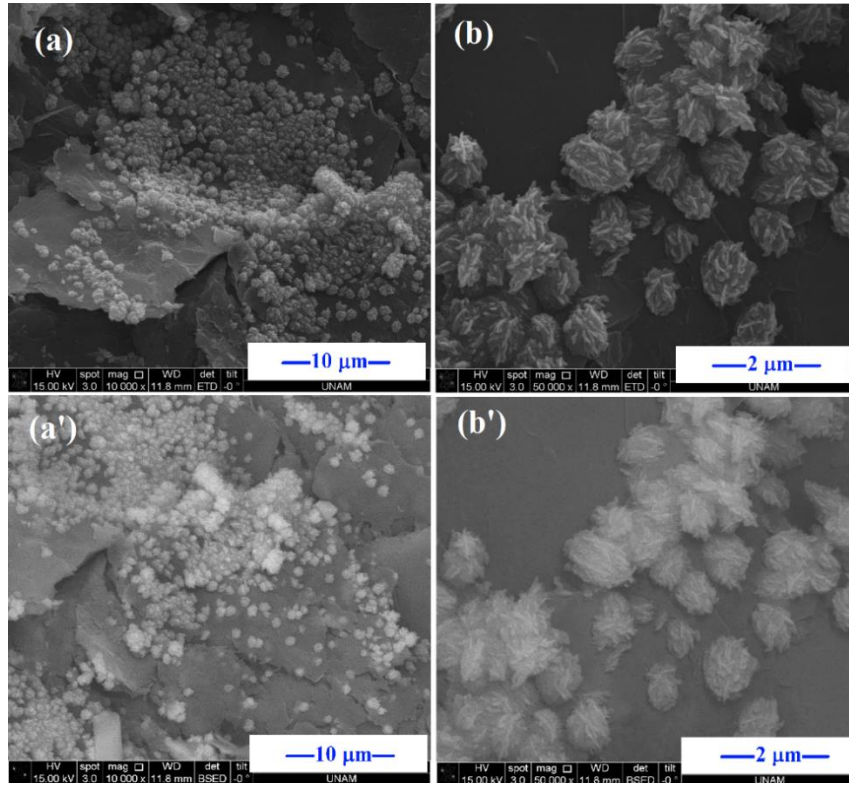
Tablo 1. PPy/CrO_x kompozit ve PPy homopolimer kaplı elektrotlara ait EIS verilerinden (Şekil 2) $R_s(C_{dl}(R_{ct}W))C_{pc}$ devresi kullanılarak elde edilen parametreler.

Elektrot	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl} / \text{mF cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$W / \Omega \text{ s}^{-1/2} \text{ cm}^2$	$C_{pc} / \text{F cm}^2$	$\chi^2 \times 10^{-3}$
GF//PPy/CrO _x	0,23	6,21	0,11	0,32	0,34	6,0
GF//PPy	0,71	0,58	7,25	0,14	0,21	5,9

B. Kaplamaların Spektroskopik Karakterizasyonu

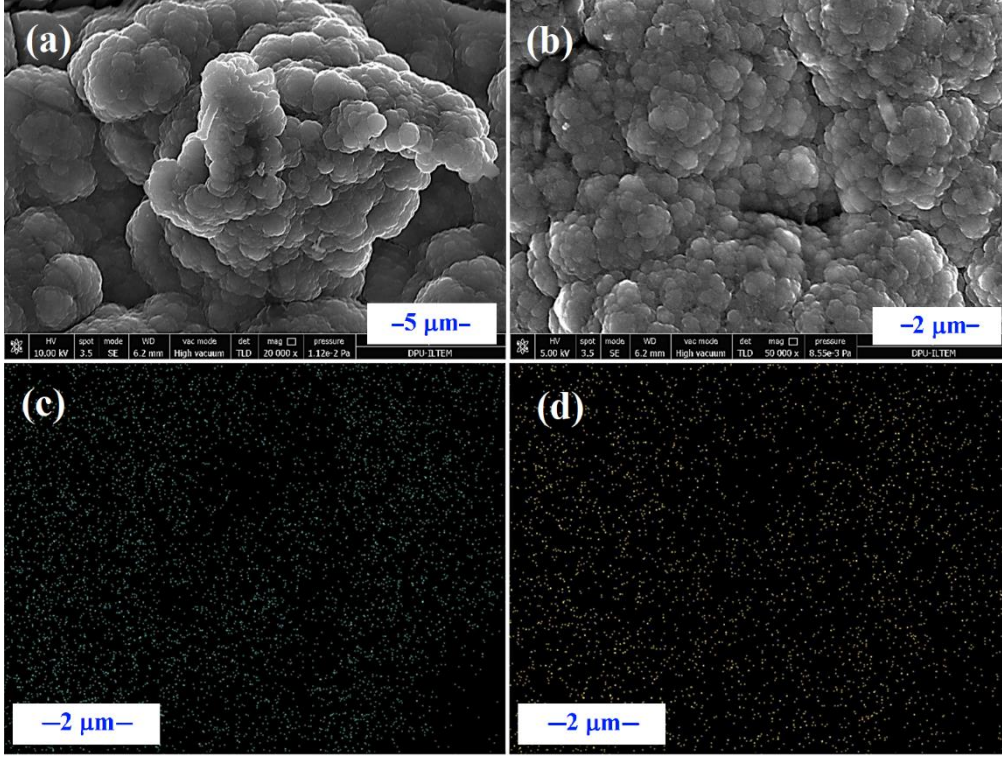
GF elektrot yüzeyinde CrO_x oluşumunu doğrulamak için Py monomeri içermeyen sentez çözeltisinde (Cr(BF₄)₃, HBF₄, /LiBF₄/asetonitril), kompozit sentezi ile aynı prosedür ((-0,2 V) – (1,2 V) (Ag/AgCl'e karşı)) uygulandı, ardından GF yüzeyi FESEM-SE ve FESEM-BSE ile incelendi (Şekil 3). FESEM-SE görüntülerinden yaklaşık 80 nm genişlikte 150 nm uzunlukta yaprak tipi yapılar içeren süngerimsi morfolojiye sahip [7, 10, 12] oluşumlar gözlemlendi (Şekil 3. (a), (b)). Şekil 3. (a'), (b)'de görüldüğü gibi bu yapılar FESEM-BSE görüntüsünde parlak kontrastta sahiptir, bu da yüzeyde biriken yapıların kroma (dolayısıyla CrO_x) ait olduğunu açıkça ortaya

