

Molibden Oksit-Oktadesilamin/Pluronic®F127 Kompozit Elektrotların Kapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Bahri GÜR^{1*}

Muhammed Emre AYHAN²

ÖZET: Geçiş metal oksitleri (GMO), katalitik aktiviteleri ve yarı iletkenlik özellikleri ile ilgi görmektedirler. Süperkapasitör elektrotlar için de spesifik kapasitansı ve enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla GMO'lar alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, molibden trioksit-oktadesilamin (MoO₃-ODA) ve molibden trioksit- EO_nPO_mEO_n- tipi blok-kopolimer kompozitlerinin ITO cam altlık üzerine döndürerek kaplama (Spin Coating, SC) yöntemiyle ince filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu ince filmlerle MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-Pluronic®F127/ITO elektrotlar üretilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular ODA ve Pluronic®F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)'nin varlığında elektriksel iletkenliğin arttığını, ayrıca Pluronic®F127 ile hazırlanan molibden trioksit kompozit yapıların daha iyi elektrokimyasal enerji depolama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal çalışmalarımız ve elde edilen bu sonuçlar, Pluronic®F127 katkılı MoO₃ kompozit yapılarının yeni nesil yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretilmesinde umut verici bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: İnce film, Spin Coating, Süperkapasitör, Döngüsel voltametri, Çevrim ömrü

Investigation of the Capacitive Properties of Molybdenum Oxide-Octadecylamine / Pluronic®F127 Composite Electrodes

ABSTRACT: Transition metal oxides (TMOs) are of great interest for their catalytic stability and semi-conductive properties. For supercapacitor electrodes, TMOs are used to alternative materials due to the enhancement of energy density and specific capacitance. In this study, molybdenum trioxide-octadecylamine (MoO₃-ODA) and molybdenum trioxide- EO_nPO_mEO_n-type block-copolymer composite thin films on ITO were prepared by Spin Coating method. MoO₃-ODA/ITO and MoO₃-Pluronic®F127/ITO electrodes were fabricated with above mentioned thin films and their electrochemical properties were investigated. Our results demonstrated that electrical conductivity increased in the presence of ODA and Pluronic®F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Furthermore, molybdenum trioxide composite structure prepared with Pluronic®F127 shown better electrochemical energy storage capacity. Our electrochemical studies and results show that MoO₃ composite structures with Pluronic®F127 can be a promising approach to fabricate new generation high-performance supercapacitors.

Keywords: Thin film, Spin Coating, Supercapacitor, Cyclic voltammetry, Cycle life

¹ Bahri GÜR (Orcid ID: 0000-0003-0579-6354), Iğdır Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Iğdır, Türkiye

² Muhammed Emre AYHAN (Orcid ID: 0000-0003-2324-6858), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bahri GÜR, e-mail: bahri.gur@igdir.edu.tr

Geliş tarihi / Received: 25.10.2018
Kabul tarihi / Accepted: 13.11.2018

GİRİŞ

Artan fosil yakıt fiyatları ve çevre dostu teknoloji arayışları enerji depolama aygıtları konusunda yapılan çalışmalara da hız kazandırmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler, elektrokimyasal enerjiyi depolamak için kullanılan ve batarya teknolojisi için büyük öneme sahip olan aygıtlardır. Hatta yakın bir gelecekte otomotiv sektöründe süperkapasitörlerin kimyasal bataryaların yerini alacağı beklenmektedir. Mevcut bataryalarla kıyasladığımızda, süperkapasitörlerin daha uzun çevrim ömrü ve basit şarj devrelerine sahip oldukları, bakım gerektirmedikleri ve genellikle daha güvenli oldukları görülmektedir. Güvenlik ve uzun çevrim ömrüne sahip olmalarındaki anahtar faktör kimyasal enerjiden ziyade fiziksel enerjinin depolanmasıdır. Bu aygıtlarda kullanılan elektrotlar karbon tabanlı malzemeler, metal oksitler ve polimerler olmak üzere üç ana kategoride incelenmektedir. (Jayalakshmi ve Balasubramanian 2008; Glushenkov ve ark., 2010; Ma ve ark., 2015; Peranathan ve ark., 2016; Thangappan ve ark., 2018).

Geçiş metal oksitleri (GMO), geçiş metallere bağlanan oksijen atomlarından oluşan bileşiklerdir. Bunlar katalitik aktiviteleri ve yarı iletken özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılırlar. Bu nedenle, geçiş metal oksitlerinde gözlenen yapısal özellikler (kusurlar), bu oksitlerin katalitik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. GMO'ların optik akıllı pencereler, elektrokronik gösterge cihazları ve gaz sensörleri gibi çeşitli alanlarda teknolojik uygulamaları nedeniyle dikkat çektiği literatürde belirtilmiştir (Subbarayudu ve ark., 2013; Dominguez ve ark., 2018). GMO'lar süperkapasitör elektrotlar için spesifik kapasitansı ve enerji yoğunluğunu artırmak amacıyla alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır. Ru, Mn, Ni, Co, Mo, Sn, Zn, V, Ti, Cu, Fe ve W gibi geçiş metallerini içeren birçok metal oksit mükemmel pseudo-kapasitans

özelliği gösterirler. Pseudo-kapasitans, bir elektrokimyasal kapasitörde, elektriğin elektrokimyasal olarak depolanması olarak tanımlanır, zayıf bağlı yüzey iyonlarından üretilir ve lityum iyon bataryalarından farklıdır (Zhi ve ark., 2013; Thangappan ve ark., 2018).

