

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROATOM KATKILI GRAFEN İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİN
ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Hasan ALTINIŞIK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2023

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HETEROATOM KATKILI GRAFEN İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİN ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Hasan ALTINIŞIK

Danışman : Prof.Dr. Nuray YILDIZ

Bu tez çalışmasında, süperkapasitör uygulamasına yönelik, yüksek kapasitansa ve enerji-güç yoğunluğu ile uzun döngü ömrüne sahip heteroatom katkılı grafen temelli nanokompozitlerin sentezi amaçlanmıştır. Grafen oksitin, hidrotermal koşullarda indirgenmesi ve bir azot kaynağı yardımıyla katkılanması sonucunda azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) elde edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca, NrGO yüzeyinde metal nanotanecik (Au), metal oksit nanotanecik (MnO_2) ve iletken polimer (PANI) yapılarının sentezi ile birlikte, hem elektriksel çift tabaka kapasitansı hem de psödokapasitans mekanizması ile enerji depolama özelliklerine sahip, yüksek iletkenlik ve mekanik dayanım gösteren hibrit nanomalzemeler sentezlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitler Fourier-dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), UVgörünür bölge spektrofotometre analizi, X-ışınları kırınımı (XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), elementel analiz, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin sentez parametreleri ve kompozit bileşiminin elektrokimyasal performanslarına etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal özellikler ikili elektrot konfigürasyonunda dönüşümlü voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GŞD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile belirlenmiştir.

Hidrotermal koşullarda ve üre varlığında sentezlenen NrGO yapısı yüzeyinde, DBSA ve H_2SO_4 sulu çözeltisinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile MnO_2 tuzları çöktürülerek hazırlanmış olan NrGO- MnO_2 -PANI nanokompoziti, $1 A g^{-1}$ akım yoğunluğu değerinde, NrGO ($164.5 F g^{-1}$), PANI ($282.11 F g^{-1}$), NrGO-PANI ($346.3 F g^{-1}$), MnO_2 ($41.03 F g^{-1}$), NrGO- MnO_2 ($73.1 F g^{-1}$), Au- MnO_2 -PANI ($155 F g^{-1}$) ve NrGO-Au-PANI ($263.4 F g^{-1}$) gibi nanokompozitlerden daha üstün elektrokimyasal performans göstererek $400.5 F g^{-1}$ kapasitans göstermiş ve tekrarlı şarj-deşarj döngüsünün ardından kapasitansının % 86.1'ini koruyarak yüksek kapasitans ve uzun döngü ömrü göstermiştir. Bu nedenle, NrGO- MnO_2 -PANI nanokompoziti başta olmak üzere, tez çalışması kapsamında sentezlenen nanokompozitler süperkapasitör uygulamaları için önemli potansiyele sahiptir. Elde edilen bulgular bileşenlerin birbirleri ile oluşturdukları kompozitlerin, sahip oldukları dezavantajları önemli ölçüde gidermenin yanında, birbirleri arasındaki sinerjik etkiler yoluyla kompozitin elektrokimyasal performansını kayda değer şekilde geliştirdiğini göstermektedir.

Haziran 2023, 165 sayfa

Anahtar kelimeler: Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit, metal nanotanecik, metal oksit nanotanecik, iletken polimer, süperkapasitör, enerji depolama

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE ENERGY STORAGE PERFORMANCES OF HETEROATOM DOPED GRAPHENE CONTAINING NANOCOMPOSITES

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Hasan ALTINIŞIK

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this thesis, it is aimed to synthesis of heteroatom-doped graphene-based nanocomposites with high capacitance, energy-power density and long cycle life for supercapacitor application. Nitrogen doped reduced graphene oxide (NrGO) was obtained as a result of the reduction of graphene oxide under hydrothermal conditions and doping via a nitrogen source (urea). In addition, to prepare hybrid electrode materials having high electrical conductivity and excellent mechanical strength, that can store energy with both electrical double layer and pseudocapacitance mechanisms towards supercapacitor application, metal nanoparticles (Au), metal oxide nanoparticles (MnO_2) and conducting polymer (PANI) structures were synthesized succesfully on the surfaces of nitrogen doped reduced graphene oxide (NrGO). The prepared nanocomposites were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectrophotometer analysis, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis, Scanning electron microscopy (SEM) and EDX analysis, and Transmisson Electron Microscopy (TEM) analysis. The effects of synthesis parameters and composite composition of nanocomposites on electrochemical performance were investigated. Electrochemical properties of electrode materials were determined in two-electrode configuration with cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses.

NrGO- MnO_2 -PANI nanocomposite was prepared as a result of in situ polymerization of aniline monomer and precipitation of MnO_2 precourses in DBSA and H_2SO_4 aqueous solution on the NrGO surface. The NrGO- MnO_2 -PANI nanocomposite exhibited superior specific capacitance (400.5 F g^{-1}), compared to NrGO (164.5 F g^{-1}), PANI (282.11 F g^{-1}), NrGO-PANI (346.3 F g^{-1}), MnO_2 (41.03 F g^{-1}), NrGO- MnO_2 (73.1 F g^{-1}), Au- MnO_2 -PANI (155 F g^{-1}) ve NrGO-Au-PANI (263.4 F g^{-1}) in two-electrode configuration at 1 A g^{-1} current density. In addition, the NrGO- MnO_2 -PANI electrode have long-cycle life and maintained 86.1 % of its capacitance after charge-discharge cycles. Because of their superior electrochemical properties NrGO- MnO_2 -PANI nanocomposite and other nanocomposites that were prepared in the concept of the thesis are promising electrode materials toward supercapacitor applications. As a result, the formed nanocomposite structures were significantly remove the disadvantages of the components. In addition the synergistic effects between the components enhanced the electrochemical performance of the nanocomposite considerably.

June 2023, 165 page

Key Words : Nitrogen doped reduced graphene oxide, metal nanoparticle, metal oxide nanoparticle , conductive polymer, supercapacitor, energy storage

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tüm çalışmalarında beni yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarım esnasında önemli katkılarda bulunan, karşılaştığım sorunlarda beni yönlendiren ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer ÇIPLAK'a (Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Furkan SOYSAL'a, ihtiyacım olduğu her an yanımda olan Doktora öğrencisi Bengü Getiren (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Aslıhan ÖZTÜRK (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Beray ALYAKUT (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve son olarak çalışmalarım sürecinde beni destekleyen sevgili aileme en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120M752 kod nolu “Heteroatom Katkılı Grafen ve Grafen Kuantum Nokta İçeren Nanokompozitlerin Enerji Depolama Performanslarının İncelenmesi” başlıklı proje ile desteklenmiştir.

Hasan ALTINIŞIK
Ankara, Haziran 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Süperkapasitörler.....	3
2.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Mekanizması	5
2.2.1 Elektriksel çift tabaka (EÇT) kapasitansı	5
2.2.2 Psödokapasitans (Redoks Kapasitansı)	10
2.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	13
2.3.1 Elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılan test hücreleri.....	13
2.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri.....	14
2.3.3 Elektrolitin önemi.....	18
2.3.4 Süperkapasitörlerin kullanım alanları.....	19
2.4 Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri.....	20
2.4.1 Aktif karbon	20
2.4.2 Karbon nanotüp.....	22
2.4.3 Grafen	23
2.4.4 Grafen oksit	29
2.4.5 İndirgenmiş grafen oksit (rGO)	31
2.4.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO)	32
2.4.7 İletken polimerler	35
2.4.8 Metal ve metal oksit nanotanecekler	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1 Materyal	43
3.2 Yöntem	43
3.2.1 NrGO sentezi	44
3.2.2 PANI sentezi	44
3.2.3 NrGO-PANI sentezi	45
3.2.4 MnO ₂ sentezi.....	46
3.2.5 NrGO-MnO ₂ sentezi	46
3.2.6 Au-MnO ₂ -PANI sentezi.....	47
3.2.7 NrGO-Au-PANI sentezi	48
3.2.8 NrGO-MnO ₂ -PANI sentezi	50
3.3 Karakterizasyon	51
3.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	52
4. BULGULAR	54
4.1 Yapısal Karakterizasyon	54
4.1.1 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) karakterizasyonu	54
4.1.2 Polianilin (PANI) karakterizasyonu	61

4.1.3 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-polianilin (NrGO-PANI) karakterizasyonu.....	66
4.1.4 Mangan Dioksit (MnO ₂) karakterizasyonu.....	75
4.1.5 NrGO-MnO ₂ karakterizasyonu	77
4.1.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-mangan dioksit-polianilin (NrGO-MnO ₂ -PANI) karakterizasyonu.....	80
4.1.7 Altın-mangan dioksit-polianilin (Au-MnO ₂ -PANI) karakterizasyonu	87
4.1.8 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-altın-polianilin (NrGO-Au-PANI) karakterizasyonu.....	90
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	95
4.2.1 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	95
4.2.2 Polianilin (PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	103
4.2.3 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-polianilin (NrGO-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	110
4.2.4 Mangan dioksit (MnO ₂) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	118
4.2.5 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit- mangan dioksit (NrGO-MnO ₂) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	123
4.2.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-mangan dioksit-polianilin (NrGO-MnO ₂ -PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu	127
4.2.7 Altın-mangan dioksit-polianilin (Au-MnO ₂ -PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu.....	135
4.2.8 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit- altın- polianilin (NrGO-Au-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu	139
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	147
KAYNAKLAR	151
EK 1 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GŞD) Analizinde Kapasitans Hesaplanması ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Dirençlerin Belirlenmesi	162
ÖZGEÇMİŞ.....	164

SİMGELER DİZİNİ

Δt	Deşarj Süresi
ΔV	Çalışma voltaj aralığı
Ag	Gümüş
Au	Altın
C	Kapasitans
Co	Kobalt
Co ₃ O ₄	Kobalt (II,III) oksit
Cu	Bakır
Fe	Demir
Fe ₃ O ₄	Demir (II,III) oksit
I	Akım yoğunluğu
m	Aktif kütle
Mn	Mangan
MnO ₂	Mangan dioksit
N	Azot
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
Ru	Rutenyum
RuO ₂	Rutenyum (IV) oksit
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
V	Vanadyum
Zn	Çinko
v	Tarama hızı

Kısaltmalar

rGO	İnfirgenmiş grafen oksit
APS	Amonyum Perfsülfat
ÇE	Çalışma Elektrodu
GO	Grafen oksit
KE	Karşı elektrot
NGO	Azot katkılı grafen oksit
NrGO	Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4 etilen dioksitiyofen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
RE	Referans elektrot
HOMO	En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
LUMO	En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerini gösteren Ragone grafiği.....	4
Şekil 2.2 İki akım toplayıcı ve bir seperatörden oluşan süperkapasitörün şematik gösterimi	4
Şekil 2.3 Elektriksel çift tabaka kapasitansı şematik gösterimi	5
Şekil 2.4 Elektriksel çift tabaka kapasitansına ait teorik modeller a) Hemholtz kapasitansı, b) Gouy-Chapman kapasitansı, c) Stern kapasitansı	7
Şekil 2.5 Elektriksel çift tabaka kapasitansına ait ideal a) CV eğrisi, b) GŞD eğrisi	9
Şekil 2.6 Psödokapasitans mekanizmaları a) Potansiyel altı birikim (UPD) b) Redoks kapasitansı, c) Arakatman psödokapasitansı	11
Şekil 2.7 Psödokapasitans mekanizmasına ait a) CV eğrisi, b) GŞD eğrisi	12
Şekil 2.8 İkili konfigürasyona sahip süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.9 Üçlü konfigürasyona sahip süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.10 NrGO temelli bir kompozite ait Nyquist grafiği ve kullanılan eşdeğer devre	17
Şekil 2.11 Enerji depolama mekanizmaları ve kullanılan elektrot malzemeleri.....	20
Şekil 2.12 Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi	22
Şekil 2.13 a) 3D Grafit ve b) 2D grafen yapılarının şematik gösterimi	24
Şekil 2.14 Grafenin elektronik ve optik özellikleri.....	26
Şekil 2.15 Grafenin düzlemsel σ bağları ve düzleme dik halde bulunan π orbitallerinin gösterimi	27
Şekil 2.16 Grafen tabakaları ile elektrot üretimi ve yeniden istiflenme	28
Şekil 2.17 Literatürde öne sürülen grafen oksit modelleri	30
Şekil 2.18 Grafen oksit tabakasının kenarlarındaki fonksiyonel grupların yapısı	30
Şekil 2.19 Grafen oksit yapısının indirgenmesi	32
Şekil 2.20 Grafen oksit yapısından indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) eldesinin şematik gösterimi	33
Şekil 2.21 Azot atomunun grafen oksit içerisindeki bağlanma şekilleri.....	34
Şekil 2.22 Saf grafene göre n ve p tipi katkılamalarının Fermi seviyelerinin şematik gösterimi	34
Şekil 2.23 Anilin monomerinin oksidasyonu.....	37
Şekil 2.24 Anilin monomerinin polimerizasyonunda radikal birleştirme ve yeniden aromatisasyon.....	37
Şekil 2.25 a) Kimyasal sentez işleminde zincir yayılımı, b) Pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi.....	38

Şekil 3.1 Yüksek basınçlı otoklav sistemi.....	44
Şekil 3.2 NrGO-MnO ₂ nanokompozitlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi	47
Şekil 3.3 1 cm ² yüzey alanına sahip olan dairesel paslanmaz çelik diskler ve levhalar .	52
Şekil 3.4 Akım toplayıcı kaplama sistemi.....	53
Şekil 3.5 a) İkili elektrot konfigürasyon ölçümünün yapıldığı sistem b) ikili hücre ve şematik gösterimi c) üçlü elektrot konfigürasyonu ölçüm sistemi.....	53
Şekil 4.1 GO ve NrGO örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumu	54
Şekil 4.2 GO ve NrGO örneklerine ait FTIR spektrumu	55
Şekil 4.3 GO ve NrGO örneklerine ait XRD kırınım desenleri	56
Şekil 4.4 GO ve NrGO örneğinin XPS analizinden elde edilen survey spektrumu.....	57
Şekil 4.5 N atomlarının a) grafen yapısına farklı bağlanma türleri, b) grafen yapısında sahip oldukları bağların ayrıntılı gösterimi.....	59
Şekil 4.6 a) GO ve b) NrGO örneklerinin XPS C1s spektrumu.....	60
Şekil 4.7 NrGO örneğinin N1s XPS spektrumu	61
Şekil 4.8 PANI sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumu	62
Şekil 4.9 PANI yapılarına ait FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.10 PANI/D-H (0.25-1) örneğine ait XRD kırınım deseni	64
Şekil 4.11 PANI/D-H (0.25-1) örneğinin TGA eğrisi.....	65
Şekil 4.12 PANI/D-H (0.25-1) örneğine ait a,b) SEM görüntüleri ve c) EDX spektrumu.....	66
Şekil 4.13 NrGO-PANI/D (0.5 M DBSA, NrGO:anilin 1–8 m/m), NrGO-PANI/DH (0.51) (DBSA: H ₂ SO ₄ 0.5:1 n/n, NrGO:anilin 1–8 m/m) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) (DBSA: H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n, NrGO: aniline 1–8 m/m) örneklerinin UV spektrumu.....	67
Şekil 4.14 PANI (DBSA: H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n) ve farklı anilin miktarları kullanılarak hazırlanan NrGO-PANI (DBSA: H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n, N-rGO:anilin 1:4-10 m/m) örneklerinin UV-görünür bölge spektrumu.	68
Şekil 4.15 NrGO, PANI (DBSA: H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n), NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 örneklerinin FTIR spektrumları.	69
Şekil 4.16 PANI, NrGO ve. NrGO-PANI6 örneklerinin XRD kırınım deseni.....	70
Şekil 4.17 PANI ve NrGO-PANI6 örneklerinin TGA eğrileri	71
Şekil 4.18 a) NrGO yapısına ait SEM görseli, b) PANI yapısına ait SEM görseli ve c) PANI yapısına ait EDX spektrumu.	71
Şekil 4.19 a) NrGO-PANI4, b) NrGO-PANI6, d) NrGO-PANI8, e) NrGO-PANI10 örneklerinin SEM görselleri ve c) NrGO-PANI6 örneğinin EDX spektrumu.....	72

Şekil 4.20 a) NrGO-PANI6 örneğinin SEM görsel, b) C atomunun haritalandırılması, c) O atomunun haritalandırılması, d) N atomunun haritalandırılması, e) S atomunun haritalandırılması.....	73
Şekil 4.21 a) NrGO yapısına ait TEM görselli (ek SAED deseni), b ve c) NrGO-PANI6 yapısına ait TEM görselleri (4.21c ek SAED deseni)	74
Şekil 4.22 NrGO-PANI6 nanokompozitine ait a) XPS survey spektrumu, b) C1s, c) N1s ve d) O1s spektrumları	75
Şekil 4.23 MnO ₂ yapısına ait a) UV-görünür bölge spektrumu, b) XRD kırınım deseni ve c) FTIR spektrumu	76
Şekil 4.24 α-MnO ₂ örneğine ait a,b) SEM görüntüleri ve c) EDX spektrumu	77
Şekil 4.25 NrGO-MnO ₂ -80, NrGO-MnO ₂ -160 ve NrGO-MnO ₂ -320 örneklerine ait a) UV spektrumu, b) FTIR spektrumu	78
Şekil 4.26 NrGO-MnO ₂ -160 örneğine ait X-ışını kırınım deseni	79
Şekil 4.27 NrGO-MnO ₂ -160 örneğine ait SEM görüntüleri	80
Şekil 4.28 a) NrGO-MnO ₂ 1-PANI (NrGO:Anilin, 1:4-6-8-12) kompozitlerinin b) NrGO-MnO ₂ 1-PANI6, NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 0.25-PANI6 kompozitlerinin UV görünür bölge spektrumları, c) NrGO-MnO ₂ 1-PANI (NrGO:Anilin, 1:4-6-8-12) d) NrGO-MnO ₂ 1-PANI6, NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 0.25-PANI6 kompozitlerinin FTIR spektrumları...	81
Şekil 4.29 a) NrGO, b) MnO ₂ , c) saf PANI ve d) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 yapılarına ait XRD kırınım deseni	82
Şekil 4.30 PANI ve NrGO-MnO ₂ -PANI6 örneklerine ait TGA eğrisi	83
Şekil 4.31 a) PANI, b) NrGO-MnO ₂ 1-PANI4 (NrGO:anilin 1:4 m/m), c) NrGO-MnO ₂ 1-PANI6 (NrGO:anilin 1:6 m/m), d) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6, e) NrGO-MnO ₂ 1-PANI8 (NrGO:anilin 1:8 m/m) ve f) NrGO-MnO ₂ 1-PANI12 (NrGO:anilin 1:12 m/m) örneklerine ait SEM görüntüleri	85
Şekil 4.32 NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 örneğine ait TEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.33 NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 nanokompozitine ait a) survey spektrumu, b) C1s, c) N1s ve d) Mn2p spektrumu	86
Şekil 4.34 a) Au ₈ -MnO ₂ -PANI, Au ₁₆ -MnO ₂ -PANI ve Au ₃₂ -MnO ₂ -PANI kompozitlerinin UV- görünür bölge spektrumları, b) Au ₈ -MnO ₂ -PANI, Au ₁₆ -MnO ₂ -PANI ve Au ₃₂ -MnO ₂ -PANI kompozitlerinin FTIR spektrumları.....	88
Şekil 4.35 a,b,c) Au ₈ -MnO ₂ -PANI örneğine ait SEM görselleri ve EDX spekturumu, d,e,f) Au ₁₆ -MnO ₂ -PANI örneğine ait SEM görselleri ve EDX spekturumu	89
Şekil 4.36 Au ₁₆ -MnO ₂ -PANI nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....	90

Şekil 4.37 a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I kompozitlerinin UV spektrumları, b) NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II kompozitlerinin UV spektrumları, c) PANI, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I kompozitlerinin FTIR spektrumları, d) PANI, NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II kompozitlerinin FTIR spektrumları	92
Şekil 4.38 a) Saf PANI ve NrGO, b) NrGO-Au8-PANI6-II örneğine ait XRD kırınım desenleri	93
Şekil 4.39 a,b) NrGO-Au16-PANI12-I kompozitine ait SEM görüntüleri, c,d) NrGO-Au8-PANI6-I kompozitine ait SEM görüntüleri, e) NrGO-Au8-PANI6-I kompozitine ait TEM görüntüsü	94
Şekil 4.40 a,b) NrGO-Au8-PANI6-II kompozitine ait SEM görüntüleri.....	95
Şekil 4.41 Üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde NrGO örneğinin 0 – 0.8V çalışma potansiyel aralığında a) farklı tarama hızlarında (10-200 mV s ⁻¹) CV grafiği, b) 0.5 ve 20 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, c) kapasitans değerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi ve d) 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğu değerinde elde edilen döngü kararlılığı	98
Şekil 4.42 Üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde NrGO örneğinin -1.2 - -0.2V çalışma potansiyel aralığında a) 20 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafiği, b) 10-500 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafiği, c) spesifik kapasitans değerinin tarama hızına bağlı değişimi ve d) 0.5 ve 5 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği	98
Şekil 4.43 İkili elektrot konfigürasyonunda 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitte NrGO örneğinin a) 20 mV s ⁻¹ tarama hızında farklı çalışma potansiyel aralıklarındaki CV grafikleri, b) 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığındaki 0.5 ve 2 A g ⁻¹ yoğunluklarındaki GŞD grafikleri, c) 0-1 V çalışma potansiyel aralığındaki 0.5 A g ⁻¹ ve 1 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri ve d) 2 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda döngü kararlılığı	100
Şekil 4.44 İkili elektrot konfigürasyonunda 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitinde NrGO elektrotunun Nyquist grafiği.....	101
Şekil 4.45 Farklı katkılı PANI örneklerinin a) 20 mV s ⁻¹ tarama hızında CV grafikleri, b) 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GŞD grafikleri ve c) Nyquist grafiği.....	105
Şekil 4.46 PANI/D örneğinin ikili elektrot konfigürasyonunda a) 5 ve 200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafiği, b) 0.5-5A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GŞD grafikleri	107
Şekil 4.47 PANI/D-H (0.25-1) örneğinin ikili elektrot konfigürasyonunda a) 5 ve 200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafiği, b) 0.5-5 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda GŞD grafikleri	108

Şekil 4.48 a) PANI (0.25-1), NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin 20 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri, b) NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneğinin c) PANI (0.25-1) örneğinin 5-200 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri, d) PANI (0.25-1), NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GŞD grafikleri.....	112
Şekil 4.49 a) NrGO-PANI (DBSA:H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n, NrGO:anilin 1:4–10 m/m) örneklerinin 20 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri, b) N-rGO-PANI6 örneğinin 5-200 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri, c) N-rGO-PANI8 örneğinin 5-200 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri.....	113
Şekil 4.50 a) NrGO-PANI (DBSA:H ₂ SO ₄ 0.25:1 n/n, NrGO:anilin 1:4–10, m/m) örneklerinin 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GŞD grafikleri, b) NrGO-PANI6 örneğinin 1-10 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri, c) NrGO-PANI8 örneğinin 1 ve 10 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri	114
Şekil 4.51 NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 elektrotlarının Nyquist grafikleri	115
Şekil 4.52 a) NrGO-PANI6 örneğinin tekrarlı 5000 şarj ve deşarj döngüsü sonrasındaki kararlılığı (5 A g ⁻¹), b) NrGO-PANI6 örneğinin döngü sonrası 1-10 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, c) NrGO-PANI6 örneğinin döngü sonrası farklı akım yoğunluğu değerlerindeki kapasitans değerleri.....	116
Şekil 4.53 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen α-MnO ₂ örneğinin 1 M Na ₂ SO ₄ elektrolitte ikili elektrot konfigürasyonunda farklı voltaj aralığındaki CV grafikleri ..	118
Şekil 4.54 a) α-MnO ₂ elektrotunun farklı tarama hızlarında elde edilen CV grafiği, b) kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi.....	120
Şekil 4.55 a) α-MnO ₂ elektrotunun 0.5 e 5 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, b) α-MnO ₂ elektrotunun döngü kararlılığı, c) α-MnO ₂ elektrotunun Nyquist grafiği.....	122
Şekil 4.56 NrGO-MnO ₂ -80, NrGO-MnO ₂ -160 ve NrGO-MnO ₂ -320 elektrotlarının 20 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri	124
Şekil 4.57 a) NrGO-MnO ₂ -80, b) NrGO-MnO ₂ -160, c) NrGO-MnO ₂ -320 elektrotlarının 5-200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri.....	125
Şekil 4.58 NrGO-MnO ₂ -80, NrGO-MnO ₂ -160 ve NrGO-MnO ₂ -320 elektrotlarının 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri	126
Şekil 4.59 NrGO-MnO ₂ -160 örneğine ait 0.5-5 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri	127
Şekil 4.60 a) PANI, MnO ₂ 0.5-PANI6, NrGO-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotlarının 50 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafiği, b) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotlarının, c) NrGO-PANI6 elektrotlarının, d) MnO ₂ 0.5-PANI6 e) PANI elektrotlarının 5 ve 200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri f) örneklerin aynı tarama hızları arasındaki özgül kapasitanslarının yüzdelik değişimi	129

Şekil 4.61	NrGO-MnO ₂ 1-PANI4, NrGO-MnO ₂ 1-PANI6, NrGO-MnO ₂ 1-PANI8 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI12 elektrotlarının 50 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri, b) NrGO-MnO ₂ 1-PANI4, NrGO-MnO ₂ 1-PANI6, NrGO-MnO ₂ 1-PANI8 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI12 elektrotlarının 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GŞD grafikleri, c) NrGO-MnO ₂ 1-PANI4, NrGO-MnO ₂ 1-PANI6, NrGO-MnO ₂ 1-PANI8 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI12 elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki kararlılıkları.....	130
Şekil 4.62	a) NrGO-MnO ₂ 0.25-PANI6, NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI6 elektrotlarının 50 mV s ⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri b) NrGO-MnO ₂ 0.25-PANI6, NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI6 elektrotlarının 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri, c) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotu 0.5-5 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri, d) NrGO-MnO ₂ 0.25-PANI6, NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 ve NrGO-MnO ₂ 1-PANI6 elektrotlarının EIS testinden elde edilen Nyquist grafiği, e) EIS analizinde kullanılan eşdeğer devre.....	132
Şekil 4.63	a) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotunun 10 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki döngü performansı, b) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotunun 5000 döngü sonrası GŞD performansı, c) NrGO-MnO ₂ 0.5-PANI6 elektrotunun enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği	133
Şekil 4.64	PANI, Au8-MnO ₂ -PANI, Au16-MnO ₂ -PANI ve Au32-MnO ₂ -PANI elektrotlarının 20 mV s ⁻¹ tarama hızı değerindeki CV grafikleri.	136
Şekil 4.65	Au16-MnO ₂ -PANI elektrotuna ait 5-200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafiği	137
Şekil 4.66	PANI, Au8-MnO ₂ -PANI, Au16-MnO ₂ -PANI ve Au32-MnO ₂ -PANI elektrotlarına ait 5 A g ⁻¹ akım yoğunluğundaki GŞD grafiği.....	137
Şekil 4.67	Au16-MnO ₂ -PANI kompozitine ait 5-50 A g ⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri	138
Şekil 4.68	PANI, Au8-MnO ₂ -PANI, Au16-MnO ₂ -PANI ve Au32-MnO ₂ -PANI elektrotlarına ait Nyquist grafikleri	139
Şekil 4.69	a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının, b) NrGO-Au8-PANI6-APS-II ve NrGO-Au16-PANI6-APS-II elektrotlarının 20 mV s ⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri	141
Şekil 4.70	a) NrGO-Au8-PANI6-II, b) NrGO-Au16-PANI6-II, c) NrGO-Au8-PANI6-I, d) NrGO-Au16-PANI12-I e) NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının 5 ve 200 mV s ⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri	143
Şekil 4.71	NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I, NrGO-Au32-PANI12-I, NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II elektrotlarının 1 A g ⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri.....	144
Şekil 4.72	a) NrGO-Au8-PANI6-APS, b) NrGO-Au16-PANI6-APS, c) NrGO-Au8-PANI6, d) NrGO-Au16-PANI12 e) NrGO-Au32-PANI12 elektrotlarının 1-10 A g ⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri	145

Şekil 4.73 NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının artan akım yoğunluğu değerlerine göre kararlılıkları.....	146
Şekil 4.74 a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I, b) NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II elektrotlarının Nyquist grafiği	146



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı karbon kaynaklarından elde edilen aktif karbonların yüzey alanları	21
Çizelge 2.2 Karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri	23
Çizelge 2.3 Bazı karbon malzemelerin temel özelliklerinin karşılaştırılması.....	27
Çizelge 2.4 Bazı metal oksitlerin psödokapasitans mekanizmaları, teorik kapasitansları ve iletkenlikleri	40
Çizelge 4.1 GO ve NrGO örneklerinin XPS analizinden elde edilmiş elementel bileşimleri ve elementel analiz sonuçları	58
Çizelge 4.2 Literatürdeki bazı NrGO temelli yapıların süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar	102
Çizelge 4.3 Sentezlenen PANI örneklerinin ikili elektrot konfigürasyonda 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitte -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığından CV, GŞD ve EIS sonuçları	106
Çizelge 4.4 Literatürde farklı asitler ile katkılanmış PANI yapılarının süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar	110
Çizelge 4.5 Literatürde Grafen ve PANI içeren kompozitlerin süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar	117
Çizelge 4.6 Literatürde farklı morfolojilere sahip MnO ₂ yapılarının süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar	123
Çizelge 4.7 Sentezlenen yapılara ait EIS, spesifik kapasitans, ve Rs ve R _{ct} değerleri.....	132
Çizelge 4.8 Literatürde grafen ve PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları.....	134

1. GİRİŞ

Günümüzde, toplumun enerjiye olan ihtiyacı, nüfus ile doğru orantılı olarak artmakta olup bu ihtiyacın giderilmesinde ağırlıklı olarak fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak fosil yakıtlar, sebep oldukları emisyonlardan dolayı çevre kirliliğine neden olmakta ve dünyayı ciddi anlamda tehdit etmektedir. Başta küresel ısınma olmak üzere, bu tür tehditlerin azaltılabilmesi için enerjinin temiz kaynaklardan elde edilmesi ve verimli bir şekilde depolanabilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle, yüksek verime sahip, çevre dostu enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir(L. Wang vd., 2014).

Yüksek kapasitansa ve enerji-güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler, çevre kirliliğine bağlı küresel ısınmanın arttığı ve fosil yakıtların tükendiği günümüzde alternatif bir enerji depolama sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Süperkapasitör uygulamalarında, çevre dostu yöntemler ile üretilen, geniş yüzey alanına, iyi mekanik ve ısıl dayanıma, yüksek enerji-güç yoğunluğuna ve uzun döngü ömrüne sahip malzemeler her geçen gün önem kazanmaktadır. Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip elektrot malzemelerinin üretilmesi, pek çok uygulama alanına sahip süperkapasitörlerin verimini artıracak ve daha çeşitli alanlarda kullanımını kolaylaştıracaktır. Grafen, yüksek ısıl ve mekanik dayanımının yanında sergilediği yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanıyla birlikte, süperkapasitör uygulamaları açısından önemli bir potansiyele sahiptir.

Süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka (EÇTK) ve psödokapasitans (indirgenme/yükseltgenme kapasitansı) mekanizmaları ile enerji depolamaktadır. EÇT kapasitansında enerjinin depolanması, elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde depolanan yüklerden ileri gelmektedir. EÇT kapasitörlerinde sıklıkla, geniş yüzey alanına sahip (2000-3000 m² g⁻¹) ve yoğun karbon içerikli malzemeler kullanılmaktadır. Psödokapasitörlerde ise enerji depolama, elektrot malzemesi üzerinde gerçekleşen hızlı ve tersinir indirgenme/yükseltgenme tepkimeleri ile sağlanmaktadır. Psödokapasitörlerde redoks tepkimelerine uygun olan ve yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip metal nanotaneceklerin (Au, Ag vb.), metal oksit nanotaneceklerin (MnO₂, Fe₃O₄ vb.) ve iletken polimerlerin (PANI, PPy, PEDOT) kullanımı yaygındır. Ancak hem EÇT

kapasitörlerinde hem de psödokapasitörlerde yaygın olarak kullanılan bileşenler, kompozit olarak kullanılmadıklarında, kendilerine özgü bazı kısıtlamalar neticesinde, süperkapasitörlerin ihtiyaç duyduğu yüksek enerji-güç yoğunluğunu ve yüksek kapasitansı sağlayamamaktadırlar. Örneğin EÇTK malzemeleri, elektrolit iyonlarının malzeme içerisine yeterince nüfuz edememesinden kaynaklı düşük hız performansına ve düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Psödokapasitör malzemeleri ise nispeten düşük iletkenlikleri ve kısa döngü ömürleri sebebiyle yüksek elektrokimyasal performans sergileyememektedirler. Bileşenlerin sahip oldukları bu kısıtlayıcı özellikler, söz konusu malzemelerin kompozit haline getirilerek, aralarında oluşacak sinerjik ilişki sonucunda giderilebilmektedir. Psödokapasitans malzemelerinin sahip olduğu düşük iletkenlik, düşük mekanik ve ısı dayanım ve kısa döngü ömrü sorunu, EÇTK malzemelerinin sağlayacağı mekanik-ısı dayanım ve iletkenlik desteğiyle giderilebilir ve yüksek elektrokimyasal performansa sahip elektrot malzemeleri üretilebilir (Altınışık vd., 2023).

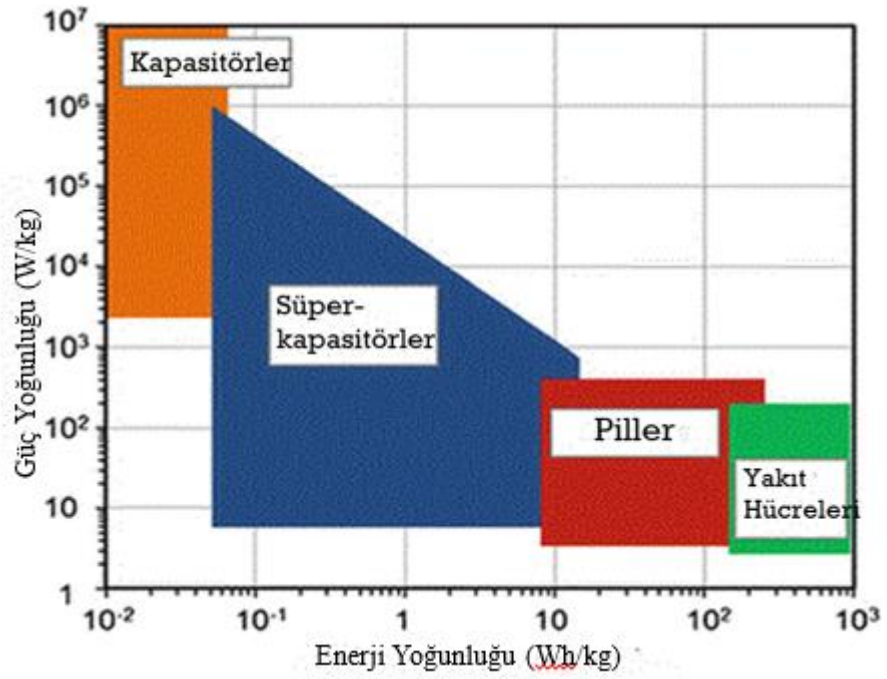
Süperkapasitör uygulamalarında karbon temelli nanomalzemelerin, metal nanotanecik, metal oksit nanotanecik ve iletken polimerler ile kullanılması ilgi çekmeye başlamıştır. Tez çalışması kapsamında sentezlenen nanokompozit bileşenleri arasındaki uyumlu etkileşimler ile yüksek iletkenliğe ve kararlılığa sahip olan azot katkılı indirgenmiş grafen oksit temelli nanokompozitlerin, her bir bileşenin (grafen, iletken polimer ve metal/metal oksit nanotanecik) saf hallerine kıyasla önemli derecede yüksek performans gösterdikleri saptanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

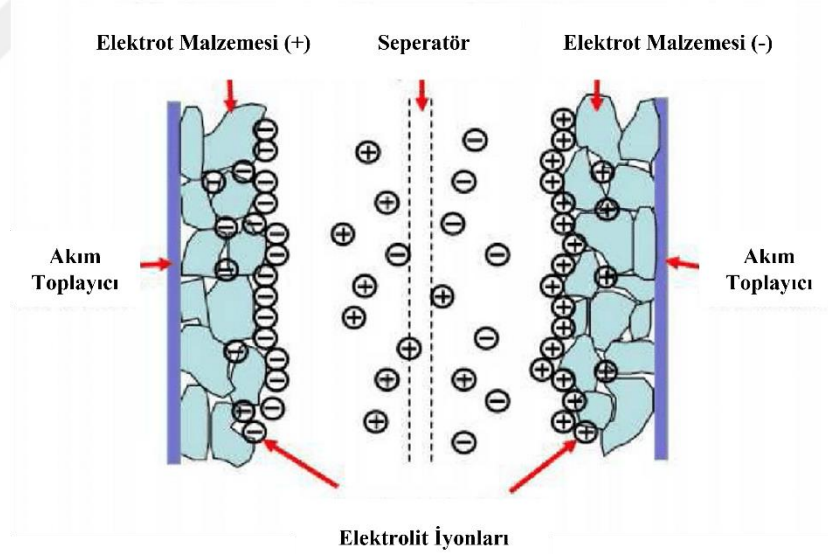
2.1 Süperkapasitörler

Yüksek özgül kapasitans ve enerji-güç yoğunluğu sergileyen ve kayda değer derecede döngü ömrü gösteren süperkapasitörler, bu özellikleri sayesinde elektronik alanındaki uygulamalar için önem kazanmakta olan sistemlerdir. Şekil 2.1’de, elektrokimyasal yollar ile enerji depolayan sistemlere ait Ragone grafiğini verilmiştir. Yakıt hücreleri, bir sistemin enerji içeriğini belirten yüksek enerji yoğunluğuna (Wh kg^{-1}) sahipken piller orta seviyede enerji ve güç yoğunluğuna sahiptir. Süperkapasitörler ise birim zamanda harcanan enerjinin ölçüsü olan yüksek güç yoğunluğuna (W kg^{-1}) sahiptir ve geleneksel kapasitörlere kıyasla aynı birim ölçüsünde (kütle ya da hacim) 20 ila 200 kat daha fazla kapasitans gösterirler. Süperkapasitörler bu özellikleri ile geleneksel kapasitörler ve klasik piller arasında her geçen gün öne çıkmaktadır. Süperkapasitörler, enerji-güç yoğunlukları, kapasitansları ve döngü ömürleri bakımından pillere göre daha iyi elektrokimyasal performans gösterirler. Buna bağlı olarak süperkapasitörler, taşınabilir ev aletleri, bilgisayar sistemleri, hibrit araçlar ve cep telefonları gibi alanlarda tercih edilebilmektedir (Raza vd., 2018).

Şekil 2.2’de yaygın şekilde kullanılmakta olan süperkapasitör sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Kapasitör, bir elektrik alan etkisinde elektrik yükü depolayan bileşen olup akım toplayıcılara gerilim uygulanması sonucunda yüklenir. Bu durum zıt yüklü iyonların, zıt yüklü elektrotlara göç etmesini sağlar. Böylece süperkapasitör, bir gerilim kaynağı gibi davranır. Süperkapasitör, yüzeylerinde elektroaktif malzeme kaplı iki akım toplayıcı ve bir seperatörden oluşmaktadır.



Şekil 2.1 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerini gösteren Ragone grafiği (Marichi vd., 2018)



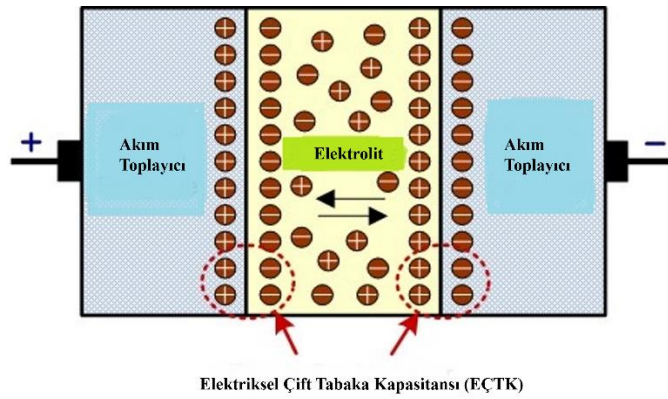
Şekil 2.2 İki akım toplayıcı ve bir seperatörden oluşan süperkapasitörün şematik gösterimi (Drummond vd., 2019)

2.2 Süperkapasitörlerin Çalışma Mekanizması

Süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitansı ve pseudokapasitans olmak üzere iki mekanizma ile enerji depolamaktadır.

2.2.1 Elektriksel çift tabaka (EÇT) kapasitansı

EÇT kapasitansı en yaygın süperkapasitör tipi olup (Libich vd., 2018) bu mekanizmada kapasitans, elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde oluşan yük birikiminden meydana gelir. Bu çalışma mekanizmasında, elektrokimyasal sürecin elektroaktif malzeme yüzeyinde gerçekleşmesi nedeniyle çok uzun döngü ömrüne ve yüksek güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler elde edilmektedir. Ancak, elektrot ve elektrolit arasındaki yük dağılımının sınırlı olması, malzemenin gösterdiği elektrokimyasal performansı sınırlamaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitansının çalışma mekanizması Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



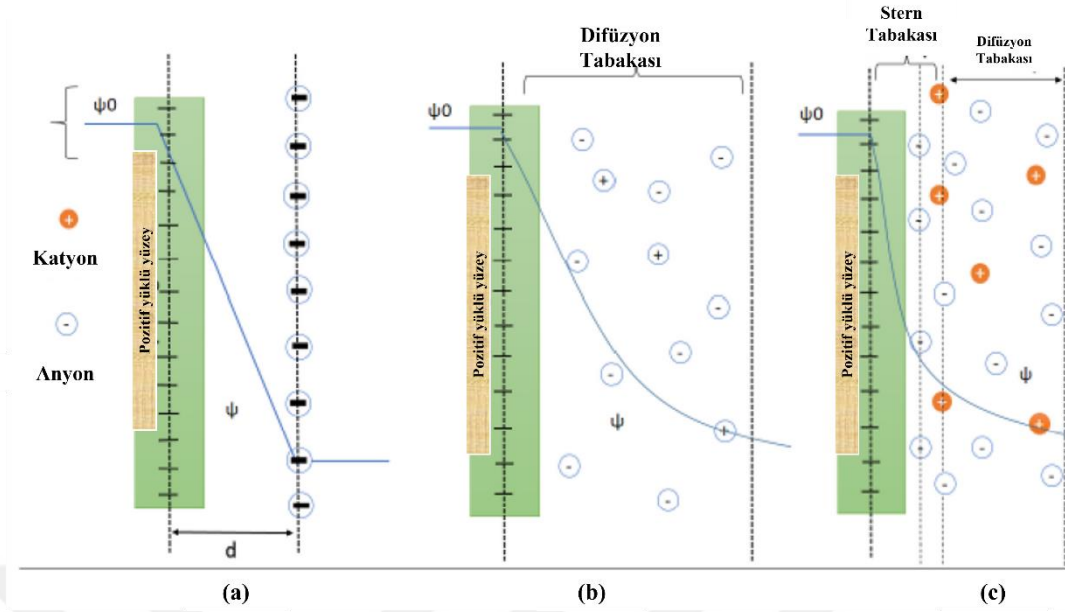
Şekil 2.3 Elektriksel çift tabaka kapasitansı şematik gösterimi (Libich vd., 2018)

EÇT kapasitörlerinde (EÇTK) sıklıkla propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DME), tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) ve lityum hekzafloroarsenat (LiAsF₆) gibi sıvı elektrolitler kullanılmaktadır (Libich vd., 2018). Elektrokimyasal süreçten sorumlu olan elektrik yükleri elektrolitten katı yüzeye nicelik olarak artan bir profil göstermektedir. Literatürde, yüklerin dağılımını tanımlayan en basit

model Helmholtz modelidir ancak bu model elektrokimyasal sürecin doğasını açıklamakta yetersizdir çünkü bu model elektrot ve elektrolit yüklerinin birbirlerinin tamamen dengelediğini varsaymaktadır. Ayrıca bu modelde kapasitans, uygulanan voltaj ile bağlantısızdır bu nedenle model kullanılarak yapılan öngörüler ile analiz sonuçları tutarsız olmaktadır (Şekil 2.4).

Helmholtz modelindeki eksiklerin bir kısmı, Gouy-Chapman modeli ile giderilmiştir. Bu modelde Gouy ve Chapman bağımsız olarak iyon hareketlerini dikkate almıştır. Bu modelde Gouy ve Chapman iyon derişiminin elektrot yüzeyinde en yüksek olduğu dağınık bir difüzyon tabakası teorisi öne sürmüşlerdir (Şekil 2.4). Her ne kadar Helmholtz modeline kıyasla daha gelişmiş bir model olsa da, Gouy-Chapman modelinde öngörülen kapasitans değerleri, iyonların noktasal yükler olarak kabul edilmesi, sonlu bir boyuta sahip olması ve yüzeye yaklaşmaları çok zor olduğu için, gerçek değerlerden çok daha yüksektir (Sharma ve Kumar, 2021).

Bu iki modele ek olarak ve her iki modeldeki eksikleri gideren Stern modelinde, hareketsiz iyonların elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe edildiği Stern tabakası ve diğer iyonların hareket halinde olduğu difüzyon tabakası olmak üzere iki bölge bulunmaktadır (Şekil 2.4). Stern tabakası, adsorblanan ve adsorblanmayan iyonları içermektedir ve bu iyonlar iç ve dış Helmholtz düzlemleri olarak ikiye ayrılır. Bu modelde elektrik iletkenliği elektrot yüzeyinde, elektrot ve elektrolit arasındaki elektrik alandan kaynaklanır.



Şekil 2.4 Elektriksel çift tabaka kapasitansına ait teorik modeller a) Hemholtz kapasitansı, b) Gouy-Chapman kapasitansı, c) Stern kapasitansı (Sharma ve Kumar, 2021).

EÇT kapasitörlerde toplam teorik kapasitans (C_{dl}), Stern tabakası kapasitansı (C_H) ve difüzyon bölgesi kapasitansının (C_{diff}) kombinasyonu ile hesaplanır. Matematiksel olarak bu ifade eşitlik 2.1’de :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.1)$$

olarak gösterilebilir. Eşitlikteki C_{dl} değeri, parçacıkların sistem içerisindeki taşınımı, kütle aktarımı, gözenek içerisindeki yüzey alanı, elektrolitin elektriksel özellikleri ve elektrolit ve gözeneklerin ıslanabilirliğine bağlıdır. Bu bağıntı eşitlik 2.2’de :

$$C_{dl} = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilmiştir. Eşitlikte, “ C_{dl} ” tek elektrottaki EÇT kapasitansı, “ Q ”, “ V ” potansiyeli altında hareket eden yükü, “ A ” elektrolit iyonlarının ulaşabildiği elektroaktif madde yüzey alanını, “ ϵ_0 ” vakum geçirimsizliğini, “ ϵ_r ” elektrolitin dielektrik sabitini, “ D ” ise EÇT etkin uzunluğunu temsil etmektedir.

EÇT kapasitörlerde, yüksek elektrokimyasal performans elde edilmesi için geniş yüzey alanına sahip malzemeler kullanılır. Bu nedenle malzeme gözenekliliği, EÇT kapasitörler için büyük öneme sahiptir. Ancak literatürde yapılan çalışmalar, malzeme gözeneklerinin boyutu ile elektrokimyasal performans arasında doğrusal bir ilişki olmadığını göstermiştir. Elektroaktif malzeme içerisindeki gözenek boyutunun mikro gözenek boyuttan daha küçük olması durumunda, elektrolit iyonlarının malzeme içerisine yayılamadığı bu nedenle EÇTK mekanizmasının oluşmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak gözenek boyutunun 1 nm'den küçük olduğu durumlarda malzemenin yüzey alanı ve elektrokimyasal performans arasında olumlu bir ilişki yoktur. Mikrogözenekli (< 2 nm) ve mezogözenekli (2-50 nm) yapılarda ise performans artışı tespit edilmiştir (Çıplak 2020). Geniş yüzey alanına ve yüksek iletkenliğe sahip karbon temelli malzemeler için kapasitans değeri, gözenek şekli, boyutu ve elektrolit ile etkileşim açısından eşitlik 2.3 'de verildiği gibi ifade edilebilir (Sharma ve Kumar, 2021).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{b \ln \left(\frac{b}{b-a} \right)} \quad (2.3)$$

Eşitlikte, " ϵ_0 " vakum geçirimsizliğini, " ϵ_r " elektrolitin dielektrik sabitini "b" ise gözenek yarıçapını temsil etmektedir. Bu duruma ek olarak, mikrogözenekli yapılarda iyonların silindirik bir sıra ile malzeme içerisinde yayılma gösterdiği varsayılmakta ve eşitlik 2.3 bu durumda eşitlik, a_0 'ın etkin iyon çapını temsil ettiği 2.4'e dönüşmektedir.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{b \ln \left(\frac{b}{b-a_0} \right)} \quad (2.4)$$

Pratik süperkapasitör uygulamaları için daha gerçekçi bir yaklaşım yapma adına, elektroaktif malzeme içerisindeki gözenek şekilleri silindir olarak değil, bir boşluk/yarık olarak düşünülmelidir. Bu durumda kapasitans hesabı için eşitlik 2.5 kullanılabilir.

$$\frac{C_{tot}}{2A} = \frac{C_s}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{b - a_0} \quad (2.5)$$

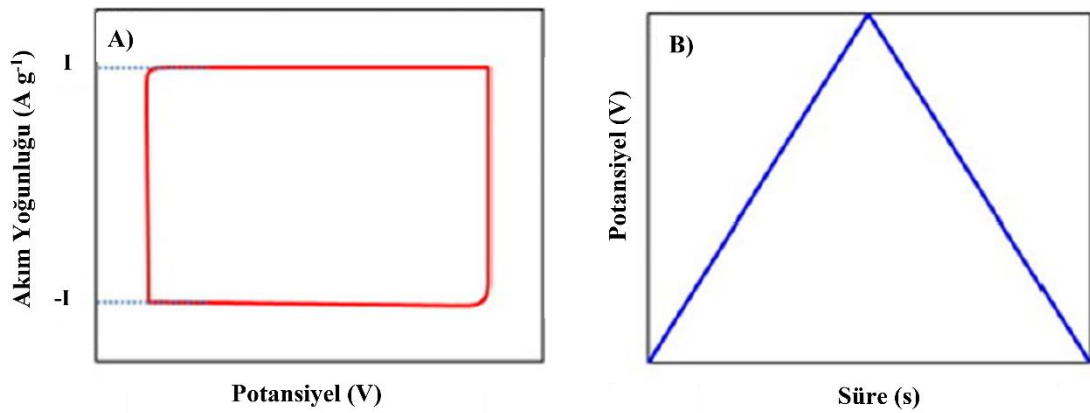
Elektriksel çift tabaka kapasitansı ile enerji depolayan sistemlerde eşitlik 2.2'deki C_{dl} değeri sabit olduğunda uygulanan gerilimde alınan cevap akımı yoğunluğu (I) eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanabilir.

$$I = \frac{dQ}{dt} = C_{dl} \frac{dV}{dt} \quad (2.6)$$

Eşitlikte “ t ” şarj süresini temsil etmektedir ve uygulanan gerilim (V), şarj süresi ile doğrusal bir şekilde değişiyorsa, $V = V_0 + vt$ (V_0 : başlangıç voltajı, v : tarama hızı) eşitlik 2.6, eşitlik 2.7'ye dönüşür.

$$I = C_{dl}v \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'de de görüldüğü gibi, elde edilen akım cevabı uygulanan tarama hızı ile doğru orantılı olarak artmakta ve belirlenen potansiyel aralıktan bağımsız olmaktadır. Tarama hızının kapasitans değeri belirlemek için kullanıldığı dönüşümlü voltametri analizinde tarama hızı, potansiyel taramasına bağlı olarak artan potansiyel için pozitif, azalan potansiyel için negatif yönde hareket eder. Bu durum sonucunda, özellikle EÇTK mekanizması ile enerji depolayan süper kapasitörlerde, düzgün dikdörtgen şeklinde dönüşümlü voltametri grafiği ve ikizkenar üçgen şeklinde galvanostatik şarj-deşarj grafiği elde edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Elektriksel çift tabaka kapasitansına ait ideal a) CV eğrisi, b) GŞD eğrisi (C. Xu vd., 2013)

2.2.2 Psödokapasitans (redoks kapasitansı)

Psödokapasitans, elektrokimyasal kapasitörlerde kullanıldıklarında belirli malzemelerde gözlenen bir kapasitans türüdür. Malzemenin, tipik olarak yüksek oranlarda, elektronlar veya iyonlar biçimindeki elektrik yükünü hızlı ve geri dönüşümlü olarak depolama ve serbest bırakma yeteneği ile karakterize edilmektedir. Bu davranış genellikle belirli metal oksit türleri (MnO_2 , RuO_2 , Fe_3O_4 vb.) ve iletken polimerler (Polianilin, polipirrol, PEDOT vb.) gibi yüksek yüzey alanına, yüksek elektrik iletkenliğine ve iyi yük aktarma özelliklerine sahip malzemelerde gözlenir (Altınışik vd., 2023).

Elektriksel çift tabaka kapasitansında kapasitans, elektrot ve elektrolit arayüzeyinde depolanan yüklerden kaynaklanırken, psödokapasitans mekanizmasında kapasitans, malzemenin yüzeyi ile onu çevreleyen elektrolit arasındaki hızlı ve tersinir yük transferinden kaynaklanır. Ayrıca elektrokimyasal analizler esnasında bu yük transferi, uygulanan voltaj, elektrolitteki iyonların derişimi ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenebilir.