koymaktadır. Böylece kompozit kaplamanın gerçekleştirildiği prosedürün uygulanması sırasında PPy ile birlikte eş zamanlı olarak CrO_x 'in biriktirilmesinin mümkün olabileceği ortaya çıkmıştır.

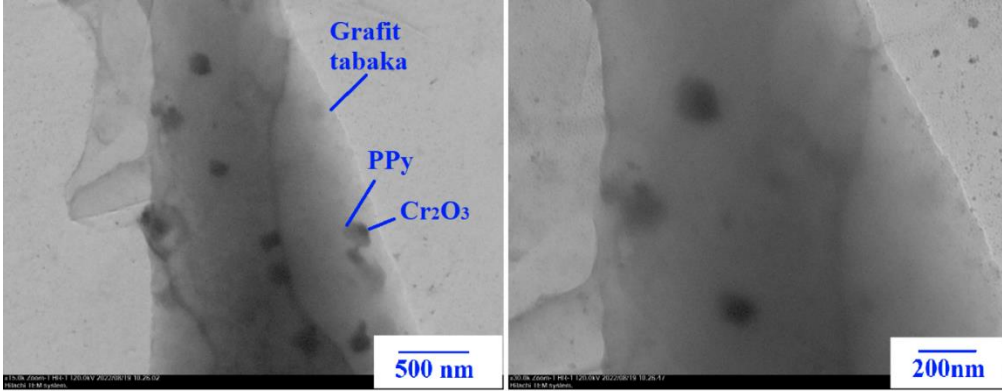


Şekil 3. GF elektrot yüzeyine kompozit kaplamanın gerçekleştirildiği prosedür kullanılarak biriktirilen CrO_x kaplamasının (a) (b) FESEM-SE ve (a') (b') FESEM-BSE görüntüleri.

PPy/ CrO_x kompozit kaplamanın spektroskopik karakterizasyonu için FESEM, EDX haritalama, TEM ve XPS analizleri gerçekleştirildi. Kompozit kaplamanın FESEM-SE görüntüsü incelendiğinde PPy'nin karakteristiği olan küçük boyutlu tipik karnabahar yapısı [12, 16] gözlenmektedir (Şekil 4. (a), (b)). Bu morfoloji süperkapasitör elektrot yüzey alanını artırmakta ve aynı zamanda iyonların aktif malzemeye giriş çıkışına avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, kompozit kaplamanın Cr ve O EDX haritalamaları gerçekleştirildi (Şekil 4. (c), (d)). Her iki elementin de yüzeyde homojen olarak dağılması kompozit yapısında CrO_x varlığını doğrulamaktadır ve kompozitte Cr miktarı yaklaşık olarak %6 (ağırlıkça) oranındadır. PPy/ CrO_x kompozitinin kontrasta dayalı TEM görüntülemesinde siyah bölgeler CrO_x e ait iken, bunu çevreleyen gri bölgeler PPy e aittir (Şekil 5). Buna göre 50-80 nm büyüklüğünde biriktirilebilen kompozitin sentezi esnasında büyüyen PPy kümeleri içine CrO_x 'in enkapsüle olduğu çıkarımı yapılabilir, bu da poroz yapılı bir yüzey oluşumunu sağlar. Ayrıca literatürdeki grafit//PPy/ MnO_2 çalışmasına benzer bir şekilde [17, 18] PPy/ CrO_x kompozit yapılarının grafit plakaları arasına interkalasyonunun da gerçekleştiği söylenebilir.