Molibdenin oksijen ile oluşturduğu MoO₂ ve MoO₃ bileşikleri batarya teknolojisinde elektrokimyasal enerji üretmek amacıyla yakıt hücreleri ve lityum iyon pillerde önemli uygulamalara sahiptir (Zhang ve ark., 1999; Elezović ve ark., 2008) . Ancak MoO₂ ve MoO₃ bileşikleri kimyasal yapılarından kaynaklı zayıf elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Dolayısı ile bu tür bileşiklerin saf halde elektrot uygulamalarında kullanılmaları bataryada yüksek enerji yoğunluğunu ve kararlı performans alınmasını engellemektedir. Bu tür bileşiklerle elde edilen süperkapasitör uygulamalarında enerji yoğunluğu ve kararlı performans almak amacıyla literatürde farklı çalışmalar yapılmıştır. İletken blok-kopolimerli (Pluronic®F127 gibi) veya karbon tabanlı (grafen oksit gibi) MoO₃-nanokompozitleri, MoO₃-nanotel yapıları ve karbon/cam gibi malzemeler üzerine adsorpsiyon yoluyla elektrotlar hazırlanmaktadır. Bu tür elektrotlar kullanılarak bataryada yüksek enerji yoğunluğu ve kararlı performans alınabilmektedir (Sugimoto ve ark., 2001; Murugan ve ark., 2006; Qi ve ark., 2008; Thangappan ve ark., 2018). Bu bağlamda Elektrikli Çift Katmanlı Kondansatörlerin (EDLC / Süperkapasitörler) ve Pseudo-kapasitansların performansını arttırmak için, aynı anda, bir tek süperkapasitörde, bir hibrit süperkapasitörün oluşturulması önerilmektedir. Bu durum, hem faradaik hem de faradaik olmayan şarj depolama işleminin kullanılmasına yol açmaktadır. Böylece hibrit süperkapasitörler daha yüksek enerji-güç yoğunlukları ve iyi çevrim stabilitesi (kararlılığı) ile üretilebileceği yapılan araştırmalarla gösterilmiştir (Thangappan ve ark., 2018).

Süperkapasitörler yukarıda bahsi geçen birçok avantajlı yöne sahip olmakla beraber elektrokimyasal bataryalara kıyasla birim ağırlık başına depoladıkları enerji çok düşüktür. Ayrıca efektif bir depolama ve enerjinin geri kazanımı için, kullanılan elektrotların çok geniş bir yüzey alanına sahip olması ve çok gelişmiş bir elektronik kontrolün yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada, molibden trioksit-oktadesilamin ($\text{MoO}_3\text{-ODA}$) ve molibden trioksit-Pluronic®F127 ($\text{MoO}_3\text{-F127}$) kompozitlerinin elektrokimyasal kapasitörler için ITO cam altlık üzerine SC (spin coating) tekniği ile ince filmleri hazırlanarak $\text{MoO}_3\text{-ODA/ITO}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127/ITO}$ elektrotlar elde edilmiş ve bu elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca $\text{MoO}_3\text{-ODA/ITO}$ elektrotların morfolojik karakterizasyonu da SEM ve EDX çalışmalarıyla aydınlatılmıştır. Deneysel sonuçlar kompozit yapılar içerisinde ODA ve Pluronic®F127'nin varlığında elektriksel iletkenliğin arttığını, elektrokimyasal enerji depolamak için üretilen cihazlarda ODA ile hazırlanan kompozit yapılara kıyasla Pluronic®F127 ile hazırlanan molibden trioksit kompozit yapıların daha verimli olacağını göstermiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar Ve Malzemeler

Yapılan çalışmalar kapsamında kullanılan molibden oksit (MoO_3), oktadesilamin (ODA), Pluronic®F127, kloroform, 2-propil alkol, etanol ve aseton Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. 1.0×10^{-3} M konsantrasyonda MoO_3 çözeltisi, 0.5 mg mL^{-1} konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 stok çözeltileri kloroform içerisinde ayrı ayrı hazırlanmıştır. ITO cam altlıklar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deiyonize (DI) saf su Kros Clinic (KRS-R-75) marka-model sistem kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine ihtiyaç olmaksızın kullanılmıştır.

Cihazlar

MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmlerini hazırlamak amacıyla döndürerek kaplama (Spin Coating, SC) film tekniği kullanılmıştır. Bu teknik için uygulamalar ticari olmayan ve laboratuvar ortamında geliştirilen SC film sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) görüntüleri 20kV hızlanma gerilimi altında Hitachi SU1510 cihazıyla elde edilmiştir.

MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ Ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ SC İnce Film Tekniği İle Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışmalarımızda MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ SC ince filmleri ITO cam altlıklar üzerine yapılmıştır. $1.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ölçülerinde hazırlanan ITO camlar temizlemek amacıyla sırasıyla 15'er dakika 2-propil alkol, etil alkol ve DI saf su içerisinde ultrasonik banyoda karıştırıldı ve son olarak DI saf su ile durulanarak etüvde kurutulmuştur.

SC ince film tekniğinin en önemli özelliği kolayca tekrarlanabilir olmasıdır. Çünkü SC prosesini tanımlayan sıcaklık, yüzey temizliği, döndürme hızı, vakumlama gibi hassas parametreler bulunmaktadır. Böyle hassas parametrelerdeki değişiklikler kaplanan filmde önemli değişimlere neden olabilmektedir (Vanhardeveld ve ark., 1995).

SC film tekniği ile MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmlerini hazırlamak amacıyla öncelikle 1.0×10^{-3} M konsantrasyonda MoO_3 stok çözeltileri kloroform içerisinde hazırlanmıştır. $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ ince filmleri hazırlamak amacıyla daha önceden hazırlanan MoO_3 stok çözeltisi içerisine 0.5 mg mL^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ODA ve Pluronic®F127 katkılanmıştır. Hazırlanan $\text{MoO}_3\text{-ODA}$ ve $\text{MoO}_3\text{-F127}$ karışımları 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılarak film çözeltisi elde edilmiştir. SC ince filmleri hazırlanırken cam plaka üzerine film çözeltisinin dağıtılması için yaygın olarak kullanılan

metotlardan “Statik dağıtma” metodu kullanılmıştır. MoO₃ SC ince filmleri hazırlamak amacıyla ITO cam altlıklar üzerine Hamilton mikro-cam şırınga yardımıyla 100 µL MoO₃ çözeltisi damlatılarak çözücü buharlaşması için 10 dakika beklenilmiştir. Daha sonra 2000 devir/dakika (rpm) döndürme hızında 1 dakika boyunca kaplama ünitesinde (spin coater) kaplama işlemi yapılmıştır. Her bir çözelti için ayrı ayrı bu işlemler tekrarlanarak tek tabaka SC ince filmleri elde edilmiştir. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 SC ince filmleri hazırlamak amacıyla yukarıda MoO₃ için anlatılan yöntem aynen tekrarlanmıştır. Bu işlemler sonucunda ITO cam altlıklar üzerine MoO₃ ve MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 adsorpsiyonu sonucu MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO çalışma elektrotları hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal Yöntemler İle Kapasitans Ölçümlerinin Yapılması

Hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO çalışma elektrotları için elektrokimyasal çalışmalar Epsilon potansiyostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistem üç elektrot hücresi ile bağlantılı bir Gamry potentiostat sistemidir. Elektrokimyasal çalışmalarda kapasitans ölçümü için, hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Ag/AgCl (3.0 M NaCl) (Bioanalytical Systems) elektrodu referans elektrot olarak kullanılmış ve Pt elektrot ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Her elektrokimyasal çalışmada en az 15 dakika elektrokimyasal hücrenin içinden kuru azot geçirilerek çözeltiler oksijensiz hale getirilmiştir. MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO SC film elektrotların kapasitans ölçümleri döngüsel voltametri (CV) tekniği ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarla DI saf su içerisinde hazırlanmış 1.0 M KOH çözeltisi ortamında gerçekleştirilmiştir. Efektif elektrot yüzey alanı döngüsel voltametri çalışmaları ile

dönüşümlü Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks sistemine göre davranan elektrotlarla hesaplanmıştır (Dağcı ve Alanyalıoğlu 2016; Gur ve ark., 2016).