Psödokapasitans üç ana mekanizma altında incelenmektedir. Potansiyel altı birikim (underpotential deposition) (UPD), yüzey redoks sistemi (2D) ve ara katman sistem (2D benzeri) olarak sınıflandırılan bu mekanizmalar Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Potansiyel altı biriktirme mekanizması, metal iyonlarının farklı bir metalin yüzeyinde redoks potansiyellerinin çok üzerinde adsorbe edilmiş bir tek tabaka oluşturduğu durumlarda meydana gelir. Altın (Au) bir elektrotun yüzeyinde, kurşun (Pb) tabakası oluşturmak, potansiyel altı birikim mekanizması için iyi bir örnektir. Bu örnekte, Pb^{2+} iyonları, eşzamanlı bir faradaik yük aktarımıyla birlikte Au elektrotunun yüzeyine veya yakın yüzeyine elektrokimyasal olarak adsorbe edilir. Redoks sistemi ise psödokapasitansın sıklıkla karşılaşılan bir tipidir. Bu sistem kapsamında iyonların elektrot malzemesinin yüzeyine veya yüzeye yakın olan bölgelerine taşınımıyla yük transferi ile sonuçlanan tersinir ve hızlı faradaik tepkimeler oluşur. Arakatman psödokapasitansı ise, iyonların psödokapasitif bir malzemenin tünellerine veya katmanlarına, kristalografik faz değişikliği olmayan bir faradaik yük transferinin eşlik etmesiyle meydana gelir (Augustyn vd., 2014). Bu üç mekanizma, farklı fiziksel süreçler ve farklı malzeme türleri nedeniyle

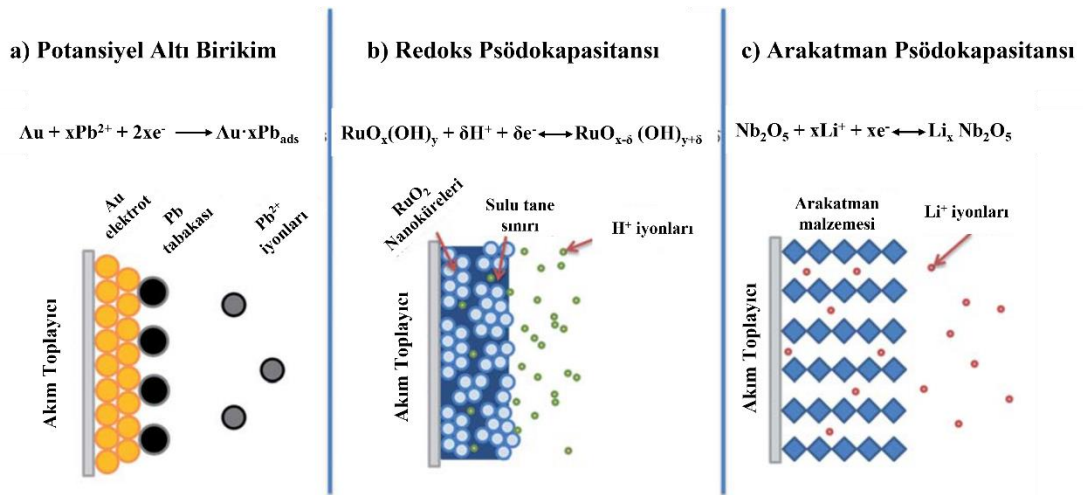
oluşur; elektrokimyasal süreçteki benzerlik, elektrot/elektrolit ara yüzünde veya bir malzemenin iç yüzeyinde adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinin bir sonucu olarak gelişen potansiyel ile yükün boyutu arasındaki ilişkiden kaynaklanır :

$$E \sim E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8’de “E” hücre potansiyelini (V), “R” evrensel ideal gaz sabitini (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), “T” çalışma sıcaklığını (K), “n” elektron sayısını, “F” bir mol elektronun sahip olduğu elektrik yükünü gösteren Faraday sabitini (96 485 C mol⁻¹), “X” ise yüzeyin veya iç yapının doluluk oranını temsil etmektedir (Augustyn vd., 2014). Eşitlik 2.8 kullanılarak, potansiyele (E) karşı X grafiğinin doğrusal olduğu bölgelerde bir kapasitans (C; F g⁻¹) tanımlanabilir :

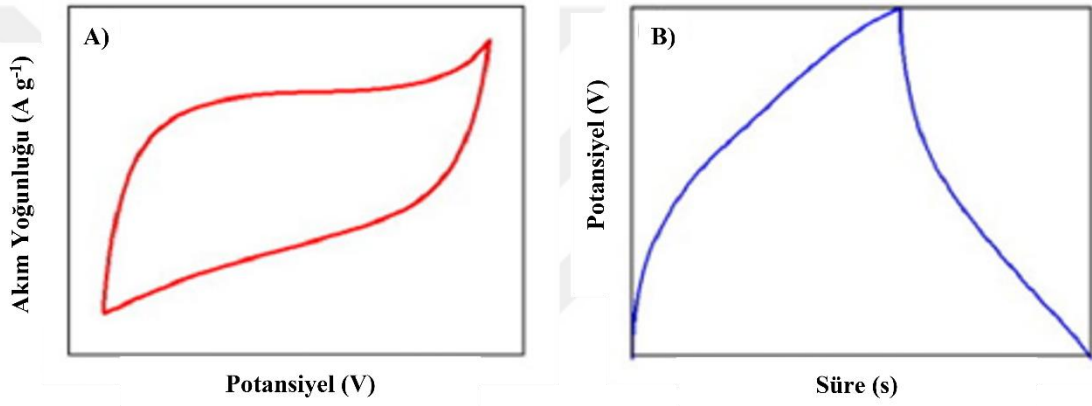
$$C = \left(\frac{nF}{m}\right) \frac{X}{E} \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte “m” aktif malzemenin toplam kütlesini temsil etmektedir.



Şekil 2.6 Psödokapasitans mekanizmaları a) Potansiyel altı birikim (UPD) b) Redoks kapasitansı, c) Arakatman psödokapasitansı (Augustyn vd., 2014).

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde, uygulanan potansiyel aralığı karşı elde edilen kapasitans değerleri tam olarak doğrusal bir değişim profiline sahiptir. Psödokapasitörlerde ise potansiyel-kapasitans ilişkisi doğrusal olmayıp elektriksel olarak absorplanan türlere bağlı olan elektrot potansiyeli, sorpsiyonun büyüklüğüne göre logaritmik şekilde değişir. Dolayısıyla, elektroaktif malzeme olarak polimer ve metal oksit yapılarının kullanıldığı süperkapasitör sistemlerinde CV ve GŞD grafikleri, karbon temelli elektroaktif malzemelerin kullanıldığı EÇT kapasitörlerinin sahip olduğu düzgün dikdörtgen ve üçgen şekllinden farklılık göstererek belirgin yükseltegenme ve indirgenme tepe noktaları sergiler (Şekil 2.7).



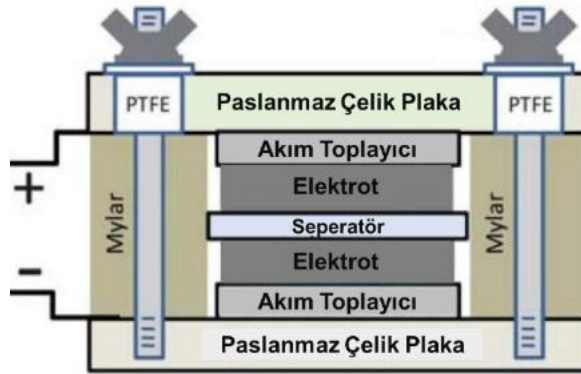
Şekil 2.7 Psödokapasitans mekanizmasına ait a) CV eğrisi, b) GŞD eğrisi (C. Xu vd., 2013)

Psödokapasitansın temel özelliklerinden biri, yüksek oranda enerji depolamaya ve boşaltmaya izin vermesidir, bu özellik onu enerji depolama ve güç dağıtımı gibi uygulamalarda kullanım için iyi bir alternatif yapmaktadır. Ek olarak, psödokapasitans sergileyen malzemeler genellikle, kütle veya hacim birimi başına depolanabilecek yük miktarının bir ölçüsü olan yüksek özgül kapasitansa sahiptir. Dolayısıyla psödokapasitif malzemeler, akıllı telefonlar ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir ve hafif cihazlarda kullanıma uygundur (Xu vd., 2013).

2.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

2.3.1 Elektrokimyasal Karakterizasyonda Kullanılan Test Hücreleri

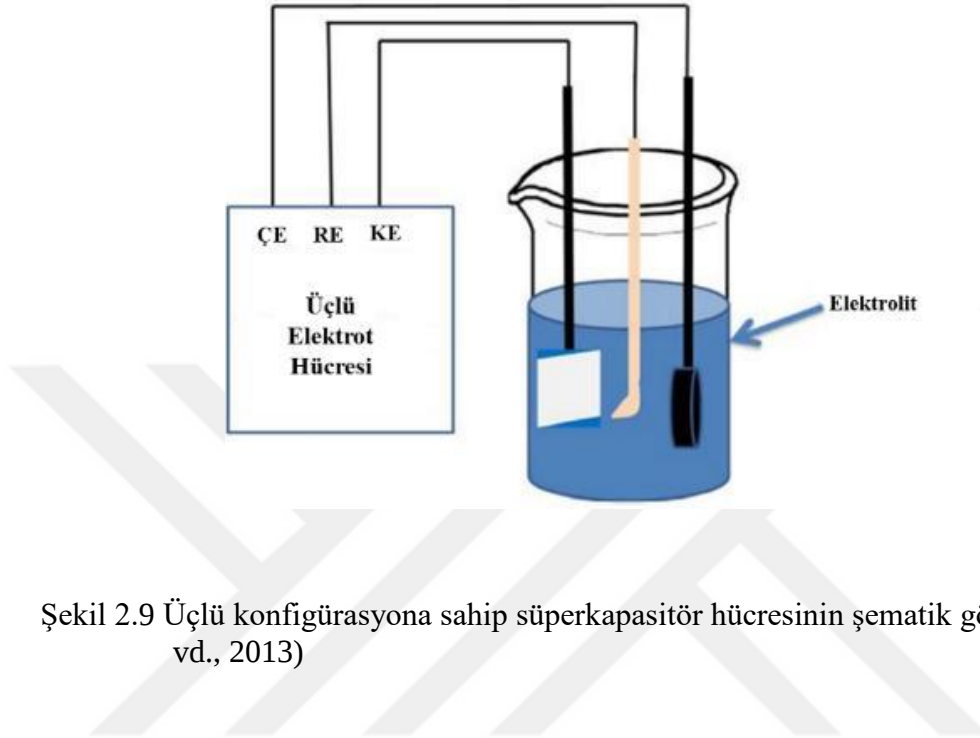
Süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu iki özdeş akım toplayıcısı içeren ikili konfigürasyon ve referans elektrot ,karşıt elektrot ve çalışma elektrotunu içeren üçlü konfigürasyon olmak üzere iki temel yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.8’de şematik olarak gösterilen ikili elektrot konfigürasyonu, elektrolit ile ıslatılmış gözenekli bir seperatör yardımı ile birbirinden izole edilmiş iki akım toplayıcıdan oluşur. Elektrotlar, yapıştırıcı kullanımı ile düşük elektriksel iletkenliğin artırılması amacı ile karbon siyahı gibi karbon temelli malzeme içermektedir. Her iki elektottaki elektrik akımının düşük kayıpla iletilebilmesi için, metal veya iletken karbon yapıları ile doldurulmuş polimerler akım toplayıcı olarak görev alır. Bu konfigürasyonda elektroaktif malzeme ile kaplı elektrotlar ve seperatör bileşenleri elektrolitle iyi bir şekilde ıslatılmış halde kullanılmaktadır. Böylece yüklü iyonların elektrotlar arasında yüksek verimle iletimi sağlanabilmektedir.



Şekil 2.8 İkili konfigürasyona sahip süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi (Stoller ve Ruoff, 2010)

Üçlü elektrot konfigürasyonu, süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda en çok kullanılan yöntemdir. Şekil 2.9’de şematik olarak gösterilen üçlü elektrot konfigürasyonu, Ag/AgCl ya da doygun kalomel elektrottan oluşan bir referans elektrot

(RE), genellikle Pt tel kullanılan bir karşıt elektrot (KE) ve analiz edilmek istenen elektroaktif malzeme ile kaplanmış bir çalışma elektrotu (E) ve elektrolit içerir.



şekil 2.9 l konfigürasyona sahip süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi (Meng vd., 2013)

2.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları spesifik kapasitans, enerji-güç yoğunluğu, eş değer seri direnç ve şarj-deşarj süreleri gibi değerlerin ortaya konması ile yapılır. Genel olarak, süperkapasitörlerde kullanılan elektroaktif malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonunda dönüşümlü voltametri (CV), galvanostatik şarj ve deşarj (GşD) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) olmak üzere üç temel analiz yöntemi kullanılır.

Döngüsel voltametri (CV) analizi laboratuvar ölçekli sperkapsitr çalışmalarında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, sperkapasitre belirli bir aralıkta voltaj değerleri uygulanarak akım yoğunluğu grafiği elde edilir.

Uygulanan voltaj :

$$V \leq V_1 \text{ için } V(t) = V_0 + vt \quad (2.10)$$

$$V \geq V_2 \text{ için } V(t) = V_0 - vt \quad (2.11)$$

olarak ifade edilebilir. Eşitliklerde, V_1 ve V_2 çalışma potansiyelinin sınırlarını gösterirken, v bu potansiyel sınırları içerisinde uygulanan tarama hızını ($V \text{ s}^{-1}$) temsil etmektedir (Çıplak 2020).

Döngüsel voltametri analizinde özgül kapasitans hesabı, elde edilen eğri üzerinden yapılır. Kapasitans (C), farad (F) birimi ile ölçülür ve iki akım toplayıcıdaki (ikili elektrot konfigürasyonu) depolanmış elektrik yükünün (Q), akım toplayıcılar arasında oluşan potansiyel fark (V) ile oranlanması yoluyla hesaplanır.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12 ile yük/potansiyel oranı yardımıyla kapasitans hesaplanabilir. Ancak özellikle psödokapasitans ile enerji depolayan elektroaktif malzemelerde kapasitans, uygulanan potansiyele göre değişmektedir. Bu durumda hesaplamalar kapasitansın tam doğrulukla belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır. Bu durumda kapasitansın düşük hata payı ile belirlenebilmesi adına eşitlik 2.13 kullanılır.

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} Idt}{\int_{V_1}^{V_2} Vdt} (F) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.14, ortalama özgül kapasitans değerinin CV analizi sonucunda elde edilen eğriden voltametrik yükün uygulanan potansiyeller arasında integrasyon yardımıyla hesaplanabileceğini göstermektedir (C. Xu vd., 2013).

$$C = \frac{1}{mv(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV \quad (2.14)$$

Eşitlikte m , elektrot yüzeyinde bulunan elektroaktif malzemenin toplam kütlesini, v ; belirlenen potansiyel sınırlar arasındaki tarama hızını, V_2 ve V_1 voltametrik egrideki

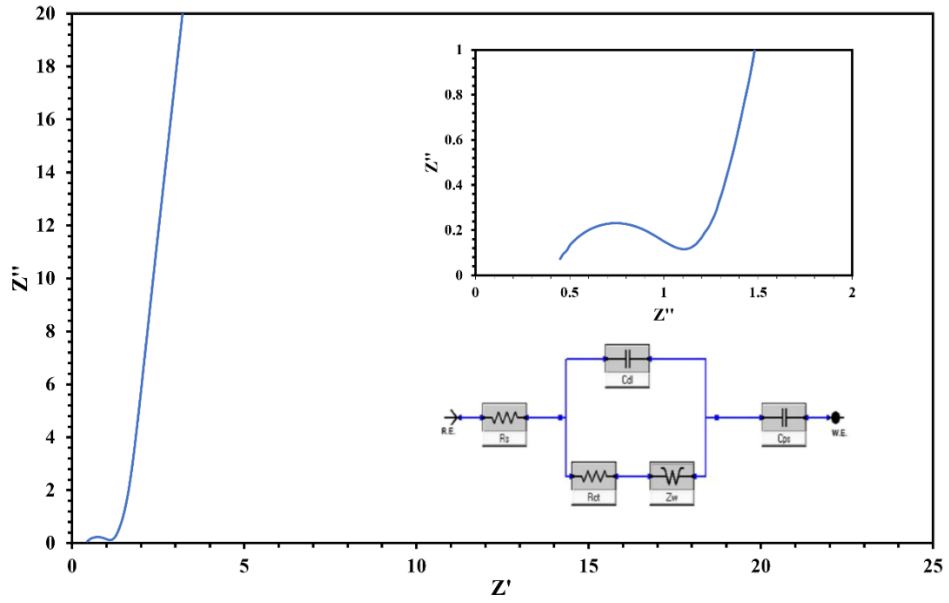
integrasyon sınırlarını temsil ederken, I (V) ise cevap akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

Galvanostatik şarj-deşarj analizinde, süperkapasitöre belirli bir akım yoğunluğu uygulanarak uygun voltaj aralığında şarj vedeşarj süresi belirlenir. Bu süreler üzerinden kapasitans hesaplanır.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2.15)$$

Denklemde I , uygulanan akım yoğunluğunu, Δt ;deşarj süresini, ΔV ; çalışma voltaj aralığını, m ise aktif kütleyi temsil etmektedir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, süperkapasitör uygulamalarında elektroaktif malzemenin elektrokimyasal performansının belirlenmesinde önemli yöntemler arasındadır. EIS genel olarak geniş bir frekans (f) aralığında (10^{-3} Hz – 10^6 Hz) ve açık devre potansiyeli altında, daha küçük büyüklüklerde alternatif potansiyel değerlerinin (± 5 - ± 10 mV) hücreye uygulanması yoluyla gerçekleştirilir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizinde yüksek frekans ve düşük frekans bölgesi olmak üzere iki farklı bölgeden oluşan Nyquist grafiği elde edilir. Şekil 2.10'da örneği verilen Nyquist grafiğinde, yüksek frekans bölgesinde (10^4 -1 Hz) oluşan yarım daire büyüklüğü eş değer seri direnç değerini verirken (Ω), düşük frekans bölgesindeki (< 1 Hz) yüksek eğimli doğrusal artış süperkapasitörün kapasitif özelliğini gösterir.



Şekil 2.10 NRGGO temelli bir kompozite ait Nyquist grafiği ve kullanılan eşdeğer devre (Altınışik vd., 2023)

Özgül kapasitans ve yük transfer direnci parametrelerinin yanında, süperkapasitörün elektrokimyasal performansı için önemli diğer parametreler, enerji-güç yoğunluğu ve döngü kararlılığıdır. Enerji yoğunluğu; elektrik kuvvetinin, elektriksel potansiyel farkının ve bunlara ek olarak akım-iş kavramlarının kullanıldığı bir eşitlik ile hesaplanır (eşitlik 2.16).

$$E = I \int_{t_1}^{t_2} dV(t)dt \quad (2.16)$$

Denklemde t_1 , şarj-deşarj analizinde şarj kısmının bittiği ve potansiyel düşüşünün başladığı an, t_2 ise hücre potansiyelinin alt sınıra ulaştığı andır. I deşarj sırasında uygulanan akımı gösterirken, $dV(t)$ ise diferansiyel sürede (dt) düşen diferansiyel potansiyeli göstermektedir.

Geniş yüzey alanına sahip bir EÇT kapasitansı malzemesinin kullandığı süperkapasitör hücresinde,deşarj süresinin hücre potansiyeli ile doğrusal olması halinde eşitlik 2.17'ya ulaşılır.

$$E = \frac{CV^2}{2} \quad (2.17)$$

Bu eşitlikte C (F) hücrenin sahip olduğu toplam kapasitans, V ise hücrenin çalışma potansiyel aralığıdır.

Süperkapasitörden sahip olduğu güç yoğunluğu ($P; W \text{ kg}^{-1}$) eşitlik 2.18 yardımı ile hesaplanabilir.

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.18)$$

Burada V, elektrolite göre değişebilen hücre çalışma potansiyel aralığı ve R, süperkapasitör bileşenlerinden kaynaklanan eşdeğer seri dirençtir. (ESR, Ω).

Döngü kararlılığı, özgül kapasitans değerinde kayda değer bir değişim olmadan, elektrokaktif malzemenin yüksek tekrarlı şarj/deşarj döngüleriyle kapasitansını ne miktarda koruduğunun göstergesidir. Elektrokimyasal performansta gerçekleşen düşüş, elektroaktif malzemenin fazla tekrarlı şarj-deşarj döngüleri sonucunda mekanik dayanımının azalmasından ve buna ek olarak sıvı elektrolitlerin zamanla buharlaşıp hücre içerisindeki iyon geçişine izin verememesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek döngü kararlılığı, süperkapasitörlerin diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine kıyasla daha iyi olduğu bir konudur (Çıplak ve Yıldız, 2019a). Genel olarak, azot katkılı indirgenmiş grafen oksit temelli kompozitler büyük oranda döngü kararlılığına sahiptir.

2.3.3 Elektrolitin önemi

Süperkapasitör uygulamalarında, elektrot konfigürasyonu ve elektroaktif malzemenin yanında, süperkapasitörün çalışma voltaj aralığını belirleyerek performansını önemli ölçüde etkileyen diğer parametre elektrolittir. Elektrokimyasal analizlerde kullanılacak olan bir elektrolit, geniş çalışma potansiyel ve sıcaklık aralığına, yüksek elektrokimyasal

kararlılığa, yüksek iletkenliğe, yüksek iyon derişimine, çevre dostu ve düşük maliyete sahip olma gibi özellikler göstermelidir (X. Xie vd., 2013; J. Zhang vd., 2012). Elektrokimyasal analizlerde kullanılan elektrolit bileşeni, tür olarak üçe ayrılır. Bunlar organik, iyonik sıvı ve sulu elektrolitlerdir.

Organik elektrolitler, Et_4NBF_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$ ve TEABF_4 benzeri organik yapıdaki tuzların organik çözücüler içerisinde çözünmesiyle elde edilir. Bu tür elektrolitler 2.5-3 V gibi geniş bir çalışma voltaj aralığına sahiptir. Ancak bu özelliklerinin yanında, organik elektrolitler yapılarında büyük boyutlu organik moleküller içerirler ve yüksek direnç gösterirler. Ayrıca yüksek vizkoziteye ve çevreye karşı olumsuz etkilere sahiptirler (Deng vd., 2013).

İyonik sıvılar düşük buhar basınçları, yüksek sıcaklıklarda ve sert kimyasal koşullardaki kararlılıkları, geniş çalışma potansiyel aralıkları (~ 4 V) ve yüksek iletkenlikleri ile süperkapasitör uygulamaları adına önemli bileşenlerdir. Geniş çalışma voltaj aralığına sahip olması ile, iyonik sıvı kullanılan süperkapasitörlerde, diğer elektrolitlere kıyasla daha yüksek enerji-güç yoğunluğu elde edilebilir. Ancak bu üstün özelliklerin yanında, yüksek viskoziteye ve yüksek maliyete sahip olmaları, iyonik sıvı elektrolitlerin geniş bir yelpazede kullanımını kısıtlamaktadır (Maiti vd., 2015).

Sulu elektrolitler, yüksek iyonik iletkenliğe sahip, tehlikeli olmayan, düşük maliyetli ve güvenilir elektrolitlerdir. Bunun yanında düşük çalışma voltaj aralığına (~ 1.2 - 1.3 V) sahip olmaları, sahip oldukları en büyük dezavantajdır. En önemli örnekleri arasında KOH, H_2SO_4 ve Na_2SO_4 bulunur (Getiren vd., 2023).

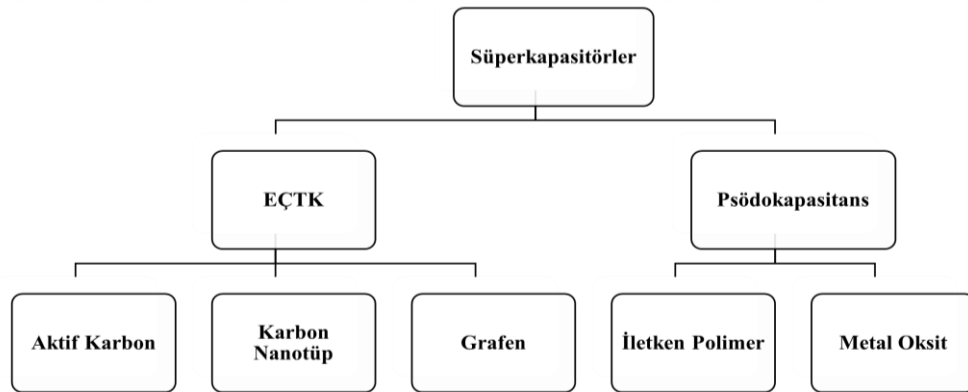
2.3.4 Süperkapasitörlerin kullanım alanları

Yüksek enerji-güç yoğunlukları ve uzun şarj-deşarj ömürleri ile süperkapasitörler, dijital iletişim sistemleri veya elektrikli ev-ofis araç gereçleri gibi sistemlerde kullanılırlar. Sahip oldukları düşük dirençleri ile, üretilen enerjinin verimli bir şekilde depolanmasını

sağlarlar. Aynı zamanda, tersinir ve kesintisiz güç kaynakları olmaları nedeni ile, hibrit ve elektrikli araçlar için alternatif enerji depolama sistemleri olarak kabul edilirler.

2.4 Süperkapasitör elektrot malzemeleri

Süperkapasitörlerde elektrot olarak yaygın kullanılan birkaç malzeme bulunmaktadır. Bunlara aktif karbon, karbon aerojelleri, grafen gibi karbon malzemeler ve mangan dioksit, titanyum dioksit gibi metal oksitler dahildir. Aktif karbon, depolanabilecek yük miktarını artıran yüksek yüzey alanı nedeniyle popüler bir seçimdir. Grafen ayrıca yüksek yüzey alanı ve iletkenliği nedeniyle umut verici bir elektrot malzemesidir. Mangan dioksit ve titanyum dioksit gibi metal oksitler, yüksek yük depolama kapasitelerine sahiptir ve genellikle elektrokimyasal kapasitörlerde kullanılır. Süperkapasitör elektrotları olarak kullanılmak üzere araştırılan diğer malzemeler arasında iletken polimerler, metal-organik yapılar ve hibrit malzemeler bulunur. Şekil 2.11’de süperkapasitör malzemeleri ve sıklıkla kullanıldıkları enerji depolama mekanizmaları verilmiştir. Tezin bu bölümünde söz konusu malzemeler hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.



Şekil 2.11 Enerji depolama mekanizmaları ve kullanılan elektrot malzemeleri

2.4.1 Aktif karbon

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve nispeten ucuz olmasıyla süperkapasitör uygulamalarında sıkça tercih edilen elektrot malzemelerindendir. Aktif karbon yapıları,

inert atmosfer altında bir ısıtma işlemi (karbonizasyon) ve gözenek oluşumuyla sonuçlanan aktivasyon yoluyla, karbon açısından zengin organik öncüllerden elde edilir. Bu öncüller, hindistan cevizi kabuğu, odun gibi doğal yenilenebilir kaynaklardan, fosil yakıtlar ve bunların zift, kömür gibi türevlerinden veya polimerler gibi sentetik öncüllerden elde edilebilir (González vd., 2016).

Karbonizasyon, aktivasyon işleminin yüksek bir yüzey alanına yol açtığı ve öncül maddelerin termal kimyasal dönüşümü ile amorf karbon üretme işlemidir. Karbonizasyon, fiziksel veya kimyasal bir aktivasyon ile karbon öncü taneciklerinin kısmi kontrollü oksidasyonunu sağlar ve sonuç olarak yüksek özgül yüzey alanına sahip aktif karbon yapıları elde edilir. Çizelge 2.1’de bazı öncül maddeleri, aktivasyon metodu ve aktif karbon üzerinde yapılan BET analizi sonucunda elde edilen yüzey alanları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Farklı karbon kaynaklarından elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (González vd., 2016)

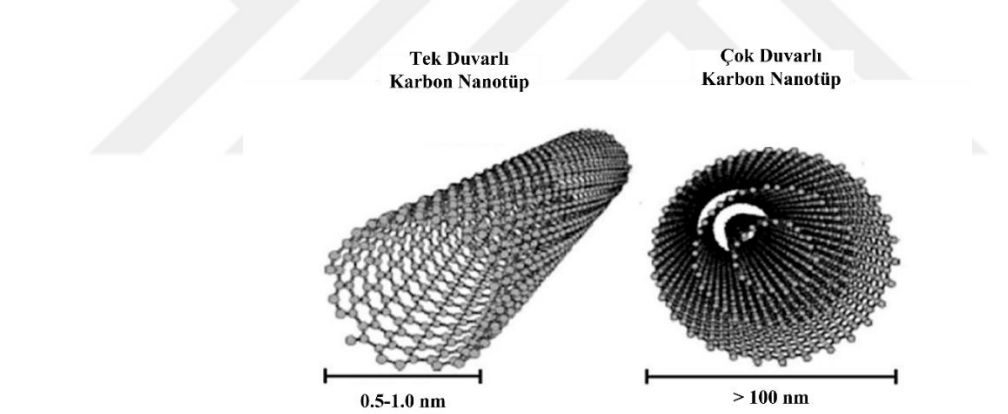
Öncül	Aktivasyon Yöntemi	Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Hindistan cevizi kabuğu	KOH	1660
Bambu	KOH	1290
Selüloz	KOH	2460
Patates Nişastası	KOH	2340
Muz kabuğu	ZnCl_2	1100
Sükroz	CO_2	2100
Mısır	KOH	3200

Literatürde, aktif karbonun süperkapasitör malzemesi olarak kullanılmasına dair bazı çalışmalar bulunmaktadır. 2001 yılında Gamby ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı türlerde aktif karbonlar kullanılmış ve en yüksek sonuç olarak 125 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşılmıştır (Gamby vd., t.y.). Yang ve arkadaşları ise 2014 yılında yaptıkları çalışmada, bambudan elde ettikleri aktif karbon ile süperkapasitör çalışması gerçekleştirerek 258 F g^{-1} özgül kapasitansa ulaşmışlardır (C. S. Yang vd., 2014). Teo ve arkadaşları pirinç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon yapısını elektrot malzemesi

olarak kullanmış ve 147 F g^{-1} kapasitansa ulaşmışlardır. Ancak son yıllarda elektrokimyasal çalışmalarda aktif karbondan daha çok, daha yüksek iletkenliğe sahip karbon nanotüp, grafen ve grafen türevleri kullanılmaya başlanmıştır.

2.4.2 Karbon nanotüp

Literatürde, süperkapasitör uygulamalarında sıkça karşılaşılan bir diğer karbon temelli malzeme olan karbon nanotüpler (CNT), belirli hidrokarbonların katalitik ayrışmasıyla üretilir. Üretim parametrelerinin değiştirilmesiyle yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek mekanik dayanıma sahip, şekil 2.12’de gösterildiği gibi farklı yapılarda karbon nanotüplerin üretilmesi (tek duvarlı karbon nanotüp-SWCNT ve çok duvarlı karbon nanotüp-MWCNT), bu malzemelerin başta enerji depolama olmak üzere farklı alanlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.



Şekil 2.12 Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik gösterimi (Ribeiro vd., 2017)

Tek kanallı ve çok kanallı karbon nanotüplere ait bazı temel özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda, uygulama alanına göre karbon nanotüp seçimleri değişmektedir.

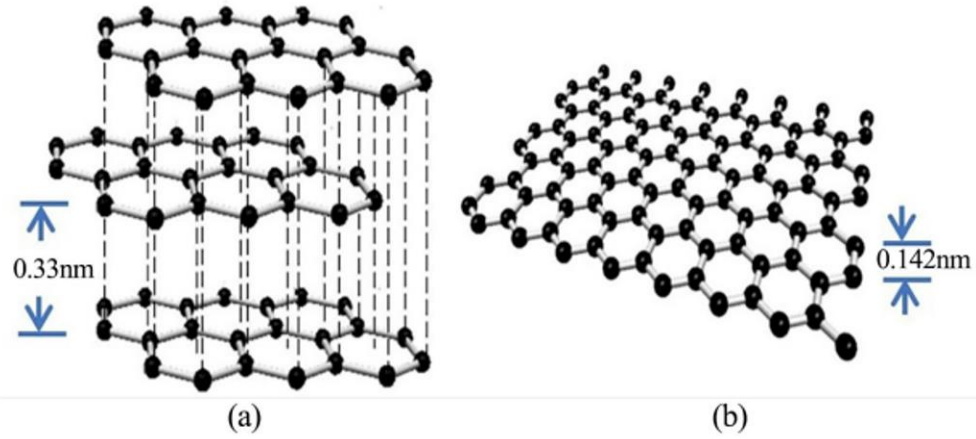
Çizelge 2.2 Karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri (Ribeiro vd., 2017)

Özellik	Çok Kanallı Karbon	Tek Kanallı Karbon
	Nanotüp	Nanotüp
Yoğunluk (g cm^{-3})	0.8	1.8
Elektrik İletkenliği (S m^{-1})	10^2 - 10^6	10^3 - 10^5
Isı İletkenliği (W mK^{-1})	6000	2000
Isıl Kararlılık ($^{\circ}\text{C}$)	>600	>600

Karbon nanotüpler ile gerçekleştirilen çalışmalarda temel hedef düzenli olarak sıralanmış nanotüplerle, yüksek yüzey alanına ve yüksek kapasitansa sahip elektrot malzemeleri üretmektir. Örnek olarak, Frackowiak ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları çalışmada, $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip çok duvarlı karbon nanotüp üretmiş ve 135 F g^{-1} kapasitansa ulaşmıştır (Frackowiak vd., 2000). Hu ve arkadaşları ise 2012 yılında yaptıkları çalışmada tek kanallı karbon nanotüp kullanarak 115.8 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşmışlardır (Hu vd., 2012). Literatürde yapılan çalışmalarda, daha yüksek kapasitans elde edilmesi adına, karbon nanotüplerin iletken polimerler ve metal oksitler gibi psödokapasitif malzemelerle kullanıldığı görülmektedir. Bu bağlamda karbon nanotüpler süperkapasitör uygulamalarında umut vadetmektedir.

2.4.3 Grafen

Grafen, Şekil 2.13’de gösterildiği gibi, bir petek kafes içine sıkıca paketlenmiş sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarından oluşan iki boyutlu (2D) bir nanomalzemedir. Üstün elektrik, manyetik, optik ve mekanik özellikleri sayesinde grafen, son yıllarda çeşitli uygulama alanlarında ilgi çekmektedir (Geim ve Novoselov, 2007). Grafen katmanları 3 boyutlu (3D) bir yapı olan grafiti oluşturmak için üst üste getirilebilir.



Şekil 2.13 a) 3D Grafit ve b) 2D grafen yapılarının şematik gösterimi (Adetayo ve Runsewe, 2019)

Grafen, karbon atomlarının tek tabaka olarak istiflenmiş hali ile tanımlansa da, daha büyük kalınlıklara sahip çeşitli türevleri de bulunmaktadır ve şu şekilde sınıflandırılabilir: Bir grafit tabakası, tek tabakalı grafen olarak bilinir; iki veya üç tabakalı grafit yapısı iki tabakalı grafen ve üç tabakalı grafen olarak adlandırılırken dört ve üzeri tabakaya sahip grafit yapısı çok tabakalı grafen olarak tanımlanır. Tek tabakalı grafen, 10^{13} cm^{-2} kadar yüksek bir yüzey yük yoğunluğuna (n) sahiptir ve ortam koşullarında mobilitesi $15.000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ değerine ulaşabilir ve bu mobilite ortam sıcaklığına bağlı olarak kayda değer bir değişim göstermez. Ayrıca grafen grafit göre ($\approx 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) yüksek ($\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) teorik yüzey alanına, tek duvarlı karbon nanotüplerin yaklaşık 60 katı kadar elektrik iletkenliğine (64 mS cm^{-1}) (Brownson ve Banks, 2010), 5000 W mK^{-1} ısı iletkenliğe, yaklaşık 1.0 TPa gibi yüksek Young modülüne ve % 97,7 oranında optik geçirgenliğe sahiptir (Gutiérrez-Cruz vd., 2022).

Grafen tabakaları için gözlemlenen olağanüstü elektronik ve optik özellikler, deneysel ve teorik çalışmaların grafen üzerinde odaklanmasının en önemli nedenlerindendir. Grafen yapısındaki elektronlar, elektron-elektron etkileşimlerini olumsuz olarak etkilemeden geçiş yapabileceği yollara sahiptir. Şekil 2.14a, grafen tabakasını oluşturan karbon atomlarının altıgen yapısını göstermektedir. Temeli iki atom olan üçgen bir kafes, bal peteği kafes yapısını oluşturur. Kafesin birim vektörleri, karbon atomları arasındaki mesafenin 1.42 Å olduğu durumda, şu şekilde ifade edilebilir:

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (2.19)$$

Aynı yapıdaki karşılıklı kafes vektörleri şu şekilde yazılabilir:

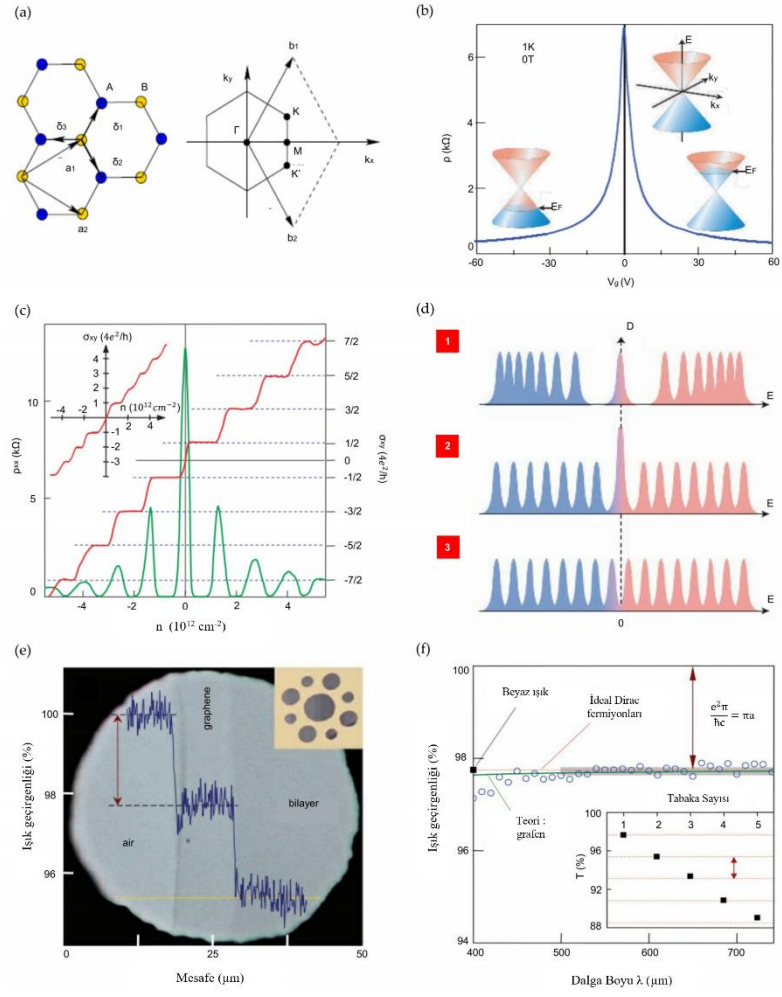
$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (2.20)$$

Dirac noktaları olarak adlandırılan grafen Brillouin bölgesinin (BZ) kenarındaki iki nokta K ve K', grafenin fiziğinin anlaşılabilmesi için gereklidir. Bu iki noktanın momentum uzayındaki konumları şu şekilde ifade edilebilir:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right), K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right) \quad (2.21)$$

En yakın üç komşu vektör, $\delta'_1 = \pm a_1, \delta'_2 = \pm a_2$ ve $\delta'_3 = \pm(a_2 - a_1)$ koşullarında şu şekilde ifade edilir:

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2.22)$$

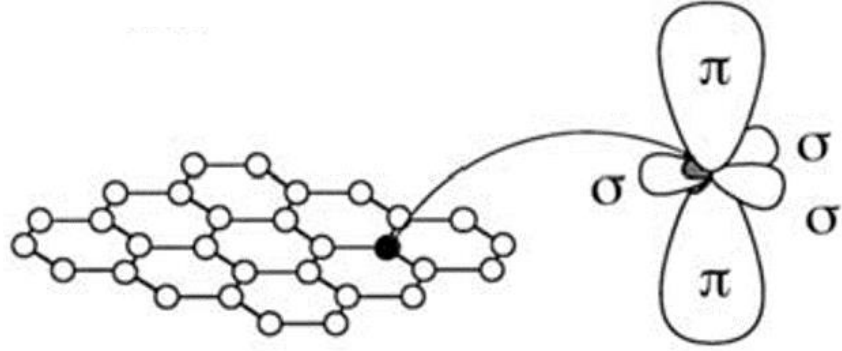


Şekil 2.14 Grafenin elektronik ve optik özellikleri

(a) Altıgen kafes yapısı (solda) ve Brillouin bölgesi (sağda); (b) Tek katmanlı grafenin ambipolar elektrik alan etkisinin grafiği. Ek, konik düşük enerjili spektrum $E(k)$ 'de değişen kapı voltajı V_g 'ye yanıt olarak Fermi enerjisindeki E_F değişikliği göstermektedir; (c) Taşıyıcı konsantrasyonuna karşı grafenin hall iletkenliği σ_{xy} (kırmızı) ve uzunlamasına öz direnç ρ_{xx} (yeşil). Ek, çift katmanlı grafende σ_{xx} 'yi gösterir; (d) Grafende üç Landau kuantizasyonu örneği. D, yoğunluğu temsil etmektedir. (e) Kısmen grafen ve onun çift tabakasıyla kaplı 50 mikron çaplı bir açıklığın görüntüsü. Ek, Tasarlanan örnek; (f) Açık daireler, tek katmanlı grafenin geçirgenlik spektrumunu gösterir. Ek, siyah kareler, beyaz ışığın geçirgenliğine karşı grafen katmanlarının sayısını gösterir (Sang vd., 2019).

Grafen hibrit yapıdaki sp^2 bağlarına sahipken ve grafen yapısında yoğun halde bulunan karbon atomik yapıları tek düzlem üzerinde üç farklı σ bağı ve söz konusu düzleme dik halde bulunan bir π orbitaline sahiptir. Kuvvetli σ bağları, grafen yapısının sahip olduğu hegzagonal şeklin omurgasını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle grafenin mekanik dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Düzleme dik haldeki π bağı ise grafen tabakalarının

birbiriyle etkileşimini sağlarken elektriksel iletkenliği de yükseltir. Şekil 2.15’de grafenin şematik gösterimi verilmiştir (Choi vd., 2010).



Şekil 2.15 Grafenin düzlemsel σ bağları ve düzleme dik halde bulunan π orbitallerinin gösterimi (Dubois vd., 2009)

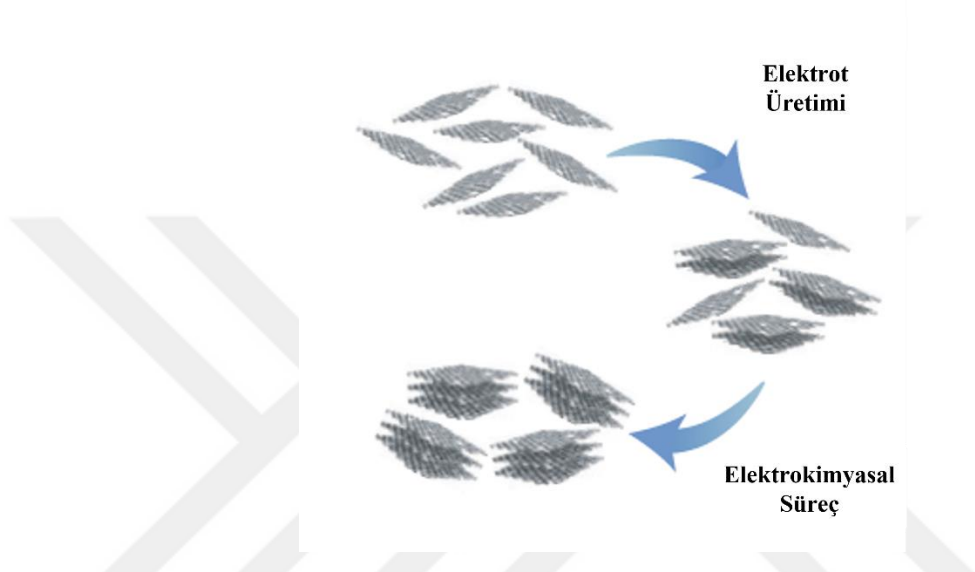
Literatürde, birçok alanda olduğu gibi, süperkapasitör uygulamalarında diğer karbon malzemelere kıyasla üstün özelliklere sahip (Çizelge 2.3) grafen ve grafen türevleri sıklıkla kullanılmaktadır.

Çizelge 2.3 Bazı karbon malzemelerin temel özelliklerinin karşılaştırılması (Raccichini vd., 2015)

Parametre	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit
Boyut	2	1	3
Hibritleşme	sp^2	Çoğunlukla sp^2	sp^2
Sertlik	En yüksek	Yüksek	Yüksek
Dayanıklılık	Esnek	Esnek	Esnek Değil
Özgül Yüzey Alanı ($m^2 g^{-1}$)	~1500	~1300	~10-20
Elektrik İletkenliği ($S cm^{-1}$)	~2000	Yapıya bağlı	$2-3 \times 10^4$
Isı İletkenliği ($W m^{-1} K^{-1}$)	4840-5300	3500	1500-2000

Elektriksek çift tabaka kapasitörlerde, geniş teorik yüzey alanı, iyi elektriksel iletkenliği ve yaklaşık $550 F g^{-1}$ teorik kapasitansı ile grafen, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip sistemlerin geliştirilmesi için umut vadeden bir malzemedir. Ancak pratik

uygulamalarda grafenin teorik yüzey alanının bir kısmı ($\sim 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) elektrokimyasal sürece dahil olabilmektedir. Bu nedenle kapasitans değerleri de, sulu elektrolitlerde $100\text{-}270 \text{ F g}^{-1}$, organik elektrolitlerde ise $70\text{-}120 \text{ F g}^{-1}$ civarında kalmaktadır. Ek olarak hem elektrot üretimi hem de elektrokimyasal süreç sırasında grafen tabakalarının yeniden istiflenmesi durumu , enerji depolama için gereken etkin yüzeyi büyük ölçüde azaltmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Grafen tabakaları ile elektrot üretimi ve yeniden istiflenme (Raccichini vd., 2015)

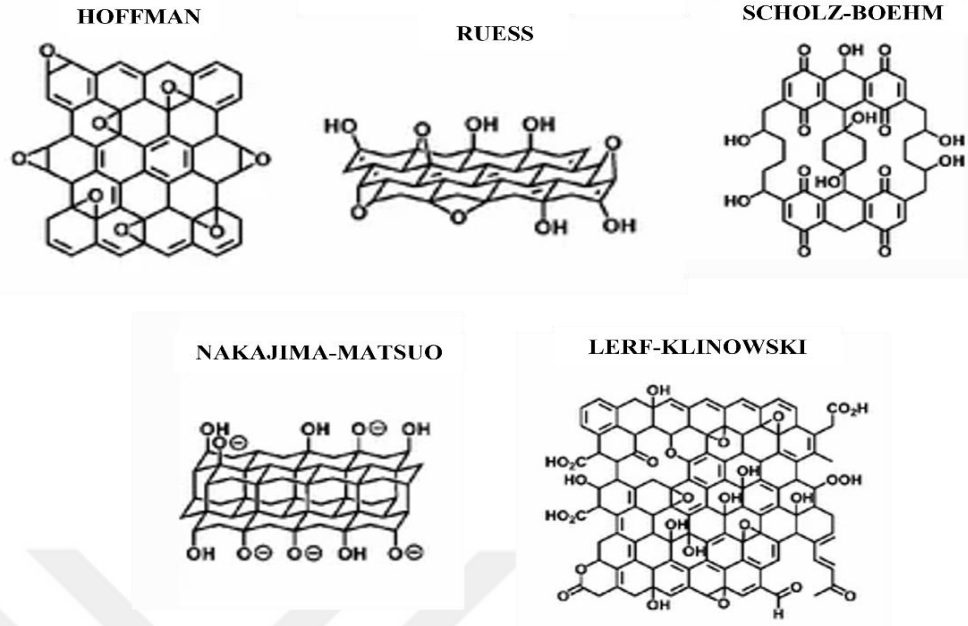
Grafen tabakalarında karşılaşılan bu sorun için farklı yaklaşımlar düşünülmüştür. Örnek olarak, Dreyer ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada, indirgenmiş grafen oksitin (rGO), elektrokimyasal süreç sırasında yeniden istiflemeyi önleyen yüksek kavisli grafen duvarlardan oluşan genişletilmiş bir 3D mezo ve mikro gözenekli ağ (yaklaşık $3.100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanı) oluşturmak için kimyasal olarak etkinleştirilebildiğini göstermişlerdir. Bu şekilde “aktifleştirilmiş grafen” yapısı organik ve iyonik sıvı elektrolitlerde sırasıyla 166 ve 200 F g^{-1} kapasitans göstermiş ve $-50 - 80^\circ \text{ C}$ aralığında çalışabilmiştir (Dreyer vd., 2010).

Tez çalışması kapsamında, grafenin bir türevi olan grafen oksit kullanılarak, hidrotermal sentez ile tek aşamada grafen oksitin indirgenmesi (rGO) ve indirgenmiş grafen oksitin azot atomları ile katkılanması sağlanmıştır (NrGO). Ardından NrGO temelli kompozitlerin kimyasal ve elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.4.4 Grafen oksit

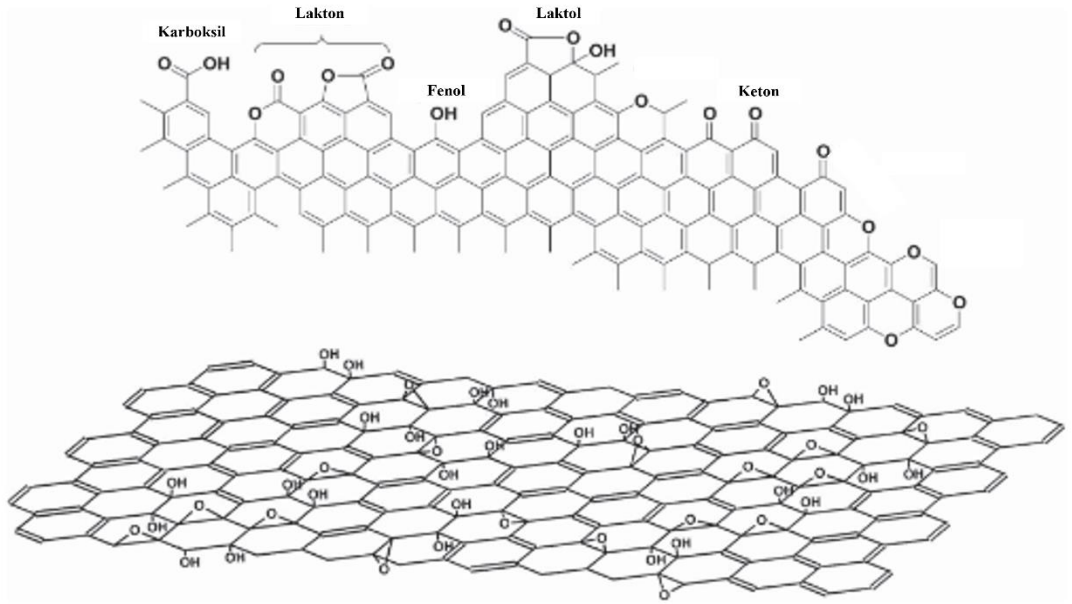
Grafen araştırmalarının belirli bir dalı, grafen oksit (GO) ile ilgilidir. Grafen oksit, kimyasal veya ısıl indirgeme işlemleriyle grafen sentezi için bir öncü olarak kabul edilebilmektedir. GO, aslen tek katmanlı grafit oksittir ve genellikle grafitin oksidasyon yoluyla kimyasal olarak işlenmesi, ardından su veya uygun organik çözücüler içinde dağılması ve tabakaların ayrılmasıyla üretilir. GO yapısı ile ilgili olarak, yıllar boyunca literatürde önerilen birkaç yapısal model olmuştur. Bunlar, GO'de çeşitli oksijenli fonksiyonel grupların varlığını kabul etmektedir (Chen vd., 2012).

İlk olarak, 1939 yılında Hofmann ve Holst tarafından, grafit oksidin C_2O moleküler formülüne sahip epoksi (1,2-eter) grubu modifiye edilmiş düzlemsel karbon katmanlarından oluştuğunun düşünüldüğü basit bir model önerildi (Hoffman ve Holst 1939). 1946 yılında Ruess, karbon katmanlarının aslında düzlemsel değil, büzülmüş olduğunu ve oksijen içeren grupların, karbon iskeleti üzerinde rastgele dağılmış, 1 ve 3 numaralı karbon atomları arasında hidroksil ve eter benzeri oksijen köprüleri olduğunu öne sürmüştür (Ruess, 1946.). 1969 yılında Scholz ve Boehm tarafından (Scholz ve Boehm, 1969), oluklu karbon katmanları olan yeni bir yapı önerildi. Burada epoksi ve eter grupları tamamen karbonil ve hidroksil grupları ile değiştirildi. Aynı zamanda, Nakajima ve arkadaşları tarafından grafit oksit için farklı bir model önerilmiştir. Bu modelin, katmanlara dik sp^3 karbon-karbon bağları ile birbirine bağlanmış ve hidrasyon seviyesine bağlı olarak karbonil ve hidroksil gruplarının birbirilerine göre oranlı miktarlarda bulunduğu iki karbon katmanından oluştuğu öne sürülmüştür. Lerf ve arkadaşları (Lerf vd., 1998), nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmalarına dayanarak, oksitlenmemiş benzen halkaları ile düz aromatik bölgelerin rastgele dağılımına ve $C=C$, $C-OH$ ve eter taşıyan altı üyeli halkaların buruşuk bölgelerine sahip bir yapısal model önermişlerdir. Söz konusu modeller Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17 Literatürde öne sürülen grafen oksit modelleri (Pendolino ve Armata, 2017.)