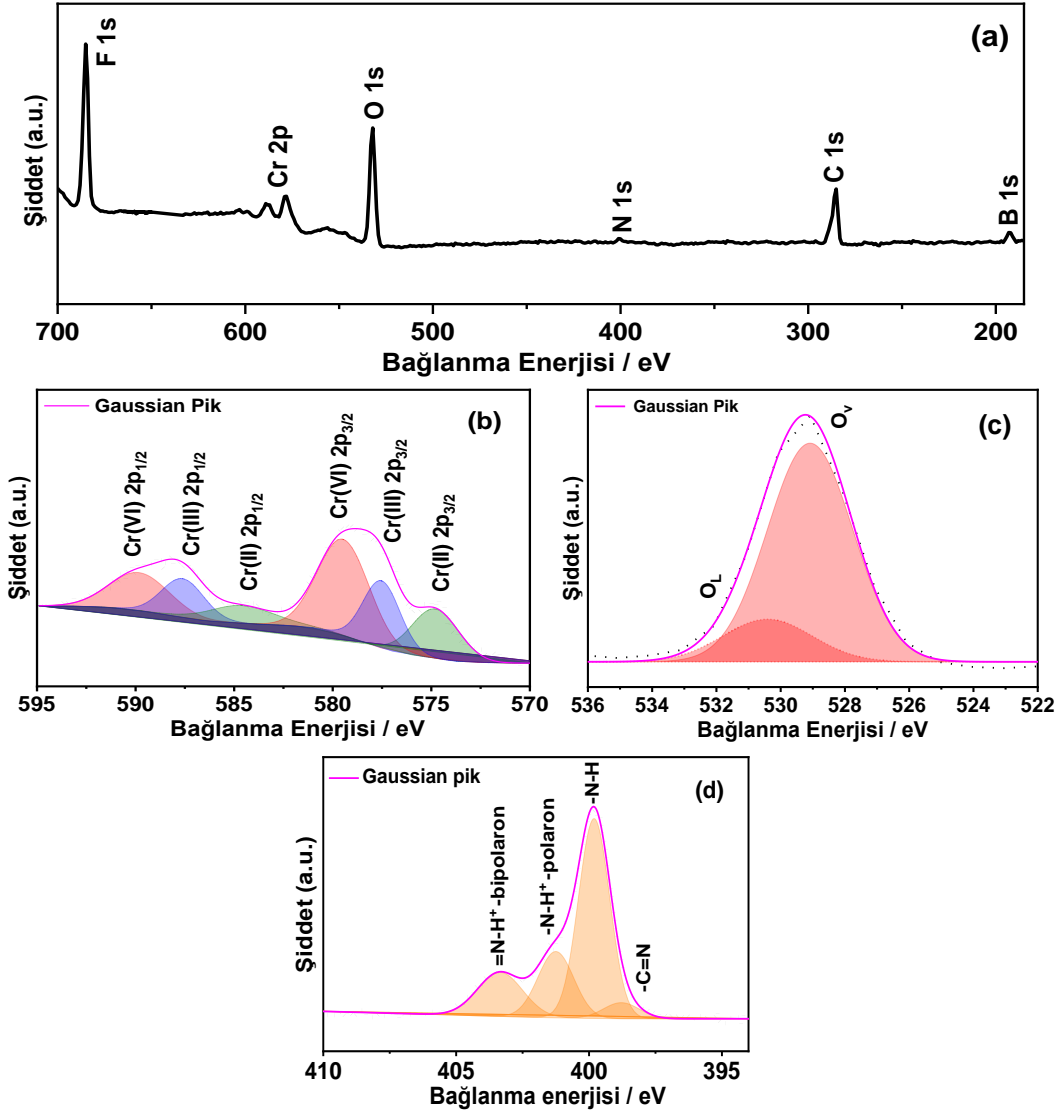


Şekil 4. GF yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kaplamanın (a) (b) FESEM-SE görüntüleri, (c) Cr ve (d) O EDX haritalamaları.



Şekil 5. GF yüzeyine sentezlenen PPy/CrO_x kaplamanın çeşitli büyütmelemlerde TEM görüntüleri.