BULGULAR VE TARTIŞMA

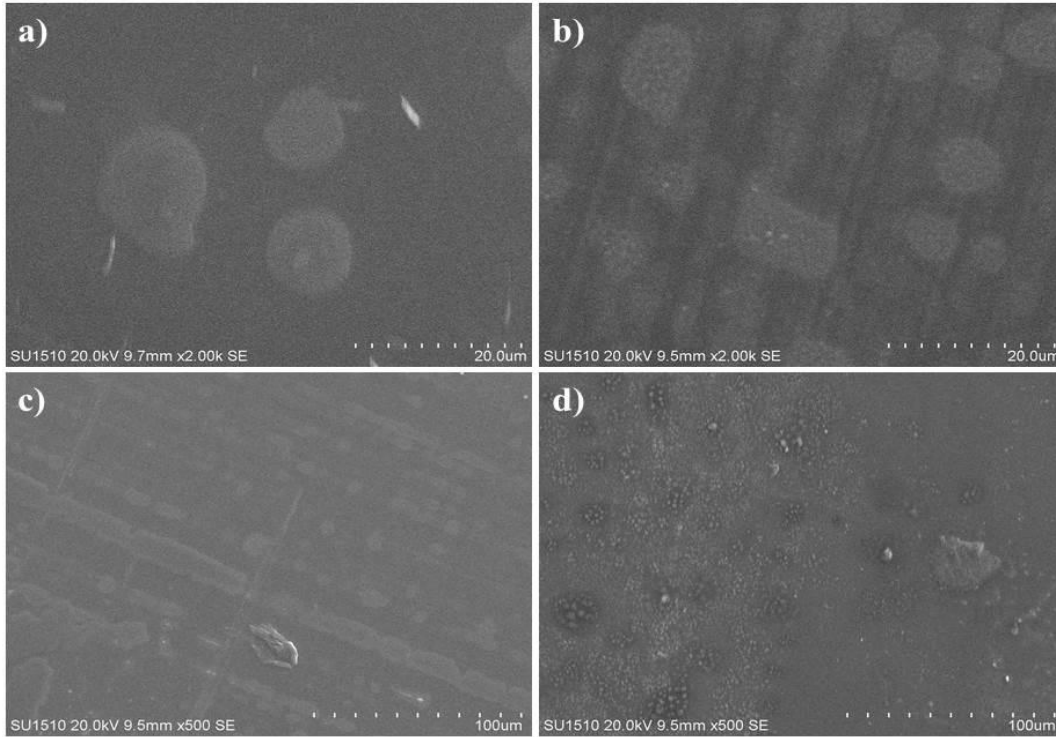
Bu çalışmada öncelikle SC film tekniği kullanılarak ITO cam altlıklar üzerine tek tabaka MoO₃, MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 ince filmleri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan MoO₃, MoO₃-ODA SC ince filmleri SEM ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Son olarak hazırlanan MoO₃/ITO, MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO SC film elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılarak elektrokimyasal metot ile kapasitör performansları aydınlatılmıştır.

Yapısal Analizler

ITO cam altlıklar üzerine MoO₃ ve MoO₃-ODA ince filmlerinin oluşumu SEM ve EDX çalışmaları ile gösterilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu çalışmaları (SEM): Hem MoO₃ hem de MoO₃-ODA SC filmlerinin oluşumu Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) analizleri ile aydınlatılmıştır. Şekil 1’de çeşitli boyutları ile verilen SEM görüntüleri ITO cam altlık üzerine hazırlanan MoO₃ hem de MoO₃-ODA SC filmleri gösterilmiştir. Şekil 1 (a) ve (c) de verilen MoO₃ SC filmlerine ait SEM görüntülerinde MoO₃ ince filmlerinin adacıklar şeklinde ITO cam altlık yüzeyine tutunduğu kolaylıkla gözlenmektedir. Şekil 1 (b) ve (d) de verilen MoO₃-ODA SC filmlerine ait SEM görüntülerinde ise MoO₃ ile ODA etkileşiminden kaynaklı oluşan yeni yapıya (MoO₃-ODA) ait SC ince filmlerin ITO cam altlık yüzeyine tutunduğu gözlenmektedir. (b) ve (d) SEM görüntülerinde ODA’dan kaynaklı MoO₃ adacıkları üzerinde yapılar olduğu anlaşılmaktadır



Şekil 1. (a) MoO₃ (20.0 μm için), (b) MoO₃-ODA (20.0 μm için), (c) MoO₃ (100.0 μm için), ve (d) MoO₃-ODA (100.0 μm için) SC filmlerin SEM görüntüleri