Günümüzde öne sürülen ve genel kabul gören grafen oksit modelinde oksijenli fonksiyonel gruplar, grafen oksit tabakası kenarlarında daha az miktarda karboksi, karbonil, fenol, lakton ve kinon ile bazal düzlemde çoğunlukla hidroksil ve epoksi grupları şeklinde tanımlanmıştır (Şekil 2.18).



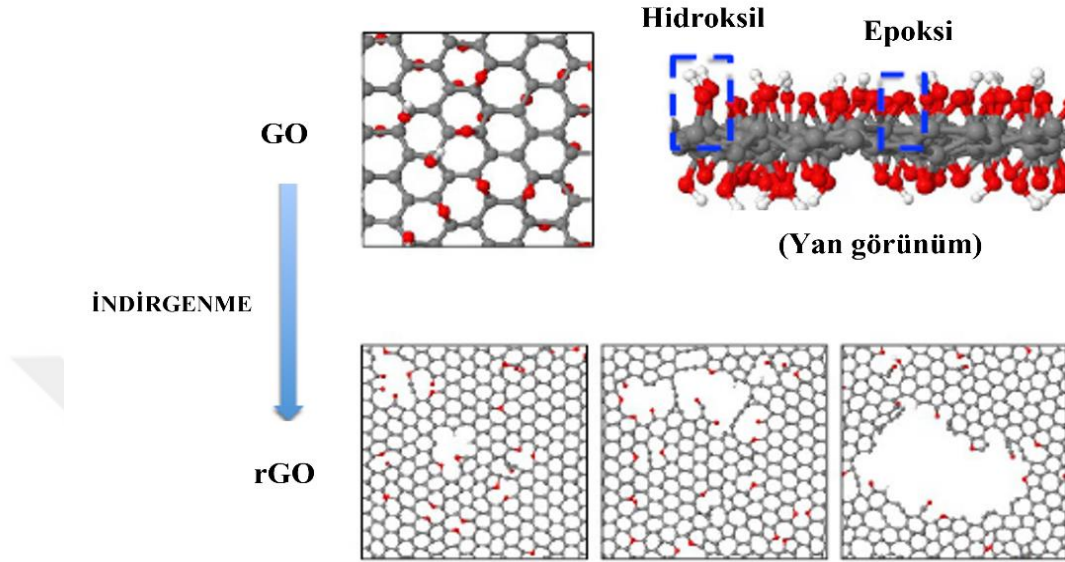
Şekil 2.18 Grafen oksit tabakasının kenarlarındaki fonksiyonel grupların yapısı (Trusovas vd., 2016)

GO'da bulunan oksijenli gruplar, malzemenin elektronik, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. GO ve saf grafen arasındaki farklar bu oksijenli gruplardan kaynaklanır. Saf grafen ile karşılaştırıldığında, GO yapısındaki kovalent oksijenli fonksiyonel gruplar ciddi yapısal kusurlarına yol açmaktadır. Bu, elektriksel iletkenlikte bir miktar kayba neden olmakla birlikte, elektriksel olarak aktif malzemelerde ve cihazlarda GO'nun doğrudan uygulanmasını sınırlayan bir durumdur. Öte yandan, bu fonksiyonel grupların varlığı, yapıyı güçlü bir şekilde hidrofilik yaparak suda iyi dağılma özelliği kazandırır ve GO'nun başka birçok uygulamada kullanılması için potansiyel avantajlar sağlar. Bu durum, GO yapısının işlenmesini ve kullanılmasının kolaylaştırır. Ortaya çıkan GO dispersiyonu, damlatma, püskürtme veya döndürerek kaplama gibi yaygın yöntemlerle ince iletken filmler hazırlamak için kullanılabilir. Dolayısıyla GO süperkapasitör uygulamaları için mükemmel elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Ek olarak, oksijenli fonksiyonel gruplar, GO'nun kimyasal modifikasyonu veya işlevselleştirilmesi için aktif alanlar olarak hizmet eder. Böylece indirgenmiş/azot katkılı indirgenmiş grafen oksit yapılarının sentezlenebilmesine olanak tanır (Chen vd., 2012)

2.4.5 İndirgenmiş grafen oksit (rGO)

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), oksijenli fonksiyonel gruplarının kimyasal ya da ısı yöntemleri ile uzaklaştırılmış olduğu bir grafen türevidir (Lin ve Grossman, 2015). İndirgeme olarak bilinen bu işlem, benzersiz mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip bir malzemenin elde edilmesi ile sonuçlanır. Şekil 2.19'da şematik gösterimi verilen rGO'nun sahip olduğu yüksek mekanik dayanım ve esneklik onu çeşitli uygulamalarda kullanıma uygun hale getirmektedir. rGO yüksek kimyasal kararlılığa sahiptir ve çoğu asit ve baza karşı dirençlidir. Ayrıca bozulmadan yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Bunlara ek olarak rGO, oda sıcaklığında 4.000 S m^{-1} 'ye kadar iletkenliğe sahiptir. Yüksek iletkenlik, öncelikle malzemedeki yük taşıyıcıların yüksek hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. rGO'nun yüksek taşıyıcı hareketliliğine ve düşük kusur yoğunluğuna sahip olduğu ve bunun da yüksek iletkenliğine katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Tez çalışması kapsamında çevreye zararlı herhangi bir kimyasal kullanılmadan, hidrotermal

yöntem ile tek basamakta grafen oksitin indirgenmesi ve azot atomları ile katkılanması sağlanmıştır



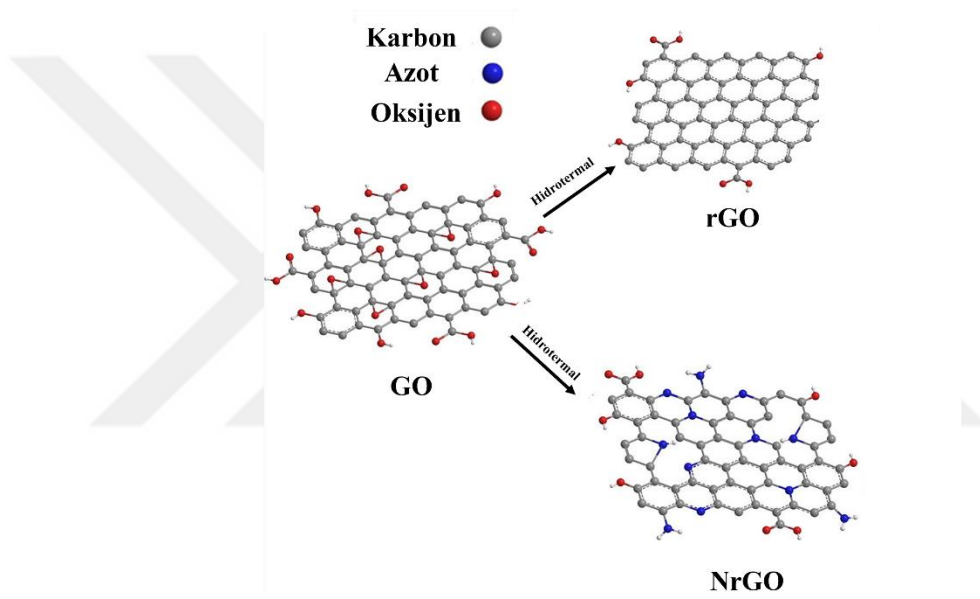
Şekil 2.19 Grafen oksit yapısının indirgenmesi (Lin ve Grossman, 2015)

2.4.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO)

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi yoğun karbon içerikli malzemelerin farklı amaçlar için işlevselleştirilmesi, malzeme bilimi alanında büyük ilgi görmektedir (Şekil 2.20). Bu ilgi, düşük maliyetleri, benzersiz ve kararlı fizikokimyasal özellikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle ortaya çıkmıştır. Bu alanlar, enerji toplama sistemlerini, süperkapasitörleri, ve sensörleri içine almaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık ve sıfıra yakın bant aralığı gibi özellikler, bazı karbon bazlı malzemelerin yarı metaller ve yarı iletkenler olarak performans göstermesini sağlamaktadır.

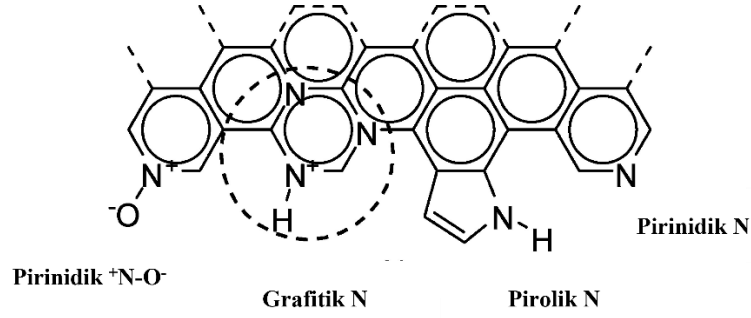
Grafenin bant aralığı, katkılanma yoluyla yüzey kimyası değiştirilerek ayarlanabilir. Katkılama işlemi, bant yapısını ve iletkenliği ayarlamak ve geliştirmek için seçilen heteroatomlar kullanılarak yapılmaktadır. Heteroatom katkılamada yaygın olarak

kullanılan elementler arasında bor ve azot bulunur. Bu elementlerin daha çok tercih edilmelerinin sebebi, karbona benzer atomik yarıçaplara ve yakın boyutlara sahip olmaları ve grafen çerçevesindeki elektron kimyasını olumlu yönde etkilemelerinden kaynaklanmaktadır. Katkılar sonucunda bor için p-tipi malzeme elde edilirken, azot ile katkılama sonucunda n-tipi malzemeler elde edilir. Azot, grafen oksit katkılanmasına en sık kullanılan elementtir. Bunun nedeni, azot atomunun grafen oksit kristal yapısında kusur bölgesi olarak hareket etmesi ve bu kusurlu merkezlerin grafen oksit elektrokimyasal performansını artırabilmesidir (Ngidi vd., 2019).



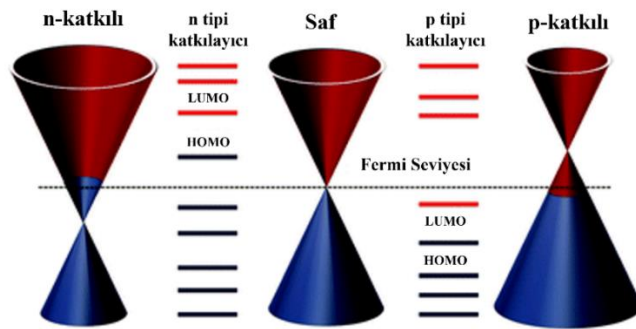
Şekil 2.20 Grafen oksit yapısından indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) eldesinin şematik gösterimi (Naderi vd., 2016)

Bir azot atomu grafene katkılандığında, genellikle karbon kafes içinde dörtlü grafitik N, piridinik N ve pirololik N dahil olmak üzere üç ortak bağlanma konfigürasyonuna sahiptir (Şekil 2.21). Özel olarak, piridinik N, grafenin kenarlarında veya kusurlu bölgelerinde iki C atomu ile bağlanır ve π sistemine bir p elektronu katkıda bulunur. Pirololik N, pirolde olduğu gibi beş üyeli halkaya gereksiz yere bağlanmasına rağmen, π sistemine iki p elektronu katan N atomlarını ifade eder. Grafitik N, altıgen halkada C atomlarının yerini alan N atomlarına karşılık gelir. Bu azot tipleri arasında, piridinik N ve grafitik N sp^2 hibritleşmesine sahipken pirololik N sp^3 hibritleşmesine sahiptir.



Şekil 2.21 Azot atomunun grafen oksit içerisindeki bağlanma şekilleri (H. Wang vd., 2012)

Azot atomlarının grafen oksit tabakasındaki bu farklı bağlanma tipleri malzemenin karakteristik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin grafitik ve piridinik N atomları yüksek dipol momentleri sayesinde grafen oksitin daha hidrofilik olmasını sağlar ve malzeme üzerinde elektrokimyasal olarak aktif bölgeler oluşturur. Grafitik N, elektroaktif malzemenin atomlarının en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitali (LUMO) katmanları arasındaki enerji farkını (band gap, E_g) düşürür ve malzemenin iletkenliğini artırır (Şekil 2.22). Bunlara ek olarak, malzemenin iletkenliğinin artması ile elektriksel direnç azalır ve elektrokimyasal performans ciddi derecede yükselir. Bu durum azot katkılı grafen yapılarının başta süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemleri olmak üzere çeşitli alanlarda kullanımlarını kolaylaştırır.



Şekil 2.22 Saf grafene göre n ve p tipi katkılarının Fermi seviyelerinin şematik gösterimi (Tuçek vd., 2018)

Azot katkılı grafen yapılarının süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanıldığı bazı literatür çalışmaları şu şekilde özetlenmiştir. Cao ve arkadaşları grafen oksit yapısını katkılarken azot kaynağı olarak amonyum bikarbonat kullanmış ve ikili hücre konfigürasyonunda 170 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşmışlardır. Aynı zamanda malzemenin 10000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsü sonrasında performansının % 96.4'ünü koruduğunu tespit etmişlerdir (Kuang vd., 2013). Wang ve arkadaşları ise azot kaynağı olarak etilendiamin kullanmış ve üçlü elektrot konfigürasyonunda 197 F g^{-1} kapasitans değeri elde etmişlerdir (K. Wang vd., 2014). Guo ve arkadaşları ise azot kaynağı olarak üre kullanmış ve elde ettikleri NrGO yapısı ile 308 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşmışlardır (Guo vd., 2013).

Azot katkılama işlemi grafen yapısının elektrokimyasal performansını artırmasına ek olarak metal ve metal oksit nanotanciklerinin grafen üzerinde bağlanıp çekirdekleşebilmelerine olanak sağlar. Dolayısıyla tez çalışması kapsamında, NrGO yapısı hem tek başına elektrot malzemesi olarak kullanılmış hem de MnO_2 ve Au nanotancikleri ve PANI iletken polimeri için elektrokimyasal performansın ve döngü ömrünün artırılması adına iletkenlik sağlayan bir destek malzemesi görevi almıştır.

2.4.7 İletken polimerler

İletken polimerler, polimer zinciri boyunca konjuge bir bağ sistemi aracılığıyla elektriği ileten organik polimerlerdir. Son yıllarda, iletken polimerler, tersinir Faradaik redoks yapıları, yüksek yük yoğunlukları ve pahalı metal oksitlerle karşılaştırıldığında daha düşük maliyetleri nedeniyle enerji depolama uygulamaları için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. İletken polimerler arasında, polianilin (PANI), polipirrol (PPy) ve politiofen (Pth) türevleri, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek teorik kapasitans ve düşük maliyet nedeniyle enerji depolama için aktif elektrot malzemeleri olarak geniş çapta incelenmiştir. Günümüzde iletken polimerler, yüksek esneklikleri ve üretim kolaylıkları nedeniyle süperkapasitör uygulamaları için en umut verici elektrot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. İletken polimerlerin morfolojik yapısı, elektrokimyasal performanslarında önemli bir rol oynamaktadır. Literatürde, yığın, nanotabakalar, nanoçubuklar ve nanoduvlar gibi çeşitli formlardaki iletken polimerler, çok yönlü

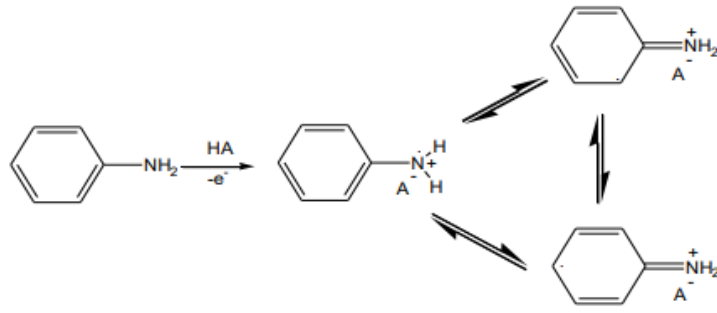
sentezlenmiş ve başarıyla uygulanmıştır. Yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip nanoyapılı iletken polimerler, iletkenlikleri, yüzey etkileşimleri ve nano ölçekli boyutlarda yüksek yüzey-hacim katkısı nedeniyle iyi elektrokimyasal performans gösterbilirler (Shown vd., 2015).

Polianilin (PANI), tersinir indirgenme-yükseltgenme, yüksek teorik kapasitans ve mükemmel doping-dedoping özellikleri nedeniyle enerji depolama uygulamaları için düşük maliyetli bir elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan umut verici psödokapasitans malzemelerinden biridir. Polianilinin protonlanmış emeraldin formunun çok zayıf iletkenliğe sahip olduğu bildirilmesine rağmen (Ryu vd., 2002.), yüksek katkılanabilme seviyesi ve çevresel kararlılığı nedeniyle en çok çalışılan iletken polimerlerden biri olmuştur. Teorik olarak, PANI yapısının maksimum katkılama seviyesi 0.5'e (katkı maddesi başına iki monomer birimi) ulaşılabilir ve çalışma potansiyeli penceresi 0.7 V'a kadar genişletilebilir. Ayrıca teorik kapasitansı 2000 F g^{-1} seviyelerindedir.

Polianilinin polimerizasyonu

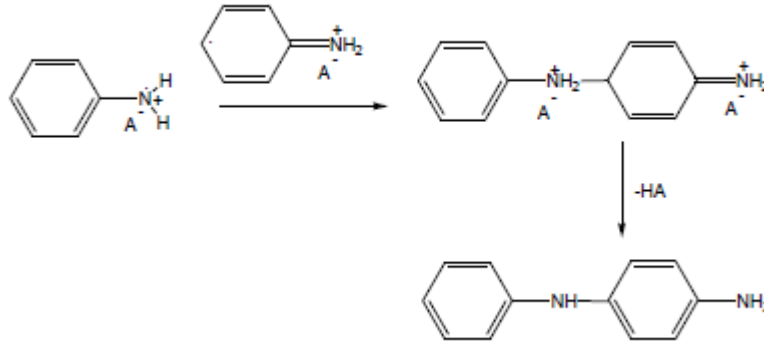
Anilin monomerinin kimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi için monomerlerin reaksiyonu başlatmak üzere oksitlenmesi gerekmektedir. Oksidasyon potansiyeli (E_0) 1.94 V olan $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) ve oksidasyon potansiyeli 0.77 V olan FeCl_3 en yaygın kullanılan oksitleyici ajanlardır. Bununla birlikte, hidrojen peroksit [H_2O_2 ; $E_0 = 1.78 \text{ V}$], seryum (IV) sülfat [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; $E_0 = 1.72 \text{ V}$] ve potasyum dikromat [$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $E_0 = 1.23 \text{ V}$] gibi sık kullanılmayan oksitleyiciler de bulunmaktadır. Ayrıca kimyasal polimerizasyonda istenmeyen ürünlerin oluşmasının en aza indirilmesi için düşük pH değerine sahip (< 3) ortam gerekmektedir (Molapo vd., 2012).

Anilin monomerinin polimerizasyonunda ilk adım monomerin oksidasyonudur. Şekil 2.23'de gösterildiği gibi bu adımda, anilinin üç rezonans formunda bulunan bir radikal kation oksidasyonu gerçekleşir. Bu oksidasyon en yavaş aşama olduğu için, anilin monomerinin polimerizasyonunda kısıtlayıcı basamak olarak kabul edilmektedir.



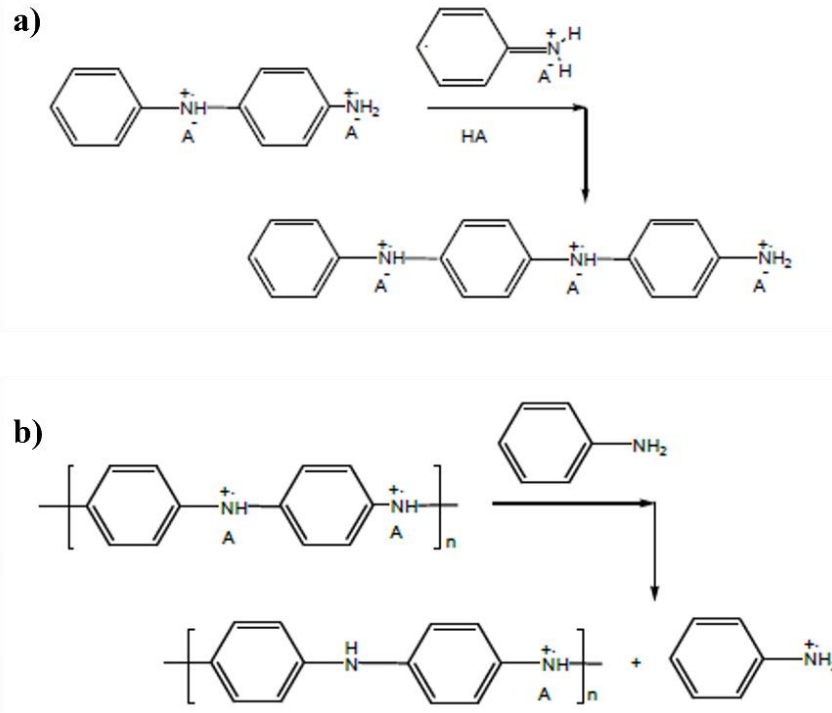
Şekil 2.23 Anilin monomerinin oksidasyonu (Molapo vd., 2012)

Anilin monomerinin polimerizasyonunda ikinci adım radikal birleştirme ve yeniden aromatzasyonudur. Bu adımda N- ve para-radikal katyonların (Şekil 2.24) baştan sona eşleşmesi gerçekleşir ve dikatyonik bir dimer türü oluşur.



Şekil 2.24 Anilin monomerinin polimerizasyonunda radikal birleştirme ve yeniden aromatzasyon (Molapo vd., 2012)

Polimerizasyon işleminde üçüncü ve dördüncü adımlar “kimyasal sentezde zincir yayılımı” ve “Pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi” adımlarıdır. Polianilinin kimyasal sentezi sırasındaki zincir yayılımında, ilk ürün, şekil 2.25a’da gösterilen tamamen oksitlenmiş durumdaki pernigranilin tuzudur. Tepkimedeki tüm oksitleyiciler tükendiğinde, kimyasal sentez mekanizmasının 3. adımında oluşan pernigranilin tuzu, reaksiyona girmemiş anilin tarafından emeraldin tuzuna indirgenir (Şekil 2.25b).



Şekil 2.25 a) Kimyasal sentez işleminde zincir yayılımı, b) Pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi (Molapo vd., 2012)

Polianilin, asitler ile katkılanmadığı durumlarda yalıtkan bir davranışa sahiptir. Yüksek özgül kapasitans ve kararlılık elde etmek için, PANI'nın organik ve inorganik asitlerle birlikte katkılanması yeni bir yaklaşımdır. Katkılama işleminde, dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA), p-toluen sülfonik asit (p-TSA) vb. gibi organik asitler, daha iyi etkileşime yol açan sulu çözeltilerle gelişmiş elektrokimyasal kararlılık, işlenebilirlik ve daha iyi ıslanabilirlik sağlar. Ayrıca katkılama işlemi sırasında organik asitlerle birlikte HCl, H₂SO₄, HNO₃ vb. inorganik asitlerin kullanılması polimer zincirlerinin iletkenliğini korur (Altınışik vd., 2023). Literatürde, PANI yapısının asitlerle katkılanması yaklaşımı önem kazanmıştır. Cho ve arkadaşları, polianilinin katkılanmasında kafursülfonik asit kullanmış ve 0.25 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 361 F g⁻¹ kapasitans değeri elde etmişlerdir (Cho vd., 2013). Bilal ve arkadaşları, polianilini DBSA ve H₂SO₄ kullanarak katkılamış ve 0.5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 516 F g⁻¹ kapasitansa ulaşmışlardır ve aynı polimer 1000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsü sonucunda %57 kararlılık göstermiştir (Bilal vd., 2018a). Das ve arkadaşları ise benzen tetrakarboksilik asit ile katkıladığı PANI polimeri ile 0.2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 107 F g⁻¹ kapasitans değeri elde etmişlerdir (P. Das vd., 2021).

Tez çalışması kapsamında anilin monomerinin sentezinde katkılayıcı asit olarak DBSA ve H_2SO_4 hem ayrı ayrı hem de birlikte kullanılarak PANI ve PANI içeren nanokompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.4.8 Metal ve metal oksit nanotanecekler

Süperkapasitörlerin kapasitansı ve enerji yoğunluğunu artırmak adına, alternatif elektrot malzemeleri olarak metal oksit nanotanecekleri dikkat çekmektedir. Araştırılan metal oksit nanotanecekler arasında MnO_2 , RuO_2 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , WO_3 bulunmaktadır. Özellikle, bazı metal oksitler mükemmel redoks kapasitansı gösterir. Metal oksitlerin sağladığı redoks kapasitansı, zayıf bir şekilde bağlanmış yüzey iyonlarından kaynaklanır ve yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve kusurlar yük depolama reaksiyonları için mükemmel redoks merkezleri olarak davranır. Süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılan tipik metal oksitlerin teorik kapasitansları ve yük depolama tepkimeleri Çizelge 2.4’de özetlenmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, geçiş metal oksit nanotanecekleri yüksek teorik kapasitansa sahiptir. Ancak metal oksitler bazı kısıtlamalar nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında tek başlarına kullanamazlar. Bu kısıtlamalar şu şekilde sıralanabilir :

- RuO_2 haricindeki metal oksitlerde iletkenlik çok düşüktür. Metal oksitlerin sahip olduğu yüksek direnç hem akım toplayıcının direncini hem de elektroaktif malzemenin yük transfer direncini artırır ve özellikle yüksek akım yoğunluğunda büyük bir IR kaybına neden olur. Bu nedenler hız kararlılığı ve güç yoğunluğu ciddi anlamda kısıtlanır.
- Şarj-deşarj işlemleri sırasında metal oksitte oluşan gerilim, malzemenin çatlamasına neden olarak uzun süreli zayıf kararlılığa yol açar.
- Metal oksitler nanotaneceklerde yüzey alanı, gözenek dağılımı ve gözenekliliğin ayarlanması zordur.

Çizelge 2.4 Bazı metal oksitlerin psödokapasitans mekanizmaları, teorik kapasitansları ve iletkenlikleri (Zhi vd., 2013)

Metal Oksit	Elektrolit	Tepkime	Teorik Kapasitans (F g ⁻¹)	İletkenlik (S m ⁻¹)
MnO ₂	Na ₂ SO ₄	MnO ₂ +R ⁺ +e ⁻ =RMnO ₂	1380	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
NiO	KOH	NiO+OH ⁻¹ =NiOOH+e ⁻	2584	0.01-0.32
Co ₃ O ₄	KOH	Co ₃ O ₄ +OH ⁻ +H ₂ O=3CoOOH+e ⁻ CoOOH+ OH ⁻ =CoO ₂ + H ₂ O+ e ⁻	3560	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
V ₂ O ₅	Na ₂ SO ₄	V ₂ O ₅ +4R ⁺ +4e ⁻ =R ₂ V ₂ O ₅	2120	10 ⁻⁴ -10 ⁻²
RuO ₂ ,xH ₂ O	H ₂ SO ₄	RuO ₂ +xH ⁺ +xe ⁻ =RuO _{2-x} , (OH) _x (0<x<2)	1200-2200	10 ³

Metal oksitlerin söz konusu performansları ve kısıtlayıcı özellikleri, onların iletken polimerler ve karbon temelli malzemeler ile kullanılmasını gerektirmektedir. Bu tür nanokompozitlerde, karbon nanoyapılar, iletken polimerler ve metal ve metal oksit nanotaneçikler için fiziksel destek sağlar hem de yük taşınımını kolaylaştırmak adına kanallar oluşturur. Sonuç olarak, bileşenlerin sahip olduğu kısıtlayıcı özellikler, bileşenler arası sinerjik etki oluşturularak giderilebilir

Metal nanotaneçikler, metal oksit nanotaneçikler gibi psödokapasitif performans gösteren taneciklerdir ve nano boyuttaki yapıları nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama alanında dikkat çekmektedirler. Ni, Fe, Co, Ag ve Au atmosferik koşullarda oksitlenmeyen ve korozyona uğramayan değerli metal nanotaneçiklere örnektir. Bu nanotaneçikler yüksek iletkenlikleri ve elektrokimyasal kararlılıkları sayesinde enerji depolama sistemlerinde kullanılmaktadırlar.

Nikel nanotaneçikler, süperkapsitörler için uygun olan alkali ortamda yüksek alkali direncine ve yüksek redoks kapasitansına sahiptir. Nikel oksitin de, kolay sentez ve

yüksek özgül kapasitans avantajları nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılabilmektedir.

En umut verici elektrot malzemelerinden biri olan demir nanotanecikler, ucuz, çevre dostu ve toksik olmayan özellikleri nedeniyle büyük bir uygulama potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, demir nanotaneciklerin süperkapasitör uygulamaları, düşük döngü kararlılığı ve yüksek hızlı şarj ve deşarj davranışı gibi sınırlamalara sahiptir. Bu nedenle, süperkapasitörlerdeki demir nanotanecik temelli elektrot malzemeleri, güç yoğunluğunu korurken kararlılığı ve hız performansını geliştirmeye odaklanır. Nanokompozit içerisinde demir nanotaneciklere destek olarak kullanılan gözenekli karbon yapılar, kapasitansın iyileştirilmesi için Fe temelli nanoparçacıkların redoks reaksiyonunu teşvik etmeye yarayan elektron taşınmasını hızlandırabilen yük transfer direncini azaltmada önemli bir rol oynar.

Kobalt , yüksek performanslı süperkapasitörler elde etmek için gözenekli karbon yapısı üzerine eklenebilen yüksek elektrik iletkenliği ve iyi mekanik dayanımı (W. Li vd., 2020) sayesinde umut vaat eden bir psödokapasitif metal nanotanecik olduğu kanıtlanmıştır. Üç boyutlu gözenekli karbon ve kobalt nanotanecikleri arasındaki sinerjik etki, yüksek elektrokimyasal performansa sahip elektrot malzemelerinin üretilmesini sağlamaktadır.

Gümüş nanotanecikler, süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan yüksek iletkenlikleri ve elverişli teorik özgül kapasitansları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Gümüş nanotaneciklerin eklenmesinden sonra, kompozit malzemelerin spesifik yüzey alanı ve aktif bölgeler ile birlikte enerji depolama kapasitesi de artar.

Metal nanotanecikler arasında, Au tanecikleri çok yüksek iletkenliğe, esnekliğe ve kararlılığa sahiptir. Au nanotanecikler rGO ya da NrGO nano-tabakalarının yeniden istiflenmesini önleyebilir ve bu nano-tabakalar arasında elektron transferi sağlarken, Au nanotanecikleri elektrot malzemelerinin iletkenliğini ve döngüsel kararlılığını iyileştirmeye yardımcı olan psödokapasitif iletken polimerler ve metal oksit/hidroksit yapılarıyla hibritleştirir (Çıplak ve Yıldız, 2019a).

Tez çalışması kapsamında , yüksek mekanik dayanıma ve iletkenliğe sahip azot katkı indirgenmiş grafen oksit yapısı, yüksek teorik kapasitansa ancak düşük iletkenliğe ve düşük mekanik dayanıma sahip polianilin ve MnO_2 yapısıyla birleştirilerek üstün performansa sahip elektrot malzemesinin üretilmesi amaçlanmıştır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Grafit oksit, bazik ortamda ultrasonikasyon ile grafen oksit nanotabakalarının elde edilmesinde, grafen oksit tabakaları ise azot kaynağı olarak üre kullanılan hidrotermal yöntemde azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) elde edilmesinde kullanılmıştır. Anilin monomeri, DBSA, H_2SO_4 ve amonyum persülfat (APS) (oksidasyon ve başlatıcı ajan) bileşenleri PANI sentezinde, $MnCl_2$ ise PANI ve NrGO üzerinde MnO_2 metal oksidinin sentezinde yer almıştır. $MnCl_2$ 'nin yanında $KMnO_4$ yapısı hem MnO_2 kaynağı olarak hem de PANI için oksitleyici ajan olarak görev almıştır. NrGO ve PANI yapılarının üzerinde Au nanotaneceklerinin sentezlenebilmesi için altın kaynağı olarak kloroaurik asit ($HAuCl_4$) kullanılmıştır.

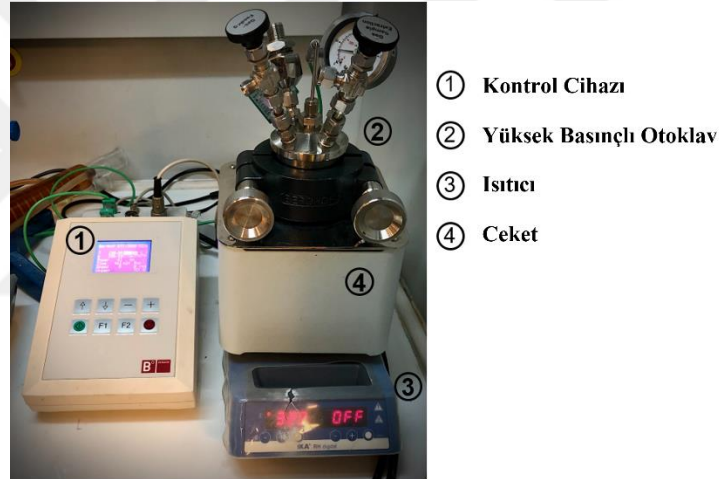
3.2 Yöntem

Tez çalışması kapsamında :

- Grafit oksitten, bazik ortamda ultrasonikasyon ile grafen oksit nanotabakalarının sentezi ve grafen oksitten, hidrotermal yöntem ile üre varlığında azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) sentezi
- PANI sentezi
- NrGO-PANI sentezi
- MnO_2 Sentezi
- NrGO- MnO_2 sentezi
- Au- MnO_2 -PANI sentezi
- NrGO-Au-PANI sentezi ve
- NrGO- MnO_2 -PANI sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yapıların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 NrGO sentezi

Grafit oksit yapısından grafen oksit tabakalarının ayrıştırılabilmesi için ultrasonikasyon işlemi uygulanmıştır . Grafit oksitin 1 mg ml^{-1} derişimli sulu çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiye bazik ortam sağlaması için $20 \text{ }\mu\text{L}$ amonyak (amonyum hidroksit) eklenmiştir. Oda sıcaklığında bir saat uygulanan sonikasyon işleminden sonra grafit oksit tabakaları grafen oksit tabakalarına ayrılmıştır. Oluşan grafen oksit çözeltisine azot kaynağı olarak üre (GO:üre, 1:200, w/w) eklenerek çözelti yüksek basınçlı otoklavda (Şekil 3.1) 120°C sıcaklıkta 12 saat boyunca tepkimeye bırakılmıştır. Tepkimenin ardından otoklav içerisinde alanan NrGO yapısı saflaştırılarak kurutulmuştur.



Şekil 3.1 Yüksek basınçlı otoklav sistemi

3.2.2 PANI sentezi

Polianilin süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak incelenen kolay üretilebilir, düşük maliyetli ve düşük toksikliğe sahip olan bir iletken polimerdir. Polianilin katkılanma şekli, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini belirleyen önemli bir sentez parametresidir. Süperkapasitör uygulamalarında HCl, H_2SO_4 , HNO_3 vd., gibi inorganik asitler ile katkılanmış PANI yaygın olarak elektrot malzemesi olarak incelenmektedir. Tez çalışması kapsamında, inorganik asit katkılı PANI ile birlikte organik asit katkılı PANI ve inorganik asit -organik asit birlikte katkılı PANI örneklerinin elektrokimyasal

performansları incelenmiştir. İnorganik asitler ile (HCl , H_2SO_4 vd.,) katkılanan PANI yapıları daha üstün iletkenliğe sahipken, DBSA, p-toluensülfonik asit (p-TSA) gibi organik asitler ile katkılanan PANI daha iyi işlenebilirlik ve özellikle sulu elektrolitler ile daha iyi ıslanabilirlik özelliklerine sahiptir. Tez çalışması kapsamında yüksek çözünürlüğe ve yüksek iletkenliğe sahip PANI'nin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda anilin monomerinin yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemiyle katkılayıcı rolünün yanında yüzey aktif rolü de üstlenen dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) ile katkılanarak hazırlanmış (PANI/D) örneklerinin yanında, hem DBSA hem de inorganik asit olarak sülfürik asit (H_2SO_4) ile katkılanmış PANI (PANI/D-H) sentezi gerçekleştirilmiştir (Bilal vd., 2018a).

DBSA ve H_2SO_4 ile katkılı PANI sentezinde 0.1 M anilin monomeri 0.1 M H_2SO_4 ve farklı oranlarda DBSA (0.025-0.1 M) içeren 20 mL hacimli sulu çözelti hazırlanarak ortalama 4 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Hazırlanan asit-monomer çözeltisinin üzerine anilin monomerinin oksidasyon ajanı olan amonyum persülfat (APS) anilin monomeriyle eş molar olacak şekilde (APS:ani 1:1 n/n) eklenmiş ve bir gece karışmaya bırakılmıştır. Elde edilen polimer yapısı santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış ve 60 °C'de vakumda kurutulmuştur. 0.05 M DBSA kullanılarak sentezlenen yapı PANI/D, 0.1 M H_2SO_4 kullanılarak sentezlenen yapı PANI/H ve ikili katkılama yapılan örnekler PANI/D-H (0.25-1) (DBSA: H_2SO_4 0.025:0.1 n/n), PANI/D-H (0.5-1) (DBSA: H_2SO_4 0.05:0.1 n/n) ve PANI/D-H (1-1) (DBSA: H_2SO_4 0.1:0.1 n/n) olarak adlandırılmıştır.

3.2.3 NrGO-PANI sentezi

NrGO-PANI nanakompozitleri, hidrotermal koşulda NrGO sentezi ve NrGO yüzeyinde anilinin yerinde polimerizasyonu olmak üzere iki basamakta sentezlenmiştir. Birinci basamakta, GO üre ile hidrotermal koşullarda eşanlı olarak indirgenmiş ve azot (N) atomları ile katkılanarak NrGO sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta ise hazırlanan NrGO'nun ultrasonik banyoda 1.25 mg/mL'lik homojen çözeltisi hazırlanarak üzerine farklı oranlarda DBSA ve/veya H_2SO_4 eklenmiştir. NrGO-asit çözeltisi üzerine anilin monomeri eklenerek ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra

anilin ile molce eş APS çözeltisi NrGO içeren çözeltiye damla damla eklenmiş ve ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 gece karıştırılmıştır. Elde edilen nanokompozit santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C’de vakumda kurutulmuştur. NrGO-PANI sentezinde katkılایıcı asit olarak yalnız DBSA’nın kullanıldığı örnek NrGO-PANI/D, 0.05 M DBSA ve 0.1 M H₂SO₄ kullanıldığında NrGO-PANI/D-H (0.5-1), 0.025 M DBSA ve 0.1 M H₂SO₄ kullanıldığında NrGO-PANI/D-H (0.25-1) olarak adlandırılmıştır. Bu üç sentezde NrGO:anilin oranı kütleli olarak 1:8 olarak kullanılmıştır. Ayrıca, anilin monomeri miktarının elektrokimyasal performans üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 0.025 M DBSA ve 0.1 M H₂SO₄ kullanıldığı koşulda farklı NrGO:anilin kütleli oranı kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda hazırlanan örnekler NrGO-PANI4 (NrGO:anilin 1-4 m/m), NrGO-PANI6 (NrGO:anilin 1-6 m/m), NrGO-PANI8 (NrGO:anilin 1-8 m/m) ve NrGO-PANI10 (NrGO:anilin 1-10 m/m) olarak isimlendirilmiştir.

3.2.4 MnO₂ sentezi

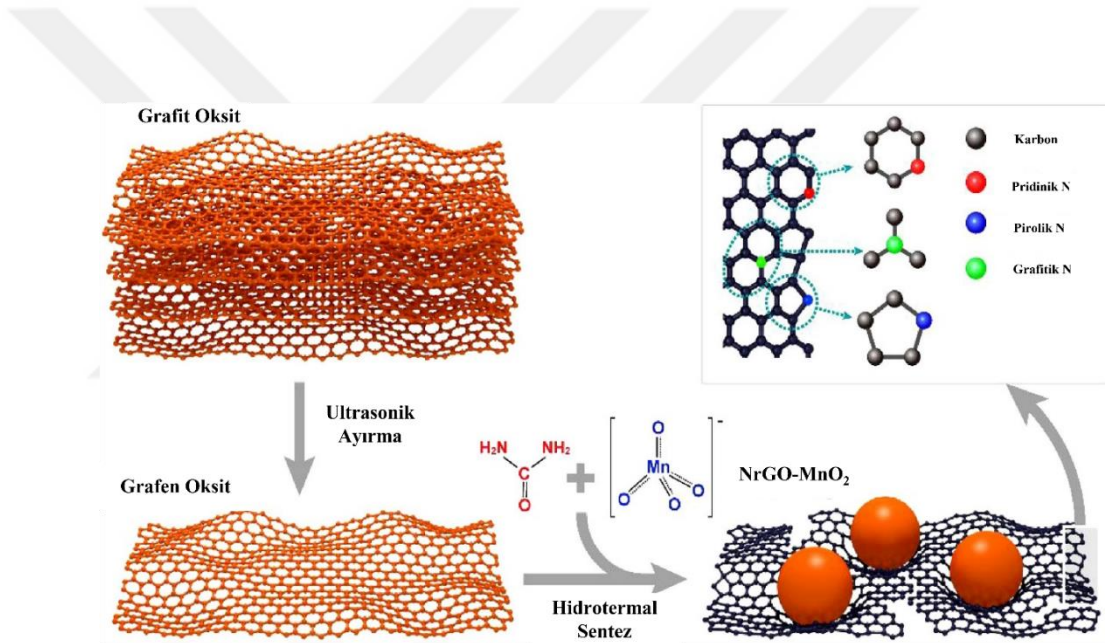
MnO₂ sentezi konusunda literatürde de uygulanan bir yaklaşım olan hidrotermal yöntem uygulanmıştır. Bu yaklaşımda MnO₂ sentezi, 45 mL hacimde potasyum permanganat (KMnO₄) çözeltisinin 120° sıcaklıkta ve 12 saat boyunca hidrotermal koşulda bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda elde edilen MnO₂ yapısı 4 kez DI su kullanılarak yıkanmış ve 60 °C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutulmuştur.

3.2.5 NrGO-MnO₂ sentezi

NrGO-MnO₂ iki bileşenli nanokompoziti hidrotermal koşullarda, grafen oksitin (GO) indirgenmesi, azot ile katkılanması ve eşanlı olarak MnO₂ metal oksiti ile kaplanması olarak tek adımda sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Öncelikle, GO’nun 1 mg/mL derişime sahip sulu çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiye 20 µL NH₃ eklenerek 1 saat boyunca ultrasonik banyoda tabakalarına ayrılmıştır. Ardından bu çözeltiye kompozit bileşiminin etkisini incelemek amacıyla her bir kompozit için farklı miktarlarda olması koşulu ile, MnO₂ kaynağı olarak KMnO₄ (80 – 320 mg) eklenmiştir. GO’nun hidrotermal koşullarda indirgenip azot ile katkılanabilmesi için, çözeltiye 1 g üre eklendikten sonra çözelti

otoklava alınmış ve 12 saat boyunca 120 °C sıcaklıkta tepkimeye bırakılmıştır (Dong vd., 2018). Meydana gelen kararlı dispersiyonun sıvı içerisinde çökmesi için çözeltinin üzerine etanol eklenmiştir. Elde edilen çökelti santrifüj yardımıyla 1 kez etanol ve 3 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Hazırlanan kompozitlerdeki MnO_2 tuzunun, kompozitin sahip olduğu elektrokimyasal performans üzerindeki etkinin incelenebilmesi için farklı oranlarda tuz içeren kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitler NrGO- MnO_2 -80 (80 mg $KMnO_4$), NrGO- MnO_2 -160 (160 mg $KMnO_4$) ve NrGO- MnO_2 -320 (320 mg $KMnO_4$) olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.2 NrGO- MnO_2 nanokompozitlerinin hazırlanmasının şematik gösterimi (Dong vd., 2018)

3.2.6 Au- MnO_2 -PANI sentezi

Au- MnO_2 -PANI nanokompozitinin sentezinde anilin monomerinin oksidasyonu yolu ile polimerizasyon başlatan amonyum persülfat (APS) kullanılmıştır. Bu yöntemde APS’nin yanında, $HAuCl_4$ ve $KMnO_4$ hem anilin monomeri için oksidasyon ajanı görevi üstlenirken hem de sırasıyla Au ve MnO_2 sentez kaynakları olarak kullanılmışlardır.

MnO₂ kaynağı olarak MnCl₂ tuzunun da kullanılması ile eş zamanlı olarak, yüksek elektrokimyasal performansa sahip Au-MnO₂-PANI üçlü kompoziti başarı ile sentezlenmiştir.

Söz konusu nanokompozitin sentezinde ilk olarak, 0.025 M DBSA ve 0.1 M H₂SO₄ içeren sulu çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiye MnO₂ kaynağı olarak MnCl₂ eklenmiştir. MnCl₂ tuzunun çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için dispersiyon 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda sonikasyona bırakılmış, ardından buz banyosuna alınmıştır. Karışıma anilin monomeri eklenerek 4 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Anilin içeren çözelti üzerine oksidasyon ajanı ve bir diğer MnO₂ kaynağı olarak KMnO₄ çözeltisi damla damla eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, kompozit içerisinde Au nanotaneceklerinin oluşması amacıyla, çözeltiye 20 mM derişime sahip HAuCl₄ sulu çözeltisi yavaş yavaş eklenmiştir. Anilin monomerinin oksidasyonu yolu ile polimerizasyonun gerçekleşmesi adına, çözeltiye son olarak APS eklenmiş ve çözelti bir gece boyunca karışıma bırakılmıştır. Elde edilen Au-MnO₂-PANI nanokompozit yapısı 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış ve 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Au-MnO₂-PANI nanokompozitinde, Au nanotanecek miktarının elektrokimyasal performans üzerine etkisinin incelenebilmesi için, kompozit içerisindeki anilin monomeri, katkılayıcı asit derişimi ve MnO₂ miktarı sabit tutulmuş ve sadece eklenen HAuCl₄ çözeltisinin hacmi değiştirilmiştir. Bu yolla elde edilen kompozitler, Au₈-MnO₂-PANI (HAuCl₄ : anilin 1:8, n/n), , Au₁₆-MnO₂-PANI (HAuCl₄ : anilin 1:16, n/n) ve , Au₃₂-MnO₂-PANI (HAuCl₄ : anilin 1:32, n/n) olarak isimlendirilmiştir.

3.2.7 NrGO-Au-PANI sentezi

NrGO-Au-PANI nanokompozit örnekleri, HAuCl₄ tuzunun anilin monomeri için doğrudan oksidasyon ajanı rolünü üstlenerek, PANI polimerizasyonu için başlatıcı olduğu (Yöntem I) ve HAuCl₄ tuzunun anilin monomeri için APS yanında yardımcı oksidasyon ajanı olduğu (Yöntem II) olmak üzere iki farklı yaklaşım uygulanarak gerçekleştirilmiştir

Yöntem I (NrGO-Au-PANI-I): HAuCl_4 'ün Au nanotaneceklerinin öncül bileşeni (precursor) ve anilin monomeri için doğrudan oksidasyon ajanı olduğu bu yöntemde, hidrotermal yöntem ile üretilmiş olan NrGO nanotabakalarının yüzeyinde başka herhangi bir oksidasyon ajanı kullanılmaksızın, anilin monomerinin HAuCl_4 tarafından oksidasyonu ile polimerizasyon sürecinin başlatılması ve eş anlı olarak NrGO yüzeyinde ve NrGO yüzeyini kaplayan PANI matrisi içerisinde Au nanotaneceklerinin üretilmesi amaçlanmıştır.

Birinci basamakta, GO üre ile hidrotermal koşullarda eşanlı olarak indirgenmiş ve azot (N) atomları ile katkılanarak NrGO sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta ise hazırlanan NrGO'nun ultrasonik banyoda 1.25 mg/mL'lik homojen çözeltisi hazırlanarak üzerine DBSA (0.1 M) ve H_2SO_4 (0.025 M) eklenmiş ve ardından buz banyosunda istenilen sıcaklığa düşene kadar karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye anilin monomeri eklenerek ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan NrGO-anilin dispersiyonuna HAuCl_4 çözeltisi (20 mM) damla damla eklenmiş ve karışım ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 gece karıştırılmıştır. Elde edilen üç bileşenli nanokompozit santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C'de vakumda kurutulmuştur.

Bu yöntem kapsamında, anilin monomeri : HAuCl_4 molar oranının (32:1, 16:1, 8:1 n/n), ve anilin monomeri : NrGO miktarının (12:1 – 6:1) üretilen kompozitin kimyasal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitler, NrGO-Au8-PANI6-I (NrGO:anilin 1:6 w/w, HAuCl_4 :anilin 1:8 n/n), NrGO-Au16-PANI12-I (NrGO:anilin 1:12 w/w, HAuCl_4 :anilin 1:16 n/n) ve NrGO-Au32-PANI12-I (NrGO:anilin 1:12 w/w, HAuCl_4 :anilin 1:32 n/n) olarak isimlendirilmiştir.

Yöntem II (NrGO-Au-PANI-II): Bu yöntemde Yöntem I'den farklı olarak HAuCl_4 anilin monomeri için APS gibi kuvvetli bir oksidasyon ajanının yanında, yardımcı oksidasyon ajanı rolünü üstlenmiştir. Böylelikle hidrotermal yöntem ile üretilmiş olan NrGO nanotabakalarının yüzeyinde, polimerizasyon süreci başında oksidasyon hızı ve

polimer zinciri oluşum hızı arttığı için Au nanotaneceklerinin daha az aglomerasyona uğraması, NrGO yüzeyini kaplayan polimer matrisi içerisinde Au nanotaneceklerinin daha homojen dağılması ve NrGO nanotabakalarının polimerik yapı ile daha etkin olarak kaplanması amaçlanmıştır.

Bu yöntemde de Yöntem I’de olduğu gibi ilk olarak üre ile hidrotermal koşullarda eşanlı olarak indirgenmiş ve azot (N) atomları ile katkılanarak NrGO sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta ise hazırlanan NrGO’nun ultrasonik banyoda 1.25 mg/mL’lik homojen çözeltisi hazırlanarak üzerine DBSA (0.1 M) ve H₂SO₄ (0.025 M) eklenmiş ve ardından buz banyosunda istenilen sıcaklığa düşene kadar karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiye anilin monomeri eklenerek ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan NrGO-anilin dispersiyonuna HAuCl₄ çözeltisi (20 mM) damla damla eklenmiş ve ardından APS sulu çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) çözeltiye eklenmiş ve hazırlanan karışım ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 gece karıştırılmıştır. Elde edilen üç bileşenli ve APS içeren nanokompozit santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C’de vakumda kurutulmuştur.

Bu yöntem kapsamında, anilin monomeri : HAuCl₄ molar oranının (16:1 – 8:1 n/n) üretilen nanokompozitlerin kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitler, NrGO-Au8-PANI6-APS-II (NrGO:anilin 1:6 w/w, HAuCl₄:anilin 1:8 n/n, APS:anilin 1/1 n/n), NrGO-Au16-PANI6-APS-II (NrGO:anilin 1:6 w/w, HAuCl₄:anilin 1:16 n/n, APS:anilin 1/1 n/n) olarak isimlendirilmişlerdir.

3.2.8 NrGO-MnO₂-PANI Sentezi

NrGO-MnO₂-PANI nanakompozit örnekleri, hidrotermal koşulda ilk basamakta NrGO sentezi, ikinci basamakta eşanlı olarak NrGO yüzeyinde anilinin yerinde polimerizasyonu ve MnO₂ metal oksitinin hazırlanan kompozit üzerine çöktürülmesi olmak üzere iki aşamada sentezlenmiştir. Öncelikle, GO üre ile hidrotermal koşullarda eşanlı olarak indirgenmiş ve azot (N) atomları ile katkılanarak NrGO sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonra

hazırlanan NrGO'nun ultrasonik banyoda 1.25 mg/mL'lik homojen çözeltisi hazırlanarak üzerine farklı oranlarda DBSA ve H₂SO₄ eklenmiştir. NrGO-asit çözeltisinin üzerine MnO₂ kaynağı olarak öncelikle MnCl₂ tuzu eklenmiştir. Ardından buz banyosunda istenilen sıcaklığa düşene kadar karışmaya bırakılan çözeltiye anilin monomeri eklenerek ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Kompozit üzerinde MnO₂ metal oksit nanotaneceklerinin sentezlenebilmesi için, aynı zamanda oksitleyici olarak da görev yapan KMnO₄ tuzu sulu çözeltisi, yaklaşık 30 dakika boyunca damla damla karışıma eklenmiştir. Daha sonra APS sulu çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) çözeltiye eklenmiş ve ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 gece karıştırılmıştır. Elde edilen üç bileşenli nanokompozit santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C'de vakumda kurutulmuştur.

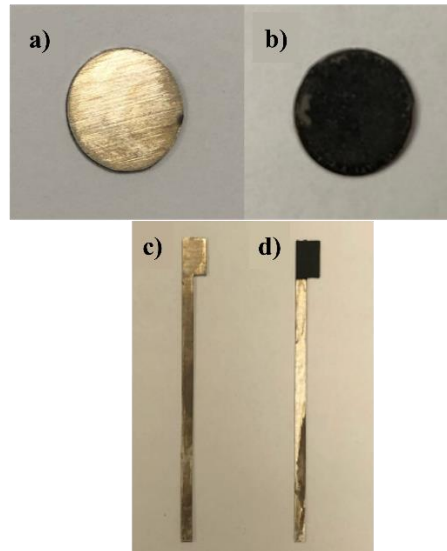
Hazırlanan kompozitlerdeki MnO₂ tuzlarının ve anilin miktarının, kompozitin sahip olduğu elektrokimyasal performans üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için farklı oranlarda tuz ve anilin monomeri içeren kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitler, NrGO-MnO₂1-PANI4 (NrGO:anilin,1:4 w/w), NrGO-MnO₂1-PANI6 (NrGO:anilin,1:6 w/w), NrGO-MnO₂1-PANI8 (NrGO:anilin,1:8 w/w), NrGO-MnO₂1-PANI12 (NrGO:anilin,1:12 w/w) olarak isimlendirilmiştir. Bu kompozitler arasında en iyi elektrokimyasal performans gösteren NrGO-MnO₂-PANI6 kompozitinin üzerinde ise MnO₂ kaynağı olarak kullanılan MnCl₂ ve KMnO₄ tuzlarının etkisinin incelenmesi amacıyla, eklenen tuz miktarı kütleli olarak önce ½ oranına ardından da ¼ oranına düşürülmüştür. Bu kompozitler NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.25-PANI6 olarak isimlendirilmiştir.