GF yüzeyine asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy/CrO_x kompozit kaplama XPS ile incelendi. Genel XPS spektrumunda PPy yapısından kaynaklanan C 1s, N 1s, B 1s, ve F 1s pikleri ve CrO_x yapısından kaynaklanan O 1s ve Cr 2p pikleri gözlemlendi (Şekil 6. (a)). 568 ve 594 eV arası yüksek çözünürlükte taranarak elde edilen geniş pikler dekonvole edildiğinde sırasıyla Cr(II) 2p_{1/2} ve Cr(II) 2p_{3/2} pikleri 584,6 ve 574,8 eV'da, Cr(III) 2p_{1/2} ve Cr(III) 2p_{3/2} pikleri 587,6 ve 577,8 eV'da, Cr(VI) 2p_{1/2} ve Cr(VI) 2p_{3/2} pikleri de 589,8 ve 580,0 eV'da [8, 19, 20] belirlenmiştir (Şekil 6. (b)). Sulu ortamda yapılan benzer çalışmalarda [8, 12] susuz ortamdan (veya bu çalışmadan) farklı olarak sadece Cr(III) oksit elde edildiği bildirilmiştir. 536 ve 522 eV arası dekonvole edildiğinde (Şekil 6. (c)) 529,1 eV'daki pik latis oksijenine (O_l) ve 530,4 eV'daki pik oksijen eksikliğinden kaynaklanan kimyasal olarak adsorplanmış oksijene (O_v) atfedilebilir [21]. Cr ve O'ya ait bu veriler oksijen eksikliğine sahip krom oksit oluşumuna işaret etmektedir. Literatürde de bilindiği gibi metal oksitlerde oksijen eksikliği yük transferini kolaylaştırmaktadır [22, 23]. 394 ve 410 eV arası dekonvole edildiğinde -C=N (kinoid), -N-H (benzenoid), -N-H⁺ (polaron) ve =N-H⁺ (bipolaron) pikleri 398,8 eV, 399,8 eV, 401,2 eV ve 403,3 eV'da [24, 25] belirlendi (Şekil 6. (d)). Kompozitin katkılama seviyesi spektrumda polaron ile bipolaron piklerinin altındaki alanın bütün piklerin toplam alanına oranı alınarak hesaplandı [25], ve 0,32 olarak bulundu. Katkılama seviyesi 0,33 olduğunda PPy tam kapasiteyle şarj-deşarj edilebildiğinden [26, 27] burada sentezlenen PPy/CrO_x kompozitinin de tam kapasiteye yakın çalışabileceği sonucu çıkarılabilir.

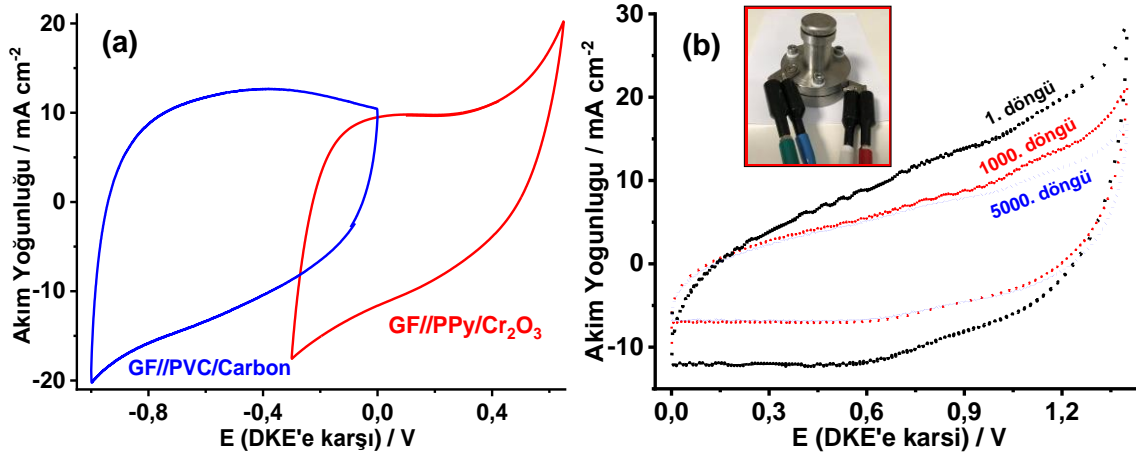


Şekil 6. GF elektrot yüzeyine sentezlenen PPY/CrO_x kaplamanın (a) genel XPS spektrumu, (b) Cr 2p, (c) N 1s ve (d) O 1s XPS taramaları.

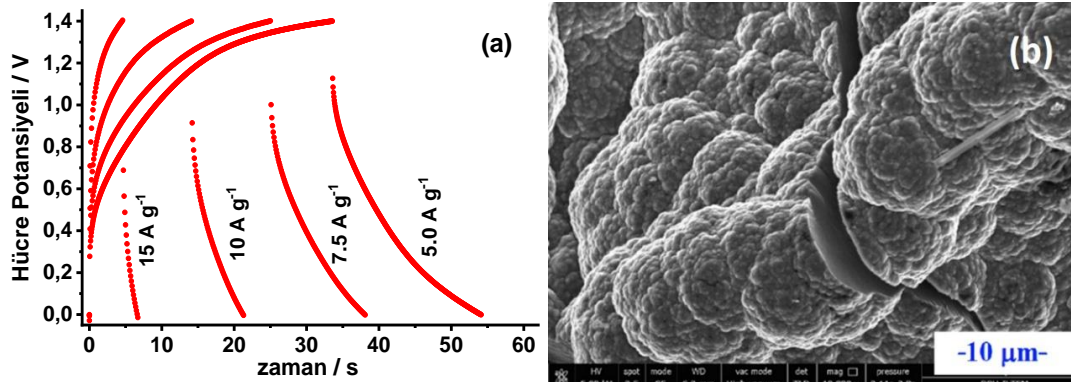
C. PPY/CrO_x Kaplı Grafit Folyo Esaslı Asimetrik Süperkapasitör Hücresi