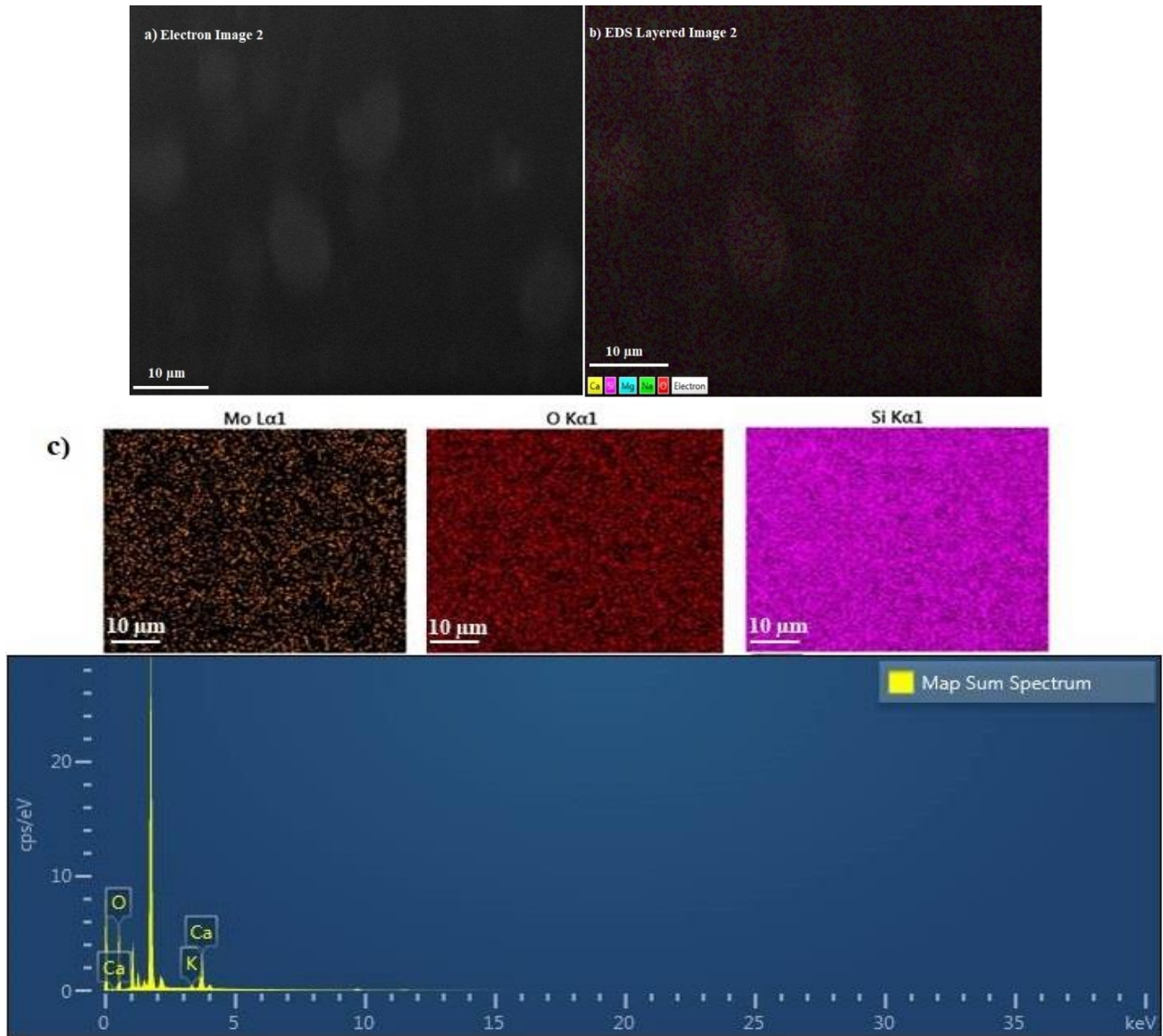
Bu sonuçlar aynı zamanda yapılan EDX analizleri ile de doğrulanmıştır. EDX analizleri, başlıca Mo atomuna ait orandaki değişim SC ince filmleri üzerinde ODA katkılı olduğunu ayrıca göstermiştir.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi çalışmaları (EDX): Kompozit tabakaların kompozisyonlarının analizi için, hazırlanan MoO₃/ITO ve MoO₃-ODA/ITO cam elektrotların Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri elementel haritaları sırasıyla Şekil 2 ve 3 ile gösterilmiştir. EDX sonuçları MoO₃ ile ODA etkileşiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve adacıklar şeklindeki mikrokürelerin oluştuğunu doğrulamıştır. Elementel harita şekillerinden de görüleceği gibi MoO₃ gibi çeşitli elementler uniform bir şekilde ince film oluşturmak üzere dağılmışlardır. Tablo 1 ve 2’de sırasıyla MoO₃/ITO ve MoO₃-ODA/ITO için atomik değerler bakımından toplam spektrum analizleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre MoO₃/ITO için

ağırlıkça %0.33 Mo, %19.23 Si ve %66.08 O; MoO₃-ODA/ITO için %0.34 Mo, %19.57 Si ve %65.42 O bulunduğu görülmektedir.

Elektrokimyasal Çalışmalar

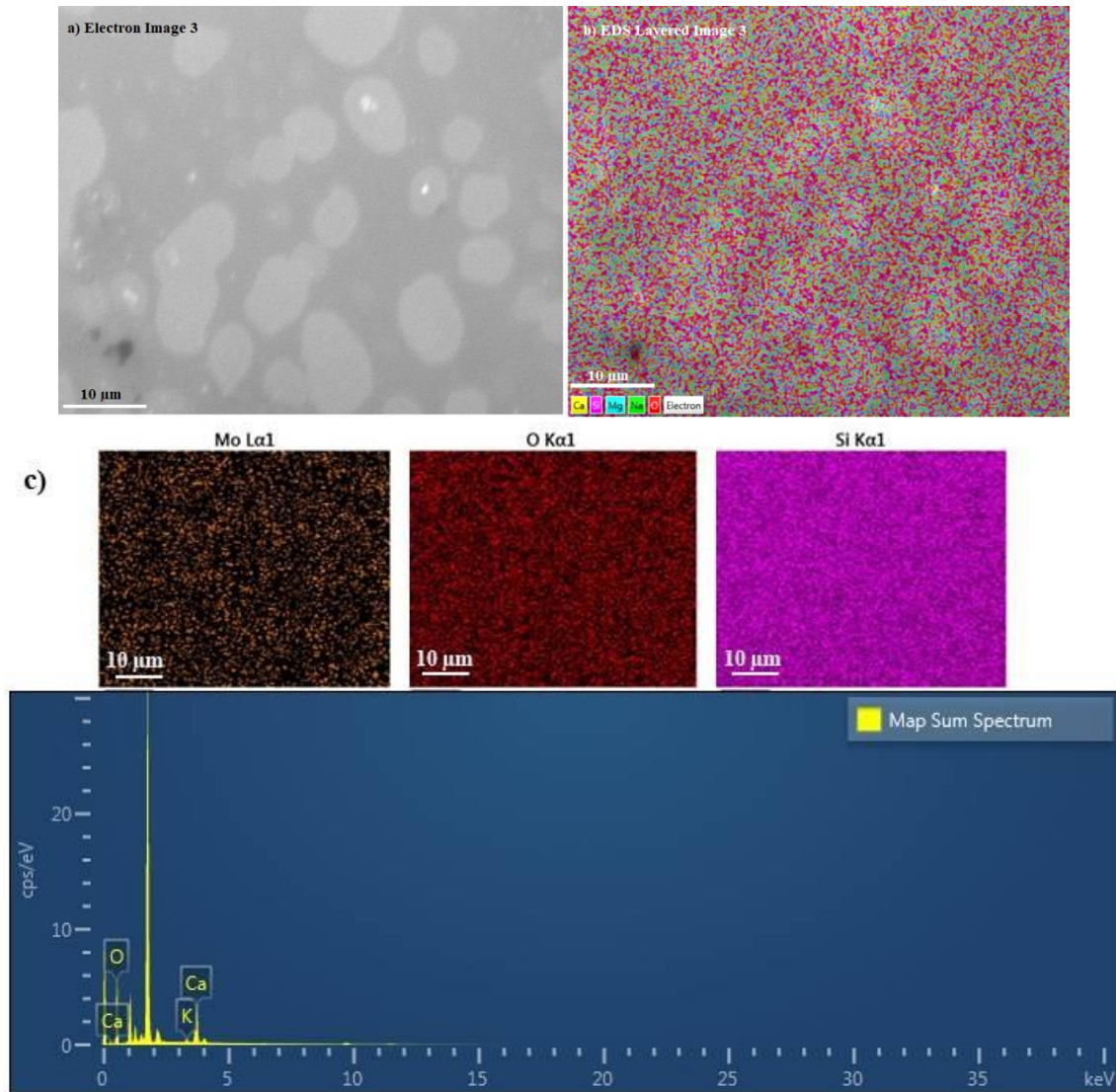
SC film tekniği ile hazırlanan MoO₃, MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit ince filmlerinin elektrokimyasal redoks çalışmaları elektrolit çözeltisi olarak 1.0 M KOH kullanılarak döngüsel voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. CV çalışmaları farklı tarama hızlarında (20-100 mVs⁻¹ aralığında) -1.35 V ile -0.85 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4’te MoO₃ kompozit ince filmlerinin elektrokimyasal redoks çalışmalarda çalışma elektrotu olarak kullanılması ile 20 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramlar gösterilmiştir. Elde edilen CV’lerden MoO₃ için kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin sırasıyla -1000 ve -1160 mV değerlerinde olduğu ve zayıf akım yoğunluğu ve kapasitans değerine sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2. MoO₃/ITO SC filmi için yapılan EDX analizleri. a) Elektron görüntüsü b) EDX tabaka görüntüsü c) Toplam spektrum haritaları