3.3 Karakterizasyon

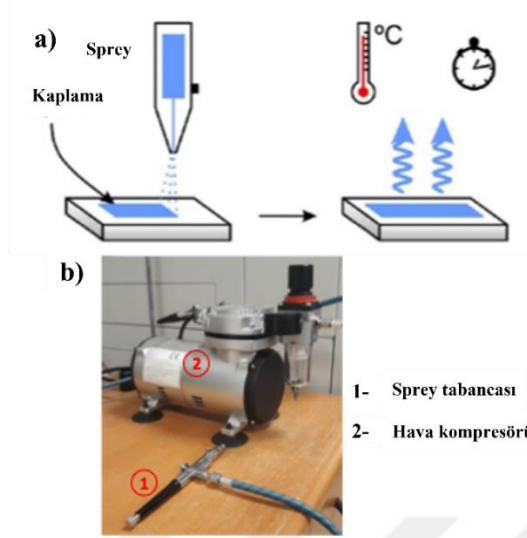
Bu tez çalışmasında, sentezlenmiş olan nanokompozit yapılarının karakterizasyonu için Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), elementel analiz, X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri uygulanmıştır.

3.4 Elektrokimyasal Karakterizasyon

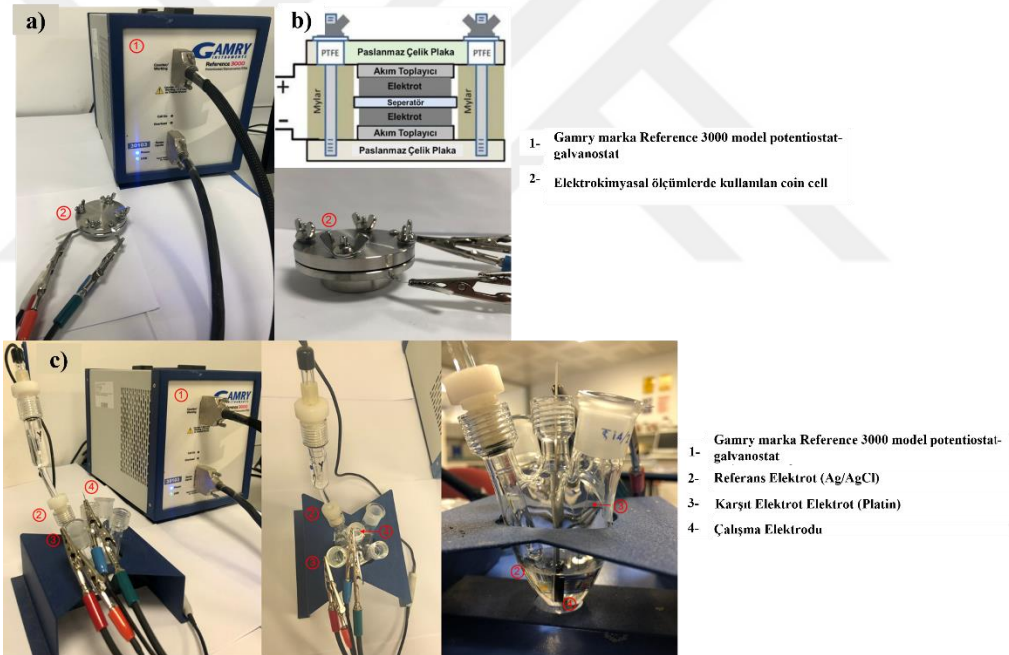
Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin elektrokimyasal ölçümleri ikili ve üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir. İkili elektrot konfigürasyonunda akım toplayıcı olarak 1 cm² boyutunda yüzey alanına sahip dairesel şekilde paslanmaz çelik levha kullanılırken (Şekil 3.3), üçlü elektrot konfigürasyonunda, Ag/AgCl referans elektrot, platin karşıt elektrot ve 1 cm² yüzey alanına sahip bayrak şeklindeki paslanmaz çelik levha çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrotların yüzeyi sırasıyla kütlece %80 elektroaktif madde, %10 karbon siyahı ve %10 PVDF içeren homojen N-metil-2-pirolidon (NMP) çözeltisiyle spreyci kaplama “spray casting” yöntemi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.4). Kaplanan elektrotlar vakum etüvünde 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Elektrokimyasal analizlerde Gamry marka Reference 3000 model potentiostat-galvanostat kullanılmıştır (Şekil 3.5a). Elektrokimyasal ölçümler, ikili elektrot konfigürasyonu için Hohen HS Test Cell, üçlü elektrot konfigürasyonu için Bob Cell kullanılarak uygulanmıştır (Şekil 3.5b-c). Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal ölçümleri döngüsel voltametri (CV) için 5-200 mV s⁻¹ tarama hızı aralığında, elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizi 0.01-100 kHz frekansları aralığında incelenmiştir. Galvanostatik şarj deşarj (GSD) ölçümleri için ise farklı akım yoğunlukları kullanılmıştır.



Şekil 3.3 1 cm² yüzey alanına sahip olan dairesel paslanmaz çelik diskler ve levhalar



Şekil 3.4 Akım toplayıcı kaplama sistemi



Şekil 3.5 a) İkili elektrot konfigürasyonu ölçümünün yapıldığı sistem b) ikili hücre ve şematik gösterimi c) üçlü elektrot konfigürasyonu ölçüm sistemi (Stoller ve Ruoff, 2010)

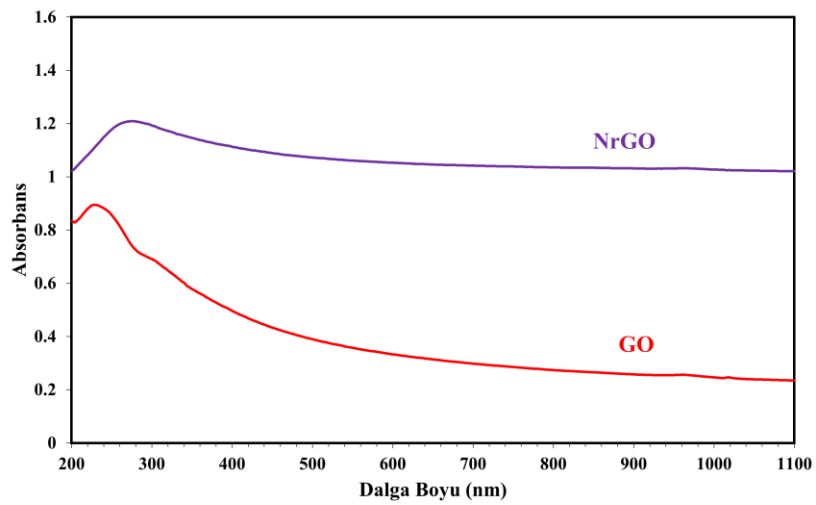
4. BULGULAR

4.1 Yapısal Karakterizasyon

4.1.1 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) karakterizasyonu

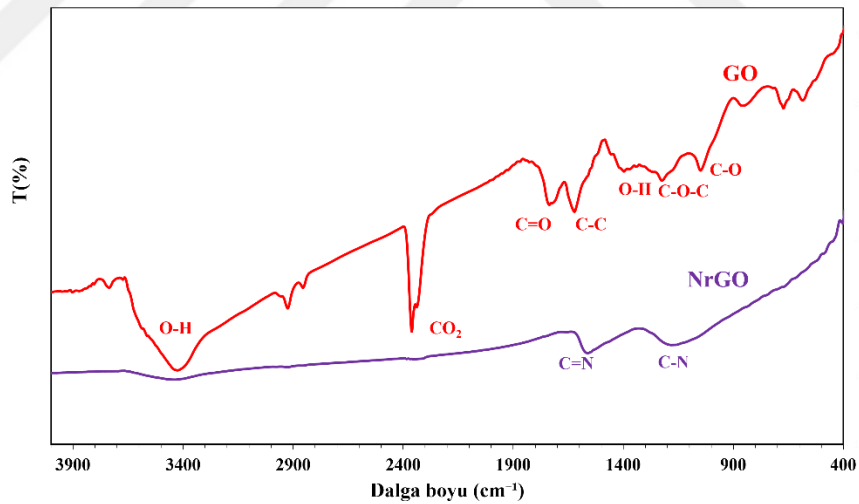
Tez çalışmasının bu kısmında grafit oksitin önce ultrasonikasyon ile grafen oksit (GO) tabakalarına ayrılması, ardından hidrotermal yöntem ile üre varlığında, azot katkılı indirgenmiş grafen oksit sentezi (NrGO) gerçekleştirilmiştir. NrGO yapısının karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

GO ve NrGO örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. NrGO örneğine ait UV-görünür bölge spektrumunda GO yapısına özgü 230 nm dalga boyundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyon tepe noktasının daha yüksek dalga boyuna (~ 276 nm) geçtiği ve yaklaşık 300 nm dalga boyundaki C=O bağlarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin giderildiği görülmüştür (Krishnamoorthy vd., 2012; Z. Xu vd., 2011; X. Zhang vd., 2014). Elde edilen bulgular GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde indirgendiğinin göstergesidir.



Şekil 4.1 GO ve NrGO örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumu

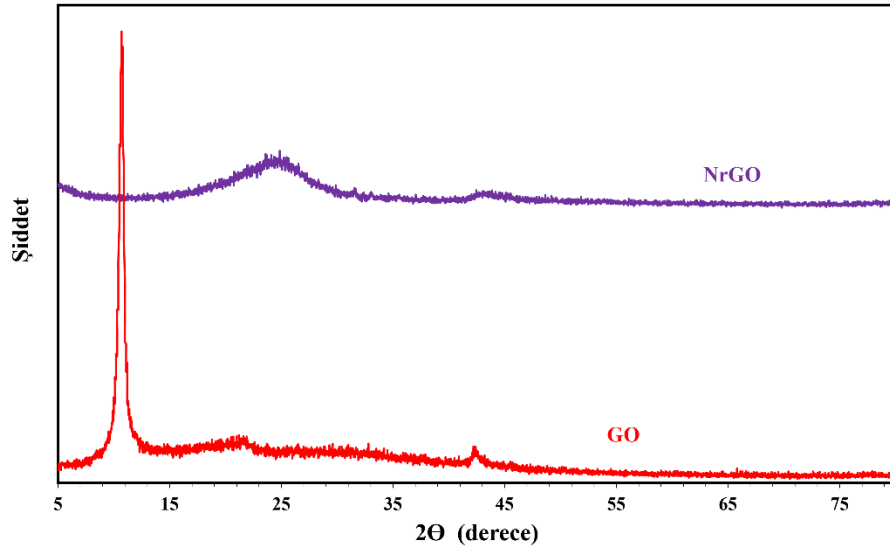
FTIR analizi, GO ve NrGO örneklerinin sahip olduğu bağ yapılarının belirlenebilmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Şekil 4.2’de GO ve NrGO örneklerine ait FTIR spektrumları gösterilmiştir. GO’ye ait FTIR spektrumunda 3402 cm^{-1} ve 1398 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktaları OH gerilme titreşimlerini, 1726 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası karboksil C=O grubundaki gerilme titreşimini, 1622 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası oksitlenmemiş ve düzlemsel yapıdaki C-C titreşimini, 1221 cm^{-1} dalga boyundaki bant epoksi yapısına sahip (C-O-C) fonksiyonelleşmiş gruplara ait titreşimi ve 1043 cm^{-1} tepe noktası C-O gruplarındaki gerilme titreşimini temsil etmektedir (Chu vd., 2014; Sadhukhan vd., 2016; Sudesh vd., 2013; X. Zhang vd., 2014). NrGO yapısına ait spektrumda ise 1552 cm^{-1} ve 1107 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla C=N ve C-N bağlarındaki titreşimleri temsil eden tepe noktalarının görülmesi, GO yapısındaki oksijenli grupların hidrotermal işlem sonucunda önemli ölçüde giderildiği ve azotla katkılanma işleminin yüksek basınç ve sıcaklık altında başarıyla gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Balaji vd., 2016; Mageed vd., 2016; B. Wang vd., 2017).



Şekil 4.2 GO ve NrGO örneklerine ait FTIR spektrumu

GO ve NrGO yapılarının XRD kırınım desenleri Şekil 4.3’te verilmiştir. GO yapısına ait kırınım deseninde $2\theta = 10.74^\circ$ ’de görünen şiddetli tepe noktası GO yapısındaki tabakaların kafes yapısına (002) işaret etmektedir. Aynı zamanda GO yapısına ait bu karakteristik tepe noktası grafen yapısındaki tabakaların birbirlerine olan uzaklığının (d-spacing) 0.822 nm olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2012). Hidrotermal yöntem ile

GO'ten NrGO sentezi sonucunda GO'e ait (002) kristal kırınım deseni tamamen ortadan kalktığı $2\theta = 24.8^\circ$ 'de yayvan bir tepe noktası oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan bu yeni tepe noktası NrGO nanotabakalarının arasındaki uzaklığın 0.36 nm olduğuna işaret etmektedir (L. Sun vd., 2012). NrGO nanotabakalarının GO yapısındakine kıyasla birbirlerine daha yakın olması ve hidrotermal koşullarda GO'e ait olan tepe noktasının yok olması, hidrotermal koşullarda oksijenli fonksiyonel grupların önemli ölçüde giderildiğini ispatlamaktadır.

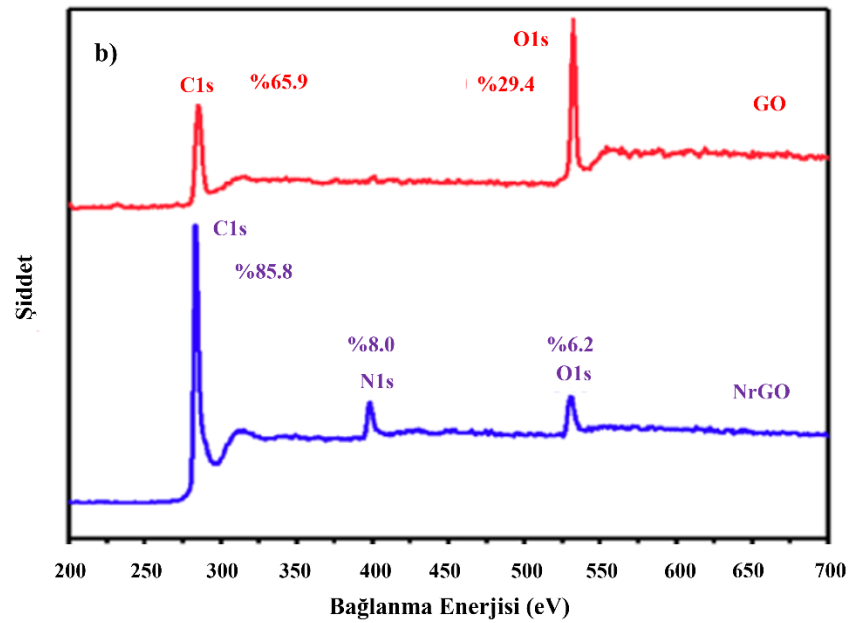


Şekil 4.3 GO ve NrGO örneklerine ait XRD kırınım desenleri

Hidrotermal yöntem ile GO yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların giderildiğinin belirlenmesinde UV görünür bölge spektrofotometre, FTIR ve XRD analizleri yeterli olmaktadır, ancak deoksijenasyon sürecinde eşanlı olarak grafen tabakalarına azot katkılanmanın belirlenmesinde yetersiz kalmaktadırlar. Azot katkılanma prosesinin hangi verimle gerçekleştiğinin ve malzeme içerisindeki N atomlarının oranının belirlenmesi için elementel analiz ve XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

XPS analizi, hidrotermal yöntem sırasında eş anlı olarak gerçekleştirilmiş olan deoksijenasyon ve heteroatom katkılanma proseslerinin incelenmesi konusunda son derece önemli bir analiz yöntemidir. GO ve NrGO örneklerinin XPS analizinden elde edilen survey spektrumları Şekil 4.4'de verilmiş olup elementel bileşenleri ve elementel

analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. GO yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların varlığı O1s tepe noktalarının yüksek şiddetli olmasına yol açmıştır. Hidrotermal ortamda üretilen azot kaynağı rolü üstlendiği katkılama işlemi sonucunda sentezlenen NrGO örneğinin survey spktrumunda C1s tepe noktalarının şiddeti artış göstermişken, yapıdaki oksijenli grupların giderilmesi ile O1s tepe noktalarının şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. NrGO örneğindeki C/O atomik oranı (13.8) GO örneğindeki C/O atomik oranına (2.24) kıyasla incelendiğinde oksijenli fonksiyonel grupların etkin şekilde uzaklaştığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, üretilmesinde hidrotermal ortamda katkılama işlemi ~ 400 eV civarında N1s tepe noktalarının oluşmasına yol açmıştır. XPS analizi sonucunda hidrotermal koşullarda indirgenmiş haldeki grafen oksit tabakalarının azot atomları ile yüksek verimde katkılандığı tespit edilmiştir. XPS analizi ile uyumlu olarak, elementel analiz sonuçları, NrGO örneklerinin yüksek N içeriğine sahip olduğunu (8.77%) ve GO yapısından NrGO yapısına geçilirken, oksijenli grupların büyük oranda giderildiğini (C/O : 13.84) ortaya koymuştur.

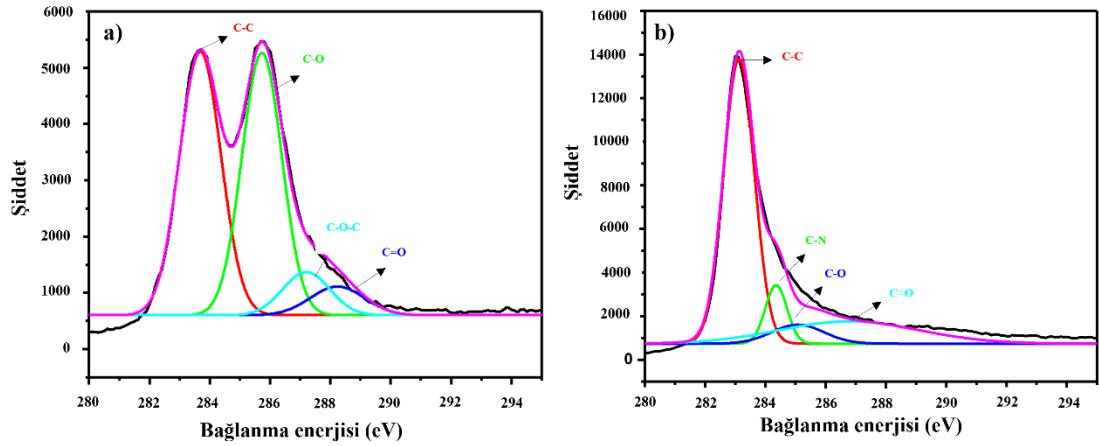


Şekil 4.4 GO ve NrGO örneğinin XPS analizinden elde edilen survey spektrumu

Çizelge 4.1 GO ve NrGO örneklerinin XPS analizinden elde edilmiş elementel bileşimleri ve elementel analiz sonuçları

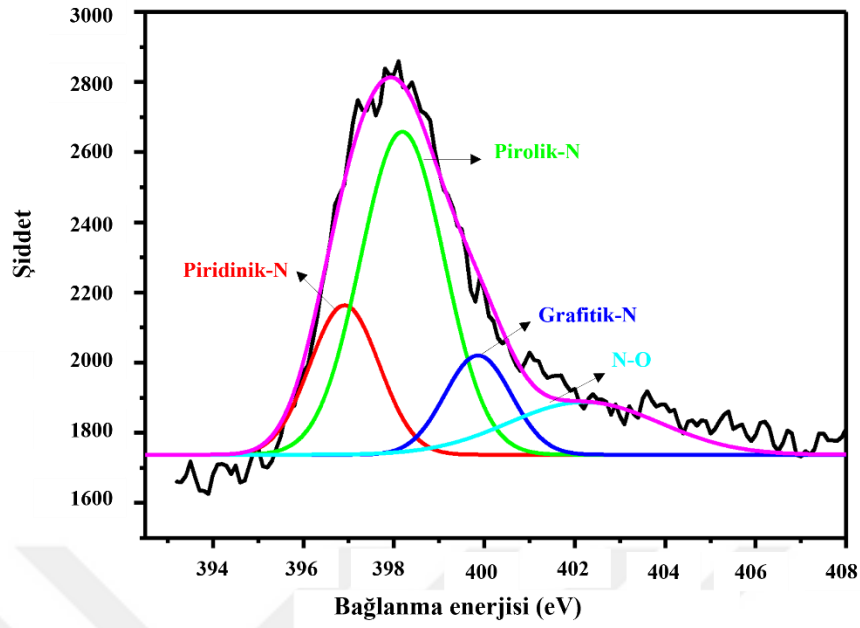
Malzeme	Yüzdelik Atom Bileşimi	Karbon/Oksijen oranı	Karbon/Azot oranı	Elementel Analiz sonuçları
GO	C: % 65.9	2.24	30	-
	N: % 2.2			
	O: % 29.4			
	S: % 1.6			
NrGO	C: % 85.8	13.84	10.73	C: % 83
	N: % 8.0			H: %0.19
	O: % 6.2			N: % 8.77
				O: % 7.85

XPS analizinden elde edilmiş elementel bileşimleri grafen tabakalarının yapısına başarıyla N atomunun katıldığı ve oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaştığını göstermektedir (Çizelge 4.1), ancak malzemenin elektrokimyasal uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilmesi için N atomlarının grafen tabakasına bağlanma şekli ve C atomu ile hangi bağları oluşturduğu belirlenmelidir. Süperkapasitör uygulamaları konusunda yüksek performansa sahip azot katkılı indirgenmiş grafen oksit temelli elektrot malzemelerinin üretilmesinde azot (N) atomlarının grafen tabakasındaki karbon atomlarına piridinik, pirolik ve grafitik olmak üzere üç farklı şekilde bağlandığı bilinmektedir (Şekil 4.5a). Piridinik bağlanma şeklindeki N, bir altıgen yapıdaki halkanın üyesi durumdaki iki farklı karbon atomu ile bağ kurarken, pirolik bağlanma şeklindeki N, iki karbon atomu ile aynı anda bağlantı kurarak bir pentagon oluşturma eğilimindedir. Her iki N bağlanma şekli de grafen nanotabakalarının kenarlarında ortaya çıkabileceği gibi, tabaka içindeki boşluklarda ve diğer buna benzer kusurlu bölgelerde de oluşabilir. Grafitik N bağlanma şeklinde ise N atomu, grafen tabakasındaki bir C atomuyla yer değiştirerek, bu C atomunun komşusu olan üç C atomu ile sp^2 düzeninde bağ kurar. Grafitik N iki konfigürasyona ayrılmaktadır. Bunlar vadi ‘valley’ ve merkezi ‘center’ konfigürasyonlarıdır. Ayrıca piridinik N bağlanma mekanizması da hidrojen atomu içeren ve içermeyen olmak üzere iki sınıfa ayrılır (Şekil 4.5b) (Inagaki vd., 2018). Şekil 4.6’da



Şekil 4.6 a) GO ve b) NrGO örneklerinin XPS C1s spektrumu

N atomlarının bağlanma türlerinin belirlenmesi amacıyla NrGO örneğinin XPS N1s spektrumu (Şekil 4.7) incelenmiştir. N1s spektrumu oluşturan bağların tepe noktaları, grafen tabakalarının π konjuge yapısına bir p-elektronu veren piridinik-N, π yapısına iki p-elektronu veren pirolük-N, grafen hekzagonal halkasında C atomu ile yer değiştiren N atomunun oluşturduğu grafitik-N ve N-O bağlarından ileri gelmektedir (L. Sun vd., 2012). Grafen tabakalarında, özellikle enerji depolama uygulamalarında pseudokapasitans mekanizması ile yük depolayan pirolük-N ve pridinik-N yapıları ile birlikte grafen tabakalarının elektriksel iletkenliğini büyük oranda artıran grafitik-N'nin varlığı, üre varlığında hidrotermal işlemden grafen tabakalarının azot atomları ile birlikte yüksek verimde katkılındığını ispatlar niteliktedir.



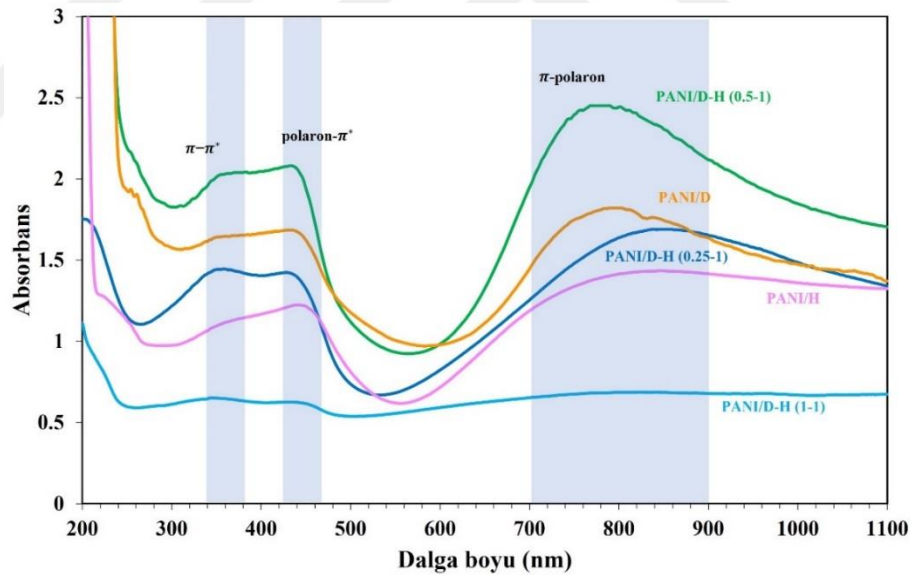
Şekil 4.7 NrGO örneğinin N1s XPS spektrumu

4.1.2 Polianilin (PANI) karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu kısmında DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI örneklerinin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi yapılmıştır.

Sentezlenen PANI sulu çözeltilerinin UV spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. PANI yapısına ait literatürde üç karakteristik absorpsiyon bandından söz edilmektedir. Bunlardan ilki PANI zincirleri içindeki benzenoid bölümlerindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş elektron geçişlerinden kaynaklanan 340-360 nm dalga boyları arasındaki omuz şeklindeki tepe noktasıdır. İkincisi, sentezin pH < 7 koşulunda sentezlendiğini gösteren 400-440 nm dalga boyları arasında omuz şeklinde görünen ve PANI zincirlerine ait protonlanma aşamasını gösteren absorpsiyon bandıdır. 780-850 nm dalga boyları arasında görünen bant ise asitlerle katılanma işlemi sonucu oluşan polaronların varlığından ileri gelen absorpsiyon bandıdır. Bahsedilen karakteristik tepe noktalarının sentezlenen tüm PANI yapılarının UV spektrumlarında görünür durumda olması, PANI’nın başarıyla

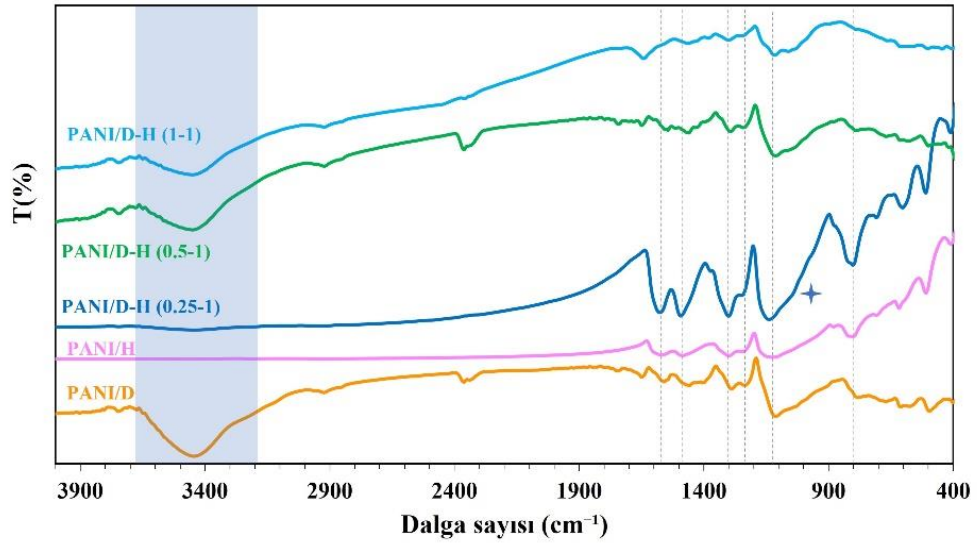
sentezlendiğinin ispatıdır (Patil vd., 2011; Soysal vd., 2019). PANI yapısının hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄) ve fosforik asit (H₃PO₄) gibi inorganik asitlerle katkılanması süperkapasitör uygulamalarına yönelik iletkenlik gibi elektrokimyasal özelliklerini geliştirirken düşük kararlılığa neden olması bu asitlerin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Polianilinin, etkin bir stabilizör ve yüzey aktif madde rolü üstlenen ve fonksiyonel bir protonik asit olan DBSA ortamında hazırlanması polianilinin hidrofilikliğini artırdığı için polianilin temelli nanoyapıların üretilebilirliğini ve diğer bileşenlerle birleşerek nanokompozit oluşturma yeteneğini artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca elektrokimyasal kararlılık, sulu elektrolitlerle iyi etkileşim, redoks aktivitesi, iletkenlik ve işlenebilirlik yüzey aktif madde katkılı PANI'nın diğer bazı avantajlarıdır (Bilal vd., 2018a). Diğer taraftan literatürde aynı anda bir yüzey aktif madde (DBSA, p-TSA, CSA gibi) ve bir inorganik asit (H₂SO₄, HCl gibi) ile katkılanmış polianilin içeren elektroaktif malzemelerin elektrokimyasal uygulamalarına yönelik son yıllardaki çalışmalar büyük önem kazanmıştır (Bilal vd., 2018a; Shen vd., 2020).



Şekil 4.8 PANI sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumu

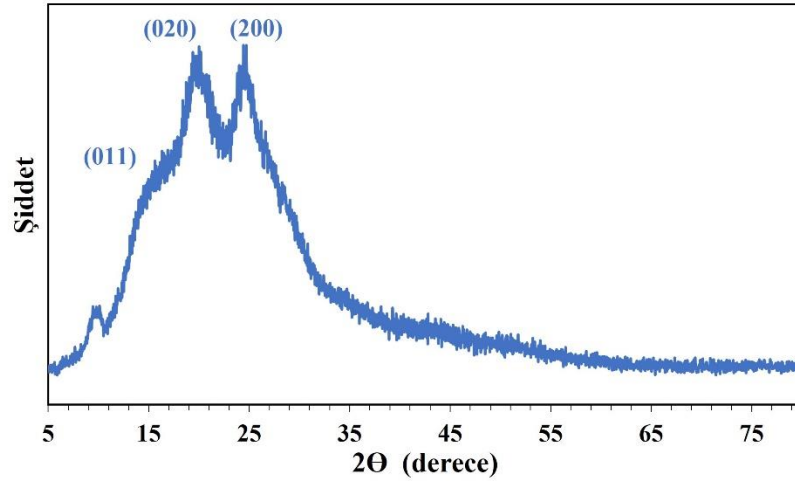
Farklı şekillerde katkılanan PANI yapılarına ait FTIR spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrumda, literatür çalışmaları PANI'ya ait altı karakteristik pikten söz etmektedir. 1573 cm⁻¹ dalga sayısı kinon halka deformasyonunu, 1496 cm⁻¹ dalga sayısı benzoid halka deformasyonunu, 1303 cm⁻¹ dalga sayısı C-N gruplarının gerilme titreşimini, 1241

cm^{-1} dalga sayısı C-N^+ gruplarının gerilme titreşimini, 1125 cm^{-1} dalga sayısı $-\text{NH}^+$ gruplarının gerilme titreşimini ve 803 cm^{-1} dalga sayısı C-H bağındaki düzlem dışı eğilme titreşimini temsil etmektedir (Cui vd., 2014; Gul vd., 2019). 1024 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası DBSA ve H_2SO_4 moleküllerinin sülfonik asit grubunda bulunan O=S=O titreşimine karşılık gelmektedir. Bu bandın FTIR analizindeki varlığı PANI polimeri ile DBSA ve H_2SO_4 arasındaki kuvvetli etkileşimi ifade etmektedir. 3500 cm^{-1} civarındaki geniş yayvan tepe noktasının PANI zincirlerinde bulunan protonlanmış haldeki iminler ($-\text{NH}^+$) ve aminler ($-\text{NH}^-$) arasında bulunan hidrojen bağlarından ileri geldiği düşünülmektedir (Misoon ve Seok, 2012; Viswanathan ve Shetty, 2019). Polianilin yapısına ait bu karakteristik piklerin belirgin şekilde varlığı yapılan çalışmada polianilin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.



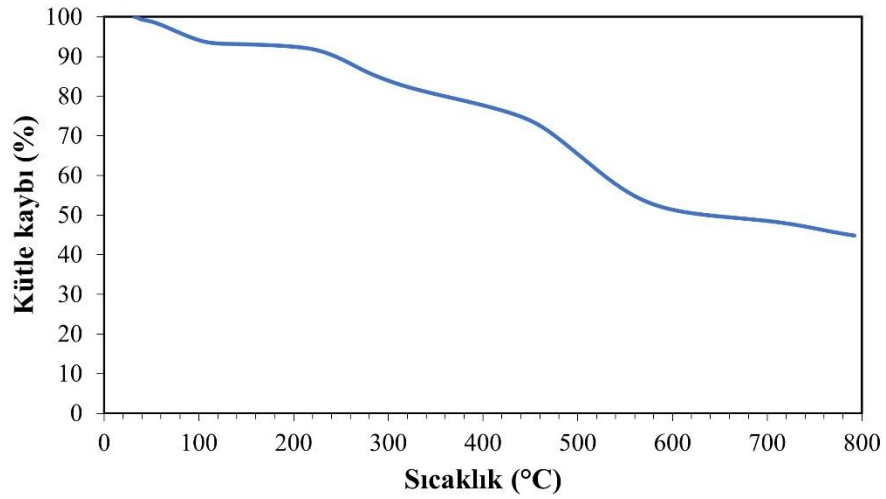
Şekil 4.9 PANI yapılarına ait FTIR spektrumu

PANI/D-H (0.25-1) örneğine ait XRD kırınım deseni Şekil 4.10'da verilmiştir. DBSA ve H_2SO_4 ortamında sentezlenmiş olan PANI/D-H (0.25-1) örneğinde 14.68° , 20.0° ve 25.36° merkezli üç karakteristik pik bulunmaktadır. Sırasıyla (011), (020) ve (200) kristal yapıların temsil eden bu tepe noktaları PANI yapısının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Gul vd., 2019; Shen vd., 2020).



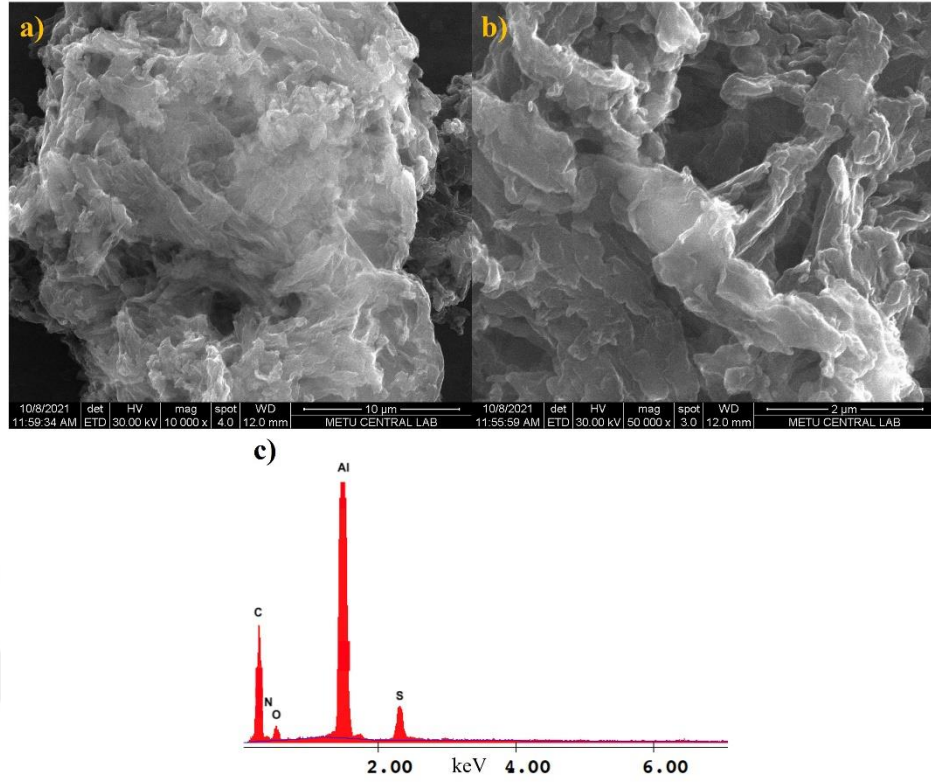
Şekil 4.10 PANI/D-H (0.25-1) örneğine ait XRD kırınım deseni

H₂SO₄ ve DBSA katkılı PANI/D-H (0.25-1) örneğinin TGA eğrisi Şekil 4.11’de verilmiştir. Eğride PANI/D-H (0.25-1) yapısına ait üç aşamalı kütle kaybı görülmektedir. Yaklaşık 100°C sıcaklıkta yapıdaki nemin uzaklaşması nedeniyle ilk aşamada % 6.2’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. PANI nem çeken yapısı nedeniyle vakumla kurutmadan sonra bile bir miktar nem içerebileceğinden genellikle TGA analizinde yüksek nem kaybı göstermektedir. H₂SO₄ ve DBSA moleküllerin nispeten düşük termal bozunma sıcaklığı nedeniyle PANI zinciri ile DBSA arasındaki NH⁺ SO₃⁻ bağının bozunması sonucunda % 14.7’lik ikinci kütle kaybı 215-430°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Son olarak ise PANI polimerik yapısının bozunmasından kaynaklı (~450 °C) kütle kaybı gerçekleşmiştir. Analiz azot atmosferinde gerçekleştirildiği için polimerin karbonizasyonu gerçekleşmeyerek analiz sıcaklığı 800 °C ulaştığında PANI/D-H (0.25-1) örneğin kütlesinin geriye % 44.8’i kalmıştır (Alesary vd., 2018; Bilal vd., 2012; A. Liu vd., 2010). TGA analiz sonucunda H₂SO₄ ve DBSA katkılı PANI/D-H (0.25-1) örneğinin yüksek ısıl kararlılık sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 4. 11 PANI/D-H (0.25-1) örneğinin TGA eğrisi

PANI/D-H (0.25-1) örneğinin SEM analizlerinden elde edilen görüntüleri ve EDX spektrumu Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Elde edilen görüntüler, polianilin örneğinin genel olarak birkaç yüz nanometre boyutlarındaki iç içe geçmiş polimerik çubukların oluşturduğu yapılardan ibaret olduğunu göstermektedir. EDX spektrumunda (Şekil 4.12c) gözlenen oksijen ve kükürt atomları, ortamda bulunan polianilin yapısına ve DBSA varlığına yönelik bir bulgudur. Ek olarak, EDX spektrumdaki Al pikinin şiddetli bir şekilde var olması örneklerin Al folyo SEM numune tutucularına damlatılmış olmasından kaynaklanmaktadır.



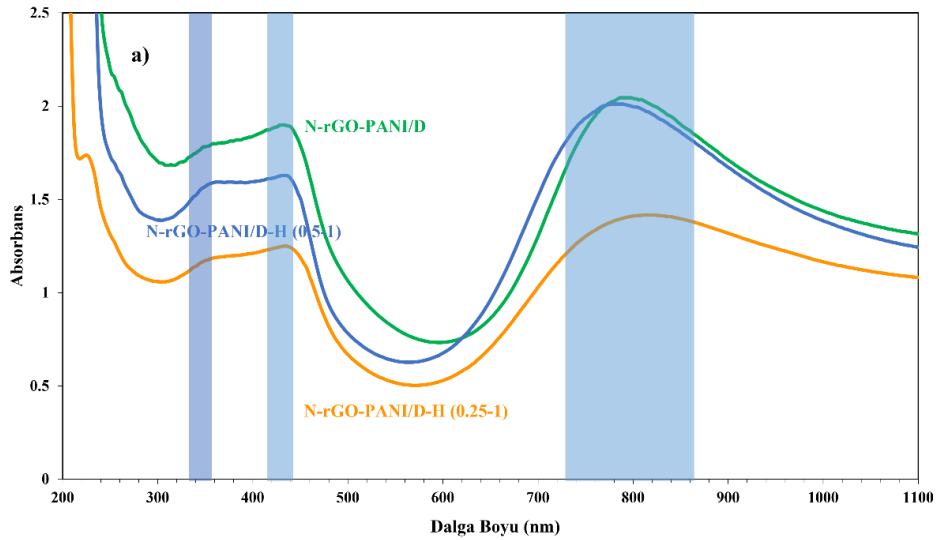
Şekil 4. 12 PANI/D-H (0.25-1) örneğine ait a,b) SEM görüntüleri ve c) EDX spektrumu

4.1.3 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-polianilin (NrGO-PANI) karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu kısmında NrGO, DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI ile ince film olacak şekilde kaplanmıştır. NrGO-PANI nanokompozitlerinin sentezinde anilin ile azot katkılı indirgenmiş grafen oksitin kütlece oranı dışında, anilin monomerinin katkılanmasında kullanılan DBSA ve H₂SO₄ asitlerinin genel elektrokimyasal performansa olan etkisi de incelenmiştir. Bu bağlamda NrGO-PANI/D (0.5 M DBSA, NrGO:anilin 1–8 m/m), NrGO-PANI/DH (0.5-1) (DBSA: H₂SO₄ 0.5:1 n/n, NrGO:anilin 1–8 m/m) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO: aniline 1–8 m/m) örnekleriyle birlikte NrGO-PANI4 (NrGO:anilin 1-4 m/m), NrGO-PANI6 (NrGO:anilin 1-6 m/m), NrGO-PANI8 (NrGO:anilin 1-8 m/m) ve NrGO-PANI10 (NrGO:anilin 1-10 m/m) olarak isimlendirilen örnekler sentezlenmiş ve örneklerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR),

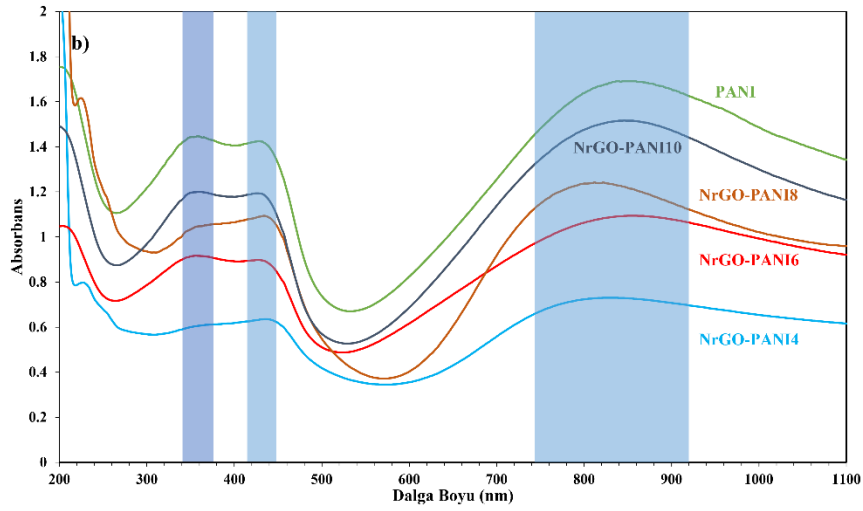
termogravimetrik analiz (TGA), X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi yapılmıştır.

Şekil 4.13'te NrGO-PANI/D (0.5 M DBSA, NrGO:anilin 1–8 m/m), NrGO-PANI/DH (0.5-1) (DBSA: H₂SO₄ 0.5:1 n/n, NrGO:anilin 1–8 m/m) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO: aniline 1–8 m/m) örneklerinin UV spektrumu verilmiştir. PANI'ya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş elektron geçişlerinden kaynaklanan 340-360 nm dalga boyu arasındaki omuz şeklindeki tepe noktası, PANI zincirlerinin sahip olduğu protonlanma basamağını temsil eden 400-440 nm dalga boyu arasındaki omuz şeklindeki tepe noktası ve katılanma prosesi sonucu oluşan polaronların varlığından kaynaklanan 780-850 nm dalga boyu arasındaki keskin tepe noktası her örneğin UV görünür spektrumunda görülmektedir. NrGO nanotabakalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan yaklaşık 280 nm'deki bant görülmemektedir ancak bu bandın, NrGO yüzeyinin PANI yapısıyla tamamen kaplanmasından kaynaklı olarak görünmemesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.13 NrGO-PANI/D (0.5 M DBSA, NrGO:anilin 1–8 m/m), NrGO-PANI/DH (0.51) (DBSA: H₂SO₄ 0.5:1 n/n, NrGO:anilin 1–8 m/m) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO: aniline 1–8 m/m) örneklerinin UV spektrumu

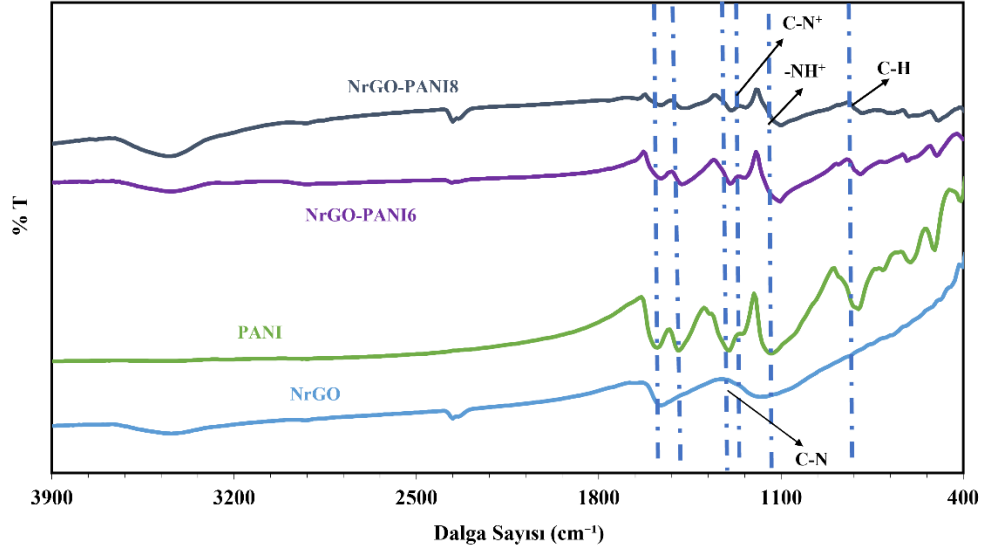
Şekil 4.14’de PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n) ve farklı anilin miktarları kullanılarak hazırlanan NrGO-PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n, N-rGO:anilin 1:4-10 m/m) örneklerinin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Şekil 4.8’e benzer şekilde PANI yapısına ait olan her üç karakteristik tepe noktasının NrGO-PANI örneklerine ait UV görünür bölge spektrumunda görüldüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, sentez esnasında kullanılan monomer miktarındaki artış ile paralel olarak NrGO-PANI örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumunda PANI ait karakteristik bantların şiddeti de artmıştır. Bulgular, DBSA ve/veya H₂SO₄ varlığında NrGO nanotabakaları yüzeyinde PANI sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.14 PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n) ve farklı anilin miktarları kullanılarak hazırlanan NrGO-PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n, N-rGO:anilin 1:4-10 m/m) örneklerinin UV-görünür bölge spektrumu.

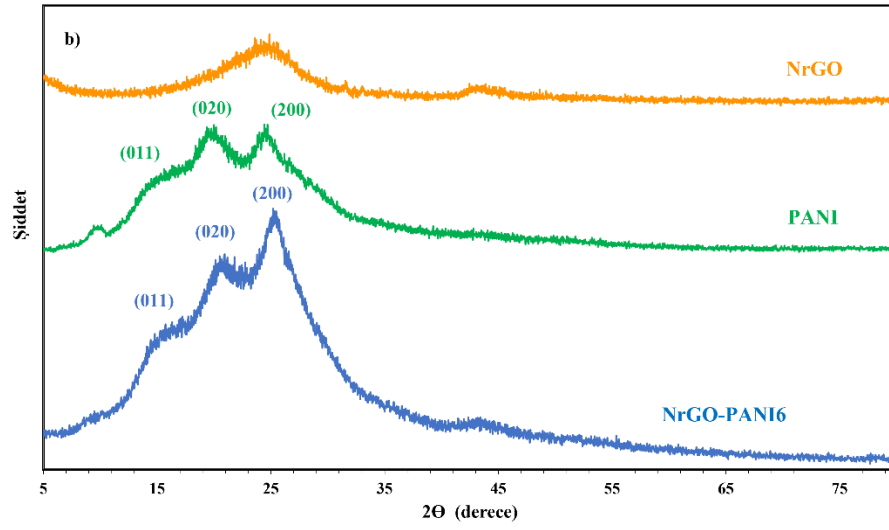
NrGO, PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n), NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.15’te verilmiştir. NrGO-PANI nanokompozitlerinin FTIR spektrumları, PANI yapısına ait tüm karakteristik pikleri göstermektedir. Ek olarak, PANI’ya ait kinon halka deformasyonuna işaret eden pik 1573 cm⁻¹’den 1560 cm⁻¹, benzoid halka deformasyonundan kaynaklı pik 1496 cm⁻¹’den 1470 cm⁻¹, C-N gruplarının gerilme titreşimi 1303 cm⁻¹’den 1290 cm⁻¹, C-N⁺ gruplarının gerilme titreşimi 1242 cm⁻¹’den 1230 cm⁻¹, -NH⁺ gruplarının gerilme titreşimi 1125 cm⁻¹’den 1110 cm⁻¹ ve C-H bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimi 802 cm⁻¹’den 795 cm⁻¹ dalga sayısına kaydığı

belirlenmiştir. Bu durum NrGO ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşime işaret etmektedir, ayrıca PANI sentezinin NrGO yüzeyinin pek çok çekirdeklenme merkezi üzerinde yürüdüğünü ve başarıyla sentezlendiğini gösteren bir diğer önemli bulgudur.



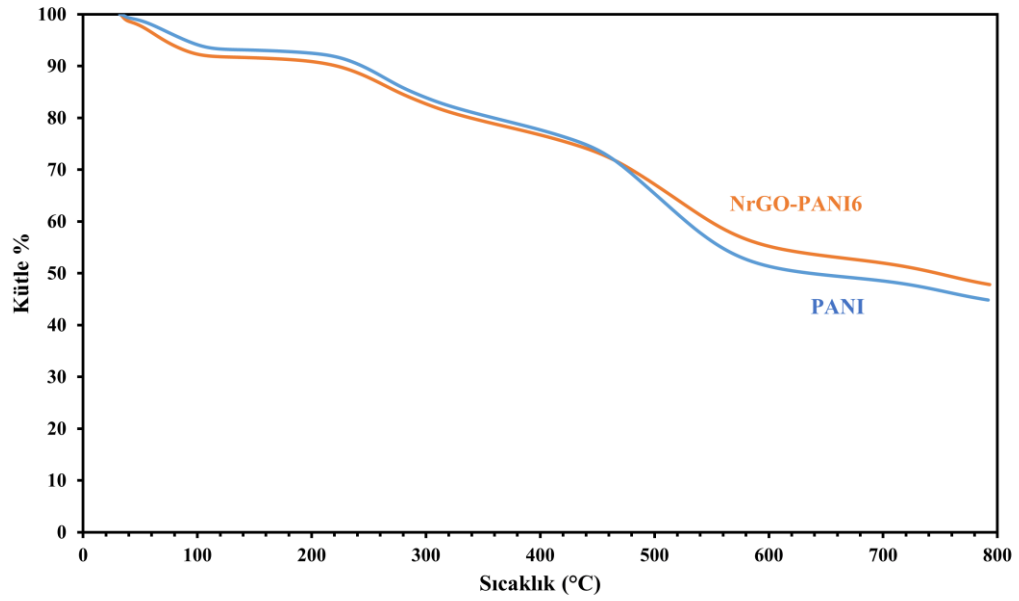
Şekil 4.15 NrGO, PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n), NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 örneklerinin FTIR spektrumları.

Grafen temelli nanokompozitlerin kristal yapılarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve en önemli karakterizasyon yöntemi XRD analizidir. Şekil 4.16'da PANI, NrGO ve NrGO-PANI6 örneklerinin XRD kırınım deseni verilmiştir. PANI örneğine ait (001), (020) ve (200) kristal düzlemlere karşılık gelen üç karakteristik pik NrGO-PANI6 nanokompozitinin kırınım deseniyle örtüştüğü belirlenmiştir. NrGO yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile kristal özelliğe sahip PANI polimerik yapıları başarıyla üretilmiştir.