Asimetrik süperkapasitör hücrede kullanmak amacıyla PPY/CrO_x kompozit kaplı GF anodu ile PVC/karbon [28] kaplı GF katodu hazırlandı ve elektrokimyasal özellikleri üç elektrotlu hücrede CV ile 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde ayrı ayrı incelendi. Şekil 7. (a)'dan görüldüğü gibi karbon bazlı elektrot (-1,0 V) – (0,0 V) aralığında ve kompozit kaplı elektrot (-0,3 V) – (0,65 V) aralığında kapasitif davranış sergilemektedir. Polivinilalkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti cam mikrofiber kağıdın her iki yönüne uygulandıktan sonra anot ve katot yerleştirilerek test hücresi hazırlandı ve 1,4 V aralığında CV'si alındı (Şekil 7. (b)). CV'nin dikdörtgene yakın şekli hazırlanan süperkapasitör hücresinin kapasitif özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca 5,0-15 A g⁻¹ akım yoğunluğunda hücrenin şarj-deşarj testleri gerçekleştirildi (Şekil 8. (a)). Şarj-deşarj eğrilerinde kapasitif özelliği gösteren neredeyse üçgen tipi davranış sergilenmiştir. IR düşmesi (5,4 ohm cm²) yüzünden bu davranışta bir miktar sapma görülmesinin nedeni yavaş faradayik redoks kinetiği bir başka deyişle elektrolitin elektrot malzemesine giriş çıkışında difüzyon sınırlaması olmalıdır. Süperkapasitörün şarj sırasında kompozitte bulunan PPY, PPY⁺ ya yükseltgenirken krom düşük değerlikli yükseltgenme basamaklarından kademeli olarak yüksek değerlikli türlerine yükseltgenmekte,deşarjı sırasında da bunun tam tersi gerçekleşmektedir [8, 10, 12, 20]. Akım yoğunluğu arttıkçadeşarj süreleri azalmakta, 5 A g⁻¹'den 15 A g⁻¹'e arttırıldığında enerji yoğunluğu 20,1 Wh kg⁻¹'den 7,30 Wh kg⁻¹'e azalırken, güç yoğunluğu 3,50 kW kg⁻¹'den 10,5 kW kg⁻¹'e artmaktadır (Tablo 2). 15 A g⁻¹ için kulombik verim 56,7 iken döngü ömrü 1000 döngüden sonra %68 ve 5000 döngüden sonra %57'dir. Döngü ömrüyle ilgili bu sonuçlar CV eğrileri ile uyum içindedir. Anodun post-mortem analizi 5000 döngüden sonra

FESEM-SE ile gerçekleştirildi. Şarj-deşarj sırasında elektrolitin yapıya girip çıkması ile polimerin şişip büzülmesi sonucunda Şekil 8. (b)'de görüldüğü gibi yüzeyde çatlaklar oluşmuştur; bu da döngü kaybının en önemli sebebi olmalıdır.



Şekil 7. (a) Üç elektrotlu hücrede PPy/CrO_x kompozit kaplı ve PVC/karbon kaplı GF elektrotların 500 mM Li₂SO₄ çözeltisinde alınan CV'leri (b) PVA/Li₂SO₄ içerisinde PPy/CrO_x kaplı anot ve PVC/karbon kaplı katot esaslı asimetrik hücrenin CV'si, tarama hızı: 50 mV s⁻¹.

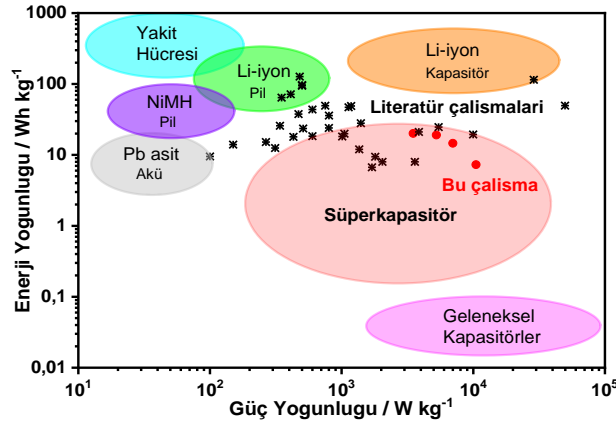


Şekil 8. PPy/CrO_x kompozit kaplı GF anodu ile PVC/karbon kaplı GF katodun PVA/Li₂SO₄ elektrolitinde hazırlanan asimetrik hücrenin (a) 5,0-15 A g⁻¹ akım yoğunluklarında alınan GCD eğrileri ve (b) 5000 döngü GCD sonrası hücreden çıkartılan anot elektrodun FESEM-SE görüntüsü.

Tablo 2. Hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücrenin çeşitli akım yoğunluklarında enerji ve güç yoğunlukları.