Tablo 1. MoO₃/ITO SC filmi için yapılan toplam spektrum analizleri

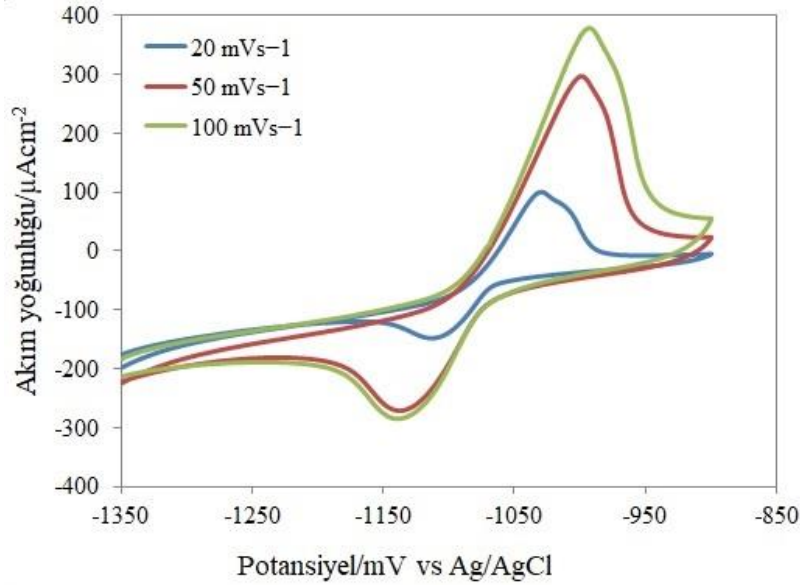
Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)				
Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	66.08	0.22	76.70
Na	K serisi	9.52	0.11	7.69
Mg	K serisi	1.94	0.04	1.48
Si	K serisi	19.23	0.13	12.71
Ca	K serisi	2.64	0.03	1.22
K	K serisi	0.26	0.01	0.13
Mo	L serisi	0.33	0.09	0.06
Toplam		100		100



Şekil 3. MoO₃-ODA/ITO SC filmi için yapılan EDX analizleri. a) Elektron görüntüsü b) EDX tabaka görüntüsü c) Toplam spektrum haritaları

Tablo 2. MoO₃-ODA/ITO SC filmi için yapılan toplam spektrum analizleri

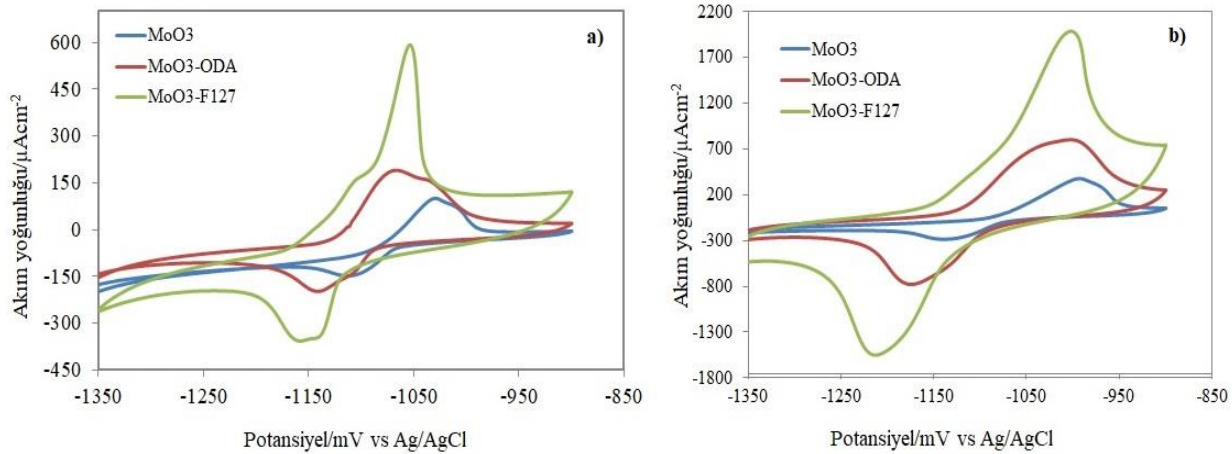
Toplam Spektrum Analizleri (atomik değerler)				
Element	Seri Tipi	Ağırlık %	Ağırlık % Sigma	Atomik %
O	K serisi	65.42	0.22	76.21
Na	K serisi	9.62	0.11	7.80
Mg	K serisi	1.96	0.04	1.50
Si	K serisi	19.57	0.13	12.99
Ca	K serisi	2.84	0.03	1.32
K	K serisi	0.25	0.01	0.12
Mo	L serisi	0.34	0.09	0.07
Toplam		100		100