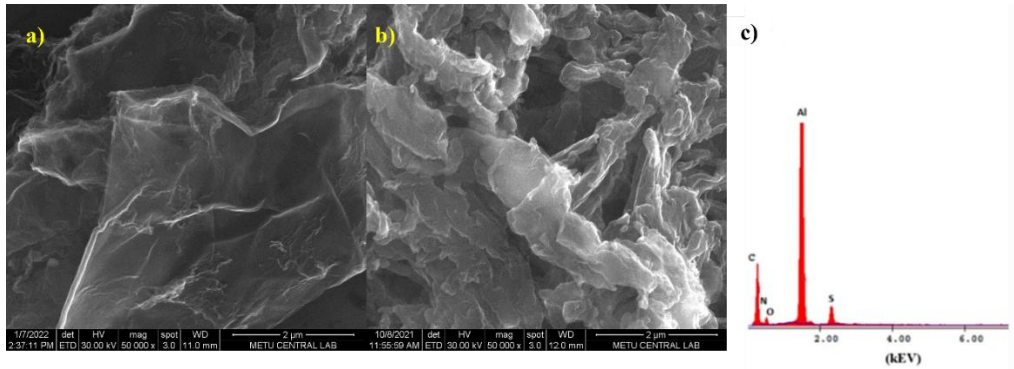
Şekil 4.16 PANI, NrGO ve. NrGO-PANI6 örneklerinin XRD kırınım deseni

PANI ve NrGO-PANI6 örneklerinin TGA eğrileri Şekil 4.17’de verilmiştir. NrGO-PANI 6 örneği PANI ile benzer olarak üç temel kütle kaybı basamağı sergilemiştir. PANI nem çeken yapısı nedeniyle vakumla kurutmadan sonra bile bir miktar nem içerebileceğinden PANI içeren NrGO-PANI6 örneğinde % 7.7 kütle kaybı yaklaşık 100°C sıcaklıkta nemin uzaklaşması sonucunda gerçekleşmiştir. İkinci kütle kaybı ise PANI ile benzer olarak 215-430°C sıcaklık aralığında yapıdaki H_2SO_4 ve DBSA moleküllerin bozunmasından kaynaklı gerçekleşmiştir. Son olarak ise yaklaşık 450-550 °C arasında PANI iskeleti bozunmaya başladığından NrGO-PANI örneğinde ciddi kütle kaybı yaşanmıştır (Gopalakrishnan vd., 2015). Analiz azot atmosferinde gerçekleştirildiği için polimerin karbonizasyonu gerçekleşmeyerek analiz sıcaklığı 800 °C ulaştığında PANI ve NrGO-PANI örneklerinin toplam kütle kayıpları sırasıyla % 55.2 ve % 52.2’dir. Bu durum hazırlanan nanokompozit yapısının yüksek ısıl kararlılık gösterebildiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.17 PANI ve NrGO-PANI6 örneklerinin TGA eğrileri

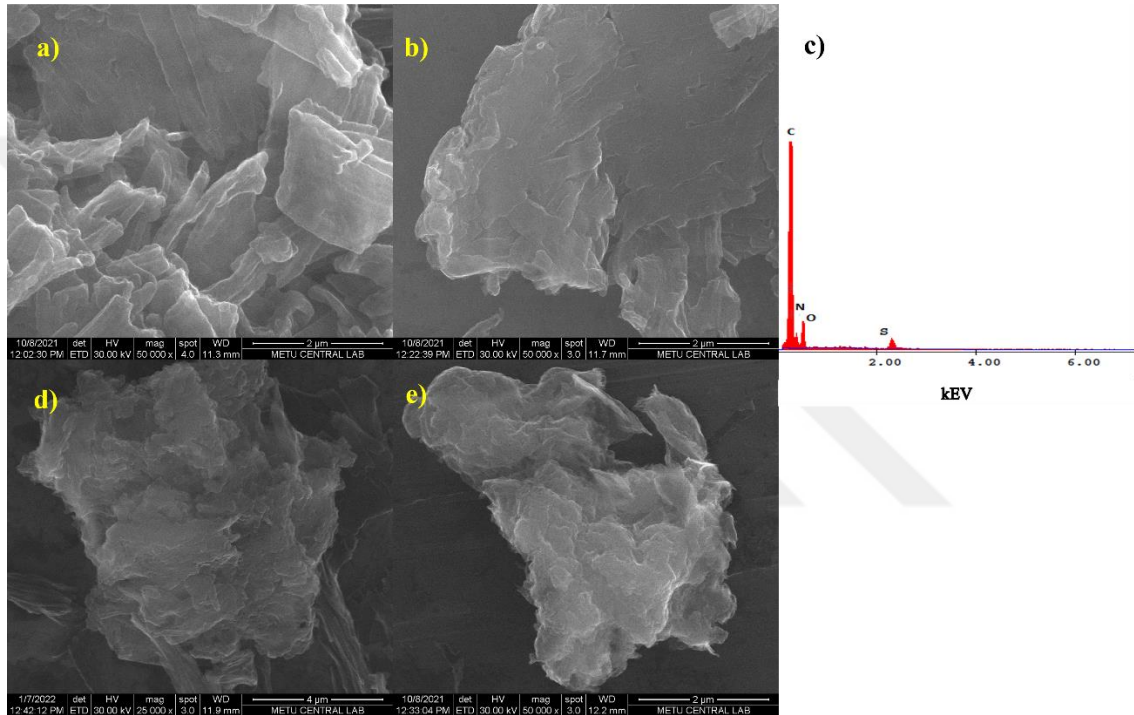
NrGO ve PANI yapılarına ait SEM görüntüleri ve PANI yapısının EDX spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir. SEM görüntüleri, ince ve kavisli kenarlara sahip NrGO katmanlarının (Şekil 4.18a) PANI polimerik yapısı tarafından kaplanabileceğini göstermektedir. (Şekil 4.18b).



Şekil 4.18 a) NrGO yapısına ait SEM görseli, b) PANI yapısına ait SEM görseli ve c) PANI yapısına ait EDX spektrumu.

Ayrıca NrGO yüzeyinde polimerizasyon ile sentezlenen polianilin morfolojik yapısının, doğrudan çözücü ortamda sentezlenen saf polianilin yapısından farklı olduğu gözlenmiştir. Saf polianilin, mikron ölçeğinde birbirine bağlı çubuk benzeri yapılardan oluşurken, NrGO varlığında yerinde polimerizasyonla hazırlanan polianilin, 2 boyutlu

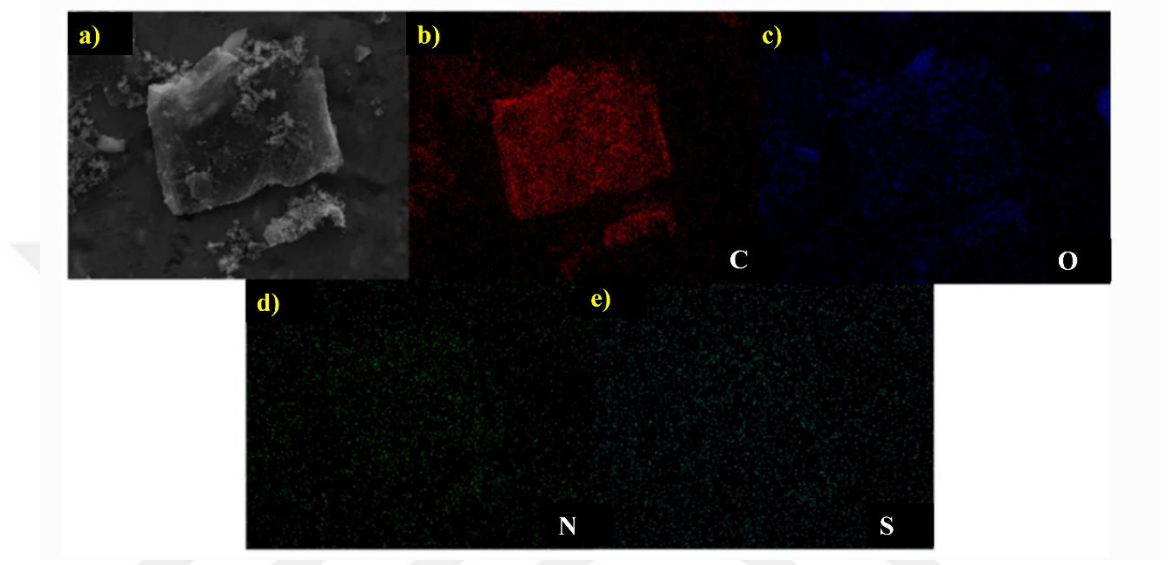
grafen yüzeyini ince tabakalar halinde kaplamıştır. Bu doğrultuda NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 örneklerinin SEM görselleri ve NrGO-PANI6 örneğinin EDX spektrumu şekil 4.19'da verilmiştir. Polimer tabakasının NrGO üzerindeki kaplama kalınlıklarının, kullanılan anilin monomer miktarı ile arttığı görülmektedir. Şekil 4.19c'de verilen NrGO-PANI6 yapısına ait EDX spektrumu, nanokompozit yapısındaki DBSA ve H₂SO₄ varlığına karşılık gelen önemli miktarda S atomu bulunduğunu göstermektedir ve bu da TGA sonuçlarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.19 a) NrGO-PANI4, b) NrGO-PANI6, d) NrGO-PANI8, e) NrGO-PANI10 örneklerinin SEM görselleri ve c) NrGO-PANI6 örneğinin EDX spektrumu

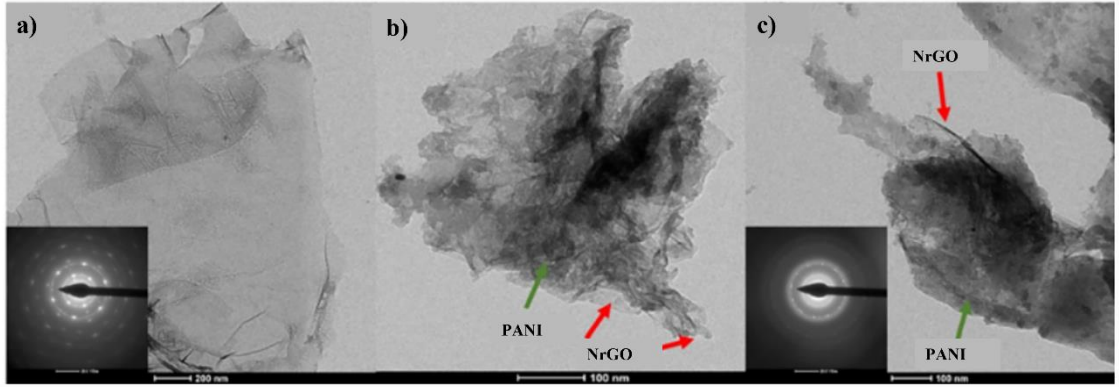
DBSA, nanokompozit filmlerin üretimi için polimerik yapıların daha fazla büyümesini ve grafen yapısı üzerinde istiflenmesini önlemekten sorumlu olan yardımcı katkı maddesi rolünü de üstlenen etkili bir yüzey aktif maddedir. Ayrıca DBSA, sulu elektrolitlerle işlenebilirlik ve ıslanabilirlik sağlamak için nanokompozitin sulu çözeltilerle etkileşimini artırır. Ayarlanabilir morfolojik yapı, süperkapasitör uygulamaları için çok avantajlıdır, çünkü anilin/NrGO w/w oranı tarafından kontrol edilen kaplama kalınlığı ayarlanarak elektrolit difüzyon mesafesi düşürülebilir.

Şekil 4.20, NrGO-PANI6 örneğinin elementel haritalandırma görüntülerini göstermektedir. C, O, N ve S elementlerinin nanokompozit boyunca homojen bir şekilde dağılması, polimerizasyon işlemi sırasında NrGO ve PANI arasında mükemmel bir etkileşim olduğunu göstermektedir



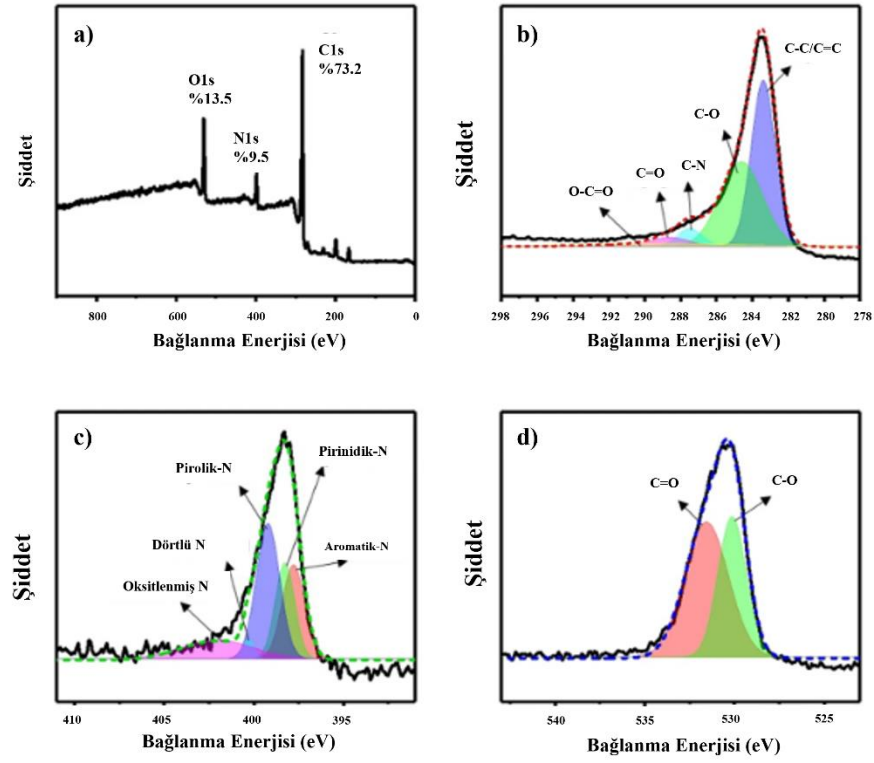
Şekil 4.20 a) NrGO-PANI6 örneğinin SEM görsel, b) C atomunun haritalandırılması, c) O atomunun haritalandırılması, d) N atomunun haritalandırılması, e) S atomunun haritalandırılması.

NrGO ve NrGO-PANI6 örneklerinin TEM görselleri Şekil 4.21’de verilmiştir. NrGO, mikro kırışıklıklara sahip 2-D bir malzeme olarak görünmektedir. NrGO ve NrGO-PANI6 yapılarının SAED desenleri, XRD analizi ile tutarlı şekilde, her iki malzemenin de kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 4.21a ek ve 4.21c ek Şekil 4.21b ve 4.21c’de SEM görüntüleri ile tutarlı olarak, NrGO yüzeyinin polimerlerle homojen bir şekilde kaplandığı ve NrGO-PANI ultra ince filmlerin başarıyla üretildiği görülmüştür.



Şekil 4.21 a) NrGO yapısına ait TEM görselli (ek SAED deseni), b ve c) NrGO-PANI6 yapısına ait TEM görselleri (4.21c ek SAED deseni)

NrGO-PANI6 örneğinin XPS analizi sonucu, C1s, N1s ve O1s spektrumları Şekil 4.22'de gösterilmektedir. NrGO-PANI6 örneğinin C/O atomik oranı 5.4'tür ve bu, NrGO örneğinin C/O oranından daha düşüktür. Bu durum, oksijen açısından zengin H₂SO₄ ve DBSA ile katkılanmış nanokompozitin yapısına PANI'nin eklenmesinden kaynaklanmaktadır. NrGO-PANI6 numunesinin C1s spektrumu, 283,4 eV'de aromatik halkalarda C–C/C = C, 284,6 eV'de epoksi C–O, 287,5 eV'de CN, 288,6 eV'de C = O ve 289,4 eV'de O–C = O olmak üzere beş tepe noktası göstermiştir. N1s yüksek çözünürlüklü spektrumu ise 397,8 eV'de aromatik N-iminler, 398,2 eV'de piridinik-N, 399,2 eV'de pirolük-N, 400,3 eV'de kuaterner-N ve 402,0 eV'de oksitlenmiş-N olmak üzere beş tepe noktasına ayrılmıştır. Aromatik N-imin tepe noktası, PANI'dan ve grafen tabakasının farklı bölgelerinde bulunan piridinik, pirolük ve grafitik-N, atomlarından kaynaklanmaktadır. NrGO-PANI'nin O1s spektrumu, sırasıyla 531.5 ve 530.1 eV'de C = O ve C-O bağlarının varlığını göstermektedir (Altınışik vd., 2023; Getiren vd., 2023).

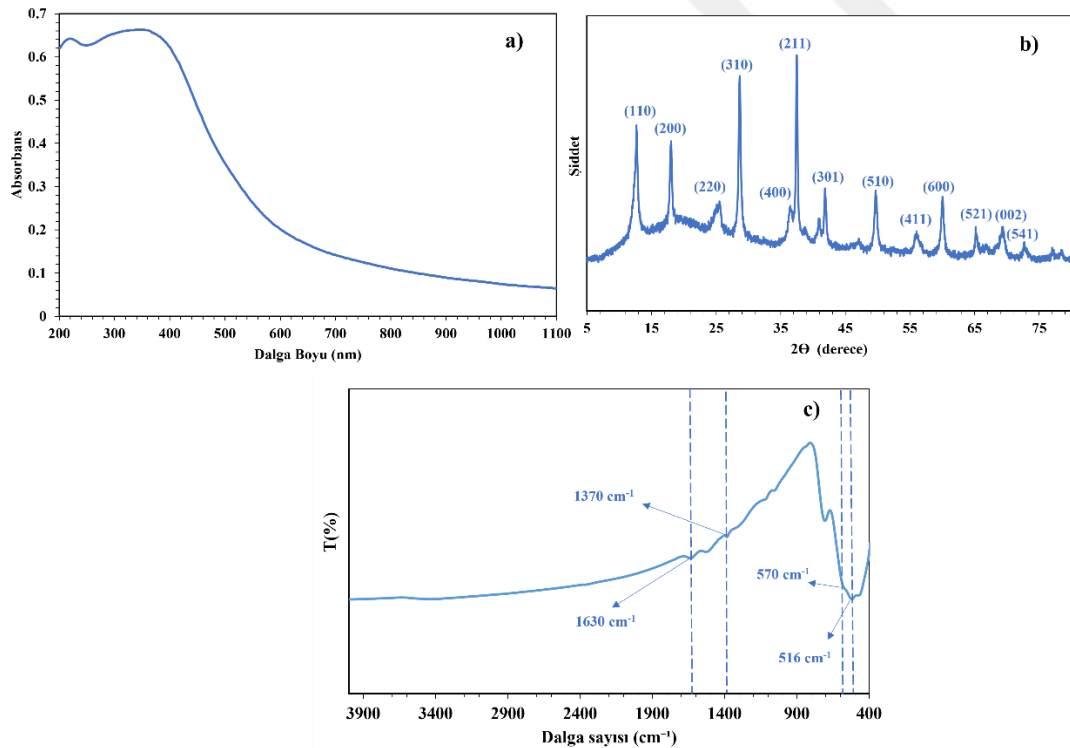


Şekil 4.22 NrGO-PANI6 nanokompozitine ait a) XPS survey spektrumu, b) C1s, c) N1s ve d) O1s spektrumları

4.1.4 Mangane dioksit (MnO_2) karakterizasyonu

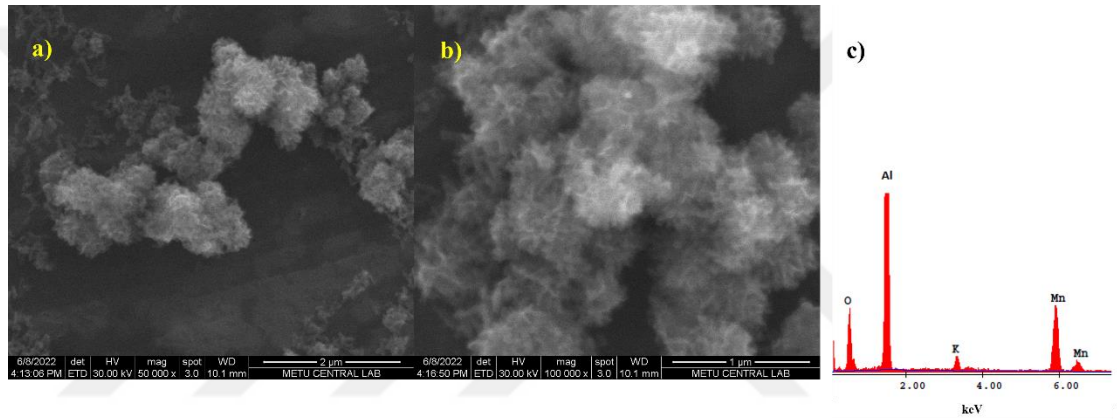
Psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayan geçiş metal oksitleri grubunda bulunan MnO_2 düşük maliyetli, çevre dostu, kolay ulaşılabilir ve yüksek teorik kapasitansa (1370 F/g) sahip olması nedeniyle en çok ilgi gören elektrot malzemeleri arasındadır, ancak düşük iletkenliğe ve döngü ömrüne sahip olmaları, saf hallerinde teorik kapasitans değerinden çok uzak ve pratik uygulamalar için yetersiz elektrokimyasal performans ortaya koymalarına yol açmaktadır (Jaidev vd., 2011; J. Zhang vd., 2012). Tez çalışmasında planlandığı gibi MnO_2 'yi nanoboyutta üretmek ve karbon temelli nanomalzemeler ve iletken polimerler ile kompozitlerini hazırlamak yüksek potansiyel elektrot malzemelerinin hazırlanması konusunda en temel yaklaşımlardır. Tez çalışması kapsamında MnO_2 temelli elektrot malzemelerin iletkenliğinin artırılması, kapasitansının yükseltilmesi ve döngü ömrünün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Hidrotermal yöntem uygulanarak sentezlenen MnO_2 yapısının sulu çözeltisine ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.23a’da verilmiştir. UV-görünür bölge spektrumunda 360-420 nm arasında geniş pik MnO_2 yapısında oktahedral (MnO_6) birimdeki Mn(IV) ’nin d-d geçişi ile ilişkili absorpsiyon bandıdır (Y. Zhang vd., 2019). Şekil 4.23b’de MnO_2 yapısının XRD kırınım deseni verilmiştir. MnO_2 yapısının XRD kırınım desenindeki 12.7° , 18.1° , 25.6° , 28.7° , 36.8° , 37.5° , 41.1° , 41.9° , 49.8° , 56.2° , 60.1° , 65.2° ve 69.5° pikler nanoçubuk şeklindeki $\alpha\text{-MnO}_2$ yapısına ait sırasıyla (110), (200), (220), (310), (400), (211), (301), (510), (411), (600), (521), (002) ve (541) kırınım desenine karşılık gelmektedir (Ahmad vd., 2017). Literatürde MnO_2 ’in $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$ ve $\delta\text{-MnO}_2$ olmak üzere farklı kristal yapılarda sentezlendiği bilinmektedir. XRD bulguları tez çalışması kapsamında $\alpha\text{-MnO}_2$ yapısının sentezlendiğini göstermektedir. MnO_2 yapısına ait FTIR spektrumu ise Şekil 4.23c’de verilmiştir. FTIR spektrumunda 516 ve 570 cm^{-1} dalga sayısında görünen absorpsiyon bantları Mn-O gerilmesini, 1630 ve 1370 cm^{-1} dalga sayısında görünen absorpsiyon bantları ise mangan atomlarıyla birleştirilmiş -O-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Patra vd., 2022; Pugazhvadivu vd., 2013).



Şekil 4.23 MnO_2 yapısına ait a) UV-görünür bölge spektrumu, b) XRD kırınım deseni ve c) FTIR spektrumu

α -MnO₂ örneğinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu Şekil 4.24'te verilmiştir. SEM görsellerinde yığın halde nanoçubuk şeklindeki MnO₂ yapılarının sentezlendiği görülmektedir. Oluşan bu çubuksu MnO₂ nanoyapılarının aglomerasyonunun nanoçiçek “nanoflower” benzeri bir organizasyon oluşturduğu belirlenmiştir. α -MnO₂ örneğinin EDX spektrumunda genel anlamda Mn ve O elementlerinden oluşmaktadır. Bu durum bu bölümde hazırlanan MnO₂ yapısının başarıyla sentezlendiğini gösteren bir diğer bulgudur (Kumar vd., 2020). Ayrıca, EDX spektrumunda Al pikinin şiddetli bir şekilde var olması örneklerin Al folyo kaplı SEM numune tutucularına damlatılmış olmasından kaynaklanmaktadır.



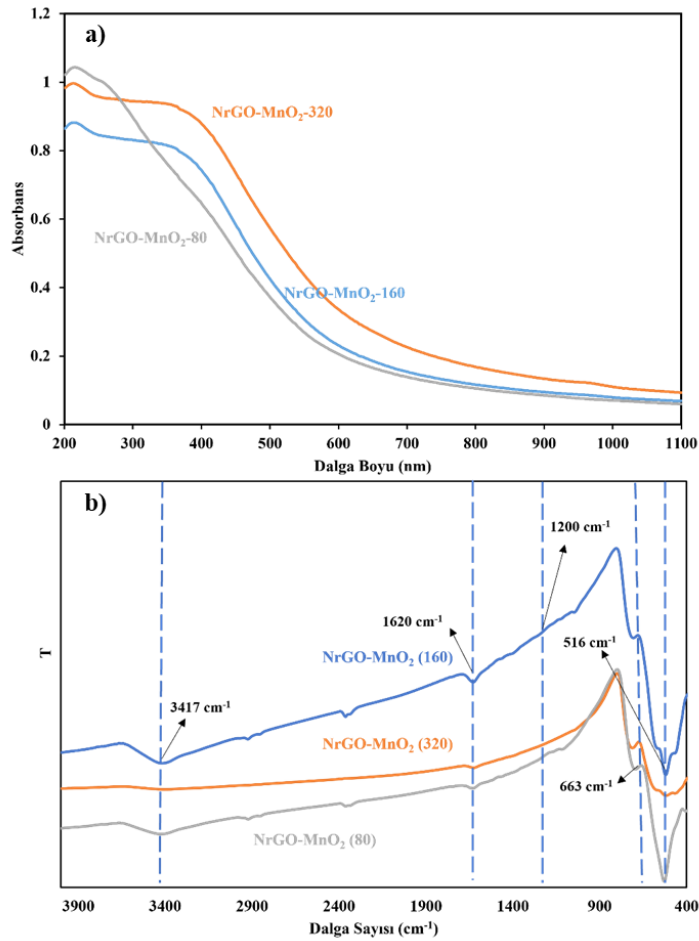
Şekil 4.24 α -MnO₂ örneğine ait a,b) SEM görüntüleri ve c) EDX spektrumu

4.1.5 NrGO-MnO₂ karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında hazırlanan NrGO-MnO₂ örneklerinin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi yapılmıştır.

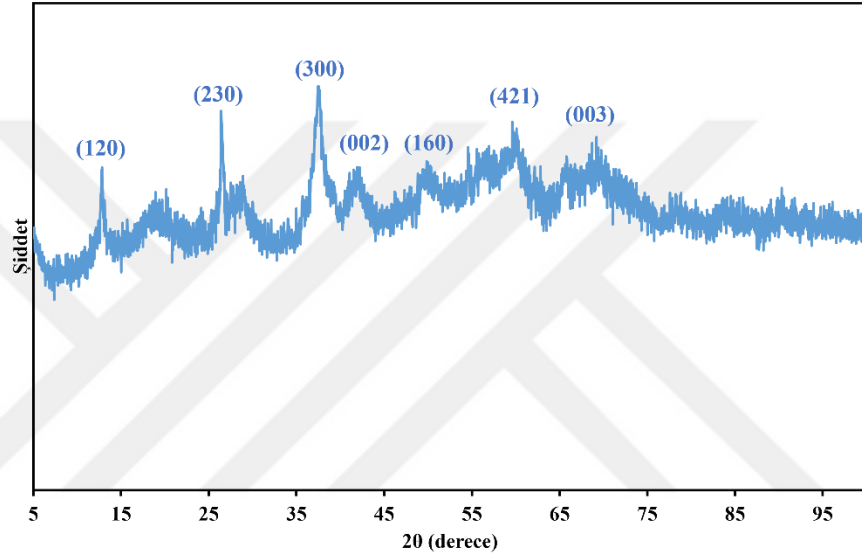
Şekil 4.25a'da NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 örneklerine ait UV spektrumu verilmiştir. UV spektrumunda, MnO₂ yapısına ait olan 400-440 nm dalga boyundaki pik şiddetli bir şekilde ve NrGO'ya ait olan 280 nm dalga boyundaki pik omuz şeklinde görülmektedir. Düşük miktarda KMnO₄ kullanılarak hazırlanmış olan NrGO-MnO₂-80 örneğinde NrGO nanotabakalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandı belirginken MnO₂

nanoyapılarına ait olan absorpsiyon bandının daha zayıf olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, sentez için kullanılan KMnO_4 miktarının artırılmasıyla N-rGO $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandı kaybolurken MnO_2 nanoyapılarının karakteristik absorpsiyon bandının şiddetinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu durum NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 örneklerinin yüzeylerinin MnO_2 nanoyapıları tarafından önemli ölçüde kaplandığına dair önemli bir sonuçtur. Şekil 4.25b’de verilen üç örneğe ait FTIR spektrumunda ise, 3417 cm^{-1} dalga sayısındaki yayvan pik H-O-H gerilme titreşimini, 1620 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise absorblanan sudan kaynaklı oluşan OH gruplarını temsil etmektedir. 516 ve 663 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler, mangan dioksit nanoparçacıklarındaki MnO_6 oktahedralinin Mn–O eğilme titreşimlerine işaret etmektedir. Ek olarak, 3430 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki bantlar, NrGO yapısındaki C–N gerilme titreşimlerini temsil etmektedir (Sohouli vd., 2022).



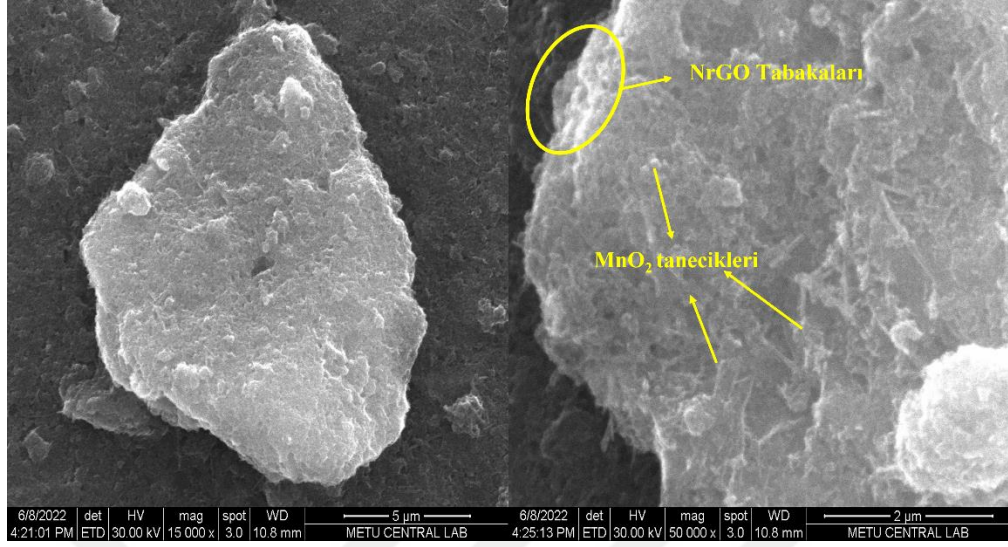
Şekil 4.25 NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 örneklerine ait a) UV spektrumu, b) FTIR spektrumu

Üç örnek arasında en iyi elektrokimyasal performans sergileyen NrGO-MnO₂-160 örneğine ait X-ışını kırınım deseni Şekil 4.26’da gösterilmiştir. Kırınım deseninde $2\theta=12.8^\circ$, 28.4° , 37.5° , 41.8° , 49.5° , 56.2° , 65.6° ve 69.0° pikleri MnO₂ yapısının (120), (230), (300), (002), (160), (242), (421) ve (003) kafes yapılarını göstermektedir (Naderi vd., 2016). Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonucunda, NrGO-MnO₂ kompozitinin, hidrotermal yöntem ile tek adımda başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.26 NrGO-MnO₂-160 örneğine ait X-ışını kırınım deseni

En iyi elektrokimyasal performansa sahip NrGO-MnO₂-160 örneğine ait SEM görüntüleri Şekil 4.27’de verilmiştir. İnce ve kıvrımlı kenar kısımları görünen NrGO tabakalarının MnO₂ metal oksit nanotaneçikleri ile homojen olarak kaplandığı belirlenmiştir. UV spetrumu ile uyumlu olarak NrGO tabakalarının MnO₂ yapısı tarafından neredeyse tamamen kaplanmış olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan MnO₂ yapısının 2D yüzey yapısına sahip NrGO tabakalarının yüzeyinde küçük boyutlu MnO₂ nanotaneçiklerinin biraraya gelmesi ile oluşan bir metal oksit nanofilminden ibaret olduğu düşünülmektedir. NrGO’nun sahip olduğu üstün kimyasal ve mekanik dayanım ile MnO₂ metal oksit nanotaneçiklerinin yüksek psödokapasitif özelliklerinin sinerjik bir etkileşime girdiği ve iyi elektrokimyasal performansa sahip elektrot malzemesinin üretildiği diğer kimyasal karakterizasyonlarda olduğu gibi, SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

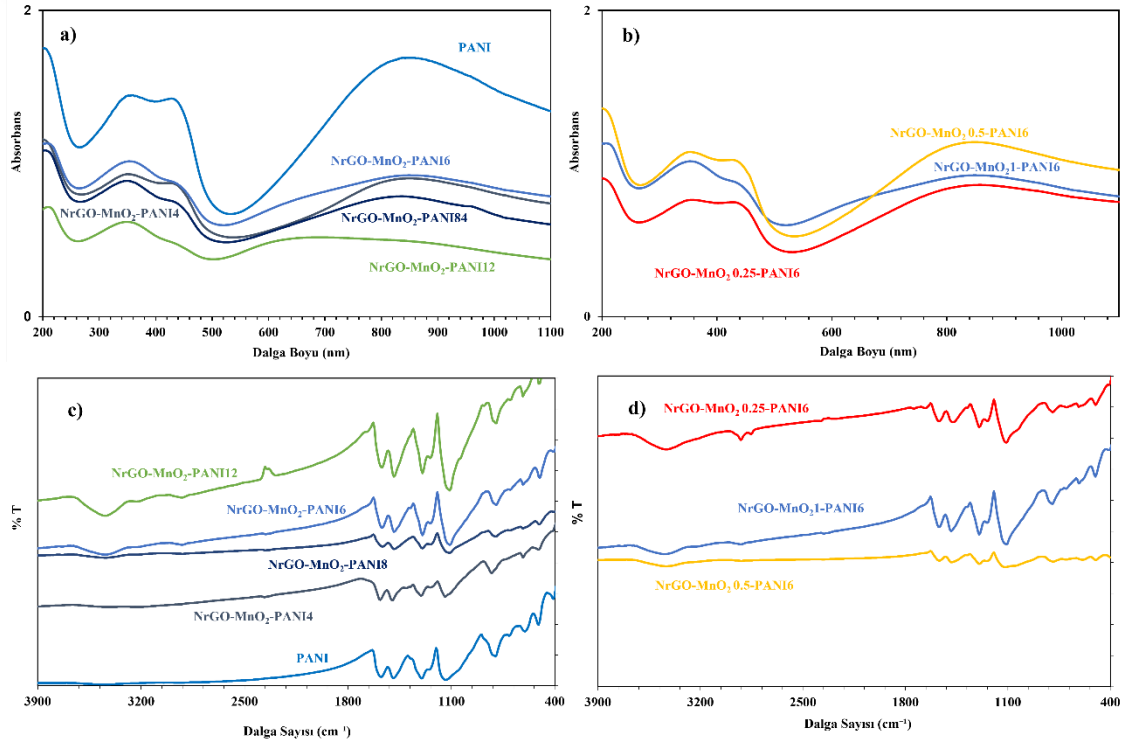


Şekil 4.27 NrGO-MnO₂-160 örneğine ait SEM görüntüleri

4.1.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-mangan dioksit-polianilin (NrGO-MnO₂-PANI) karakterizasyonu

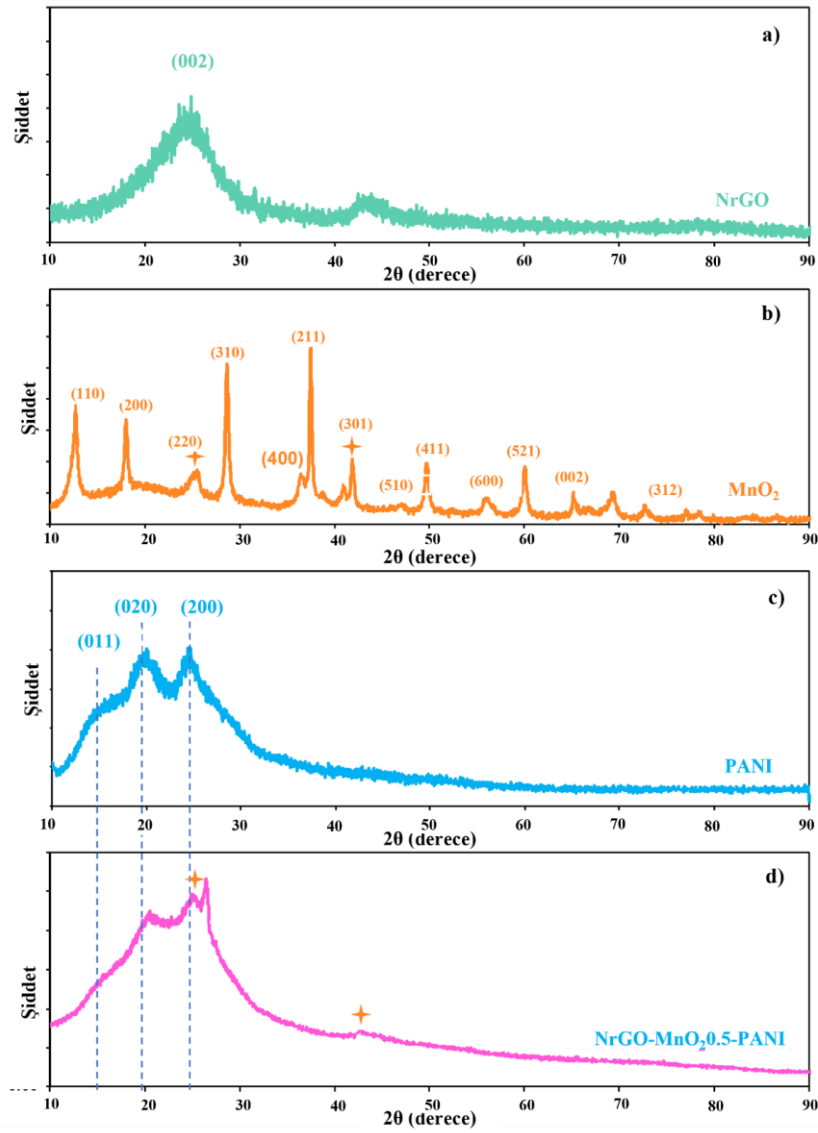
Tez çalışmasının bu kısmında, yüksek ısı ve mekanik dayanıma sahip ve oldukça iletken olan NrGO yapısı üzerinde, teorik kapasitansları yüksek ve psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayan mangan dioksit (MnO₂) metal oksiti ve polianilin (PANI) sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin UV-görünür bölge ve FTIR spektrumları şekil 4.28’de verilmiştir. PANI’ya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişlerinden kaynaklanan 340-360 nm dalga boyu arasındaki omuz şeklindeki pik, PANI zincirlerine ait protonlanma basamağını temsil eden 400-440 nm dalga boyu arasındaki omuz şeklindeki pik ve katkılanma prosesi sonucu oluşan polaronların varlığından kaynaklanan 780-850 nm dalga boyu arasındaki keskin pik her örneğin UV görünür spektrumunda görülmektedir. MnO₂ metal oksitine ait 360-420 nm arasında geniş pik PANI zincirlerine ait olan pik ile çakıştığı için görünmemektedir. NrGO nanotabakalarına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan yaklaşık 280 nm’deki bant görülmemektedir ancak NrGO yüzeyinin PANI yapısıyla tamamen kaplanmasından kaynaklı olarak görünmemesi beklenen bir sonuçtur (şekil 4.28a-b). Sonuç olarak, DBSA ve H₂SO₄ varlığında NrGO nanotabakaları yüzeyinde PANI ve MnO₂ sentezinin başarıyla gerçekleştiği düşünülmüştür.

NrGO-MnO₂1-PANI (NrGO:Anilin, 1:4-6-8-12), NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.25-PANI6 örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 4.28c ve Şekil 4.28d'de verilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde saf PANI yapısına ait 6 karakteristik pikin bulunduğu belirlenmiştir. PANI'e ait bahsedilen kinon halka deformasyonuna işaret eden pik 1573 cm⁻¹'den 1568 cm⁻¹, C-N gerilme titreşimi 1303 cm⁻¹'den 1296 cm⁻¹, C-N+ gerilme titreşimi 1242 cm⁻¹'den 1228 cm⁻¹, -NH+ gerilme titreşimi 1125 cm⁻¹'den 1145 cm⁻¹ ve C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 802 cm⁻¹'den 814 cm⁻¹ civarına kaydığı belirlenmiştir. Bu durumun MnO₂ ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Ek olarak, MnO₂ yapısına ait karakteristik Mn-O pikinin varlığı yapıda MnO₂ varlığını gösteren önemli bir bulgudur.



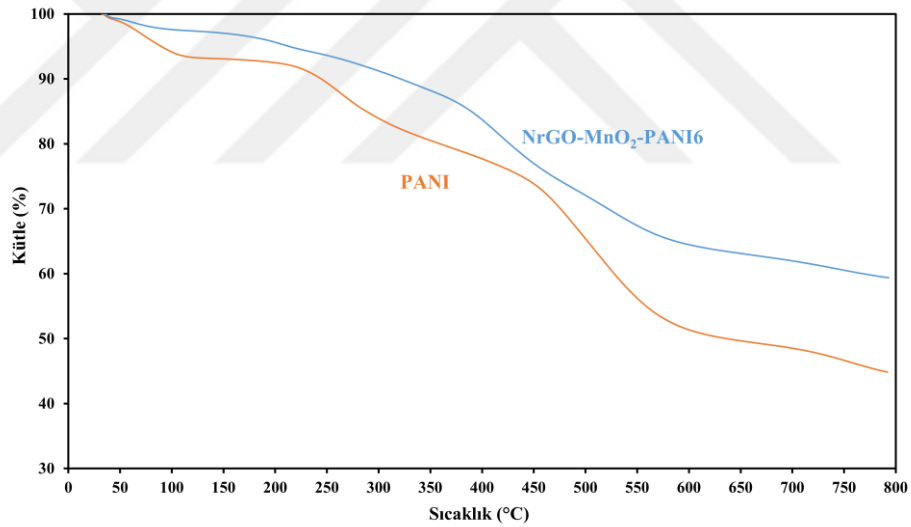
Şekil 4.28 a) NrGO-MnO₂1-PANI (NrGO:Anilin, 1:4-6-8-12) kompozitlerinin b) NrGO-MnO₂1-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.25-PANI6 kompozitlerinin UV görünür bölge spektrumları, c) NrGO-MnO₂1-PANI (NrGO:Anilin, 1:4-6-8-12) d) NrGO-MnO₂1-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.25-PANI6 kompozitlerinin FTIR spektrumları

Örneklerin XRD kırınım deseni 4.29’da verilmiştir. NrGO yüzeyinde gerçekleşen eşanlı MnO_2 ve PANI sentezi sonucunda saf PANI örneğine ait (011), (020) ve (200) kristal düzlemlere karşılık gelen üç karakteristik tepe noktasının örneklere ait kırınım desenleriyle örtüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca NrGO- MnO_2 0.5-PANI6 örneğinin kırınım deseninde α - MnO_2 yapısına ait 25° merkezli (220) kırınım desenine, 25° merkezli (220) kırınım desenine karşılık gelen tepe noktaları görünmektedir. Sonuç olarak, DBSA ve H_2SO_4 varlığında NrGO yüzeyinde KMnO_4 ve MnCl_2 tuzlarının MnO_2 kaynağı rolü üstlendiği anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile NrGO- MnO_2 -PANI üçlü yapıları başarıyla üretilmiştir.



Şekil 4.29 a) NrGO, b) MnO_2 , c) saf PANI ve d) NrGO- MnO_2 0.5-PANI6 yapılarına ait XRD kırınım deseni

PANI ve NrGO-MnO₂1-PANI6 örneklerine ait TGA analizi sonuçları Şekil 4.30’da verilmiştir. PANI, N-rGO-MnO₂1-PANI6 örneklerinin üç kademedeki kütle kaybı gerçekleşmiştir, N-rGO-MnO₂1-PANI6 nanokompozitinin yaklaşık 100-110 °C’ye kadar olan ilk kütle kaybı nemin uzaklaşması ve 150 °C ile 430 °C arasında değişen kütle kaybı nispeten düşük termal bozunma sıcaklığına sahip DBSA ve H₂SO₄ moleküllerinin bozunması, ek olarak kimyasal olarak tutulan oksijenin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Yaklaşık 450-550 °C arasında başlayan yavaş ve biraz da kademeli kütle kaybı profili PANI zincir yapısının bozunmasının yanı sıra MnO₂ kafes yapısındaki oksijenin ayrılması ve Mn(IV) oksidin daha düşük bir Mn oksidasyon derecesine termal ayrışması sonucu meydana gelmektedir (Gemeay vd., 2005; Maiti vd., 2015; Roy vd., 2020). Yaklaşık 450-550 °C arasında başlayan kütle kaybı profilleri incelendiğinde bu aralıkta saf PANI örneğinin kütle kaybının %22.4’ünü, N-rGO-MnO₂1-PANI6 nanokompozitinin ise kütle kaybının %14.5’ini kaybettiği görülmüştür.

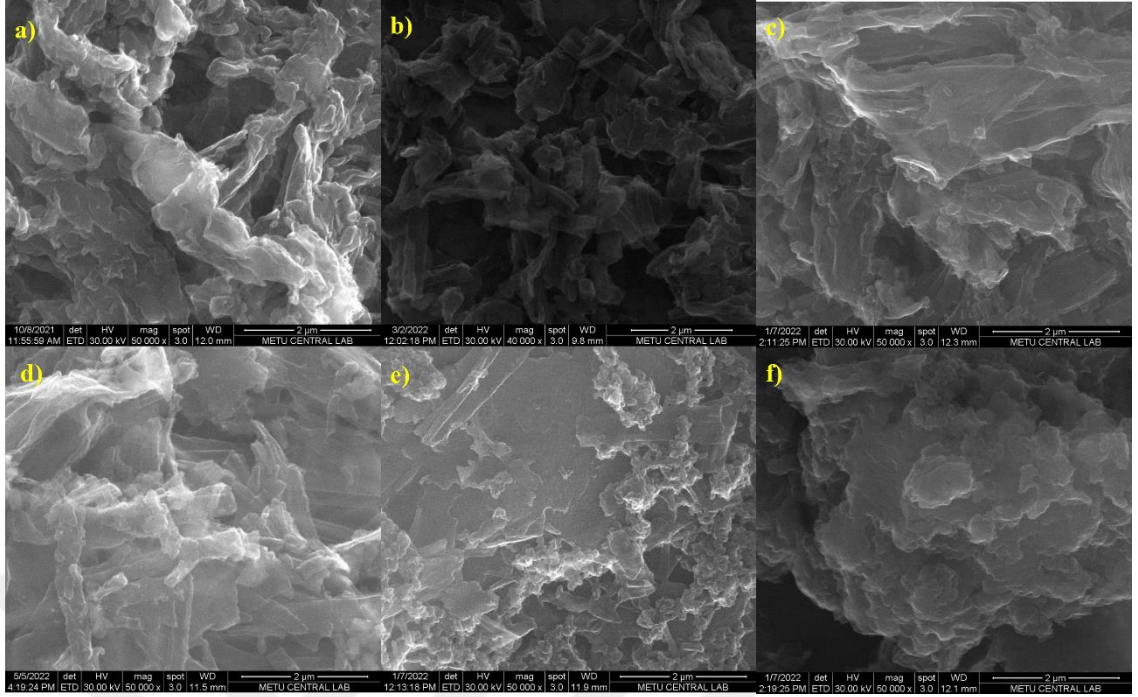


Şekil 4.30 PANI ve NrGO-MnO₂-PANI6 örneklerine ait TGA eğrisi

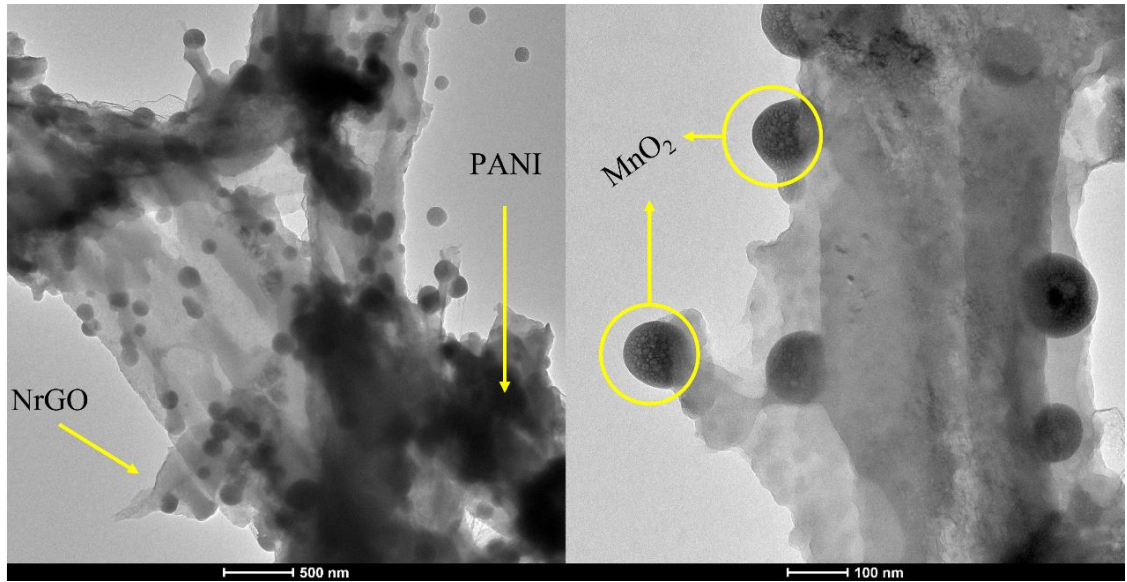
PANI, NrGO-MnO₂1-PANI4 (NrGO:anilin 1:4 m/m), NrGO-MnO₂1-PANI6 (NrGO:anilin 1:6 m/m), NrGO-MnO₂0.5-PANI6, NrGO-MnO₂1-PANI8 (NrGO:anilin 1:8 m/m) ve NrGO-MnO₂1-PANI12 (NrGO:anilin 1:12 m/m) örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.31’de verilmiştir. Yüksek çözünürlük altında, ince ve kıvrımlı kenar yapılarına sahip olduğu görülen iki boyutlu NrGO tabakalarının PANI yapısı ve MnO₂ metal oksit nanotanecekleri ile kaplandığı belirlenmiştir. Ek olarak, NrGO yüzeyinde

asidik ortamda polimerizasyon ile sentezlenmiş olan PANI morfolojik yapısının, çözücü ortamında ve grafen yapısının yokluğunda doğrudan sentezlenmiş saf PANI yapısından farklı olduğu gözlenmiştir. Direkt çözücü ortamında sentezlenen PANI yapısı, tanecik boyutu açısından büyük ve çubuk benzeri bir yapı sergilerken (Şekil 4.30a), NrGO yüzeyinde polimerizasyon ile hazırlanan polianilin, NrGO yüzeyini ince katmanlar şeklinde kaplamıştır. Ek olarak, PANI katmanının GO yüzeyindeki kalınlığı ve metal oksit miktarının GO üzerindeki yoğunluğu, kullanılan anilin monomerinin ve metal oksit tuzlarının miktarı ile doğru orantılıdır. Bu yüzey yapısı elektrokimyasal uygulamalarda elektrolit difüzyon uzaklığını kısaltıp elektrokimyasal performansı yükselttiği için oldukça avantajlıdır. Ayrıca grafen yapısı üzerindeki polimerin kaplama kalınlığı anilin/NrGO oranının ayarlanması ile kontrol edilebilir. FTIR spektrumu ve XRD analizi ile belirlenen NrGO, MnO₂ ve PANI arasındaki olumlu etkileşim SEM görüntüleri ile onaylanmıştır.

Şekil 4.32’de NrGO-MnO₂0.5-PANI6 örneğine ait TEM görüntüleri verilmiştir. NrGO nanotabakalarının yüzeyi PANI ve MnO₂ ile homojen ve ince film halinde kapladığı SEM görüntüleriyle uyumlu olarak belirlenmiştir. Küçük boyutlu MnO₂ taneciklerinden oluşan yaklaşık 50 - 70 nm çapa sahip nanoyapıların NrGO yüzeyinde ve ince film halindeki PANI matrisi içerisinde olduğu saptanmıştır.