J / A g ⁻¹	E / Wh kg ⁻¹	P / kW kg ⁻¹	Kulombik verim / %
5,0	20,1	3,50	61,2
7,5	19,1	5,25	54,2
10	14,6	7,00	53,5
15	7,30	10,5	56,7

Şekil 9'da bu çalışmada hazırlanan asimetrik süperkapasitör hücrenin elektrokimyasal performansı metal oksit/iletken polimer esaslı literatür verileriyle karşılaştırılarak Ragone grafiği olarak sunulmuştur. Hazırlanan hücre, literatürde yüksek akım yoğunluklarında (0,25-1,00 A g⁻¹) test edilen ve sulu ortamda sentezlenen krom oksit-iletken polimer esaslı süperkapasitör çalışmaları [5, 16, 29-33] arasında en yüksek enerji ve güç yoğunluğuna ve en yüksek hücre çalışma potansiyeline sahiptir. Bunun nedeni asetonitril ortamında Cr(II), Cr(III), Cr(VI) yükseltgenme basamaklarını içeren CrO_x'in sentezlenebilmesi ve kompozite psödokapasitif katkı sunabilmesi olmalıdır. Sonuç olarak CrO_x'in PPy'ye enkapsüle edilmesi ile literatürde verilen diğer kompozitlerle rekabet edebilen elektrokimyasal özelliklere sahip bir anot aktif malzemesinin elde edilebildiği ortaya çıkmıştır.



Şekil 9. Bu çalışma kapsamında hazırlanan süperkapsitör hücre performansının literatürdekilerle karşılaştırılmasını gösteren Ragone eğrisi [5, 8, 9, 12, 14, 16, 29-63].

IV. SONUÇLAR

PPy/CrO_x nano kompoziti, Py monomeri ve Cr(BF₄)₃ içeren asetonitril/HBF₄/LiBF₄ çözeltilisinde (-0,3 V) – (0,65 V) arasında çok döngülü dönüşümlü voltametri yöntemiyle GF yüzeyine sentezlendi. PPy/CrO_x kompozit kaplı elektrodun 4 mg cm⁻² kütle yüklemesi için spesifik kapasitansı 150 F g⁻¹'dir, bu değer PPy kaplamanınkine göre daha yüksektir. PPy/CrO_x kompozitinin XPS analizinden PPy'nin 0,3 oranında katkılındığı belirlendi. Ayrıca kompozitin yapısında Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI) pikleri ile latis oksijen (O_{1s}) pikinin varlığı asetonitril ortamında Cr(BF₄)₃'den CrO_x'in sentezlenebildiğini doğruladı, CrO_x'in GF yüzeyinde yaprak tipi yapılaraya sahip sünger morfolojisinde büyüdüğü gözlenirken, kompozitin içine enkapsüle olduğu ve %6 oranında homojen olarak dağıldığı belirlendi. Bu nedenle az miktarda CrO_x'in psödokapasitif özelliği nedeniyle kompozitin spesifik kapasitansına katkı sağladığı belirlenmiştir. TEM görüntülerinden nano ölçekli kompozitin grafit tabakalarına interkale olduğu gözlemlendi. Anot aktif malzeme olarak GF yüzeyine PPy/CrO_x kompozit kaplama ve katot aktif malzeme olarak PVC/karbon kaplama kullanılarak polivinil alkol (PVA)/Li₂SO₄ jel elektroliti içinde asimetrik süperkapsitör hücresi hazırlandığında 5 A g⁻¹'de enerji yoğunluğu 20,1 Wh kg⁻¹ ve güç yoğunluğu 3,50 kW kg⁻¹ sergiledi. %56,7 kulombik verimi ile 5000 döngüden sonra hücrenin döngü ömrü %57 olarak bulundu.

KAYNAKLAR

- [1] Gorduk, O., et al., (2020). One-step electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, 44(11): 9093-9111.
- [2] Kalyon, H.Y., et al., (2022). Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 48: 103699.
- [3] Yeşilbağ, Y.Ö., (2020). Süperkapsitör elektrot için MnCo₂S₄ nanotellerin iki aşamalı sentezi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3).
- [4] Tuzluca, F.N., (2020). Süperkapsitör Elektrot Malzemesi Olarak 3D-Ni Köpük Üzerinde Büyüyen Çiçek-Benzeri ZnCo₂O₄ Nanotel Dizilerinin Araştırılması. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3).
- [5] Zhang, M., et al., (2020). Improving electrochemical performance of hollow Cr₂O₃/CrN nanoshells as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856.
- [6] Arvas, M.B., et al., (2023). Construction of Phthalocyanine-Titanium Dioxide/Graphene/Polyaniline Composite Electrodes by Electrochemical Method for Supercapacitor Applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12(3): 031008.
- [7] Inamdar, H.K., et al., (2019). Polypyrrole/Cr₂O₃ hybrid nanocomposites (NCs) prepared for their structural, morphological, optical and conductivity studies. *Composites Communications*, 14: 21-28.
- [8] Asen, P., S. Shahrokhian, and A.I. zad, (2018). Ternary nanostructures of Cr₂O₃/graphene oxide/conducting polymers for supercapacitor application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823: 505-516.
- [9] Chen, B., et al., (2017). A Cr₂O₃/MWCNTs composite as a superior electrode material for supercapacitor. *RSC Advances*, 7(40): 25019-25024.
- [10] Ullah, S., et al., (2015). A novel Cr₂O₃-carbon composite as a high performance pseudo-capacitor electrode material. *Electrochimica Acta*, 171: 142-149.
- [11] Xu, X., et al., (2015). Cr₂O₃: a novel supercapacitor electrode material with high capacitive performance. *Materials Letters*, 142: 172-175.
- [12] Kharade, P.M., et al., (2017). Layered PPy/Cr₂O₃ as a supercapacitor electrode with improved electrochemical performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(23): 17908-17916.