Şekil 4. MoO₃/ITO elektrotun farklı tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları

1.0 M KOH çözeltisinde alınan MoO₃'e ait CV voltamogramlarından elektrolit iyonları ile MoO₃'in arayüzünde faradaik bir akım olduğu ve akım yoğunluğunun tarama hızı ile arttığı gözlenmektedir. ODA ve F127'nin MoO₃'in arayüzündeki faradaik akıma ve akım yoğunluğuna etkisini göstermek amacıyla MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının

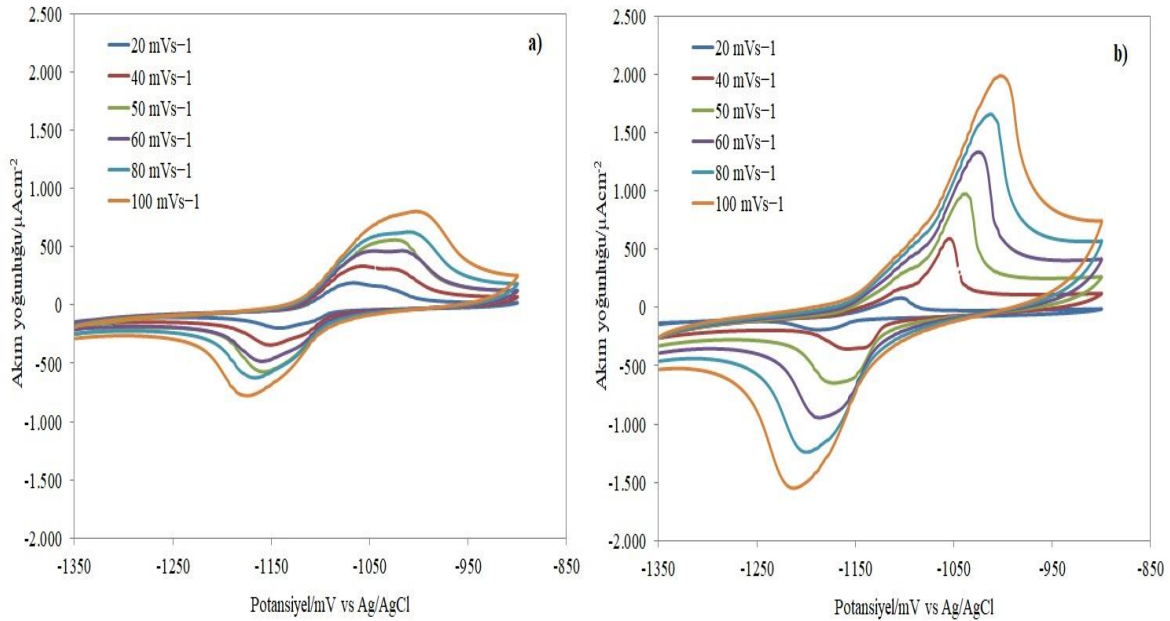
elektrokimyasal performansı açığa kavuşturulmuştur. ODA ve Pluronic®F-127 katkısının MoO₃'in elektrokimyasal davranışına etkisi öncelikle 20 mVs⁻¹ ve 100 mVs⁻¹ tarama hızlarında elde edilen CV voltamogramları ile Şekil 5'de gösterilmektedir.



Şekil 5. ODA ve Pluronic®F-127 katkısının MoO₃'in elektrokimyasal davranışına etkisi: a) 20 mVs⁻¹ tarama hızında alınan CV'ler; b) 100 mVs⁻¹ tarama hızında alınan CV'ler

Şekil 5 incelendiğinde ODA ve F127'nin MoO₃'in arayüzündeki faradaik akımı ve akım yoğunluğunu artırdığı anlaşılmaktadır. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının

elektrokimyasal performansı 20-100 mVs⁻¹ aralığında alınan CV'ler ile ayrıca incelenmiş olup Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramları: a) 20-100 mVs⁻¹ aralığında MoO₃-ODA/ITO elektrot için CV'ler; b) 20-100 mVs⁻¹ aralığında MoO₃-F127/ITO için

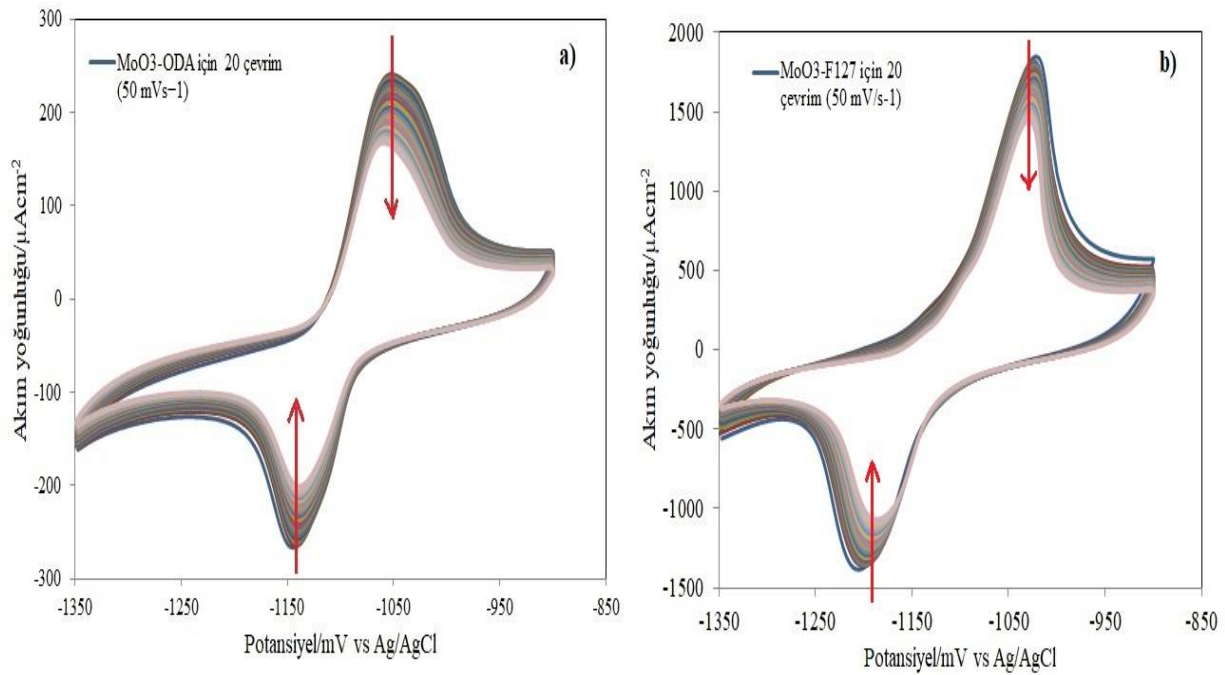
Aynı tarama hızlarında Şekil 6 a ve b karşılaştırıldığında ODA ve Pluronic®F127 katkılı MoO₃ kompozit yapılarının kapasitör olarak geri dönüşümlü olduğunu ve iletken blok kopolimer yapısından kaynaklı Pluronic®F127'nin ODA'ya kıyasla MoO₃'ün spesifik kapasitans özelliğini daha fazla artırdığı anlaşılmaktadır. Bu tür malzemeler süperkapasitör uygulamaları için umut verici malzemeler olarak nitelendirilebilir. Ancak her iki kompozit yapı için 100 mVs⁻¹ gibi daha yüksek tarama hızlarına çıkıldıkça spesifik kapasitans değerinde azalma olmuştur ve bu azalma beklenen bir durumdur. Daha düşük tarama oranlarına göre daha yüksek tarama hızlarında spesifik kapasitansdaki gözlenen düşüş, esas olarak yüksek şarj-deşarj oranlarında hazırlanan MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrot yüzeylerinin iyonik özdirencinin ve reaksiyonun gerçekleşme oranının artmasına bağlanmıştır (Rudge ve ark., 1994; Reddy ve Reddy 2002; Shakir ve ark., 2012; Kwon ve ark., 2016).