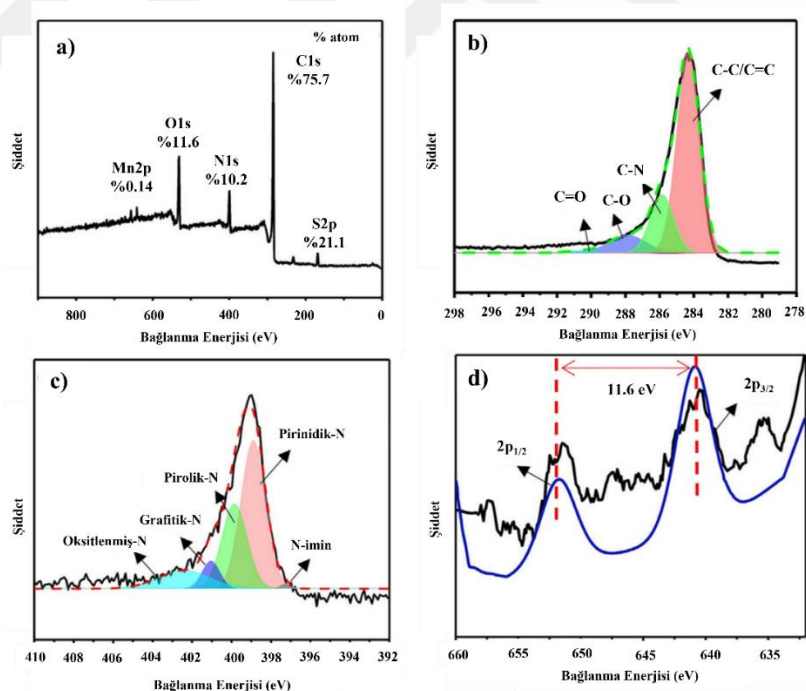
Şekil 4.31 a) PANI, b) NrGO-MnO₂1-PANI4 (NrGO:anilin 1:4 m/m), c) NrGO-MnO₂1-PANI6 (NrGO:anilin 1:6 m/m), d) NrGO-MnO₂0.5-PANI6, e) NrGO-MnO₂1-PANI8 (NrGO:anilin 1:8 m/m) ve f) NrGO-MnO₂1-PANI12 (NrGO:anilin 1:12 m/m) örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.32 NrGO-MnO₂0.5-PANI6 örneğine ait TEM görüntüleri

NrGO-MnO₂0.5-PANI6 örneğinin XPS survey spektrumu, C1s, N1s ve Mn2p spektrumları Şekil 4.33'de verilmiştir. N-rGO-MnO₂0.5-PANI6 örneğinin survey

spektrumunda C, N, O, Mn ve S dahil olmak üzere beş element tespit edilmiştir. Bu durum nanokompozitte MnO₂ ve PANI varlığını doğrulamaktadır. Şekil 4.33b’de kompozite ait C1s spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda, 284.3 eV’ta C-C/C=C aromatik halkasını, 285.5 eV’ta C-N, 286.9 eV’ta C-O epoksisini ve 290.3 eV’ta C=O bağlarını gösteren 4 tepe noktası tespit edilmiştir. Aynı örneğin N1s spektrumu (Şekil 4.33c), PANI yapısındaki N-imin’e ait 397.33 eV, pirolük-N atomuna ait 398.89 eV, pirolük-N atomuna ait 399.82 eV, grafitik-N atomuna ait 401.02 eV ve oksitlenmiş-N atomuna ait 402.41 eV olmak üzere 5 tepe noktası göstermiştir. Nanokompozitteki Mn atomunun oksitlenme mertebesinin tespit edilmesi için Mn2p XPS spektrumu gerçekleştirilmiş (Şekil 4.33d) ve 652.1 ile 640.5 eV bağlanma enerjisi değerlerinde sırasıyla Mn2p_{1/2} ve Mn2p_{3/2} tepe noktaları tespit edilmiştir. Ek olarak, söz konusu bağlanma enerjilerinden Mn2p_{1/2} ve Mn2p_{3/2} arasındaki enerji boşluğunun da 11.6 eV olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer, Mn atomunun oksitlenme mertebesinin +4 olduğunu ifade etmektedir(G. Xie vd., 2017).



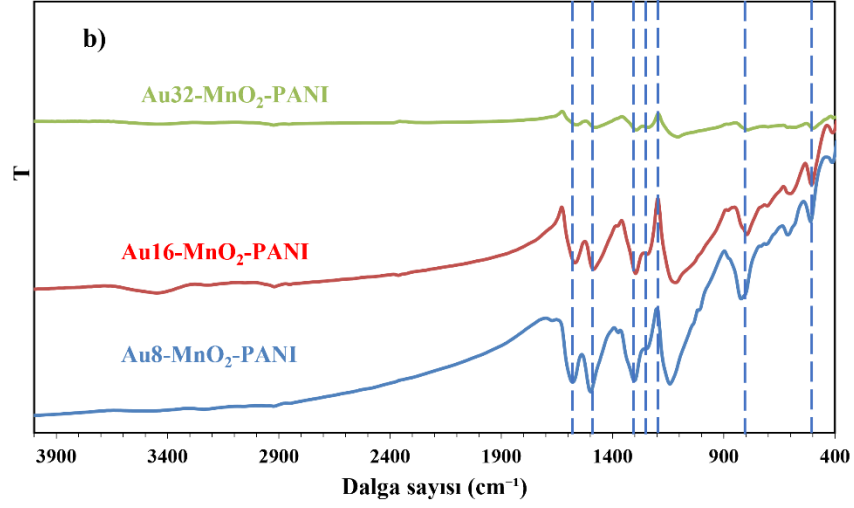
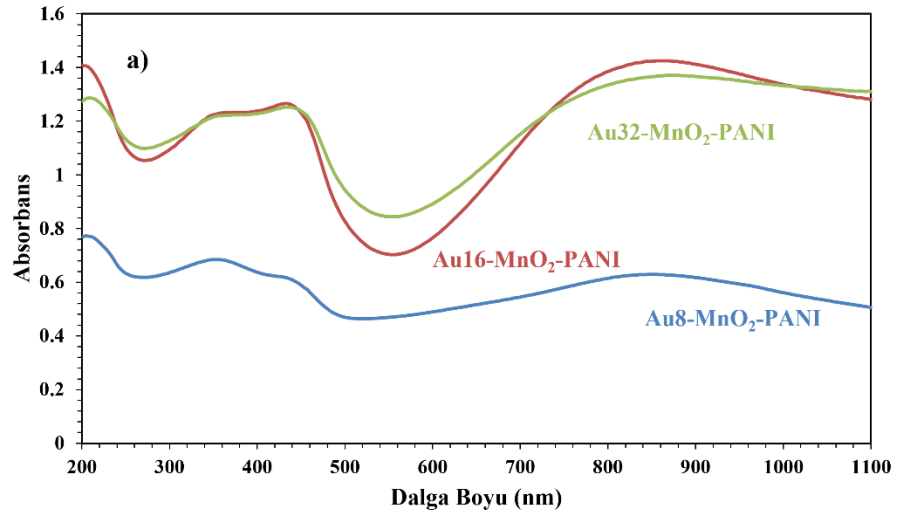
Şekil 4.33 NrGO-MnO₂.0.5-PANI6 nanokompozitine ait a) survey spektrumu, b) C1s, c) N1s ve d) Mn2p spektrumu

4.1.7 Altın-mangan dioksit-polianilin (Au-MnO₂-PANI) karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında sentezlenen Au-MnO₂-PANI nanokompozitlerinin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

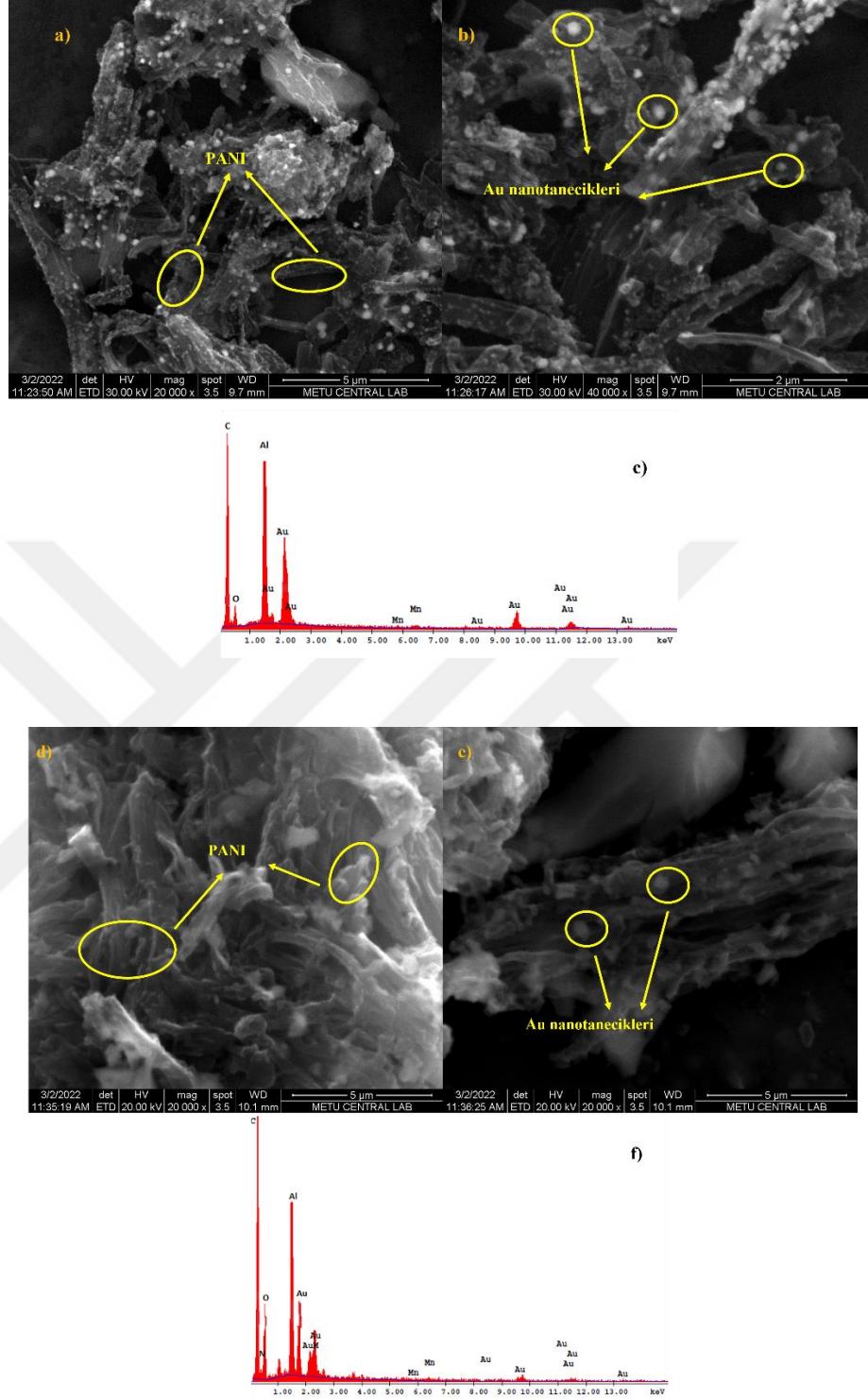
Au₈-MnO₂-PANI, Au₁₆-MnO₂-PANI ve Au₃₂-MnO₂-PANI kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.34a'da verilmiştir. Her üç örneğin UV görünür spektrumunda PANI polimerik yapısının üç karakteristik bandı görülmektedir. Ancak, MnO₂ nanotaneçiklerinin (~400 nm) ve Au nanotaneçiklerinin (500 nm) karakteristik pikleri kompozit yüzeyini kapladığı tahmin edilen PANI pikleri ile çakıştığından gözlenememiştir.

Şekil 4.34b'de Au₈-MnO₂-PANI, Au₁₆-MnO₂-PANI ve Au₃₂-MnO₂-PANI kompozitlerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Nanokompozitlerin FTIR spektrumu incelendiğinde PANI yapısına ait kinon halka deformasyonuna işaret eden pik 1573 cm⁻¹'den 1582 cm⁻¹, benzoid halka deformasyonundan kaynaklı pik 1496 cm⁻¹'den 1489 cm⁻¹, C-N gerilme titreşimi 1303 cm⁻¹'den 1299 cm⁻¹, C-N⁺ gerilme titreşimi 1242 cm⁻¹'den 1237 cm⁻¹, -NH⁺ gerilme titreşimi 1125 cm⁻¹'den 1136 cm⁻¹ ve C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 802 cm⁻¹'den 808 cm⁻¹ civarına kaydığı belirlenmiştir. Bu durum Au ve MnO₂ ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşime işaret etmektedir. Her üç örnekte MnO₂ yapısına ait karakteristik Mn-O bağının (520 cm⁻¹) içerdiği belirlenmiştir. HAuCl₄ ve KMnO₄'ın hem oksidasyon ajanı hem de Au ve MnO₂ kaynağı olarak kullanıldığı eş anlı PANI, Au, MnO₂ sentezinin başarıyla gerçekleştiğini gösteren önemli bir bulgudur.



Şekil 4.34 a) Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI kompozitlerinin UV- görünür bölge spektrumları, b) Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI kompozitlerinin FTIR spektrumları

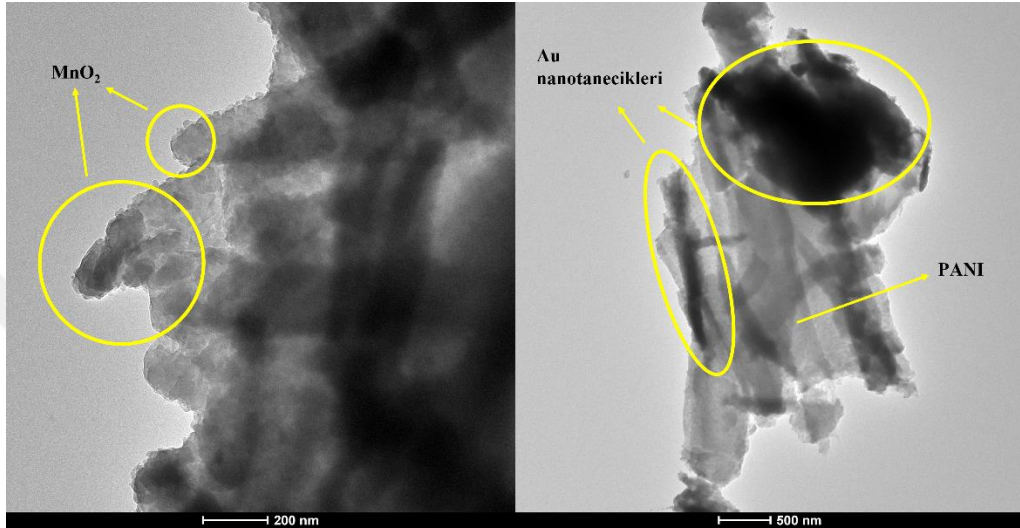
Au8-MnO₂-PANI ve Au16-MnO₂-PANI örneklerine ait SEM görüntüleri ve EDX spektrumları Şekil 4.35'te verilmiştir. Her iki örnekte de Au ve Mn yapılarının PANI yapısı içerisinde var olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.35 a,b,c) Au8-MnO₂-PANI örneğine ait SEM görselleri ve EDX spekturumu, d,e,f) Au16-MnO₂-PANI örneğine ait SEM görselleri ve EDX spekturumu

Şekil 4.36'da ise , elektrokimyasal analizler sonucunda en iyi performansa sahip olduğu belirlenen Au16-MnO₂-PANI nanokompozitine ait TEM görüntüsü verilmiştir. Söz

konusu kompozitinin TEM görüntüsü, film halindeki PANI yapısında, açık kontrastlı görünen küçük MnO_2 tanecikleri ile koyu kontrastlı görünen büyük boyutlu Au nanoyapılarının var olduğunu göstererek diğer karakterizasyonlarda elde edilen bulguları onaylamış ve kompozitin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamıştır.



Şekil 4.36 Au16-MnO₂-PANI nanokompozitine ait TEM görüntüsü

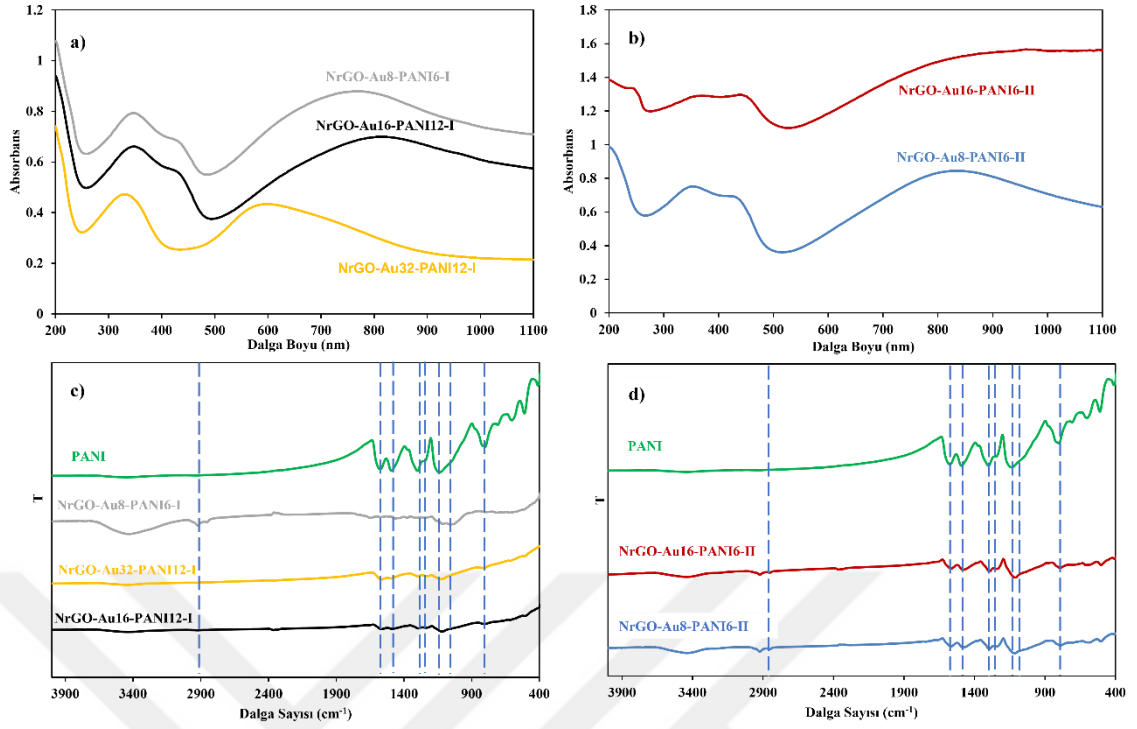
4.1.8 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-altın-polianilin (NrGO-Au-PANI) karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında sentezlenen NrGO-Au-PANI nanokompozitlerinin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometre analizi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), X-Işını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

NrGO-Au8-PANI6-APS-II, NrGO-Au16-PANI6-APS-II, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I kompozitlerinin UV- görünür bölge spektrumları Şekil 4.37a ve Şekil 4.37b’de verilmiştir. Tüm örneklerin UV görünür spektrumunda PANI polimerik yapısına ait olan karakteristik bantlar görülmektedir. Ancak, NrGO nanotabakalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş bandı ve Au nanotanciklerinin karakteristik SPR bandının kompozit yüzeyinin PANI polimerik matrisi tarafından etkin

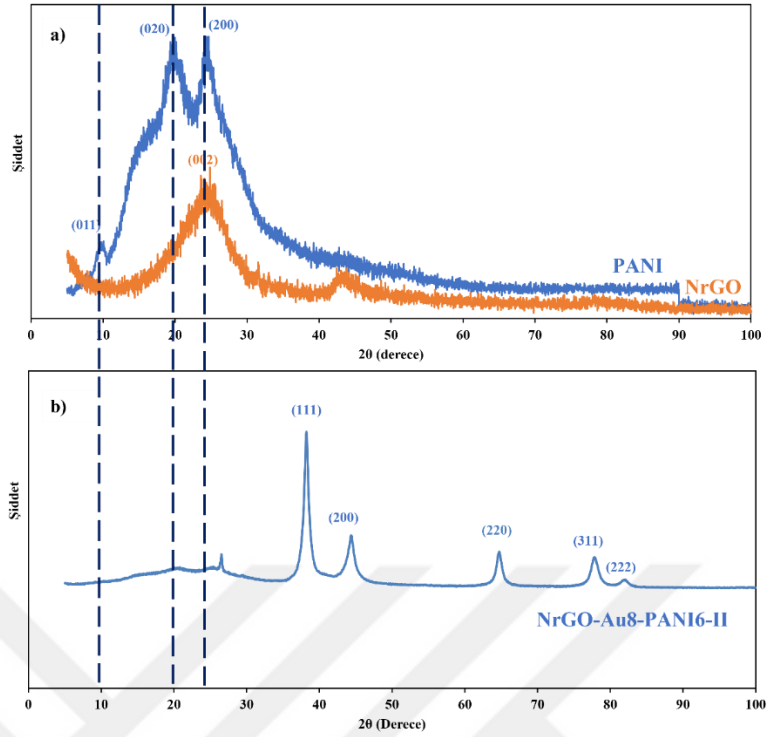
bir şekilde kaplanması nedeniyle gözlenememiştir. Diğer taraftan, Yöntem I ile HAuCl_4 'ün doğrudan oksidasyon ajanı olarak uygulandığı ve en düşük miktarda HAuCl_4 kullanılarak hazırlanan $\text{NrGO-Au}_{32}\text{-PANI}_{12}\text{-I}$ nanokompozitinde PANI zincirlerinin protonlanma basamağını temsil eden 400-440 nm dalga boyu arasındaki omuz şeklindeki tepe noktasının oluşmadığı ve katkılanma prosesi sonucu oluşan polaronların varlığından kaynaklanan bandın 550 - 650 nm dalga boyuna kaymış olduğu görülmektedir. Bu durum çok düşük HAuCl_4 derişimlerinde polimer matrisi ve buna doğrudan bağlı olarak gerçekleşen Au nanotanecik oluşumunun etkin bir şekilde gerçekleşmediğine dair önemli bir bulgudur. Anilin oksidasyonunu gerçekleştirerek polimer zincirlerinin oluşumunu sağlayan HAuCl_4 'ün daha yüksek miktarda kullanıldığı $\text{NrGO-Au}_8\text{-PANI}_6$ ve $\text{NrGO-Au}_{16}\text{-PANI}_{12}$ örneklerinde ise PANI emeraldin tuzu yapısına ait her üç karakteristik bandın varlığı bu koşullarda eşanlı olarak yürüyen polimerizasyon ve nanotanecik oluşumunun etkin bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir.

Şekil 4.37c ve Şekil 4.37d'de ise PANI, $\text{NrGO-Au}_8\text{-PANI}_6\text{-I}$, $\text{NrGO-Au}_{16}\text{-PANI}_{12}\text{-I}$, $\text{NrGO-Au}_{32}\text{-PANI}_{12}\text{-I}$, $\text{NrGO-Au}_8\text{-PANI}_6\text{-II}$ ve $\text{NrGO-Au}_{16}\text{-PANI}_6\text{-II}$ kompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Yöntem I ve Yöntem II ile hazırlanmış tüm örneklerde protonlanmış imin ($-\text{NH}^+$) ve amin ($-\text{NH}^-$) gruplarına ait üç karakteristik band ($3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), kinon halkasının bozulması (1559 cm^{-1}), benzeneoit halkasının bozulması (1482 cm^{-1}), C-N gruplarının gerilme titreşimi (1296 cm^{-1}), C-N^+ gerilme titreşimi (1242 cm^{-1}), N-H^+ gerilme titreşimi (1111 cm^{-1}) ve C-H grup gerilmesi (795 cm^{-1}), bantları görünmektedir. Bunlara ek olarak saf PANI, DBSA kaynaklı C-H gerilmesi (2917 cm^{-1}), S=O (1024 cm^{-1}) ve $>\text{CH}_2$ (1003 cm^{-1}) piklerine de sahiptir. Sonuç olarak, UV spektrumları ile uyumlu şekilde, her iki yaklaşımla da üretilen NrGO-Au-PANI üçlü nanokompozit örnekleri, DBSA- H_2SO_4 ile katkılı PANI yapısına ait tüm karakteristik pikleri içerdiği için NrGO yüzeyinde PANI polimerik yapısının başarılı bir şekilde hazırlandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.37 a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I kompozitlerinin UV spektrumları, b) NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II kompozitlerinin UV spektrumları, c) PANI, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I kompozitlerinin FTIR spektrumları, d) PANI, NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II kompozitlerinin FTIR spektrumları

Saf PANI, NrGO ve NrGO-Au8-PANI6-II örneklerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 4.38a ve Şekil 4.38b’de verilmiştir. NrGO-Au8-PANI6-APS-II nanokompozitinin kristal özeliğe sahip PANI yapısına ait (011), (020) ve (200) düzlemleri içerdiği görülmektedir (Çıplak vd., , 2020). Bu düzlemlere ek olarak nanokompozit örneğinde yüzey merkezli kübik yapıdaki altın nanotaneciklerine ait $2\theta = 38.15^\circ$ (111), 44.4° (200), 64.6° (220), 77.7° (311) ve 81.8° (222) düzlemleri görünmektedir. XRD kırınım desenleri, altın nanotaneciklerinin NrGO yüzeyinde, anilinin yerinde polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

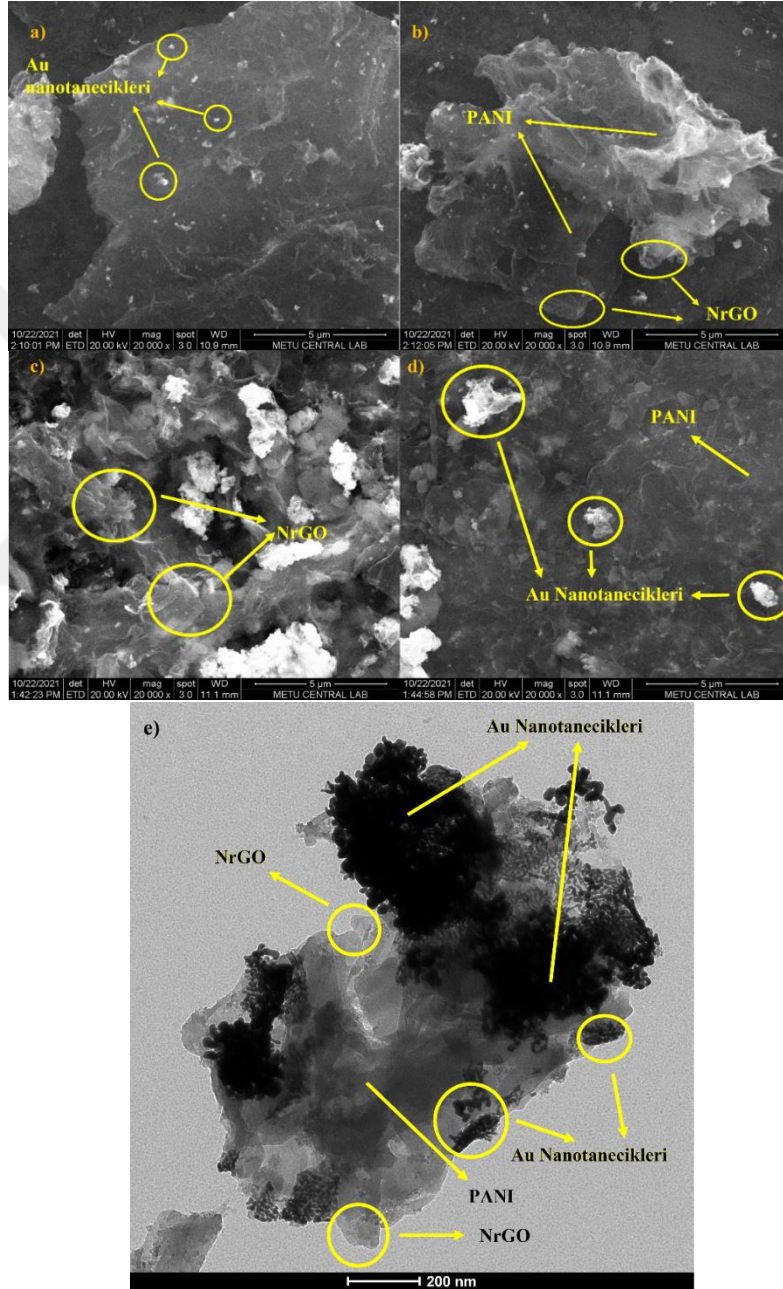


Şekil 4.38 a) Saf PANI ve NrGO, b) NrGO-Au8-PANI6-II örneğine ait XRD kırınım desenleri

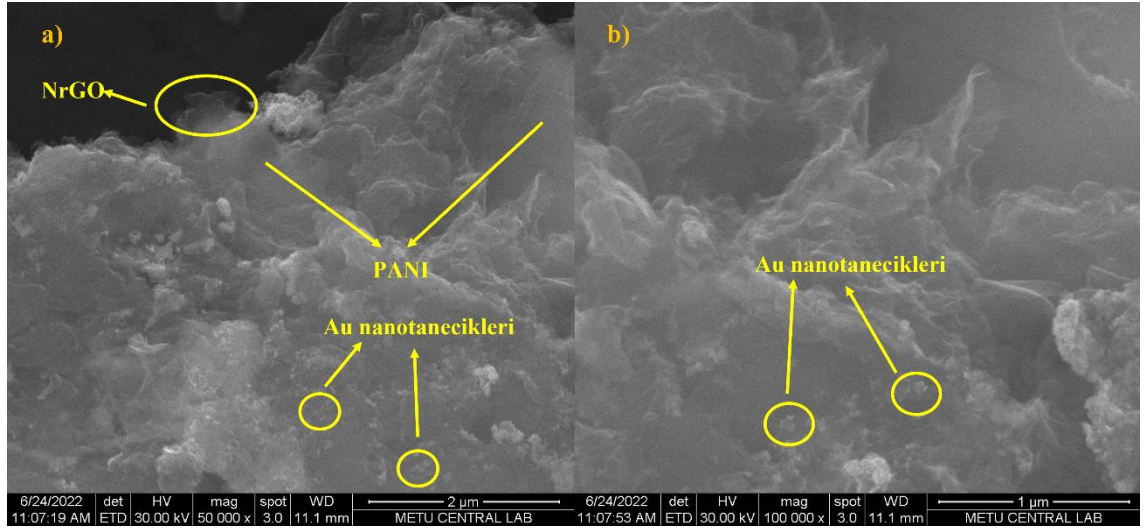
Şekil 4.39a,b ve Şekil 4.39c,d’de verilen NrGO-Au16-PANI12-I, NrGO-Au8-PANI6-I kompozitlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm karakterizasyon sonuçları ile uyumlu olarak NrGO tabakasının polimer ile başarılı bir şekilde kaplandığı ve polimer yapısı üzerinde altın nanotaneçiklerinin sentezlendiği görünmektedir. Polimerik matris içerisinde ve NrGO nanotabakaları üzerinde üretilmiş olan Au nanoyapılarının 10-20 nm çapa sahip küresel yapıdaki aglomerasyonu sonucunda oluşan 80-200 nm boyutlarındaki nanokristallerden oluştuğu belirlenmiştir. NrGO-Au8-PANI6-I kompozitine ait TEM görüntüleri ise yöntem I uygulanarak üretilmiş Au nanotaneçiklerinin aglomerasyon eğilimini doğrulamakla beraber, NrGO tabakalarının PANI ile kaplanmış olduğunu desteklemektedir (şekil 4.37e).

Şekil 4.40a ve Şekil 4.40b’de ise yöntem II uygulanarak hazırlanmış olan NrGO-Au8-PANI6-APS-II nanokompozitinin SEM görüntüleri verilmiştir. APS’nin ana oksidasyon ajanı rolünü üstlendiği Yöntem II ile hazırlanmış bu örnekte de eğri büğrü ve kıvrımlı NrGO tabakalarının yüzeyinde de PANI polimerik yapısının üretilmiş olduğu

belirlenmiştir. Bu nanokompozitte yöntem I ile üretilmiş olan örnekler ile karşılaştırıldığında kompozitin diğer bileşenleri olan Au ve NrGO'ya göre polimerik matrisin daha yüksek miktarda olduğu dikkat çekmiştir. Bununla birlikte yine yöntem I ile karşılaştırıldığında Au nanotaneceklerinin nanokompozit yapısı içerisinde daha küçük tanecik boyutu sergilediği anlaşılmıştır.



Şekil 4. 39 a,b) NrGO-Au16-PANI12-I kompozitine ait SEM görüntüleri, c,d) NrGO-Au8-PANI6-I kompozitine ait SEM görüntüleri, e) NrGO-Au8-PANI6-I kompozitine ait TEM görüntüsü



Şekil 4.40 a,b) NrGO-Au8-PANI6-II kompozitine ait SEM görüntüleri.

4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

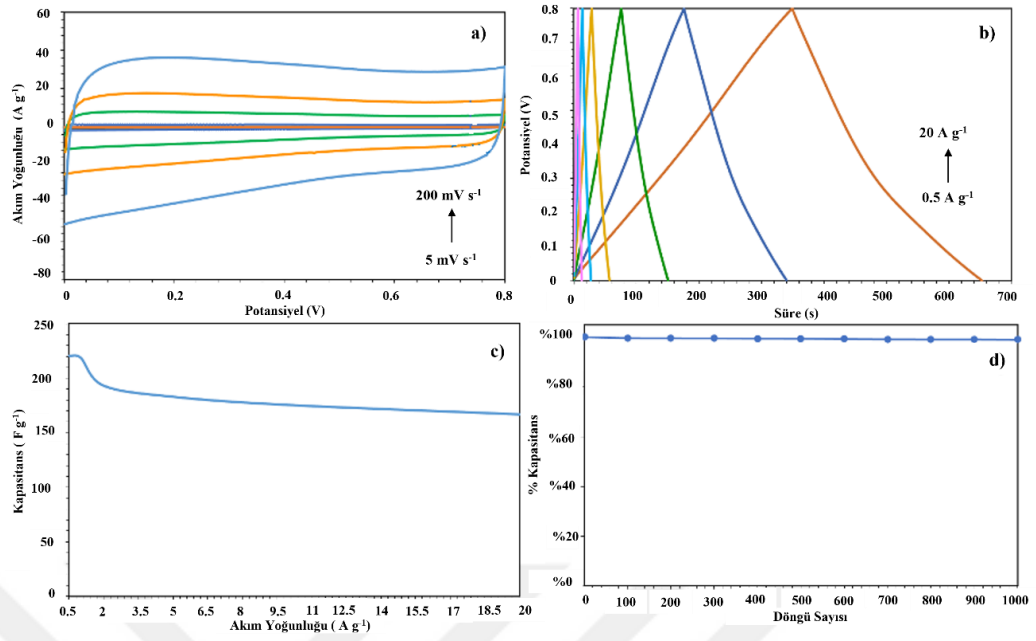
4.2.1 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) elektrokimyasal karakterizasyonu

NrGO elektrotunun üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M H_2SO_4 elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen 5 ve 200 mV s^{-1} tarama hızları arasındaki CV analizi grafikleri Şekil 4.41a’da verilmiştir. NrGO örneğinin 20 mV s^{-1} tarama hızında spesifik kapasitans değerleri 205.62 F g^{-1} olduğu belirlenmiştir. Düşük ve yüksek tarama hızı değerlerinde elektrotun EÇT kapasitansı özeliği göstermeye devam ederek CV grafiklerindeki dikdörtgene yakın şeklini koruduğu görülmüştür. Bu durum, NrGO yapısının beklenildiği gibi iyi bir EÇT performansı gösterdiğini ispatlamaktadır. Tarama hızındaki 40 kat artış ile elektrotun aynı potansiyel aralıkta verdiği akım cevapları da artmış ve CV grafikleri şekillerindeki kararlılığı korumuştur. Şekil 4.41b’de NrGO elektrotunun 0.5-20 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GŞD grafiği ve Şekil 4.41c’de ise söz konusu akım yoğunluğu değerlerinde malzemenin gösterdiği özgül kapasitans değerleri verilmiştir. 0.5 – 20 A g^{-1} akım yoğunluğu değerlerinde NrGO elektrotunda görülen IR drop değerlerinin çok düşük olması NrGO’nun yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu ispatlar niteliktedir. EÇT kapasitansı prensibi ile enerji depolayan elektroaktif malzemelerinin şarj-deşarj grafiklerinin üçgen şeklinde olacağından bahsedilmiştir. Ancak, NrGOdeşarj

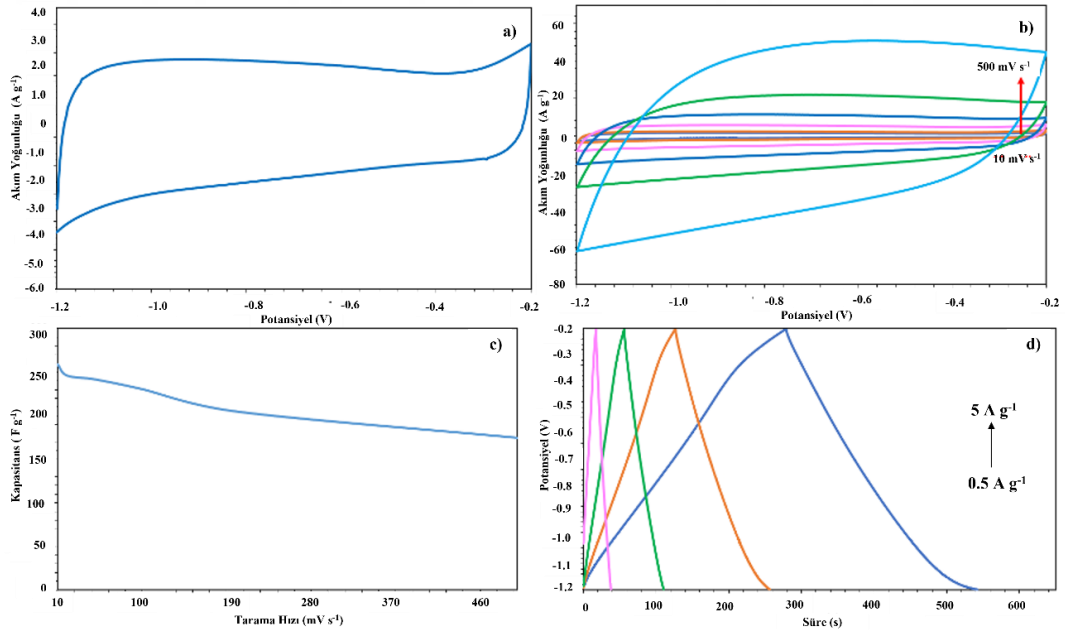
grafiklerinde beklenen üçgen şeklin bazı voltaj değerlerinde (0.5 - 0 V) bozulduğu görülmüştür. Özellikle düşük (0.5 A g^{-1}) tarama hızında belirginleşen bu bozulmanın, NrGO yapısında bulunan ve hidrotermal yöntemle giderilememiş düşük orandaki oksijen içerikli gruplardan ve XPS analizi ile varlığı ispatlanmış azotlu fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla beraber, uygulanan akım yoğunluğundaki artış ile birlikte şarj-deşarj grafiklerinin EÇT kapasitöründen beklenildiği gibi düzgün üçgen yapısı gösterdiği belirlenmiştir. NrGO örneği 0.5 A g^{-1} gibi düşük bir akım yoğunluğu değerinde 220.8 F g^{-1} özgül kapasitans göstermiş ve akım yoğunluğu değerinin 40 kat artırılmasıyla özgül kapasitansın sadece %23.6 oranında azaldığı (168.8 F g^{-1}) belirlenmiştir. Akım yoğunluğundaki bu ciddi artış, elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içerisine difüzyonunu kısıtlamaktadır. Bu durum, yapıdaki oksijenli ve azotlu gruplarda gerçekleşen yavaş indirgenme/yükseltgenme tepkimelerinin sadece elektrolitin ulaşabildiği, malzemenin dış kısımlarında oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Dolayısı ile uygulanan akım yoğunluğu değerlerindeki artış, ulaşılan özgül kapasitans değerlerinin düşük olmasına yol açmaktadır. Tüm bu kısıtlamalara rağmen 0.5 ve 20 A g^{-1} arasında elektrot, kapasitansının %76.4'ünü korumuştur. Bu durum NrGO örneğinin iyonlar için etkin yüzey alanı ve iletkenliği nedeniyle çok yüksek hız kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir. Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemelerinin yüksek kapasitans ile birlikte yüksek kararlılığa da sahip olmaları gerekmektedir. Bu bağlamda NrGO elektrotuna 1 A g^{-1} değerinde 1000 tekrarlı şarj vedeşarj analizi uygulanmış elektrotunun performansının % 99.1'ini koruduğu saptanmıştır. Söz konusu döngüye ait grafik Şekil 4.41d'de verilmiştir.

NrGO elektrotunun asidik elektrolitte olduğu gibi tez çalışması kapsamında sentezlenen MnO_2 nanoyapılarının yüksek performans ortaya koyduğu nötr elektrolit olan Na_2SO_4 'te negatif potansiyel değerlerindeki elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda elektrokaktif malzeme olarak NrGO kullanılan üçlü elektrot konfigürasyonunda ve 1 M Na_2SO_4 elektrolit kullanılarak, $-1.2 - -0.2 \text{ V}$ çalışma potansiyel sınırlarında elektrokimyasal performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde NrGO elektrotunun -1.2 - 0.2 V çalışma potansiyel aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızındaki özgül kapasitans değeri 246.3 F g⁻¹ olarak belirlenmiş ve bu tarama hızındaki CV eğrisi Şekil 4.42a'da verilmiştir. NrGO elektrotunun H₂SO₄ elektrolitinde olduğu gibi nötr Na₂SO₄ elektrolitinde de yüksek kapasitansa sahip olduğu saptanmıştır. Farklı tarama hızı değerlerindeki (10-500 mV s⁻¹) NrGO elektrotunun CV grafiği Şekil 4.42b'de ve CV analizinde elde edilen özgül kapasitans değerleri Şekil 4.42c'de verilmiştir. 10 mV s⁻¹ tarama hızında 258.4 F g⁻¹ özgül kapasitans gösteren NrGO elektrotu, tarama hızındaki yaklaşık 20 kat artış ile kapasitansının sadece %20.9'unu kaybetmiştir. Tarama hızının çok yüksek değerlere çıkarılmasına rağmen elektrokimyasal performansında önemli bir değişim gerçekleşmeyen NrGO elektrotuna ait 0.5 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GSD grafikleri Şekil 4.42d'de gösterilmiştir. NrGO örneğinin 0.5 A g⁻¹ akım yoğunluğun değerindeki özgül kapasitansı 160.3 F g⁻¹ olarak hesaplanırken, akım yoğunluğunun 10 kat artırıldığı değerde özgül kapasitansının sadece 116.4 F g⁻¹'a düştüğü belirlenmiştir. NrGO, akım yoğunluğu değerindeki bu sert yükselişe rağmen özgül kapasitans değerinin % 72.6'sını korumuştur. Elektrokimyasal analizler, NrGO elektrotunun asidik elektrolitte olduğu gibi nötr elektrolit kullanılan ortamda da yüksek kararlılıkta çalışabildiğini göstermektedir.



Şekil 4.41 Üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M H₂SO₄ elektrolitinde NrGO örneğinin 0 – 0.8V çalışma potansiyel aralığında a) farklı tarama hızlarında (10-200 mV s⁻¹) CV grafiği, b) 0.5 ve 20 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, c) kapasitans değerinin akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimi ve d) 1 A g⁻¹ akım yoğunluğu değerinde elde edilen döngü kararlılığı

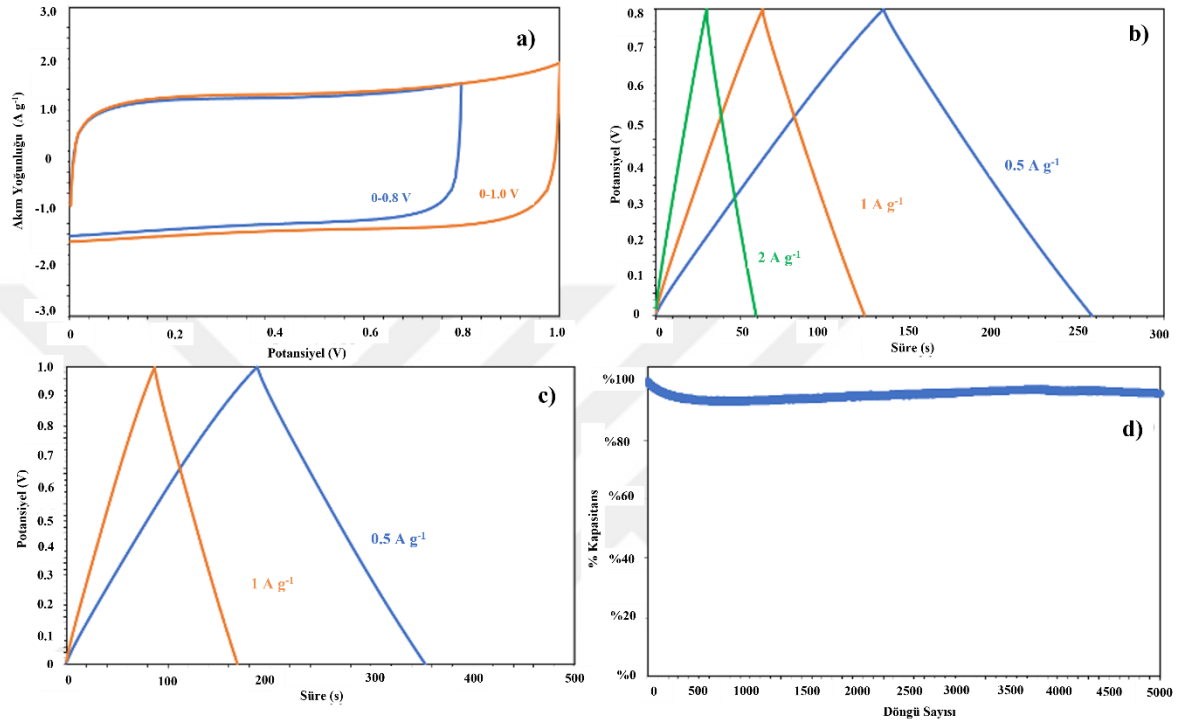


Şekil 4.42 Üçlü elektrot konfigürasyonunda 1 M Na₂SO₄ elektrolitinde NrGO örneğinin -1.2 - -0.2V çalışma potansiyel aralığında a) 20 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafiği, b) 10-500 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafiği, c) spesifik kapasitans değerinin tarama hızına bağlı değişimi ve d) 0.5 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği

Süperkapasitör hücresi için Eşitlik 2.5 ve 2.6'da tanımlanan eşitliklere göre, enerji-güç yoğunluğu değerleri özgül kapasitans değerinden daha çok ve üstel olarak çalışma potansiyel aralığına bağlıdır. Çalışma voltaj aralığının elektrot malzemesinin kararlılığının ve özgül kapasitans değerlerinin büyük ölçüde azalmadığı en üst değerde uygulanması, üstün enerji yoğunluğuna sahip elektrotların üretilmesinde büyük öneme sahip bir konudur. Bu doğrultuda hazırlanan NrGO örneklerinden en yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesi adına NrGO örneği için literatür çalışmalarında yaygın şekilde kullanılmakta olan, 0-0.8 V ve 0-1 V potansiyel aralıklarında elektrokimyasal performans incelenmiştir.

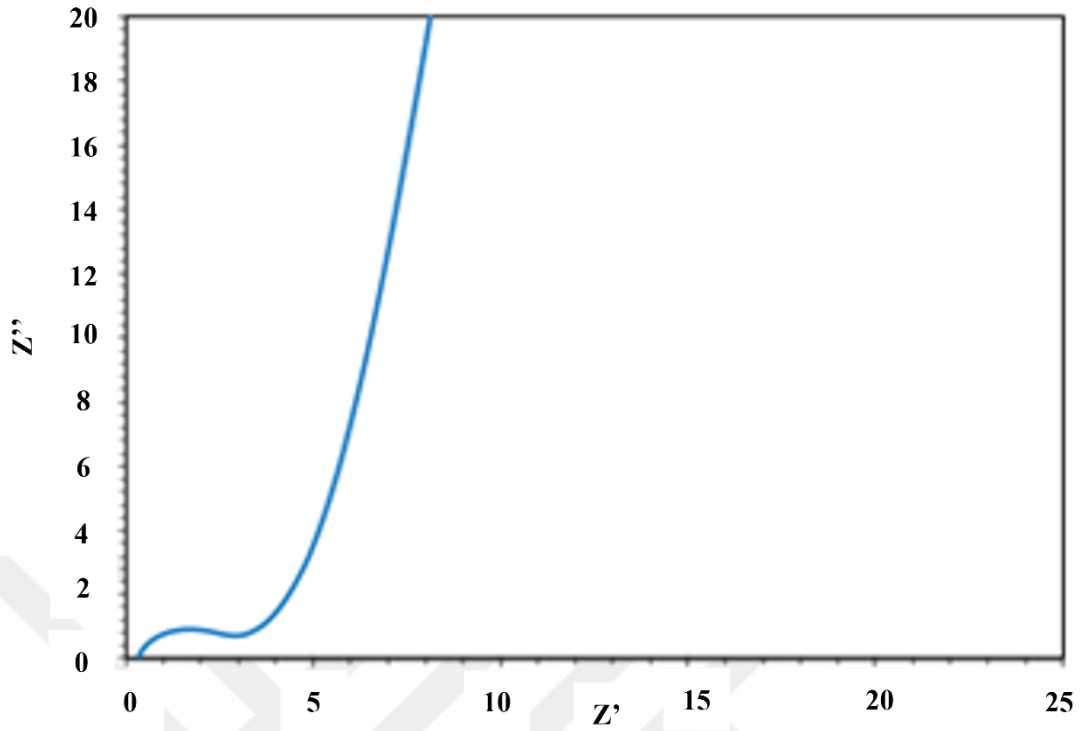
İkili elektrot konfigürasyonunda 1 M H₂SO₄ elektrolitinde NrGO elektrotunun 20 mV s⁻¹ tarama hızında 0-0.8 V ve 0-1 V çalışma potansiyeli aralıklarındaki CV grafikleri Şekil 4.43a'da verilmiştir. NrGO elektrotunun 0-0.8 V potansiyel aralığında 190.3 F g⁻¹, 0-1 V potansiyel aralığında ise 261.1 F g⁻¹ özgül kapasitans gösterdiği hesaplanmıştır. Daha geniş çalışma potansiyel aralığında (0-1 V) elde edilen kapasitans değerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.43b'de örneğin 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığında ve 0.5-2 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri verilmiştir. GŞD analizi ile NrGO örneğinin 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığında kapasitans değerleri sırasıyla 156, 152.4 ve 149 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 0.5-2 A g⁻¹ aralığında elektrotun kapasitansının %95.5'ini koruduğu ve yüksek kararlılık sergilediği saptanmıştır. NrGO elektrotunun 0-1 V çalışma potansiyel aralığındaki 0.5 ve 1 A g⁻¹ değerlerindeki GŞD grafiği ise Şekil 4.43c'de verilmiştir. Bu koşullarda örneğin spesifik kapasitans değeri sırasıyla 166.5 ve 164.5 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. CV analizlerine benzer şekilde daha geniş çalışma potansiyel aralığında (0-1 V) elde edilen kapasitans değerinin 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığındaki kapasitans değerine kıyasla nispeten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda geniş çalışma potansiyel aralığında (0-1 V) NrGO örneğinin enerji yoğunluğu değeri 5.71 Wh kg⁻¹ iken 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığında bu değer 3.39 Wh kg⁻¹'dir. Bu durum NrGO yapısı için yüksek özgül kapasitans ve enerji yoğunluğu sağlayan en iyi potansiyel aralığın 0-1 V olduğunu göstermektedir. Süperkapasitör uygulamalarında elektroaktif malzemelerden beklenen bir başka önemli kriter döngü kararlılığıdır. NrGO elektrotunun 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda tekrar eden 5000 döngü sonunda elektrotunun döngü kararlılığı Şekil 4.43d'de verilmişti. 5000 döngü

sonunda NrGO elektrotunun performansının % 95.9'unu koruduğu saptanmıştır. Analizler sonucunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda NrGO elektrotunun yüksek elektrokimyasal performans ile birlikte uzun döngü ömrüne sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.43 İkili elektrot konfigürasyonunda 1 M H₂SO₄ elektrolitte NrGO örneğinin a) 20 mV s⁻¹ tarama hızında farklı çalışma potansiyel aralıklarındaki CV grafikleri, b) 0-0.8 V çalışma potansiyel aralığındaki 0.5 ve 2 A g⁻¹ yoğunluklarındaki GŞD grafikleri, c) 0-1 V çalışma potansiyel aralığındaki 0.5 A g⁻¹ ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri ve d) 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda döngü kararlılığı

Gerçekleştirilen elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizi sonucunda (Şekil 4.44) ise NrGO elektrotunun ESR direnci 0.421 Ω olarak belirlenirken, R_{ct} değerinin ise 2.13 Ω olduğu belirlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde (10⁴ – 1 Hz) oluşan doğru ise elektrotun kapasitif davranışı yansıtmaktadır. NrGO elektronunun nyquist eğrisinin düşük frekans bölgesinde yüksek eğime sahip olması, elektrolit iyonlarının malzeme içerisinde iyi bir şekilde difüzyon özelliği gösterdiğini ve NrGO'nun yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.44 İkili elektrot konfigürasyonunda 1 M H_2SO_4 elektrolitinde NrGO elektrotunun Nyquist grafiği

Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal performansı incelenmiş olan NrGO elektrotunun Çizelge 4.2’de benzer çalışmalarla karşılaştırması verilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda da görüldüğü gibi NrGO gibi tek bir bileşen içeren elektrot malzemelerinin değişken spesifik kapasitans değerlerine, bununla birlikte üstün hız kararlılığı ve döngü kararlılığına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Literatürdeki çalışmalardaki bu değişken spesifik kapasitans değerleri, kullanılan GO’in kimyasal yapısı, kullanılan azot kaynağı, deoksijenasyon ve azot katkılama prosesi üzerinde belirleyici rol oynayan tepkime koşulları, elektrot hazırlama yöntemi ve elektrot konfigürasyonu gibi parametrelerin farklılığından ileri gelmektedir. Tez çalışması kapsamında farklı elektrolitlerde ve elektrot konfigürasyonlarında hazırlanmış olan NrGO temelli elektrotların, literatürdeki çalışmalarla benzer seviyede spesifik kapasitansa sahip oldukları, yüksek döngü ve hız performansı ortaya koydukları belirlenmiştir. Bu üstün performans eşanlı olarak yürütülmüş olan deoksijenasyon ve azot katkılama prosesleri sonucunda, yüksek C/O oranına sahip (13.84) ve etkin N katkılamanın (%8) sağlandığı N-rGO nanotabakalarının elde edilmesinden ileri gelmektedir. Oksijenli fonksiyonel grupların önemli miktarda

giderilmesi ve grafen tabakalarında π -ağının restorasyonunun sağlanması ile iletkenliği yüksek indirgenmiş grafen oksit nanotabakaları elde edilmiş olup, önemli miktarda piridinik N, pirolük N ve grafitik N gruplarının yapıya katkılanması ile elektrolit iyonları ile etkileşimi yüksek ve psödokapasitans mekanizması ile de enerji depolayabilen azot katkılı yapılar başarıyla hazırlanmıştır.