- [13] Shafi, I., E. Liang, and B. Li, (2021). Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 851: 156046.
- [14] Korkmaz, A.R., E. ÇEpnİ, and H. ÖZtÜrk DoĖAn, (2020). Cr₂O₃ Nanoyapılarının Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. *Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*.
- [15] SuongáOu, F., (2008). Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, (20): 2373-2375.
- [16] Joseph, A., et al., (2022). Amorphous Cr₂O₃ Sheets: A Novel Supercapacitor Electrode Material. *ChemistrySelect*, 7(40).
- [17] Wu, L., et al., (2023). MnO₂ Intercalation-Guided impedance tuning of Carbon/Polypyrrole double conductive layers for electromagnetic wave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 460: 141749.
- [18] El-Khodary, S.A., et al., (2019). Preparation of polypyrrole-decorated MnO₂/reduced graphene oxide in the presence of multi-walled carbon nanotubes composite for high performance asymmetric supercapacitors. *Physica B: Condensed Matter*, 556: 66-74.
- [19] Chen, Y., et al., (2018). Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon. *Materials (Basel)*, 11(2).
- [20] Liu, D., et al., (2020). Determination of chromium valence state in the CaO–SiO₂–FeO–MgO–CrO_x system by X-ray photoelectron spectroscopy. *High Temperature Materials and Processes*, 39(1): 351-356.
- [21] Karaca, E., et al., (2023). Schottky contact of nano-BiO_x thin film synthesized galvanostatically on stainless steel in acetonitrile. *Optik*, 285: 170945.
- [22] Lv, H., et al., (2020). A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, 12(1).
- [23] Wang, L., et al., (2019). Synthesis, characterizations, and utilization of oxygen-deficient metal oxides for lithium/sodium-ion batteries and supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews*, 397: 138-167.
- [24] Çekiç, M.G., E. Karaca, and N.Ö. Pekmez, (2023). A facile one-step electrosynthesis of polypyrrole/nano-SbO_x composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 293.
- [25] Liang, L., G. Chen, and C.-Y. Guo, (2017). Polypyrrole nanostructures and their thermoelectric performance. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(2): 380-386.
- [26] Gemeay, A.H., et al., (2019). Chemical Preparation of Manganese Dioxide/Polypyrrole Composites and Their Use as Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(12): 4190-4195.
- [27] Momma, T., et al., (1994). Electrochemical Properties of a Polypyrrole Polystyrenesulfonate Composite Film and Its Application to Rechargeable Lithium Battery Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(9): 2326-2331.
- [28] Karaca, E., et al., (2022). Nano MnO_x encapsulated pyrrole-carbazole copolymer and polyvinyl chloride/carbon-coated flexible electrodes for solid-state supercapacitor cell. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [29] Kansal, S., et al., (2023). High performing supercapacitors using Cr₂O₃ nanostructures with stable channels-theoretical and experimental insights. *Materials Science and Engineering: B*, 293.
- [30] Maheshwaran, G., et al., (2022). Synergistic effect of Cr₂O₃ and Co₃O₄ nanocomposite electrode for high performance supercapacitor applications. *Current Applied Physics*, 36: 63-70.
- [31] Sharma, M., et al., (2021). Single step fabrication of nanostructured Cr₂O₃-MoO₂ composite flexible electrode for top-notch asymmetric supercapacitor. *Applied Surface Science*, 555.
- [32] Shafi, I., E. Liang, and B. Li, (2021). Ultrafine chromium oxide (Cr₂O₃) nanoparticles as a pseudocapacitive electrode material for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 851.
- [33] Maheshwaran, G., et al., (2021). Exploration of Cr₂O₃-NiO nanocomposite as a superior electrode material for supercapacitor applications. *Materials Letters*, 300.
- [34] Zhang, G., et al., (2022). Facial Synthesis of Fe₃O₄/PPy Core–Shell Composite Electrode Material for Boosted Supercapacity. *Energy & Fuels*, 36(9): 5018-5026.
- [35] Xue, J., et al., (2020). High-performance ordered porous Polypyrrole/ZnO films with improved specific capacitance for supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 256: 123591.
- [36] Naseeb, I., et al., (2022). Interfacial polymerization synthesis of polypyrrole and sodium metavanadate (PPy/NaVO₃) composite as an excellent performance electrode for supercapacitors. *Results in Chemistry*, 4: 100446.
- [37] El Nady, J., et al., (2022). One-step electrodeposition of a polypyrrole/NiO nanocomposite as a supercapacitor electrode. *Scientific Reports*, 12(1): 1-10.
- [38] Wang, W., et al., (2012). Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials. *Rsc Advances*, 2(27): 10268-10274.
- [39] Shen, Z.-M., et al., (2022). Facile co-deposition of NiO-CoO-PPy composite for asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 51: 104475.