Potansiyel değeri -1350 mV ile -850 mV aralığında seçilip tarama yapıldığında Şekil 6.a'da verilen MoO₃-ODA kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla -1000 ve -1160 mV değerlerinde gözlenmektedir. Bu pikler Şekil 6.b'de verilen MoO₃-F127 kompozit yapılarına ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri ile kıyaslandığında pik akımı yönünden oldukça zayıftır. İletken blok kopolimer katkısıyla akım yoğunluğunda gözlenen bu artış MoO₃ için kapasitans özelliğini de artırmaktadır. MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarındaki redoks reaksiyonları, bu kompozit yapıların içine/dışına proton veya alkali kationlarının enterkalasyonu/ekstraksiyonu ile indüklenmiştir. 0.5 mg mL⁻¹ konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarındaki akım seviyesinin artışı, 1.0 mg mL⁻¹ ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan kompozit yapılar için minimum değerine düşmüştür. 0.5 mg mL⁻¹ ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan

MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 filmler için gözlenen akım değerleri bu kompozit yapıdaki az miktardaki ODA ve polimerin kompozit metal oksitlerin psödokapasitif bir davranışına yol açmasıyla açıklanmaktadır. Gözlenen psödokapasitif davranış Pluronic®F127 ile hazırlanan kompozit yapılar için daha yüksek olmuştur (Şekil 6.b). ODA ve Pluronic®F127 için 0.5 mg mL⁻¹ üzerine çıkılması, MoO₃ kullanımının azalmasına neden olmaktadır. Bu durum hazırlanan elektrot malzemesinin özgül kapasitansını azaltmaktadır (Shakir ve ark., 2012). 0.5 mg mL⁻¹ konsantrasyonda ODA ve Pluronic®F127 ile hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarında gözlenen kapasitanstaki artışlar, MoO₃ kompozit yapılarının anahtarlama potansiyeline cevap vermesi nedeniyle hızlı elektron transferine atfedilebilir (Elgrishi ve ark., 2018; Shakir ve ark., 2012). MoO₃-F127 kompozit yapılarında anahtarlama potansiyeline daha hızlı bir şekilde cevap verdiği ve elektron transferinin yapıldığı kapasitanstaki artış miktarının daha fazla

olmasına neden olmaktadır (Şekil 6). Bu durum Pluronic®F127 polimerinin iletken olması ve MoO₃ yüzeyine adsorpsiyonu ile açıklanmaktadır (Boxall and Osteryoung 2004). Öte yandan MoO₃'ün spesifik kapasitans değerlerinde düşük tarama hızlarına kıyasla yüksek tarama hızlarında azalma olması beklenen bir durumdur. Bu tür GMO'ları ile yapılan elektrotlarda süperkapasitör çalışmalarında iyonik direnç değerleri kompozit yapılara (ODA ve Pluronic®F127 katkılması) kıyasla daha yüksektir. Süperkapasitörler enerji sağlamak için kullanılan cihazlar olması nedeni ile bu tür çalışmalarda hazırlanan MoO₃ elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü değerlerinin tespit edilmesi en önemli parametreler arasına girmektedir.

Hazırlanan MoO₃-ODA ve MoO₃-F127 kompozit yapılarının çevrim kararlılığını karakterize etmek amacıyla 20 çevrim için 50 mVs⁻¹ tarama hızında çeşitli CV'ler alınmış ve sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. MoO₃-ODA/ITO ve MoO₃-F127/ITO elektrotları için 50 mVs⁻¹ tarama hızında 20 çevrim ile elde CV voltamogramlar a) MoO₃-ODA/ITO b) MoO₃-F127/ITO

Daha önceden yapılan çalışmalarda MoO_3 elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü değerlerinin döngü sayısı artışı sonucu maksimum spesifik kapasitansındaki azalmanın % 3'ünden az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü üzere 20 döngüden sonra MoO_3 -F127 kompozit yapısındaki spesifik kapasitansındaki azalmanın MoO_3 -ODA kompozit yapısına kıyasla daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada MoO_3 -F127/ITO elektrotun çevrim kararlılığı ve çevrim ömrü MoO_3 -ODA/ITO elektrota kıyasla daha iyi bulunmuştur. Bu sonuçlar, süperkapasitör uygulamaları için aktif bir elektrot malzemesi olarak MoO_3 -F127 kompozit yapılarının potansiyelinin daha iyi olduğunu göstermektedir. MoO_3 -F127 kompozit yapılarının elektrokimyasal özelliklerinin MoO_3 ve MoO_3 -ODA'ya kıyasla daha iyi olması bu tür malzemeler ile yapılan süperkapasitörlerin uygulama potansiyeli olduğunu göstermektedir. Performanstaki bu iyileşme, temel olarak iletken blok kopolimerin oluşturduğu gözenekli yapılar aracılığı ile katyonların Van der Waals boşluklarına girmesi için kolay iletim yolları sağlaması ve interkalasyon psödokapasitesine yol açması ile açıklanabilir (Reddy ve Reddy 2002; Shakir ve ark., 2012; Boota ve ark., 2017).