Çizelge 4.2 Literatürdeki bazı NrGO temelli yapıların süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar

Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrot Konfigürasyon	Elektrolit	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F g ⁻¹	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Khademi vd., 2021	rGO/GO	Üçlü	17 M NaClO ₄	-1.15-1.15	59.7 (0.1 A g ⁻¹)	13 (10 A g ⁻¹)	%84 (10000)
Cheng vd., 2018	NrGO	Üçlü	6 M KOH	-1-0	335	258.3 (5 A g ⁻¹)	%95.3 (10000)
Z. Li vd., 2020	N/S katkılı grafen	Üçlü	6 M KOH	-1.2-0	386.5	277.1 (10 A g ⁻¹)	%94.5 (5000)
Bharathidasan vd., 2018	NrGO	Üçlü	0.25 M H ₂ SO ₄	0-0.8	332 (0.5 A g ⁻¹)	206 (5 A g ⁻¹)	-
Du vd., 2013	Azot Katkılı Grafen Tabakaları	Üçlü	1 M H ₂ SO ₄	-0.2-0.8	140.3 (20 mV s ⁻¹)	130.5 (100mV/s)	~% 95 (1300)
Y. Zhang vd., 2017	Azot Katkılı Grafen Aerojel	Üçlü	6 M KOH	-0.9-0	244 (0.2 A g ⁻¹)	124.44 (5 A g ⁻¹)	%96.2 (5000)
Balaji vd., 2016	Azot Katkılı Grafen	Üçlü	1 M H ₂ SO ₄	-0.5-0.7	286 (0.5 A g ⁻¹)	217 (5 A g ⁻¹)	%98 (1000)
B. Jiang vd., 2012)	Azot Katkılı Grafen	Üçlü	6 M KOH	-1.1- -0.1	144.6 (0.2 A g ⁻¹)	102 (2 A g ⁻¹)	%90 (500)
L. Sun vd., 2012	NrGO	Üçlü	6 M KOH	-1.1- -0.1	326 (0.2 A g ⁻¹)	174 (10 A g ⁻¹)	%99.58 (2000)
Śliwak vd., 2017	NrGO	Üçlü	6 M KOH	-0.9-0	250 (1 mV s ⁻¹)	244 (100 mV s ⁻¹)	%92 (5000)

Çizelge 4.2 Literatürdeki bazı NrGO temelli yapıların süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar (devam)

K. Wang vd., 2014	NrGO	Üçlü	6 M KOH	-1-0	295 (5 A g ⁻¹)	-	%89.8 (5000)
Kakaei vd., 2018	NrGO	İkili	6 M KOH	0-0.8	383 (1 A g ⁻¹)	-	-
T. K. Das vd., 2019)	NrGO	İkili	6 M KOH	0-1	179 (0.1 A g ⁻¹)	155.5 (1 A g ⁻¹)	%97 (1000)
Gao vd., 2019	NrGO Hidrojel	İkili	1 M H ₂ SO ₄	0-0.8	519.8	-	%93.3 (15000)
G. Wang vd., 2014	Azot Katkılı Grafen Tabakaları	İkili	1 M H ₂ SO ₄	0-1	242 (1 A g ⁻¹)	162.14 (30 A/g)	%97.6 (5000)
Y. Z. Liu vd., 2016	Azot Katkılı Grafen	İkili	6 M KOH	0-0.9	205.3 (0.1 A g ⁻¹)	~95 (10 A/g)	%92.5 (3500)
Kannan vd., 2017	N-S Katkılı Grafen	İkili	1 M LiPF ₆	0-3	146.6 (0.8 A g ⁻¹)	-	%94.5 (25000)
He vd., 2016	Azot Katkılı Grafen	İkili	6 M KOH	0-0.8	175 (0.5 A g ⁻¹)	75 (5 A g ⁻¹)	~%100(5000)
Huang vd., 2016	Azot Katkılı Grafen	İkili	6 M KOH	0-1	223 (0.29 A g ⁻¹)	184 (35.7 A g ⁻¹)	-
Bu Çalışma	NrGO	Üçlü	Na ₂ SO ₄	-1.2-0.2	160.2 (0.5 A g ⁻¹)	116.5 (5 A g ⁻¹)	-
		Üçlü	H ₂ SO ₄	0-0.8	220.8 (0.5 A g ⁻¹)	182.9 (5 A g ⁻¹)	% 99.1 (1000)
		İkili	H ₂ SO ₄	0-1	166.5 (0.5 A g ⁻¹)	164.5 (1 A g ⁻¹)	% 95.9 (5000)
				0-1	261.1 (20 mV s ⁻¹)	-	

4.2.2 Polianilin (PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu

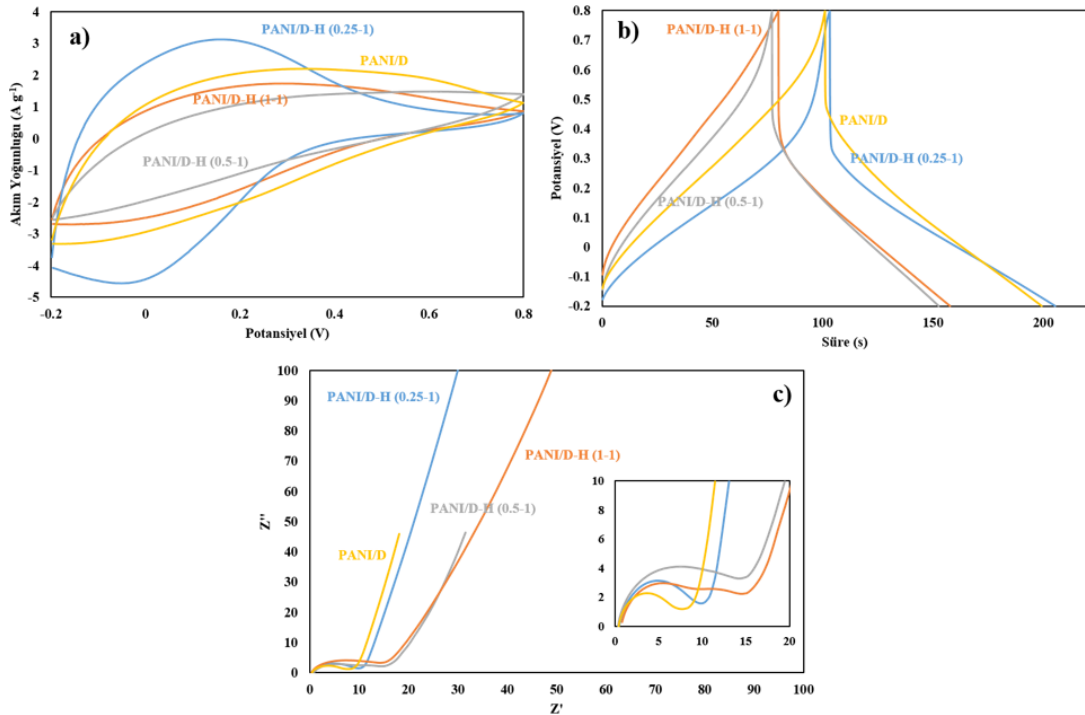
PANI temelli süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının incelendiği literatür çalışmalarında PANI veya PANI temelli elektrotlarının 0.8 ile 1.0 V çalışma potansiyel aralığında şarj-deşarj analizlerinin gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Ek olarak çalışma potansiyel aralığı 0.6 V değerini geçmeyen PANI temelli süperkapasitörlerin, sahip oldukları düşük enerji-güç yoğunlukları nedeniyle, elektrokimyasal olarak bir önemi yoktur (Eftekharı vd., 2017). Bu nedenle, tez çalışması kapsamında PANI temelli elektrot

malzemeleri için çalışma potansiyel aralığının özgül kapasitansa ve enerji-güç yoğunluğu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Literatür çalışmalarında, PANI elektrotlarının asit elektrolitlerde elektrokimyasal performansının, 0.8 V değerinin üzerindeki potansiyellerde polimerik yapısının bozulması ve 0-0.2 V aralığından düşük potansiyellerde ise yapının tümüyle indirgenmesi sonucunda, ciddi oranda düştüğü anlaşılmıştır. (Bilal vd., , 2018). Bu doğrultuda hazırlanan PANI örneklerinden en yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesi adına PANI örneği için literatürde yaygın olarak kullanılan -0.2 V – 0.8 V çalışma voltaj aralığında elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında yüksek çözünürlüğe ve yüksek iletkenliğe sahip PANI'nin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda anilin monomerinin yerinde polimerizasyon yöntemiyle H₂SO₄ (0.1 M) ve farklı oranlarda DBSA (0.025 – 0.1 M) ile katkılanmış PANI sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen DBSA katkılı PANI/D, hem DBSA hem H₂SO₄ katkılı PANI/D-H (0.25-1) (DBSA:H₂SO₄ 0.025:0.1 n/n), PANI/D-H (0.5-1) (DBSA:H₂SO₄ 0.05:0.1 n/n), PANI/D-H (1-1) (DBSA:H₂SO₄ 0.1:0.1 n/n) örneklerin ikili elektrot konfigürasyonunda 20 mV s⁻¹ tarama hızı değerinde ve -0.2-0.8 V çalışma potansiyel aralığındaki CV grafiği Şekil 4.45a'da verilmiştir. Örneklerin spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 271.75, 324.37, 155.6 ve 212.11 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen CV grafikleri incelendiğinde sentezlenen PANI örneklerinin hepsinde saf PANI'e ait karakteristik iki redoks geçişi de görülmüştür. Bu redoks çiftlerinin birincisi yaklaşık 0.2 V bölgesinde bulunan lökoemeraldin/emeraldin (tamamen indirgenmiş/yarı yükseltgenmiş polimer) geçişine, ikincisi ise yaklaşık 0.5 V bölgesinde bulunan emeraldin/permigranilin (yarı yükseltgenmiş polimer/tamamen yükseltgenmiş polimer) geçişine karşılık gelmektedir (Altınışik vd., 2023). Şekil 4.45b'de sentezlenen PANI/D, PANI/D-H (0.25-1), PANI/D-H (0.5-1) ve PANI/D-H (1-1) örneklerinin 1 A g⁻¹ yoğunluk değerinde ve -0.2-0.8 potansiyelleri aralığındaki GŞD grafikleri verilmiştir. GŞD analizi ile PANI örneklerine ait kapasitans değerleri sırasıyla 270.06, 282.11, 237.25 ve 216.11 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Tez kapsamında sentezlenen PANI yapılarının Nyquist grafiği ise Şekil 4.45c'de verilmiştir. PANI/D, PANI/D-H (0.25-1), PANI/D-H (0.5-1) ve PANI/D-H (1-1) elektrotlarının ESR değerleri sırasıyla 0.4 Ω, 0.51 Ω, 0.82 Ω, ve 0.33 Ω olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde R_{ct} değerleri ise sırasıyla 7.3

Ω , 8.2 Ω , 10 Ω ve 13 Ω olarak hesaplanmıştır. DBSA katkılı PANI/D, H₂SO₄ katkılı PANI/H ve DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI/D-H (0.25-1) elektrotunun düşük frekans bölgesinde ise Nyquist grafiğindeki eğrinin eğimi diğer elektrotlara göre daha dik şekilde olması, elektrokimyasal performansının yüksek olduğunu ve ideal kapasitöre yakın bir davranış sergilediğini göstermektedir.

TGA analizi DBSA'nın elektrot malzemesi içinde kayda değer miktarda varlığına işaret etmişti (Şekil 4.11). DBSA etkin bir stabilizör ve katkılayıcı ajan olmakla birlikte kullanılan DBSA derişiminin 0.1 M gibi yüksek miktarlara ulaşması ile birlikte PANI/D-H (1-1) elektrokimyasal performansın önemli ölçüde azaldığı saptanmıştır. Bu durumun, PANI zincirleri ile iyi bir etkileşime sahip olan ancak elektroaktif performansa doğrudan katkı sağlamayan DBSA'nın elektrot malzemesi içerisindeki kütsel miktarının önemli ölçüde artmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Elde edilen bulgular doğrultusunda en iyi performans sergileyen örnekler DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI/D-H (0.25-1) ve DBSA katkılı PANI/D olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3).



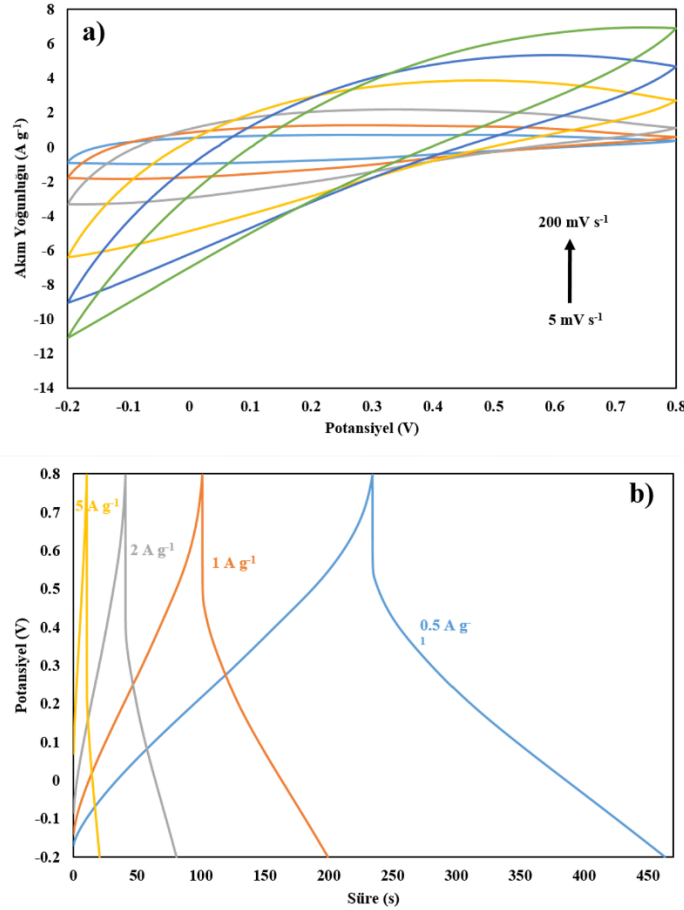
Şekil 4.45 Farklı katkılı PANI örneklerinin a) 20 mV s⁻¹ tarama hızında CV grafikleri, b) 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda GŞD grafikleri ve c) Nyquist grafiği

Çizelge 4.3 Sentezlenen PANI örneklerinin ikili elektrot konfigürasyonda 1 M H₂SO₄ elektrolitte -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığından CV, GŞD ve EIS sonuçları

Örnek adı	Analiz*	Analiz koşulu	Kapasitans, F g ⁻¹	ESR, Ω	R _{ct} , Ω
PANI/D	CV	20 mV s ⁻¹	271.75	0.4	7.3
	GŞD	1 A g ⁻¹	270.06		
PANI/D-H (0.25-1)	CV	20 mV s ⁻¹	324.37	0.51	8.2
	GŞD	1 A g ⁻¹	282.11		
PANI/D-H (0.5-1)	CV	20 mV s ⁻¹	155.6	0.82	10
	GŞD	1 A g ⁻¹	234.25		
PANI/D-H (1-1)	CV	20 mV s ⁻¹	212.11	0.33	13
	GŞD	1 A g ⁻¹	216.11		

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş PANI yapıları içerisinde en yüksek performans sergileyen yapı DBSA ile katkılı PANI/D elektrotu olmuştur. PANI/D elektrotunun farklı tarama hızlarında CV grafikleri. Tarama hızının artmasıyla birlikte akım değerleri de artış göstermiştir. PANI/D elektrotları 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 420.12, 353.19, 274.22, 159.04, 86.16 ve 39.15 F g⁻¹ kapasitans sergilemiştir. PANI/D örneğinin 0.5 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri Şekil 4.46b’de verilmiştir. Elektrotun 1 A g⁻¹ akım yoğunluğu değerindeki özgül kapasitans değeri 270.06 F g⁻¹ iken akım yoğunluğu 10 kat artığında spesifik kapasitans değerinin % 85’ini koruyarak 230.1 F g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Bu durum, DBSA katkılı PANI/D elektrotunun kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, tez çalışması kapsamında sentezlenen MnO₂-PANI nanokompoziti sadece DBSA ile katkılı ortamda başarılı şekilde sentezlenememiştir. MnO₂-PANI sentezinde hem MnO₂ kaynağı hem de anilinin oksidasyon ajanı olan KMnO₄, MnCl₂ ile tepkimeye girerek MnO₂ ve eş anlı anilin ile tepkimeye girerek PANI yapısının oluşumunu sağlamaktadır. MnCl₂ ile tepkimesi ancak asidik koşulda gerçekleşirken buna ek olarak iletken polianilin sentezinin gerçekleşebilmesi de asidik ortama bağlıdır. Bazik yapıya sahip KMnO₄ tepkime ortamına eklenmesiyle ortam pH değerinin 7’nin üzerine çıkması nedeniyle PANI/D sentezinde kullanılan DBSA miktarı yeterli gelmemiştir. Bu nedenle ortama kuvvetli asit olan H₂SO₄’ün de eklenmesinin uygun olacağına karar verilmiştir. Bu nedenle en iyi

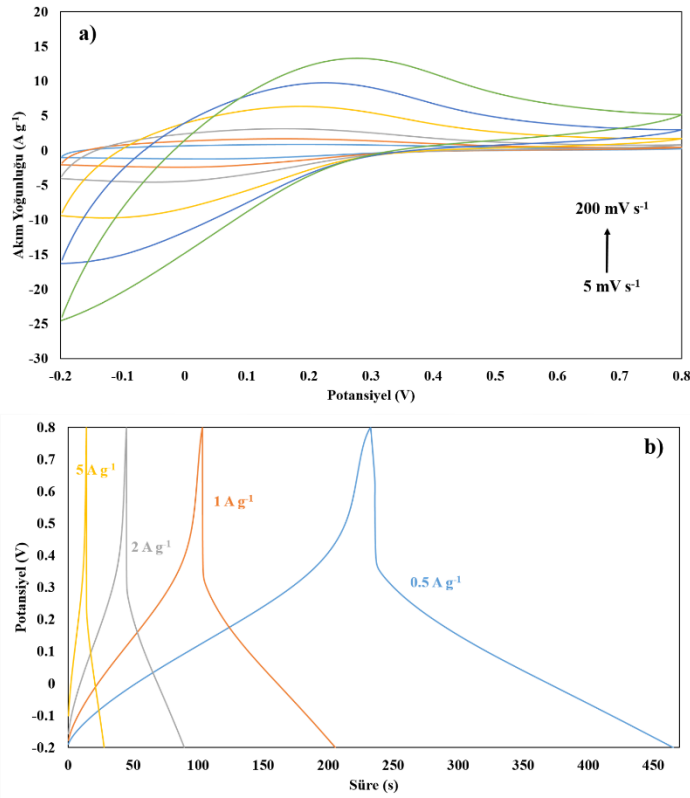
ikinci performansa sahip olan DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI/D-H (0.25-1) sentez koşullarında tez çalışmasının devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.46 PANI/D örneğinin ikili elektrot konfigürasyonunda a) 5 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafiği, b) 0.5-5A g⁻¹ akım yoğunluğunda GŞD grafikleri

PANI yapıları içerisinde en yüksek ikinci performansa sahip DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI/D-H (0.25-1) örneğinin farklı tarama hızlarında CV grafikleri ve kapasitans değerlerinin uygulanan tarama hızına göre değişimi sırasıyla Şekil 4.47a ve Şekil 4.47b’de verilmiştir. Tarama hızının artmasıyla akım değerlerinde artış gözlenmiş ve CV grafiklerinin şekillerinde önemli bir farklılık oluşmamıştır. PANI/D-H (0.25-1) elektrotunun özgül kapasitans değerleri 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 419.42, 375.45, 324.37, 236.71, 166.52 ve 101.66 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. PANI/D-H (0.25-1) örneğinin 0.5-5 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri Şekil

4.47b’de verilmiştir. Elektrotun 0.5 A g^{-1} akım yoğunluğu değerlerinde spesifik kapasitans değeri 273.95 F g^{-1} iken 5 A g^{-1} akım yoğunluğu değerindeki spesifik kapasitans değeri 306.58 F g^{-1} olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğunun 10 kat artırılmasına rağmen kapasitans değerinde artış görülmesi, elektroaktif malzemenin elektrolit ile elektrokimyasal süreçte daha çok etkileşime girmesi ve elektrokimyasal olarak aktifleşen bölgelerin zamanla artması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.47 PANI/D-H (0.25-1) örneğinin ikili elektrot konfigürasyonunda a) 5 ve 200 mV s^{-1} tarama hızları arasındaki CV grafiği, b) $0.5-5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda GSD grafikleri

Çizelge 4.4 organik asit katkılı PANI içeren benzer çalışmaların karşılaştırmasını göstermektedir. Literatürde sıklıkla kullanılan üçlü elektrot konfigürasyonu, elektroaktif malzemelerin sahip olduğu elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması anlamında etkili bir yöntem olmasına rağmen bu konfigürasyonda hesaplanan özgül kapasitans değerleri, pratik uygulamalarda kullanılan kapasitör sistemlerine daha çok benzeyen ve daha gerçekçi bir kapasitans değeri sunan ikili elektrot konfigürasyonuna göre çok daha yüksektir (Stoller ve Ruoff, 2010). İkili elektrot

konfigürasyonu, pratik kapasitörler ile hem konfigürasyon hem de yük depolama ve transfer mekanizması açısından aynıdır (Maiti vd., 2015). Çizelgedeki çalışmalardan elde edilen bulguların önemli ölçüde üçlü elektrot konfigürasyonunda elde edildiği görülmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan yüksek performansa sahip DBSA katkılı PANI/D, DBSA ve H₂SO₄ katkılı PANI/D-H elektrotların eşdeğerleri ile karşılaştırıldığında ikili elektrot konfigürasyonunda yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında organik asit (DBSA) ve organik asit (DBSA) – inorganik asit (H₂SO₄) birlikte katkılanmış PANI elektrotları geçmiş yıllarda literatürde yapılan pek çok çalışma ile karşılaştırıldığında başta spesifik kapasitans ve hız performansı olmak üzere daha üstün elektrokimyasal performans ortaya koymuşlardır. Elektrokimyasal ölçümler ışığında bu üstün performansın yüksek iletkenliğini koruyan polimerik zincirlerin, DBSA'nın stabilizör etkisi nedeniyle elektrot malzemesinin sulu elektrolit iyonları ile daha iyi etkileşimi, yüklerin malzeme iç gözeneklerine daha kolay erişimi, daha geniş elektroaktif yüzey alanı sağlaması ve özellikle yüksek tarama hızı ve akım yoğunluğu değerlerinde difüzyon kısıtlamalarından daha az etkilenmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Su ve organik çözücüler ile daha iyi etkileşimi bulunan PANI/D ve PANI/D-H örneklerinin elektrotlarının spreyle kaplama yöntemi ile daha etkin şekilde hazırlanması ve akım toplayıcılar ile etkileşimlerinin daha kuvvetli olması elektrokimyasal performansı geliştiren bir diğer faktördür. Son olarak, literatürdeki eşdeğerlerine kıyasla daha düşük derişimlerde katkılama asit kullanılması, elektrokimyasal performans için yeterli iletkenliği sağlarken elektrot malzeme bileşiminde katkılama bileşen miktarını sınırladığı için elektrokimyasal performansın üst seviyede kalmasına olanak tanımaktadır.

Çizelge 4.4 Literatürde farklı asitler ile katkılanmış PANI yapılarının süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar

Çalışma	Elektrot malzemesi	Katkılayıcı Asit	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F g ⁻¹	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Y. Wang vd., 2021	2D-ssPANI	0.0005-0.3 M 1, 4-fenilendişboronik Asit, 6M HCl	Üçlü	1.0 M H ₂ SO ₄	0-0.8	378	-	%93.9 (10000)
Yılmaz Erdogan vd., 2020	PANI (grafit substrat)	-	Üçlü	Ethaline İyonik Sıvısı	-0.5-0.6	833 (20 mV s ⁻¹)	400 (200 mV s ⁻¹)	%87 (10000)
Suba Lakshmi vd., 2020	PANI Nanoçubukları	1 M HCl	Üçlü	0.5 M H ₂ SO ₄	-0.2-1	106 (1 A g ⁻¹)	65.41 (5 A g ⁻¹)	%66 (1000)
Shen vd., 2020	PANI/CSA	0.05M CSA-1 M H ₂ SO ₄	Üçlü	1.0 M H ₂ SO ₄	-0.2 – 0.8	600.7 (1 A g ⁻¹)	419.2 (10 A g ⁻¹)	%74 (1000)
Cao vd., 2019	PANI-LDH	1 M HCl	Üçlü	0.5 M K ₃ [Fe(CN) ₆]	-0.4-0.8	592.5 (2 A g ⁻¹)	459.7 (6 A g ⁻¹)	%87 (500)
Bilal vd., 2018	PANI-DBSA-H ₂ SO ₄	0.15 M DBSA 0.5 M H ₂ SO ₄	Üçlü	1.0 M HClO ₄	-0.2 – 0.9	516 (0.5 A g ⁻¹)	266 (25 A g ⁻¹)	%65.4 (1000)
				1.0 M H ₂ SO ₄	0 – 0.9	341 (0.5 A g ⁻¹)	139 (25 A g ⁻¹)	-
P. Das vd., 2021	PANI Nanotüp	Benzen tetrakarboksilik asit	İkili	PVA/H ₂ SO ₄	-0.2-1	107 (0.2 A g ⁻¹)	59.5 (2 A g ⁻¹)	%91 (5000)
Shao vd., 2018	PANI/UiO-66 (MOF)	1 M HCl	İkili	PVA/H ₂ SO ₄	0-0.8	647 (1 A g ⁻¹)	-	%91 (5000)
Bu çalışma	PANI	DBSA	İkili	1.0 M H ₂ SO ₄	-0.2 – 0.8	270.06 (1 A g ⁻¹)	230.18 (5 A g ⁻¹)	-
	PANI	DBSA-H ₂ SO ₄				282.11 (1 A g ⁻¹)	306.8 (5 A g ⁻¹)	-

4.2.3 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-polianilin (NrGO-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu

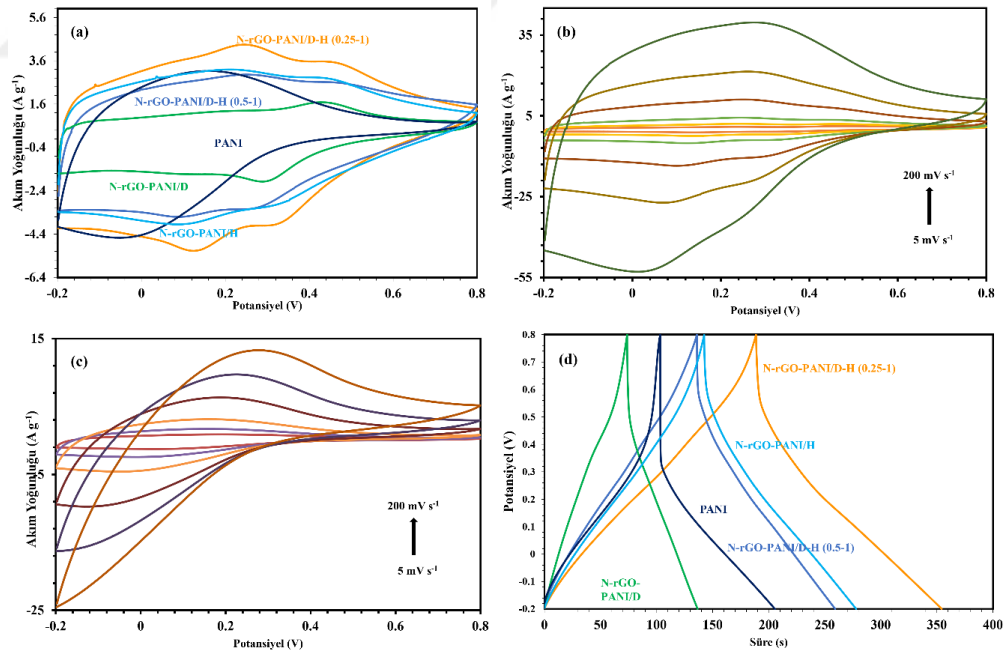
DBSA katkılı NrGO-PANI/D, H₂SO₄ katkılı NrGO-PANI/H, DBSA ve H₂SO₄ ortak katkılı NrGO-PANI/DH ortak katkılı PANI örneklerinin CV grafikleri ikili elektrot konfigürasyonunda 20 mV s⁻¹ tarama hızında Şekil 4.48a'da verilmiştir. Tüm CV grafiklerinde PANI yapısına ait karakteristik iki redoks geçişinin belirgin olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık 0.2 V'deki redoks tepe noktaları, lökomeraldin/emeraldin geçişini,

ve yaklaşık 0.5 V'taki redoks tepe noktaları, emeraldin /pernigranilin geçişine karşılık gelir (Altınışık vd., , 2023). NrGO-PANI/D-H (0.25-1) elektrotundaki tepe noktalarının, NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/D-H (0.5-1) örneklerinde tepe noktalarına kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu durum anilin monomerinin katkılanmasında kullanılan H₂SO₄'ün kompozitin iyon transfer direncini azaltıp iletkenliğini artırması, DBSA'nın ise malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmesidir. Her iki katkı asidinin de kendine özgü özelliklerini gösterebileceği en iyi derişimlerin 0.25:1 (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n) oranı olduğu belirlenmiştir.

Daha yüksek CV alanına sahip, DBSA ve H₂SO₄ katkılı NrGO-PANI nanokompozit elektrotlar daha iyi kapasitif özellikler sergilerken, sadece DBSA katkılı NrGO-PANI ve sadece H₂SO₄ katkılı NrGO-PANI örneklerinin, ortak katkılılara kıyasla önemli ölçüde daha düşük iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.48b ve 4.48c, sırasıyla 5 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızları arasında NrGO-PANI/DH (0.25-1)(DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n) ve PANI (DBSA: H₂SO₄ 0.25:1 n/n) elektrotlarının CV grafiklerini gösterilmiştir. İdeal bir süper kapasitör davranışı olarak, CV analizinde artan tarama hızı ile elektrotların akım cevapları da artmıştır. Ayrıca, tarama hızındaki bu artış, elektrolit iyonlarının elektrot malzemesi içerisindeki difüzyonunu sınırlayarak yüksek tarama hızlarında, elektrot malzemesinin yalnızca yüzey kısmı elektrokimyasal sürece dahil olmasına neden olmaktadır. Bu sebeple, düşük tarama hızlarında açıkça görülebilen redoks tepe noktaları, yüksek tarama hızlarında görünmemektedir. NrGO-PANI yapısının CV grafikleri (Şekil 4.48b), kompozitin bu kısıtlamalardan PANI yapısına kıyasla daha az etkilendiğini göstermektedir (Şekil 4.48c). Saf PANI yapısındaki uygun küçüklükte olmayan parçacık boyutları, malzemenin iç kısımlarının elektrokimyasal sürece katılmasını engellemektedir ve bu durum elektrokimyasal performansı ciddi anlamda azaltmaktadır. Yüksek tarama hızlarında görülemeyen PANI geçiş tepe noktaları, malzemenin sınırlı elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir. Ancak PANI yapısının NrGO yapısı üzerine ince bir film olarak kaplanması ile iyon transferi için iyon difüzyon uzunluğu kısaltılmış ve malzeme yapısal kısıtlamalardan kurtulmuştur.

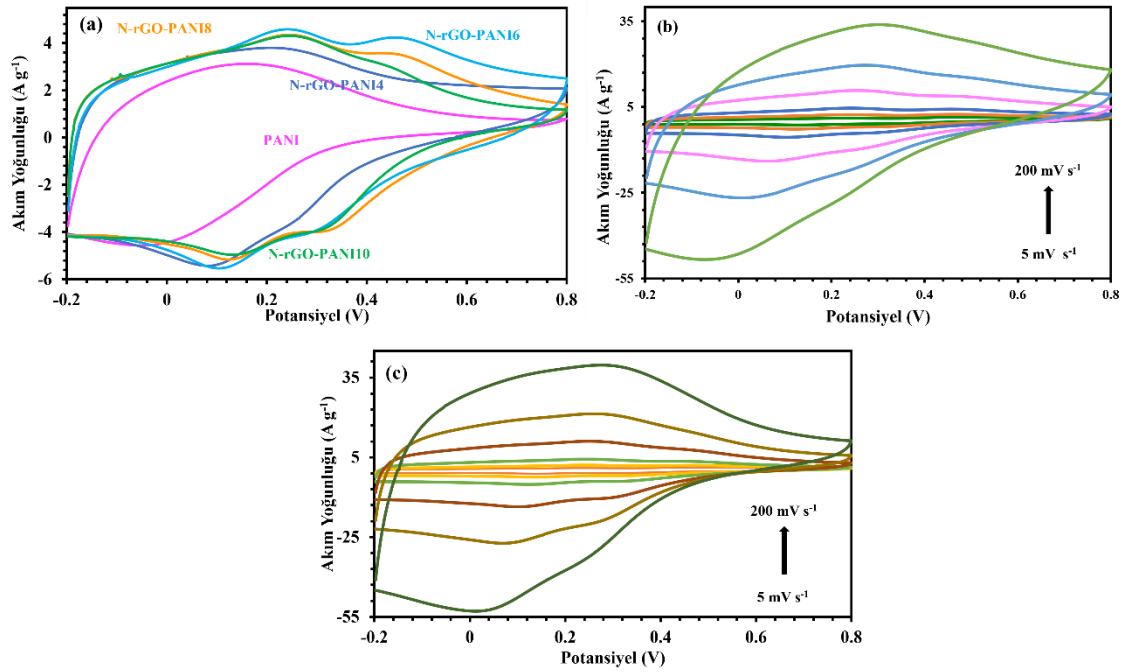
PANI (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n), NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve N-rGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin GŞD grafikleri 1 A g⁻¹ akım

yoğunluğunda Şekil 4.48d'de verilmiştir. PANI, NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin 1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki kapasitansları sırasıyla 282.1, 134.5, 283.1, 264.3 ve 342.7 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. GŞD analizi sonucunda en iyi performansa sahip elektrot malzemesinin NrGO-PANI/DH (0.25-1) olduğu belirlenmiştir. CV grafiklerine benzer şekilde, GŞD analizi de, ortak katkılı NrGO-PANI/DH nanokompozit örneklerinin, PANI ve DBSA katkılı NrGO-PANI/D elektrotlarına kıyasla daha iyi kapasitif özellikler sergilediğini göstermiştir. DBSA ve H_2SO_4 katkılı nanokompozitlerin gelişmiş özgül kapasitansı, mükemmel yüzey özelliklerinden ve yüksek iletkenliklerini korumalarından kaynaklanmaktadır. Katkılama işlemi, yüksek elektroaktif yüzey alanına, düşük iyon transfer mesafesine, elektrolit iyonları ile iyi ıslanabilirliğe ve yüksek iletkenliğe sahip ultra ince kararlı nanokompozit 2-D ağların oluşumunu sağlamıştır. Bununla birlikte, DBSA/ H_2SO_4 molar oranındaki artış, spesifik kapasitansta bir azalmaya neden olmuştur; bu, nanokompozit yapı ile yüksek etkileşime sahip DBSA moleküllerinin sayısının artması, dolayısıyla elektronik iletkenliğin ve iyon transferinin azalmasına bağlanabilir.



Şekil 4.48 a) PANI (0.25-1), NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin 20 mV s^{-1} tarama hızındaki CV grafikleri, b) NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneğinin c) PANI (0.25-1) örneğinin $5-200 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızlarındaki CV grafikleri, d) PANI (0.25-1), NrGO-PANI/D, NrGO-PANI/H, NrGO-PANI/DH (0.5-1) ve NrGO-PANI/DH (0.25-1) örneklerinin 1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki GŞD grafikleri

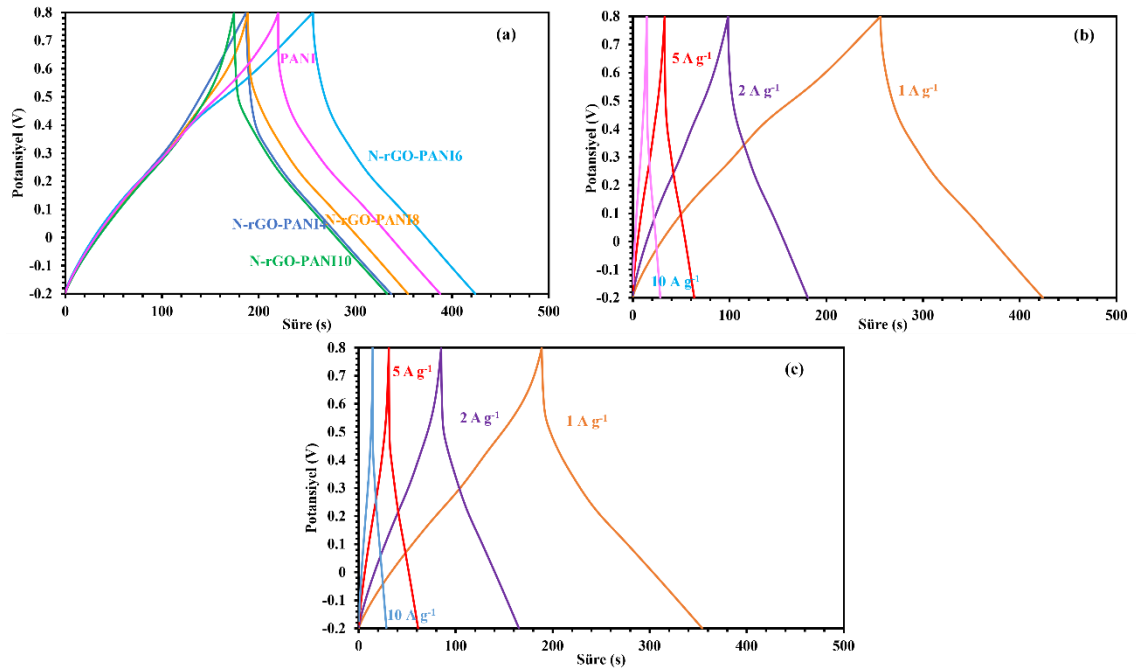
NrGO nano tabakalarını kaplayan PANI miktarının NrGO-PANI örneklerinin elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisini belirlemek için farklı oranlarda NrGO:anilin (1:4–10 m/m) (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n) içeren sentezler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.49a, -0.2-0.8 V potansiyel aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve N-rGOPANI10 örneklerinin CV grafiklerini göstermektedir. Her bir nanokompozit, PANI'nin redoks geçişlerini gösterirken, NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 elektrotları daha yüksek CV alanı ile birlikte daha yüksek spesifik kapasitans göstermiştir. NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 örneklerinin farklı tarama hızlarındaki CV grafikleri ise Şekil 4.49b ve 4.49c'de verilmiştir. Her iki örnekte de tarama hızındaki artışla birlikte akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmiş ve CV grafiklerinin şekillerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.49 a) NrGO-PANI (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO:anilin 1:4–10 m/m) örneklerinin 20 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri, b) N-rGO-PANI6 örneğinin 5-200 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri, c) N-rGO-PANI8 örneğinin 5-200 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri

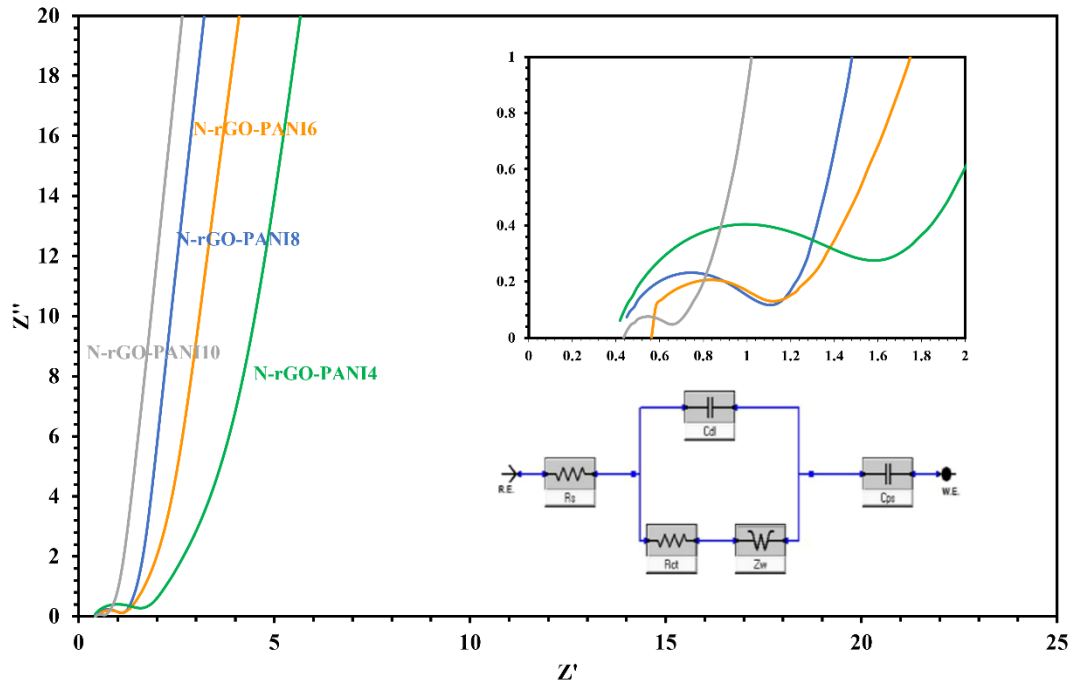
Farklı anilin/NrGO oranlarıyla üretilen NrGO-PANI elektrotlarının spesifik kapasitans değerlerini incelemek için GŞD analizi de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.50a, -0.2 ve 0.8 V

arasında 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda NrGO-PANI (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO:anilin 1:4–10, m/m) örneklerinin GŞD grafiklerini göstermektedir. NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 elektrotlarının 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki özgül kapasitans değerleri sırasıyla 310, 346.3, 342.7 ve 325.6 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. PANI (282.1 F g⁻¹, Şekil 4.48d) ile karşılaştırıldığında, NrGO-PANI nanokompozitleri, PANI polimerik filmlerin heteroatom katkılı, oldukça iletken NrGO nano tabakaları üzerinde ince film kaplaması nedeniyle daha yüksek spesifik kapasitans değerleri sergilemiştir. Ek olarak, anilin/N-rGO oranındaki artış, spesifik kapasitansın artmasına neden olurken, ancak anilin miktarındaki (NrGO-PANI10) daha fazla artış, iyon transfer mesafesinin artmasından da sorumlu olan nanokompozit film üzerindeki PANI tabakasının kalınlaşması nedeniyle kapasitansta bir azalmaya yol açmıştır. NrGO-PANI6 ve NrGO-PANI8 elektrotlarının 1 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri Şekil 4.48b ve 4.48c'de gösterilmiştir. 1 ile 10 A g⁻¹ akım yoğunluklarında NrGO-PANI6 elektrotlarının kapasitans değerleri 346.3 ve 345.9 F g⁻¹ olarak belirlenirken (% 99.9), NrGO-PANI8 elektrotlarının kapasitans değerleri sırasıyla 342.7 ve 342.2 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.50 a) NrGO-PANI (DBSA:H₂SO₄ 0.25:1 n/n, NrGO:anilin 1:4–10, m/m) örneklerinin 1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki GŞD grafikleri, b) NrGO-PANI6 örneğinin 1-10 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri, c) NrGO-PANI8 örneğinin 1 ve 10 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri

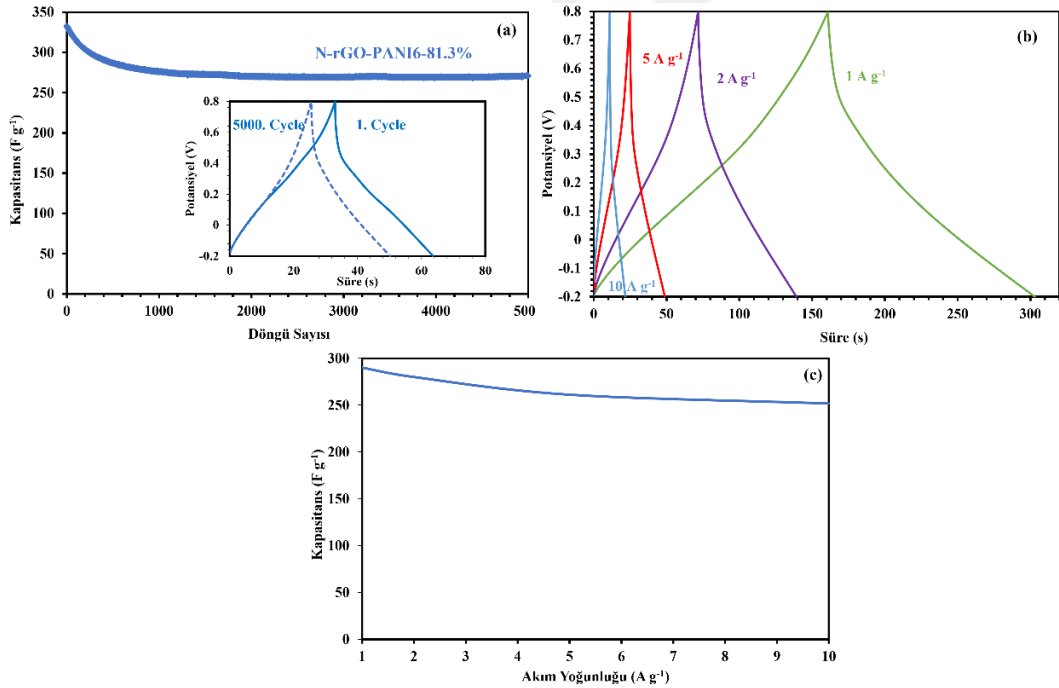
NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 elektrotlarının Nyquist grafikleri, Şekil 4.51'de verilmiştir. Nyquist grafikleri, yük transfer direnci veren yüksek frekans bölgesinde bir yarım daireden oluşur. NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 elektrotlarının yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} değerleri sırasıyla 0.96 Ω , 0.6 Ω , 0.56 Ω ve 0.19 Ω olarak belirlenmiştir. Mükemmel yüzey özellikleri ve yüksek iletkenlikleri nedeniyle, NrGO-PANI nanokompozitleri çok düşük R_{ct} değerleri sergilemiştir. Ek olarak, düşük frekans bölgesindeki NrGO-PANI elektrotlarının Nyquist grafiğindeki eğrinin eğimi, nanokompozitlerin sahip olduğu elektrokimyasal özelliklerinin ideal kapasitöre yakın olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.51 NrGO-PANI4, NrGO-PANI6, NrGO-PANI8 ve NrGO-PANI10 elektrotlarının Nyquist grafikleri

Elektrot malzemesinin bir süperkapasitör olarak uygulanabilirliği için bir diğer önemli parametre de döngü kararlılığıdır. NrGO-PANI örnekleri arasında en yüksek elektrokimyasal performans gösteren örnek NrGO-PANI6 olarak belirlenmiştir. Buradan yola çıkarak NrGO-PANI6 kompozitinin döngü kararlılığı araştırılmış ve NrGO-PANI6 elektrotunun kapasitansındaki döngü sayısı ile değişim Şekil 4.52a'da gösterilmiştir. NrGO-PANI6 örneği, 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 346.1 F g⁻¹ özgül kapasitans göstermiş,

5000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsünün ardından performansının %81.3'ünü korumuştur. Yüksek döngü kararlılığının en önemli sebebi olarak NrGO nano tabakalarının mükemmel mekanik mukavemeti ve PANI filmi ile NrGO arasındaki güçlü etkileşim gösterilebilir. Bu etkileşim, döngü işlemi sırasında PANI yapılarının sürekli şişmesini-büzülmesini engelleyerek nanokompozitin mekanik dayanımını güçlendirmiştir. Şekil 4.52b, 5000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsünün ardından NrGO-PANI6 elektrotlarının kapasitansının 1-10 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki değişimi göstermektedir. Şekil 4.52c'de gösterildiği gibi, NrGO-PANI6 örneği, 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 290 F g⁻¹ ve 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda ise 251.9 F g⁻¹ özgül kapasitans sergilemiştir. Nanokompozitin uzun şarj-deşarj döngüsünden sonra bile performansının önemli bir kısmını koruduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.52 a) NrGO-PANI6 örneğinin tekrarlı 5000 şarj vedeşarj döngüsü sonrasındaki kararlılığı (5 A g⁻¹), b) NrGO-PANI6 örneğinin döngü sonrası 1-10 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, c) NrGO-PANI6 örneğinin döngü sonrası farklı akım yoğunluğu değerlerindeki kapasitans değerleri

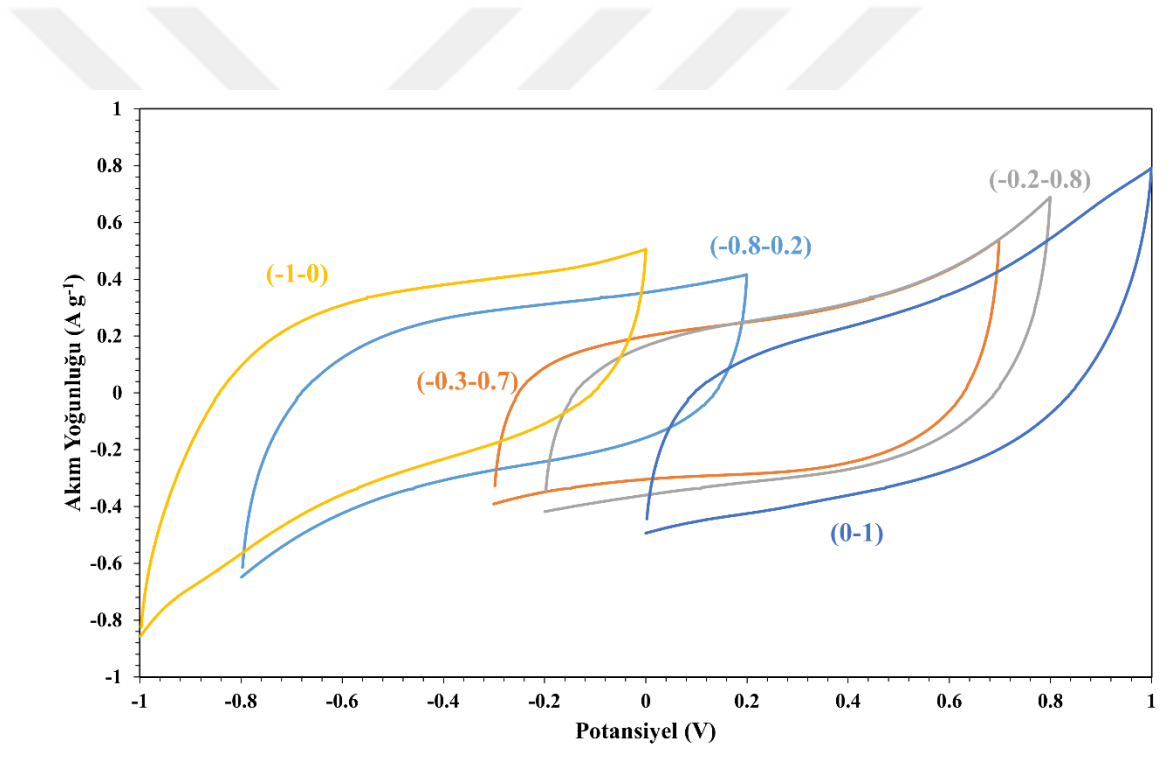
Çizelge 4.5'te, katkılı NrGO-PANI nanokompozitinin elektrokimyasal performansının, PANI için katkı maddesi olarak organik asitlerin kullanıldığı çalışmalarla karşılaştırılması verilmiştir. Literatürde elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansı belirlenirken sıklıkla üçlü elektrot konfigürasyonu kullanılmaktadır ancak, ikili elektrot konfigürasyonu, benzer konfigürasyon ve pratik süperkapasitörlere benzer yük transfer mekanizması nedeniyle üçlü elektrot konfigürasyonuna kıyasla elektrot malzemesi hakkında daha doğru sonuçlar vermektedir. Simetrik iki elektrotlu konfigürasyonda gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümler, NrGO-PANI nanokompozitlerinin yüksek özgül kapasitansa, yüksek döngüsel kararlılığa ve mükemmel hız kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Polimerizasyon için yüksek yüzey alanı ve bol miktarda aktif merkez sağlayan yüksek iletken NrGO nanotabakaları üzerinde anilinın yerinde polimerizasyonu, polimerin NrGO yüzeyinde etkin bir şekilde kaplanmasını sağlamıştır. Ayrıca, PANI'nin DBSA ve H₂SO₄ ile birlikte katkılanması, yüksek iletkenliğin korunmasını ve elektrolitle yüksek ıslanabilirliğe sahip olan NrGO nanotabakaları üzerinde ultra ince polimerik filmlerin oluşumunu sağlamıştır.