- [40] Hamidouche, F., et al., (2022). Effect of polymerization conditions on the physicochemical and electrochemical properties of SnO₂/polypyrrole composites for supercapacitor applications. *Journal of Molecular Structure*, 1251: 131964.
- [41] Xu, M., et al., (2022). High-capacity Bi₂O₃ anode for 2.4 V neutral aqueous sodium-ion battery-supercapacitor hybrid device through phase conversion mechanism. *Journal of Energy Chemistry*, 65: 605-615.
- [42] Mane, S.A., et al., (2022). Facile synthesis of flower-like Bi₂O₃ as an efficient electrode for high performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 926.
- [43] Yang, S.J., et al., (2021). Electrochemical performance of Bi₂O₃ supercapacitors improved by surface vacancy defects. *Ceramics International*, 47(6): 8290-8299.
- [44] Chang, X., et al., (2022). Formation of monoclinic α -Bi₂O₃ nanosheet-assembled hollow spheres as a high-performance electrode for supercapacitor. *Ionics*, 28(10): 4769-4777.
- [45] Xu, J., et al., (2022). Oxygen-vacancy abundant alpha bismuth oxide with enhanced cycle stability for high-energy hybrid supercapacitor electrodes. *J Colloid Interface Sci*, 609: 878-889.
- [46] Liu, Y.X., et al., (2022). Enhanced supercapacitor performance of Bi₂O₃ by Mn doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 914.
- [47] Shaikh, Z.A., et al., (2020). Facile synthesis of Bi₂O₃@MnO₂ nanocomposite material: A promising electrode for high performance supercapacitors. *Solid State Sciences*, 102.
- [48] Singh, S., et al., (2019). Synthesis of Bi₂O₃-MnO₂ Nanocomposite Electrode for Wide-Potential Window High Performance Supercapacitor. *Energies*, 12(17).
- [49] Ng, C.H., et al., (2018). Effects of Temperature on Electrochemical Properties of Bismuth Oxide/Manganese Oxide Pseudocapacitor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(6): 2146-2154.
- [50] Nagaraju, M., et al., (2023). Facile one-step synthesized hierarchical Bi₂O₃/Bi₁₂Mn₁₂O₄₄ composite as a long-term stable and high-performance electrode for hybrid supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 947.
- [51] Yu, Z.L., et al., (2022). Bi₂O₃ nanosheet-coated NiCo₂O₄ nanoneedle arrays for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [52] Zhang, W.J., et al., (2021). High performance Bi₂O₂CO₃/rGO electrode material for asymmetric solid-state supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 855: 157394.
- [53] Shanmugapriya, V., et al., (2022). Enhanced electrochemical performance of mixed metal oxide (Bi₂O₃/ZnO) loaded multiwalled carbon nanotube for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 55.
- [54] Ghule, B.G., et al., (2022). Bismuth oxide-doped graphene-oxide nanocomposite electrode for energy storage application. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 651.
- [55] Üner, O., et al., (2021). Facile preparation of commercial Bi₂O₃ nanoparticle decorated activated carbon for pseudocapacitive supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(12): 15981-15994.
- [56] Shinde, N.M., et al., (2019). Ultra-rapid chemical synthesis of mesoporous Bi₂O₃ micro-sponge-balls for supercapattery applications. *Electrochimica Acta*, 296: 308-316.
- [57] Sudhakaran, M.S.P., R. Raju, and J.H. Youk, (2023). Polypyrrole-derived N-doped CNT nanocomposites decorated with CoNi alloy nanoparticles for high-performance supercapacitor electrodes. *Applied Surface Science*, 619.
- [58] Shaikh, Z.A., et al., (2023). Sponge-Supported Low-Temperature Chemical Synthesis of the Hybrid Bi₂O₃@Ppy Electrode Material for Energy-Storage Devices. *Energy & Fuels*, 37(5): 4048-4057.
- [59] BoopathiRaja, R., et al., (2023). Shape-controlled synthesis of polypyrrole incorporated urchin-flower like Ni₂P₂O₇ cathode material for asymmetric supercapacitor applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 151: 110634.
- [60] Ghanbari, R. and S.R. Ghorbani, (2023). High-performance nickel molybdate/reduce graphene oxide/polypyrrole ternary nanocomposite as flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 60: 106670.
- [61] Gong, S.H., et al., (2022). NiCoO(2) and polypyrrole decorated three-dimensional carbon nanofiber network with coaxial cable-like structure for high-performance supercapacitors. *J Colloid Interface Sci*, 628(Pt A): 343-355.
- [62] Karaca, E., K. Pekmez, and N.O. Pekmez, (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.
- [63] Karaca, E., et al., (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.