SONUÇ

Yapılan bu çalışmalar sonucu özetle, iyi performanslı ve kararlı süperkapasitör çalışmalarına yönelik MoO_3 -ODA ve MoO_3 -F127 kompozit yapıları hazırlanarak ITO cam elektrotlar hazırlanması amacıyla kolay ve verimli bir yol geliştirildi. MoO_3 kompozit yapılarında bulunan ODA ve Pluronic®F127, spesifik kapasitans oranı değerini ve MoO_3 'ün çevrim ömrü ve çevrim stabilitesini iyileştirmek için hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonu sağlamıştır. ODA ve Pluronic®F127 katkılı kompozit yapıların kapasitör çalışmalarında kullanımı karşılaştırıldığında katyonların Van

der Waals boşluklarına girmesi için kolay iletim yolları sağlaması ve interkalasyon psödokapasitesine yol açması nedeni ile Pluronic®F127 polimerinin daha iyi ve verimli sonuçlar verdiği açıklanmıştır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar ve elde edilen bu bulgular, Pluronic®F127 katkılı MoO_3 kompozit yapılarının yeni nesil yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretilmesinde potansiyel olduğunu ve umut verici olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada kullanılan molibden trioksitin alımı Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü tarafından finanse edilmiştir. Bu çalışmada, maddi katkılarından dolayı MTA Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Boota M, Pasini M, Galeotti F, Porzio W, Zhao MQ, Halim J, Gogotsi Y, 2017. Interaction of Polar and Nonpolar Polyfluorenes with Layers of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene): Intercalation and Pseudocapacitance Chemistry of Materials 29:2731-2738.
- Boxall DL, Osteryoung RA, 2004. Switching potentials and conductivity of polypyrrole films prepared in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Journal of the Electrochemical Society 151:E41-E45.
- Dağcı K, Alanyalıoğlu M, 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite ACS Applied Materials & Interfaces 8:2713-2722.

- Dominguez A, Dutt A, de Melo O, Huerta L, Santana G, 2018. Molybdenum oxide 2-D flakes: role of thickness and annealing treatment on the optoelectronic properties of the material *Journal of Materials Science* 53:6147-6156.
- Elezović NR, Babić BM, Radmilović VR, Gojković SL, Krstajić NV, Vračar LM, 2008. Pt/C doped by MoOx as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation *Journal of Power Sources* 175:250-255.
- Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL, 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry *Journal of Chemical Education* 95:197-206.
- Glushenkov AM, Hulicova-Jurcakova D, Llewellyn D, Lu GQ, Chen Y, 2010. Structure and Capacitive Properties of Porous Nanocrystalline VN Prepared by Temperature-Programmed Ammonia Reduction of V2O5 *Chemistry of Materials* 22:914-921.
- Gur B, Isik M, Kiransan KD, Alanyalioglu M, Beydemir S, Meral K, 2016. High enzymatic activity preservation of malate dehydrogenase immobilized in a Langmuir-Blodgett film and its electrochemical biosensor application for malic acid detection *Rsc Advances* 6:79792-79797.
- Jayalakshmi M, Balasubramanian K, 2008. Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview *International Journal of Electrochemical Science* 3:1196-1217.
- Kwon SH, Kim B-S, Kim S-G, Lee B-J, Kim M-S, Jung JC, 2016. Preparation of Nano-Porous Activated Carbon Aerogel Using a Single-Step Activation Method for Use as High-Power EDLC Electrode in Organic Electrolyte *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16:4598-4604.
- Ma XM ve ark., 2015. Electrochemical preparation of poly(2,3-dihydrothieno 3,4-b 1,4 dioxin-2-yl)methanol)/carbon fiber core/shell structure composite and its high capacitance performance *Journal of Electroanalytical Chemistry* 743:53-59.
- Murugan AV, Viswanath AK, Gopinath CS, Vijayamohan K, 2006. Highly efficient organic-inorganic poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-molybdenum trioxide nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitor *Journal of Applied Physics* 100.
- Peranathan S, Bonso JS, Ferraris JP, 2016. Supercapacitors utilizing electrodes derived from polyacrylonitrile fibers incorporating tetramethylammonium oxalate as a porogen *Carbon* 106:20-27.
- Qi B, Ni X, Li D, Zheng H, 2008. A Facile Non-hydrothermal Fabrication of Uniform α -MoO3 Nanowires in High Yield *vol* 37.
- Reddy RN, Reddy RG, 2002. MnO2 as electrode material for electrochemical capacitors *vol* 2002. *Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources*, vol 7.
- Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP, 1994. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors *Journal of Power Sources* 47:89-107.

- Shakir I, Shahid M, Nadeem M, Kang DJ, 2012. Tin oxide coating on molybdenum oxide nanowires for high performance supercapacitor devices *Electrochimica Acta* 72:134-137.
- Subbarayudu S, Madhavi V, Uthanna S, 2013. Growth of MoO₃ Films by RF Magnetron Sputtering: Studies on the Structural, Optical, and Electrochromic Properties *ISRN Condensed Matter Physics* 2013:1-9.
- Sugimoto W, Ohnuma T, Murakami Y, Takasu Y, 2001. Molybdenum oxide/carbon composite electrodes as electrochemical supercapacitors *Electrochemical and Solid State Letters* 4:A145-A147.
- Thangappan R, Arivanandhan M, Kalaiselvam S, Jayavel R, Hayakawa Y, 2018. Molybdenum Oxide/Graphene Nanocomposite Electrodes with Enhanced Capacitive Performance for Supercapacitor Applications *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 28:50-62.
- Vanhardeveld RM, Gunter PLJ, Vanijendoorn LJ, Wieldraaijer W, Kuipers EW, Niemantsverdriet JW, 1995. Deposition Of Inorganic Salts From Solution On Flat Substrates By Spin-Coating - Theory, Quantification And Application To Model Catalysts, *Applied Surface Science* 84:339-346.
- Zhang HQ, Wang Y, Fachini ER, Cabrera CR, 1999. Electrochemically codeposited platinum molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution *Electrochemical and Solid State Letters* 2:437-439.
- Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N, 2013. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review *Nanoscale* 5:72-88.