Çizelge 4.5 Literatürde Grafen ve PANI içeren kompozitlerin süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Konfigürasyon	Kapasitans (1 A g ⁻¹) (F g ⁻¹)	Kapasitans (10 A g ⁻¹) (F g ⁻¹)	Kararlılık	Döngü Kararlılığı
Dywili vd., 2019	PANI	Üçlü	600.7	419.2	70%	%74 1000
Gao vd., 2018	PANI-Au	Üçlü	292.2 (0.5 A g ⁻¹)	173	60%	%86 3000
Gawli vd., 2016	GO/Pt/DBSA/PANI	Üçlü	227	-	-	%96% 150
Shen vd., 2020	PANI	Üçlü	516 (0.5 A g ⁻¹)	266 (25 A g ⁻¹)	51.5%	%57% 100
Macherla vd., 2021	NCF-PANI	Üçlü	139	97.3	70%	%89 5000
Karri vd., 2019	PANI	Üçlü	350	315	90%	%99 500
Bu çalışma	N-rGO/PANI	İkili	346.3	345.9	99.9%	%81.3 5000

4.2.4 Mangan dioksit (MnO₂) elektrokimyasal karakterizasyonu

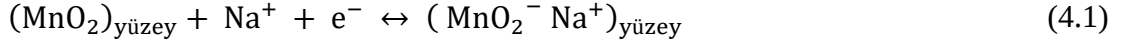
Şekil 4.53’de α -MnO₂ elektrotunun ikili elektrot konfigürasyonunda 1 M Na₂SO₄ sulu elektrolitinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında CV grafikleri verilmiştir. CV ölçümleri (-0.8-0.2 V), (-0.3-0.7 V), (-0.2-0.8 V), (-1-0 V) ve (0-1 V) çalışma potansiyelleri aralığında incelenmiştir. CV ölçümünden bu potansiyel aralıklarındaki özgül kapasitans değerleri sırasıyla 100.1, 97.7, 104.03, 111.03 ve 107.9 F g⁻¹ olarak elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında 1 M Na₂SO₄ elektrolitte α -MnO₂ elektrotunun hız performansı diğer çalışma potansiyel aralıkları ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu için, CV ve GŞD analizleri için (-0.2 – 0.8 V) potansiyel aralığının kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.53 Hidrotermal yöntem ile sentezlenen α -MnO₂ örneğinin 1 M Na₂SO₄ elektrolitte ikili elektrot konfigürasyonunda farklı voltaj aralığındaki CV grafikleri

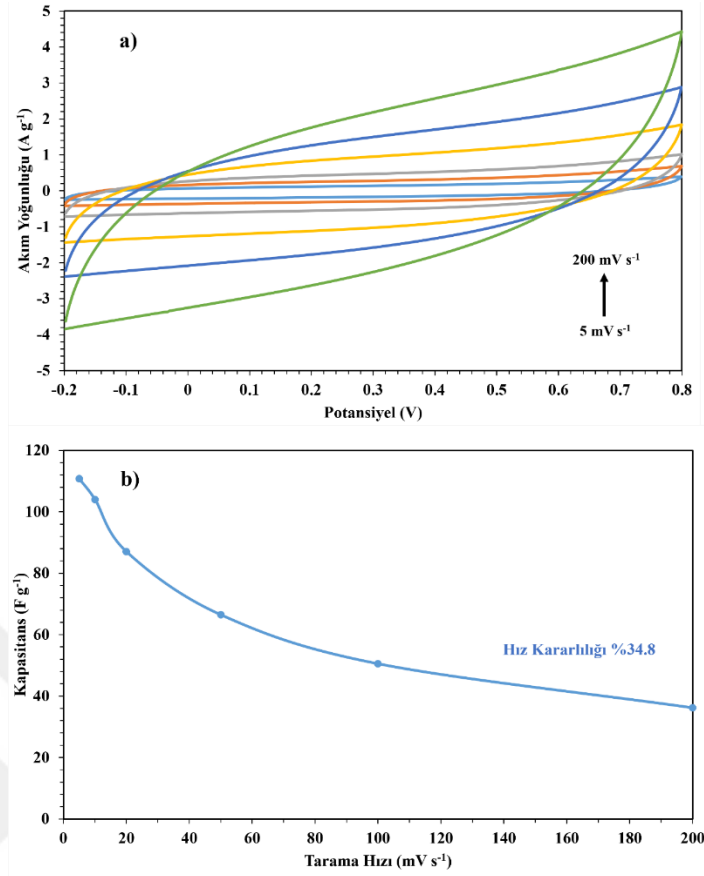
Literatüre göre, Na₂SO₄ elektrolitinde, MnO₂ elektrot malzemesinde yük depolama için önerilen iki mekanizma vardır. Biri elektrot yüzeyinde elektrolit iyonlarının tersinir adsorpsiyonunu/desorpsiyonunu içerir (EÇTK davranışı). Bir diğeri, elektrot/elektrolit arayüzünde elektrolit iyonları için interkalasyon/deinterkalasyon redoks tepkimesini

içerir (psödokapasitör davranışı). EÇTK tipi (Eşitlik 4.1) ve psödokapasitör tipi (Eşitlik 4.2) elektrokimyasal denklemleri aşağıdaki gibi ifade edilir (J. Yang vd., 2019a).



Yukarıda bahsedilen redoks tepkimesi, esas olarak elektrolitten Na^+ ve H^+ iyonlarının gözenekli MnO_2 matrisine difüzyonu ile gerçekleşir ve buna protonik difüzyon denir. Bununla birlikte, protonik difüzyon sınırlı bir işlemdir ve MnO_2 elektrotunda çok hızlı gerçekleşmez. Bu sebeple, yük depolaması yalnızca MnO_2 kristallerinin yüzey atomlarında veya çok ince bir tabakada gerçekleşir ve yüksek bir psödokapasitif performans görünmez.

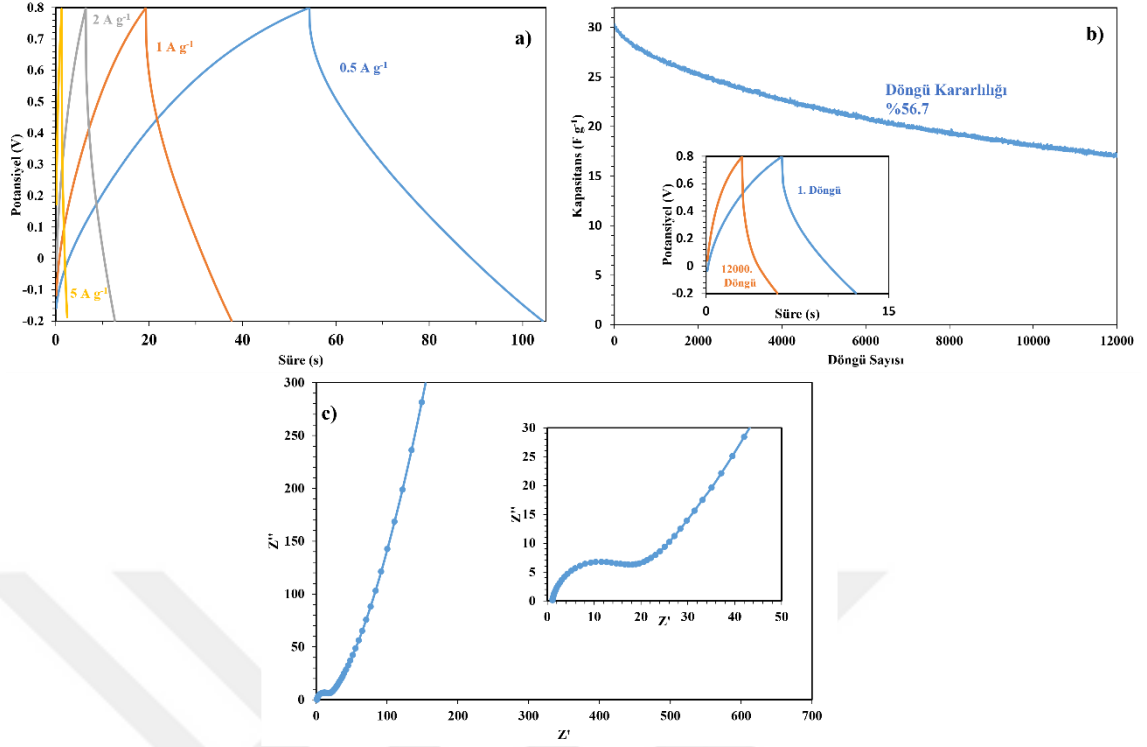
Şekil 4.54a ve Şekil 4.54b’de sırasıyla α - MnO_2 elektrotunun farklı tarama hızlarında (5-200 mV s^{-1}) -0.2-0.8 V potansiyel aralığındaki CV grafiği ve kapasitans değerlerinin bu hızlara göre değişimi verilmiştir. Şekil 4.54a’da tarama hızının artmasıyla akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum α - MnO_2 örneğinin -0.2 – 0.8 V aralığında yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. α - MnO_2 elektrotunun 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s^{-1} tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 110.75, 104.03 , 87.03, 66.48, 50.53 ve 36.2 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. α - MnO_2 elektrotunun spesifik kapasitansının % 34.8’ini korumuş olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.54b).



Şekil 4.54 a) α -MnO₂ elektrotunun farklı tarama hızlarında elde edilen CV grafiği, b) kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi

Saf MnO₂ elektrotlarının bilinen teorik kapasitanslarına kıyasla çok daha düşük bir performans ortaya koyması ve düşük hız kararlılığına sahip olması beklenen bir sonuçtur. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere hazırlanan MnO₂ yapıları yığın halde aglomerasyonlar oluşturmuştur (Şekil 4.24). Bu morfolojik özellik düşük iletkenliğe sahip olan MnO₂ için sadece kısıtlı miktardaki elektrot-elektrolit arayüzeyinin elektrokimyasal prosese katılmasına olanak tanımaktadır. Tek bileşenli saf MnO₂ elektrotun morfolojik kısıtlar elektrolitin elektrot malzemesindeki gözenekler içine nüfuz etmesini zorlaştırmasına ve yüksek temas direncine neden olduğu bilinmektedir. Ek olarak düşük iletkenliğe sahip olan saf α -MnO₂ elektrotlarının pratik uygulamalar için sınırlı performansa sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Jaidev vd., 2011; Ma vd., 2014; Sumboja vd., 2012).

α -MnO₂ elektrotunun 0.5, 1, 2 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri Şekil 4.55a'da verilmiştir. Elektrotun 0.5, 1, 2, ve 5 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki özgül kapasitans değerleri sırasıyla 53.13, 41.03, 30.45 ve 19.06 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca deşarj esnasında oluşan yüksek IR drop değerleri de malzemenin sahip olduğu sınırlı iletkenliğe işaret etmektedir. Şekil 4.55b'de verildiği üzere α -MnO₂ elektrotunun tekrarlı 5000 şarj ve deşarj döngüsü (2 A g⁻¹) sonucunda performansının %72.3'ünü, 12000 tekrarlı şarj deşarj döngüsü sonucunda performansının %56.7'sini koruduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, MnO₂ içeren ve yüksek döngü kararlılığına sahip nanokompozitlerin üretimi için umut vadetmektedir. Şekil 4.55c'de α -MnO₂ elektrotunun Nyquist grafiği verilmiştir. Bu grafikten α -MnO₂ elektrotunun eş değer seri direnç (ESR) değeri 1.11 Ω olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde ise yük transfer direnci (Rct) değeri yaklaşık 19 Ω olarak belirlenmiştir. α -MnO₂ elektrotunun düşük frekans bölgesinde ise iyonların iç gözeneklere ulaşmasının güçlüğü ve zayıf etkileşimi nedeniyle Nyquist grafiğindeki eğrinin eğimi düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum elektrotun ideal kapasitörden uzak bir davranış sergilediğini göstermektedir. MnO₂ gibi psödokapasitans mekanizması ile yük depolayan metal oksitler tek başlarına kendilerine özgü bazı kısıtlamalar nedeniyle yüksek spesifik kapasitans, hız kararlılığı, enerji ve güç yoğunluğu ortaya koyamazlar. MnO₂ nanoyapılarının enerji depolama kapasitelerinin önemli ölçüde artışına olanak tanıyan NrGO gibi karbon nanoyapılar, polianilin gibi iletken polimer yapılar ve Au gibi metal nanotanicikler, MnO₂ temelli elektrot malzemelerinin iletkenliklerinin artırılarak kapasitanslarının yükseltilmesinin yanında döngü ömürlerinin de önemli ölçüde geliştirilmesine yardımcı olacağı düşünülmüştür (Deng vd., 2013; G. Xie vd., 2017).



Şekil 4.55 a) α -MnO₂ elektrotunun 0.5 e 5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafiği, b) α -MnO₂ elektrotunun döngü kararlılığı, c) α -MnO₂ elektrotunun Nyquist grafiği

Literatürde süperkapasitör uygulamasına yönelik MnO₂ içeren çalışmalar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Psödokapasitans mekanizması ile enerji depolayan MnO₂ elektrotlarının teorik kapasitansları 1370 F g⁻¹'dir. Ancak temel olarak düşük iletkenlikleri, morfolojik kısıtlamalarından ileri gelen iyon göç uzaklığının artması, elektroaktif yüzey alanının azalması gibi sınırlamalar nedeniyle bu performanslarını ortaya koyamamaktadır. Bu nedenle literatürde MnO₂ elektrot malzemelerini içeren çalışmalar, nanoboyutta, geniş yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olan MnO₂ nanoyapılarının üretimine ve MnO₂ içeren karbon malzeme temelli kompozitlere odaklanmaktadır. Tez kapsamında MnO₂ temelli nanokompozitlerin hazırlanmasıyla nanokompozite MnO₂ yapılarının katılması, malzemenin iletkenliğini artırılmasına, kapasitansının yükseltilmesine ve en önemlisi döngü ömrünün geliştirilmesine yardımcı olacağı düşünülmüştür. Literatürde farklı yüzey özelliklerine sahip olan ve farklı sentez yöntemleri ile hazırlanmış olan MnO₂ elektrotlarında elektrokimyasal ölçümlerin üçlü elektrot konfigürasyonunda gerçekleştirildiği görülmektedir. Önceki bölümde ikili elektrot konfigürasyonunun, üçlü elektrot konfigürasyonuna göre üstünlüğünden bahsedilmiştir. Bu bağlamda tez çalışması

kapsamında MnO₂ yapıları için üçlü elektrot konfigürasyonu yerine ikili elektrot konfigürasyonunda ölçümler gerçekleştirilmiş ve üretilen MnO₂ elektrotlarının iyi elektrokimyasal performans gösterdiği belirlenmiştir.

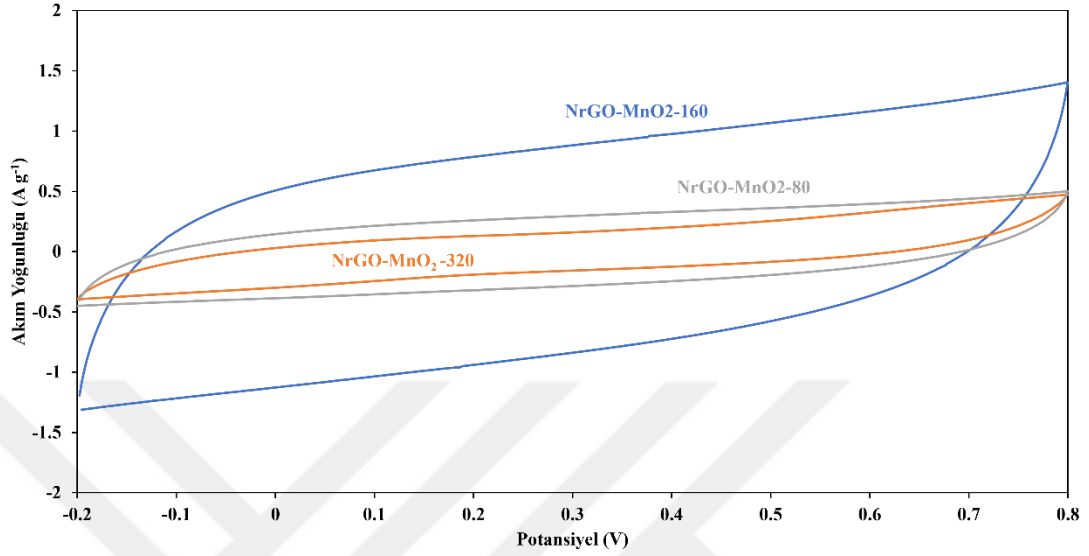
Çizelge 4.6 Literatürde farklı morfolojilere sahip MnO₂ yapılarının süperkapasitör uygulamaları ve ulaşılan sonuçlar

Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrot Konfigürasyonu	Elektrolit	Çalışma voltaj aralığı, (V)	Kapasitans, F g ⁻¹	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Ashokkumar vd., 2021	MnO ₂	Üçlü	6 M KOH	-2-2	91 (10 mV s ⁻¹)	33 (100 mV s ⁻¹)	-
Dai vd., 2022	Elektro-çökelti MnO ₂	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-1	415.4 (1 A g ⁻¹)	-	%97 (200)
Jiang vd., 2021	2D α-MnO ₂	Üçlü	1 M KOH	0-0.7	294.5 (2 A g ⁻¹)	211.7 (20 A g ⁻¹)	%84.4 (5000)
Sunaina vd., 2021	α-MnO ₂	Üçlü	1 M KNO ₃	-0.3-0.7	218.8 (0.5 A g ⁻¹)	-	%92 (5000)
Kumar vd., 2020	MnO ₂	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-0.8	348.2	-	%89 (2000)
Relekar vd., 2018	Porous MnO ₂	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-0.7	127	-	-
Wan vd., 2018	3D MnO ₂ nanofiber	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-1	215.3 (2 mV s ⁻¹)	-	%96 (2000)
Wan vd., 2014	Porous MnO ₂	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-1	452 (2 mV s ⁻¹)	-	-
X. Zhang vd., 2014	Birnesit tipi MnO ₂	Üçlü	1 M Na ₂ SO ₄	0-0.9	308 (0.2 A g ⁻¹)	169.1 (2 A g ⁻¹)	%92 (1000)
Bu çalışma	α-MnO ₂	İkili	1 M Na ₂ SO ₄	- 0.2-0.8	110.8 (5 mV s ⁻¹)	36.2 (200 mV s ⁻¹)	%56.7 (12000)

4.2.5 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit- mangan dioksit (NrGO-MnO₂) elektrokimyasal karakterizasyonu

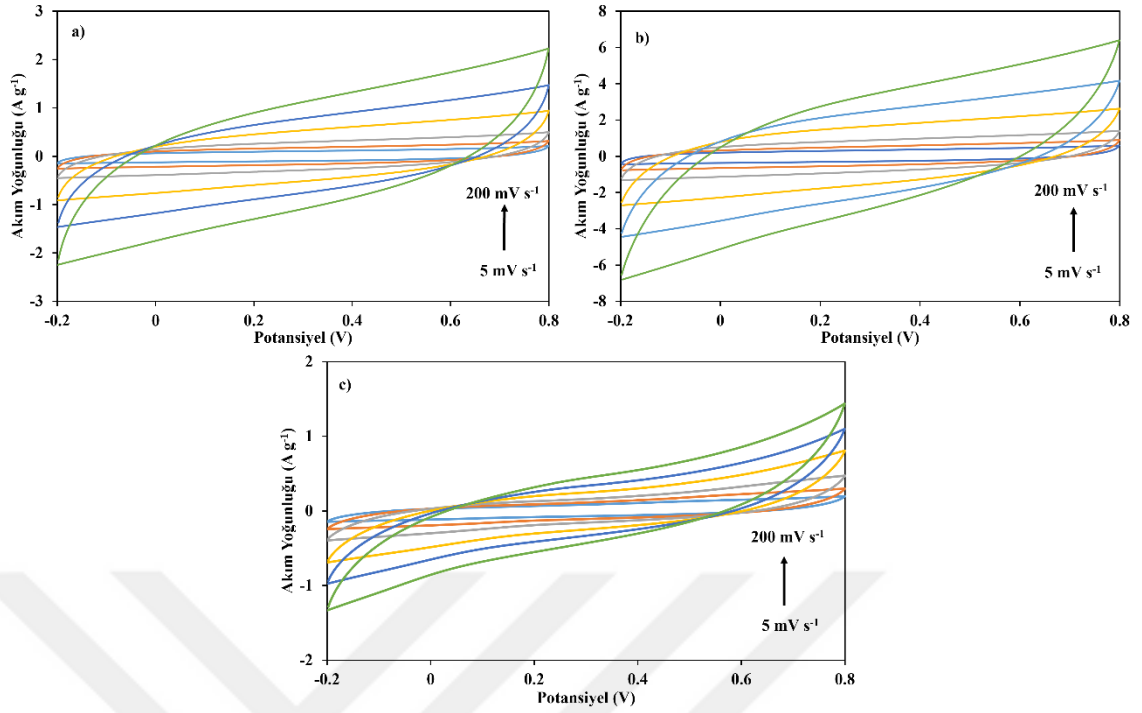
NrGO-MnO₂ örneklerinin ikili konfigürasyonda gerçekleştirilen CV analizinde 20 mV s⁻¹ tarama hızındaki eğri Şekil 4.56'da verilmiştir. Elde edilen CV grafikleri incelendiğinde NrGO-MnO₂-160 elektrotunda CV eğrisinin diğer örneklerinkinden çok daha geniş olduğu görülmektedir. Bu durum NrGO-MnO₂-160 nanokompozitinin en yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunun göstergesidir. NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve

NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının özgül kapasitans değerleri sırasıyla 49.6, 151.2 ve 30.01 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



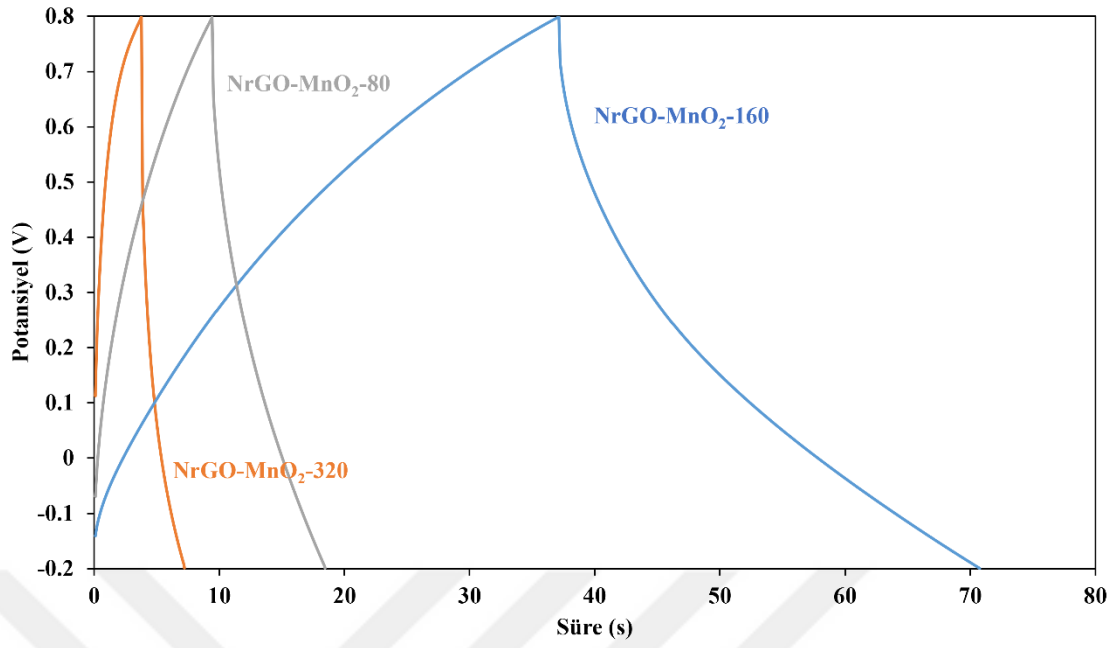
Şekil 4.56 NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının 20 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri

Şekil 4.57’de NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının 5-200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri verilmiştir. NrGO-MnO₂-160 elektrotu, NrGO-MnO₂-80 ve NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının performansını gözle görülür bir biçimde geçerek, 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 224.2, 185.4, 151.2, 109.1, 77.9 ve 51.4 F g⁻¹ kapasitans göstermiştir. NrGO-MnO₂ elektrotunun gösterdiği bu performans, NrGO ve MnO₂ temelli, yüksek elektrokimyasal performansa sahip elektrot malzemelerinin üretilmesi için umut vadetmektedir.



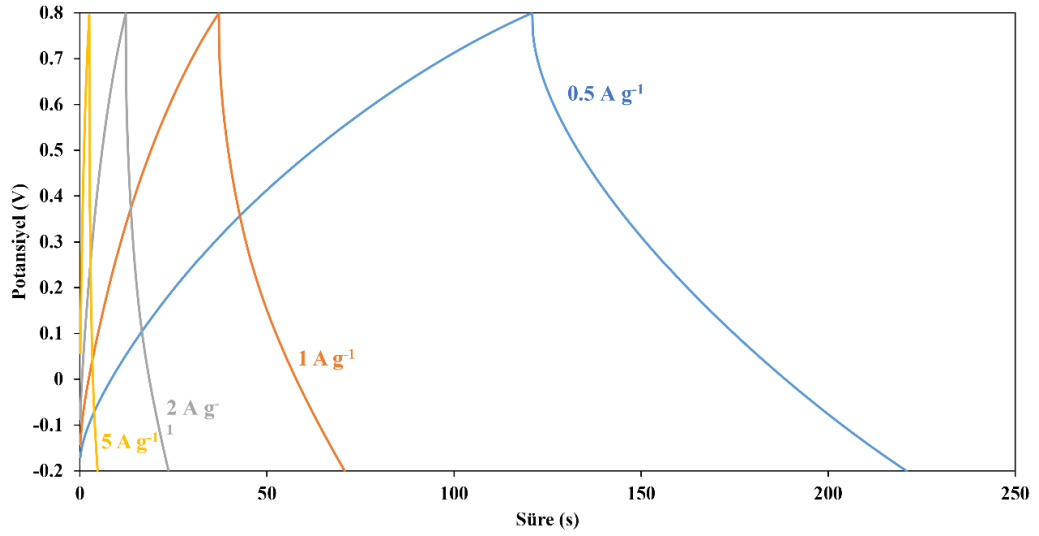
Şekil 4.57 a) NrGO-MnO₂-80, b) NrGO-MnO₂-160, c) NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının 5-200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri

NrGO-MnO₂ örneklerinin ikili elektrot konfigürasyonunda 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri Şekil 4.58’de verilmiştir. NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının özgül kapasitans değerleri sırasıyla 20.7, 73.3 ve 9.8 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.58 NrGO-MnO₂-80, NrGO-MnO₂-160 ve NrGO-MnO₂-320 elektrotlarının 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri

NrGO-MnO₂ kompozitleri arasında en iyi elektrokimyasal performansa sahip NrGO-MnO₂-160 örneğinin 0.5, 1, 2 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri Şekil 4.59'da verilmiştir. Elde edilen kapasitans değerleri sırasıyla 104.78, 73.3, 53.6 ve 32.5 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.59 NrGO-MnO₂-160 örneğine ait 0.5-5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri

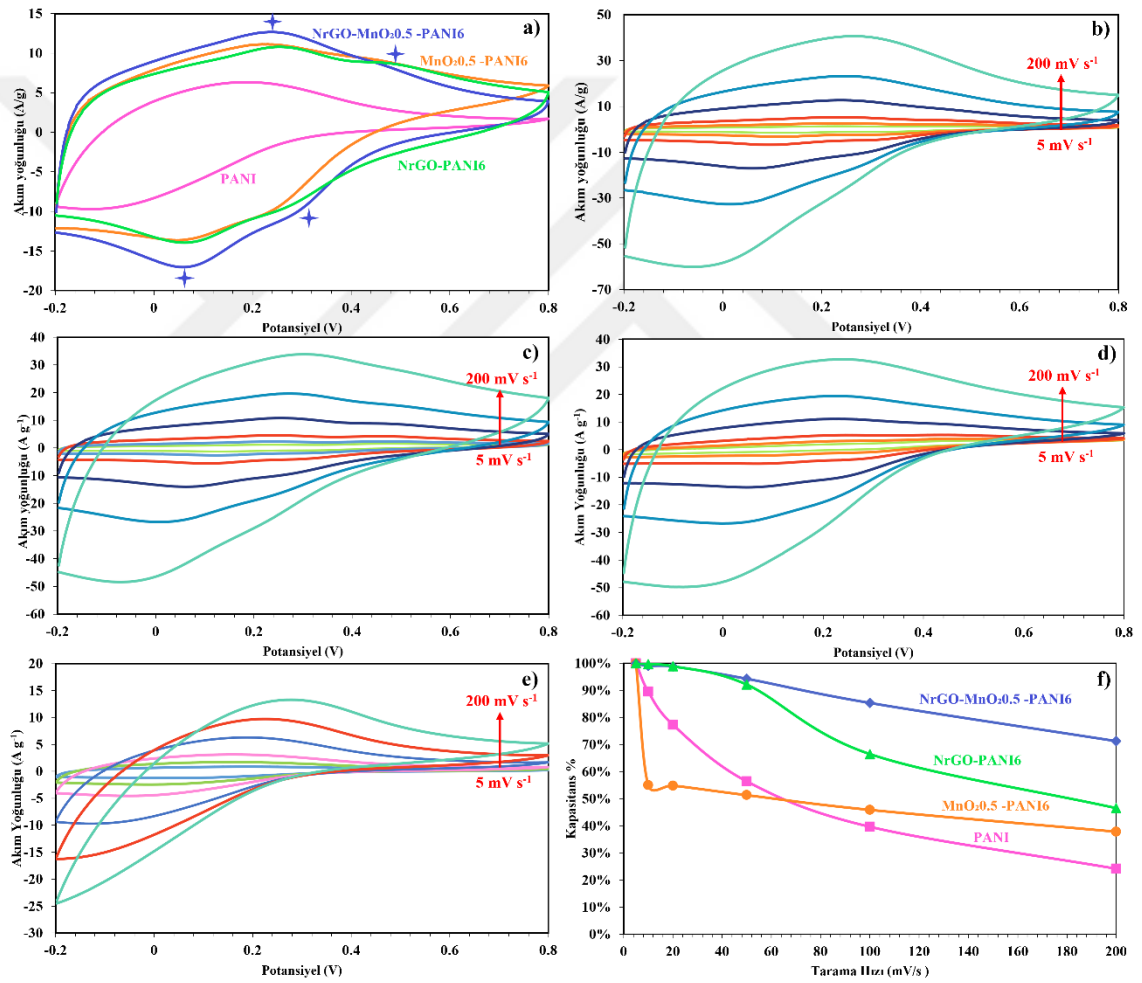
4.2.6 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit-mangan dioksit-polianilin (NrGO-MnO₂-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu

PANI, MnO₂0.5-PANI6, NrGO-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotlarının 50 mV s⁻¹ tarama hızında CV grafikleri Şekil 4.60a'da gösterilmiştir. Söz konusu tarama hızında elektrotların spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 236.6, 530.5, 571.8 ve 635 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. NrGO-MnO₂0.5-PANI6 üçlü nanokompozitinin, ikili nanokompozitler ve PANI ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir spesifik kapasitansa sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 kompozitinde PANI'nın 0.2 V bölgesindeki lökomeraldin/emeraldin ve 0.5 V bölgesindeki emeraldin/pernigranilin geçişine karşılık gelen iki çift karakteristik pikinin diğer elektrotlara göre daha belirgin olduğu görülmüştür (Dominic vd., 2022; Gul vd., 2019; Molapo vd., 2012). Yüksek spesifik kapasitansa ek olarak, üstün hız kararlılığı, süperkapasitör uygulamalarında elektrotların sergilemesi gereken bir diğer önemli özelliktir. 5 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında ölçülen NrGO-MnO₂0.5-PANI6, NrGO-PANI6, MnO₂0.5-PANI6 ve PANI elektrotlarının CV grafikleri sırasıyla Şekil 4.60b-e'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal kararlılığının yüksek olması nedeniyle tarama hızıyla beraber akım değerleri artmış ve nanokompozitlerin redoks piklerinin yüksek tarama hızlarında bile belirgin olduğu gözlenmiştir. Tüm elektrotlarda tarama hızının artmasıyla psödokapasitans davranışı sergileyen anodik pik

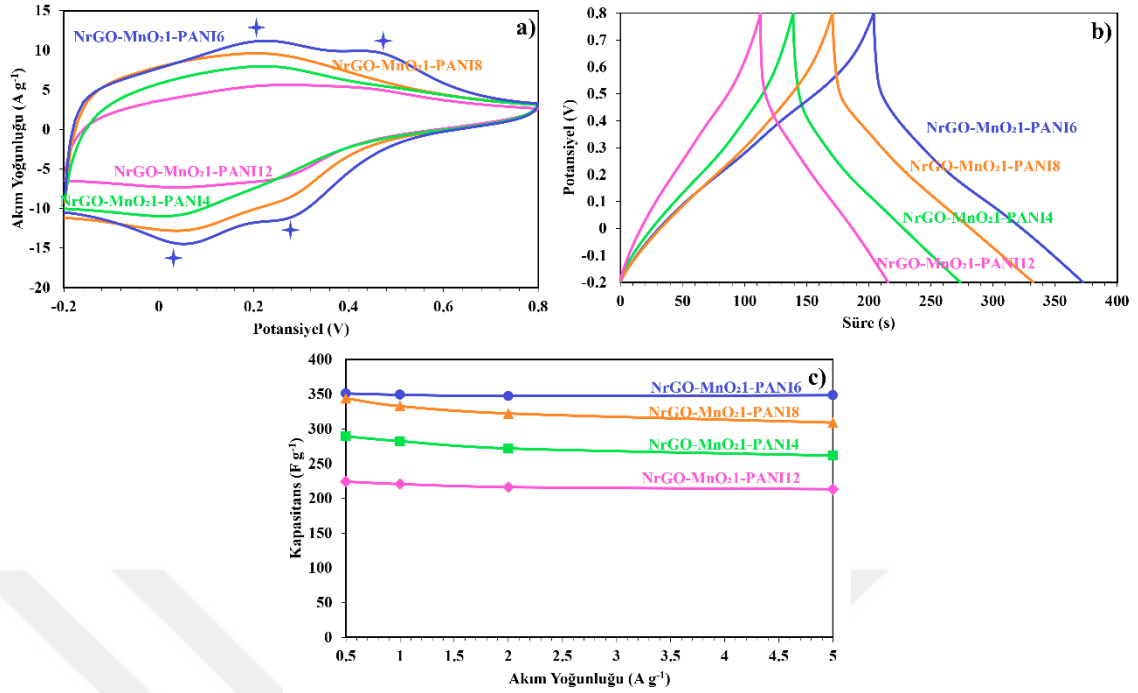
daha yüksek potansiyel değerlere, katodik pik ise daha düşük potansiyel değerlerine kaymıştır. Ek olarak Şekil 4.60f'de elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızı ile değişimi verilmiştir. NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun, uygulanan tarama hızı değerinin 40 kat artırılmasına rağmen özgül kapasitansının %72,5'ini koruyarak yüksek hız kararlılığı sergilediği saptanmıştır. Öte yandan, aynı koşullar altında, NrGO-PANI6 ve MnO₂0.5-PANI6 ikili nanokompozitleri, spesifik kapasitanslarının sırasıyla %46.3 ve %37.9'unu korurken, PANI sadece %24.2'sini korumuştur. Düşük hız kapasitesi sergileyen PANI, yapısına MnO₂ nanoparçacıkları eklenerek hazırlanan ikili MnO₂0.5-PANI6 nanokompozitinde, MnO₂'ye parçacıklar arası yüksek iletkenlik sağlamıştır. Ayrıca, MnO₂ nanoparçacıklarının elektrotun psödokapasitif özeliğine yaptığı katkı ile MnO₂0.5-PANI6 nanokompozitinin özgül kapasitans değerinde kayda değer bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, polimer matrisi içerisindeki MnO₂, PANI ile kuvvetli bir etkileşim kurarak PANI'nin hız kapasitesi üzerinde olumlu bir etki yapmıştır. Benzer şekilde, elektrot malzemesine NrGO'nun dahil edilmesiyle, polimer yapısının NrGO nano tabakalarının yüzeyinde ultra ince bir film olarak üretilmiştir. Bu şekilde, iyon transferinin, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 nanokompozitinin iç gözeneklerine, difüzyon sınırlamalarının daha etkili olduğu yüksek tarama hızı değerlerinde bile etkin bir şekilde sağlanabileceği bulunmuştur. Bu üçlü nanokompozit yaklaşımıyla, saf MnO₂, PANI veya PANI ikili nanokompozitleri ile elde edilmesi genellikle zor olan üstün bir elektrokimyasal performans elde edilmiştir (Çıplak vd., 2020; Eftekhari vd., 2017; Wang vd., 2015).

Üç bileşenli NrGO-MnO₂-PANI nanokompozitlerinin sentezi için kullanılan anilin monomer miktarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi CV ve GŞD analizi ile araştırılmıştır. Bu bağlamda NrGO-MnO₂1-PANI4, NrGO-MnO₂1-PANI6, NrGO-MnO₂1-PANI8 ve NrGO-MnO₂1-PANI12 elektrotlarının 50 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri Şekil 4.61a'da verilmiştir. Elektrotların spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 402.9, 593.2, 507.1 ve 303.2 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. En yüksek spesifik kapasitansa sahip NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotunda, PANI'nin iki karakteristik redoks geçişinin diğer elektrotlardan daha belirgin olduğu görülmüştür. NrGO-MnO₂1-PANI4, NrGO-MnO₂1-PANI6, NrGO-MnO₂1-PANI8 ve NrGO-MnO₂1-PANI12 elektrotlarının 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri Şekil 4.61b'de ve 0.5-5 A g⁻¹ aralığında

özgül kapasitanslarının değişimi Şekil 4.61c'de gösterilmiştir. NrGO-MnO₂1-PANI4, NrGO-MnO₂1-PANI6, NrGO-MnO₂1-PANI8 ve NrGO-MnO₂1-PANI12 elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda sırasıyla 282.2, 348.4, 332.7 ve 220.5 F g⁻¹ olarak hesaplanmış ve sonuç olarak NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotunun en yüksek spesifik kapasitansı sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotu, 0.5-5 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasında spesifik kapasitansının %99.2'sini koruyarak üstün hız performansı sergilemiştir.



Şekil 4.60 a) PANI, MnO₂0.5-PANI6, NrGO-PANI6 ve NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotlarının 50 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafiği, b) NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotlarının, c) NrGO-PANI6 elektrotlarının, d) MnO₂0.5-PANI6 e) PANI elektrotlarının 5 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri f) örneklerin aynı tarama hızları arasındaki özgül kapasitanslarının yüzdelik değişimi

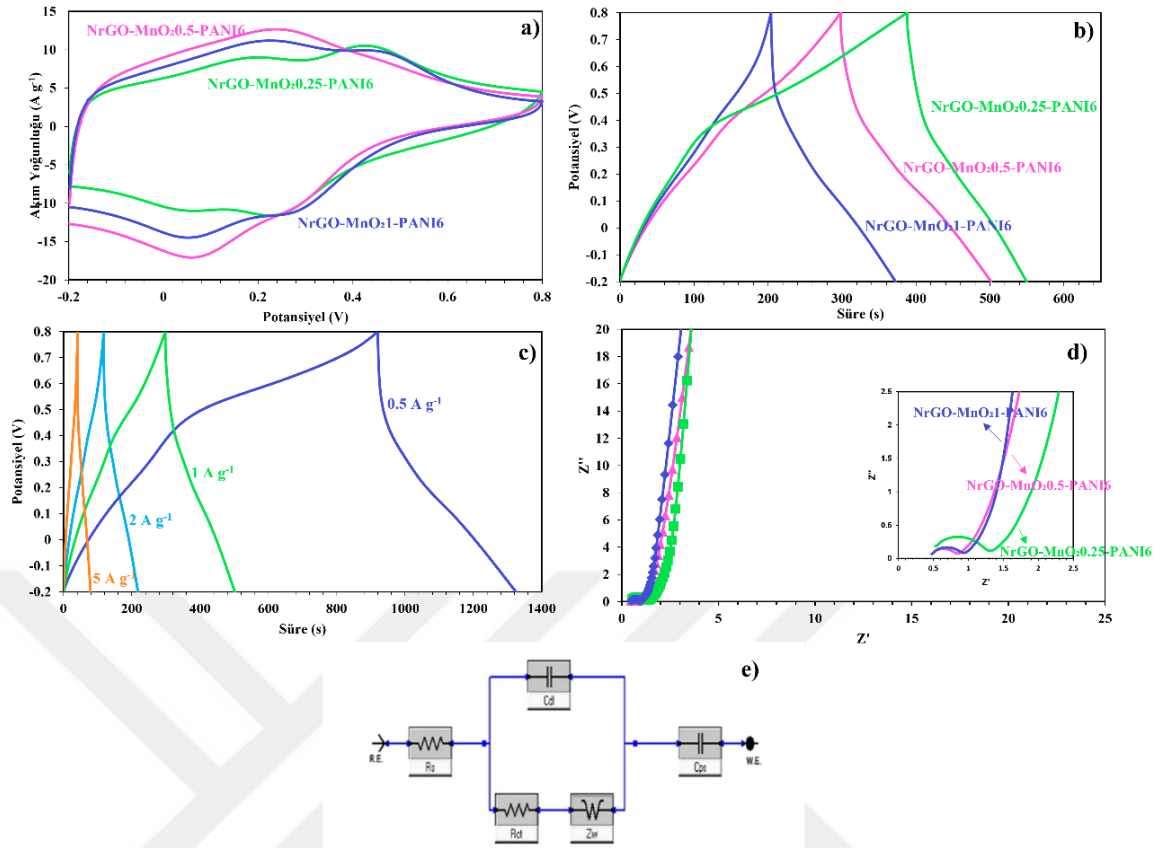


Şekil 4.61 NrGO-MnO₂-PANI4, NrGO-MnO₂-PANI6, NrGO-MnO₂-PANI8 ve NrGO-MnO₂-PANI12 elektrotlarının 50 mV s⁻¹ tarama hızındaki CV grafikleri, b) NrGO-MnO₂-PANI4, NrGO-MnO₂-PANI6, NrGO-MnO₂-PANI8 ve NrGO-MnO₂-PANI12 elektrotlarının 1 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki GSD grafikleri, c) NrGO-MnO₂-PANI4, NrGO-MnO₂-PANI6, NrGO-MnO₂-PANI8 ve NrGO-MnO₂-PANI12 elektrotlarının farklı akım yoğunluklarındaki kararlılıkları

Bu çalışmada, üçlü nanokompozitlerdeki anilin monomerinin etkisine ek olarak MnO₂ sentezinde öncü olarak kullanılan MnCl₂ ve KMnO₄ tuzlarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Şekil 4.62a, üç farklı miktarda Mn tuzu kullanılarak sentezlenen NrGO-MnO₂0.25-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotlarının CV grafiklerini göstermektedir. 50 mV s⁻¹ tarama hızında, NrGO-MnO₂0.25-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotlarının özgül kapasitans değerleri sırasıyla 621.3 ve 593.2 F g⁻¹ olarak belirlenirken, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun aynı tarama hızında kapasitansının 635.0 F g⁻¹ olduğu belirlenmiştir. En yüksek kapasitans değerine sahip olan NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun kapasitans değerleri 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 673.4, 667, 665.7, 635.0, 575.0 ve 480.2 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

NrGO-MnO₂0.25-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotlarının 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri Şekil 4.62b'de gösterilmiştir. Elektrotların kapasitans değerleri CV analizi ile tutarlı olarak sırasıyla 334.7, 397.7 ve 349.1 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ek olarak, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotu 0.5, 1, 2 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunluklarında sırasıyla 405.2, 397.7, 394.8 ve 391.6 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.62c). Akım yoğunluğunun 10 kat artırıldığı GŞD analizleri sonucunda kapasitansının %96.6'sını koruyan NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotu, üstün kararlılık sergilemiştir.

Hücrelerin elektrokimyasal davranışını belirleme konusunda elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), bir diğer önemli analizdir. NrGO-MnO₂0.25-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotlarının EIS testinden elde edilen Nyquist grafiği Şekil 4.62d'de gösterilmiştir. EIS analizinde kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.62e'de gösterilmiştir. NrGO-MnO₂0.25-PANI6, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotları için, elektroaktif malzeme, elektrot ve akım toplayıcı arasındaki direnci ve elektrolitin iyonik direncini gösteren eşdeğer seri direnç (Rs), sırasıyla 0.53 Ω, 0.49 Ω ve 0.51 Ω olarak hesaplanırken, Nyquist grafiğindeki yarım dairelerden belirlenen yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direnci (Rct) değerleri sırasıyla 0.74 Ω, 0.34 Ω ve 0.41 Ω olarak hesaplanmıştır. Ek olarak GŞD grafiklerinde karşılaşılan ihmal edilebilir voltaj düşüşleri, elektrot malzemelerinin yüksek iletkenlikleri, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde çok düşük direnç ve verimli yük transferini göstermektedir (Şekil 4.62b). Nyquist grafiğinin bir diğer göstergesi de düşük frekans bölgesinde (10⁴-1 Hz) oluşan doğrunun eğimidir (Gul vd., 2019; Raza vd., 2018; J. Zhang vd., 2012). Bu bölge, iç gözeneklerdeki impedansa karşılık gelmekte ve elektrotun kapasitif davranışını yansıtmaktadır. Yüksek miktarda Mn tuzları içeren NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ve NrGO-MnO₂1-PANI6 elektrotları düşük frekans bölgesinde benzer eğimlere sahiptir ve NrGO-MnO₂0.25-PANI6 elektrotuna kıyasla iyonlar için daha ideal kapasitör davranışı ve daha düşük difüzyon direnci göstermektedir.



Şekil 4.62 a) $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.25-PANI6}$, $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.5-PANI6}$ ve $\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI6}$ elektrotlarının 50 mV s^{-1} tarama hızındaki CV grafikleri b) $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.25-PANI6}$, $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.5-PANI6}$ ve $\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI6}$ elektrotlarının 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri, c) $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.5-PANI6}$ elektrotu $0.5\text{-}5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri, d) $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.25-PANI6}$, $\text{NrGO-MnO}_2\text{0.5-PANI6}$ ve $\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI6}$ elektrotlarının EIS testinden elde edilen Nyquist grafiği, e) EIS analizinde kullanılan eşdeğer devre

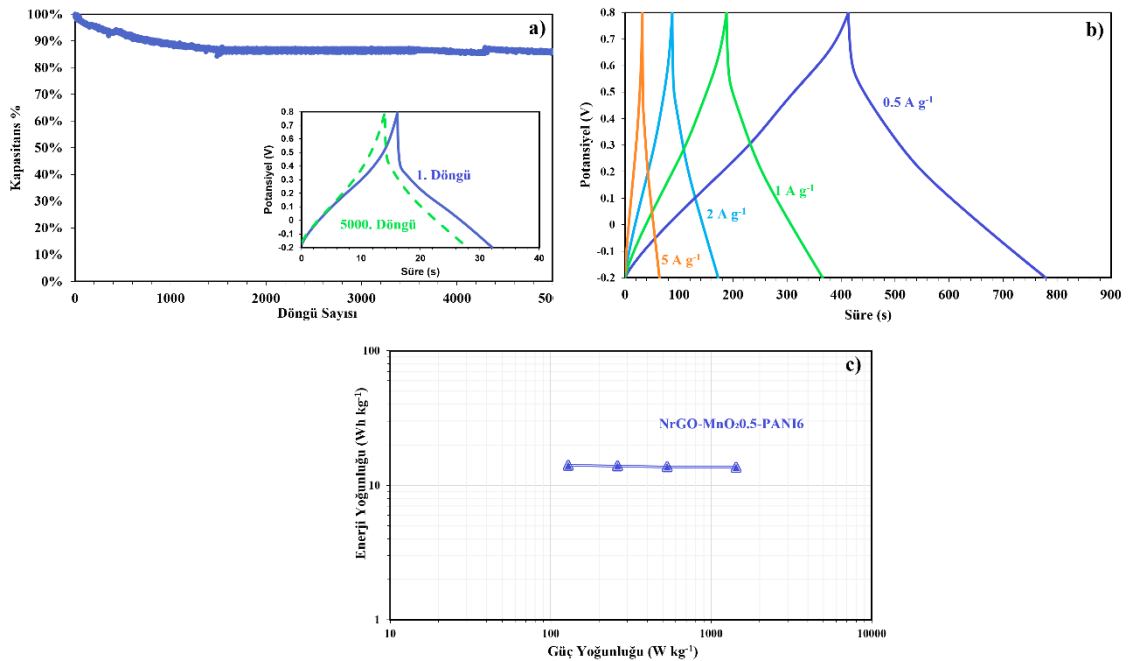
Çizelge 4.7’de tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen kapasitans ve EIS değerleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.7 Sentezlenen yapılara ait EIS, spesifik kapasitans, ve R_s ve R_{ct} değerleri

Elektrot	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	Kapasitans (F g^{-1})	
			@ 50 mV s^{-1}	@ 1 A g^{-1}
$\text{NrGO-MnO}_2\text{0.25-PANI6}$	0.53	0.74	621.2	334.7
$\text{NrGO-MnO}_2\text{0.5-PANI6}$	0.49	0.34	635.1	400.5
$\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI6}$	0.51	0.41	593.3	349.1
$\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI4}$	0.58	0.37	402.9	282.2
$\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI8}$	0.42	0.67	507.1	332.7
$\text{NrGO-MnO}_2\text{1-PANI12}$	0.46	1.28	303.2	220.5

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemeleri için istenen bir diğer önemli özellik ise yüksek döngü kararlılığıdır. NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun döngü performansı, 10 A g⁻¹ akım yoğunluğunda test edilmiştir. Elektrotun, 5000 şarj-deşarj döngüsünün ardından, yüksek döngü kararlılığı sergileyerek kapasitesinin %86.1'i koruduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.63a). 5000 şarj-deşarj döngüsünden sonra, NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotu 0.5, 1, 2 ve 5 A g⁻¹ akım yoğunluklarında yeniden test edilmiş ve (Şekil 4.63b) bu akım yoğunluklarında elektrotun spesifik kapasite değerleri sırasıyla 372.9, 366.1, 358.2 ve 354.3 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elektrotun akım yoğunluğuna bağlı hız performansı 5000 döngüden önce %96.8 iken, döngü sonrasında elektrotların mükemmel elektrokimyasal kararlılığını yansıtacak şekilde sadece %95.01'e düşmüştür.

Hem yüksek döngü kararlılığına (%86.1), hem de üstün hız performansına (%96.8) ve yüksek spesifik kapasitansa sahip olan NrGO-MnO₂0.5-PANI6 ikili konfigürasyondaki hücrenin enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği Şekil 4.63c'de gösterilmiştir. 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda hücrenin enerji yoğunluğu 13.9 Wh kg⁻¹, güç yoğunluğu 261.2 W kg⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.63 a) NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun 10 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki döngü performansı, b) NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun 5000 döngü sonrası GŞD performansı, c) NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun enerji ve güç yoğunluğunu gösteren Ragone grafiği

Çizelge 4.8’de süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere üretilmiş grafen, MnO₂ ve PANI içeren elektrotların spesifik kapasitans, döngü kararlılığı, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri ile birlikte, tez çalışmasının bu kısmında üretilen NrGO-MnO₂0.5-PANI6 elektrotunun performansları özetlenmiştir. Üretilen nanokompozit, literatürde üretilen kompozitlere kıyasla iyi spesifik kapasitans ve döngü kararlılığı ile üstün hız kararlılığı sergilemektedir. NrGO, MnO₂ ve organik ve inorganik asitler ile katkılanmış PANI arasındaki sinerjik etkiler, yüksek elektrokimyasal performansa sahip üçlü nanokompozit elektrot malzemesinin üretilmesi ile sonuçlanmıştır.

Ayrıca, çalışma sonucunda, yüksek iletkenliğe ve üstün mekanik dayanıma sahip olması, yüksek yüzey alanı sağlaması ve metal oksit nanoyapılarının polimerizasyonu ve sentezi için çok sayıda çekirdeklenme alanı sağlaması nedeniyle NrGO'nun çok bileşenli elektrot malzemelerinin üretilmesi için için umut verici bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır. NrGO yüzeyinde ve PANI matrisinde MnO₂ nanoparçacıklarının sentezi, polimerin psödokapsatif performansını da artırarak hem kapasitansın hem de döngü kararlılığın yükselmesine katkı sağlamıştır. Son olarak, NrGO yüzeyinde ultra ince polimerik yapının oluşumu, düşük iyon transfer mesafesi oluşturarak kompozitin yüksek kapasitans ve hız kararlılığına sahip olmasını sağlamıştır. Ek olarak, üç bileşen arasındaki sinerjik ilişki, elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşim ile birlikte ıslanabilirliği de arttırmış ve düşük R_{ct} değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

Çizelge 4.8 Literatürde grafen ve PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrolit	Konfigürasyon	Spesifik Kapasitans (F g ⁻¹)	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı (Döngü)
Akbar vd., 2021	MnO ₂ /S-PANI/P-RGO	1 M Na ₂ SO ₄	Üçlü	571 (1 A g ⁻¹)	413 (40 A g ⁻¹)	% 96.7 (10000)
Zeplin ve Neiva, 2021	GO/MnO ₂ /PANI	1 M Na ₂ SO ₄	Üçlü	150 (40 µA)	32 (100 µA)	%68.2 (500)
Etana vd., 2019	GO/MnO ₂ /PANI	1 M H ₂ SO ₄	Üçlü	888 (1 A g ⁻¹)	252 (25 A g ⁻¹)	%70 (3000)
Grover vd., 2020	MnO ₂ /PANI/KNT	0.5 M Na ₂ SO ₄	İkili	324 (2 mA cm ⁻²)	180 (10 mA cm ⁻²)	%78 (2000)
H. Wu vd., 2019	MnO ₂ /PANI-KNT	1 M Na ₂ SO ₄	Üçlü	391 (0.5 A g ⁻¹)	-	%90 (1000)
Yang vd., 2019b	PANI- MnO ₂ /Karbon nanofiber	1 M H ₂ SO ₄	Üçlü	587.3 (0.5 A g ⁻¹)	370 (20 A g ⁻¹)	%84 (10000)
Kai vd., 2017	PANI/MnO ₂ /Grafen	6 M KOH	Üçlü	1019 (0.5 A g ⁻¹)	191 (4 A g ⁻¹)	%98.1 (500)
Khawas vd., 2017	rGO/MnO ₂ /PANI	1 M H ₂ SO ₄	Üçlü	130 (1 A g ⁻¹)	54 (3 A g ⁻¹)	%75 (10000)

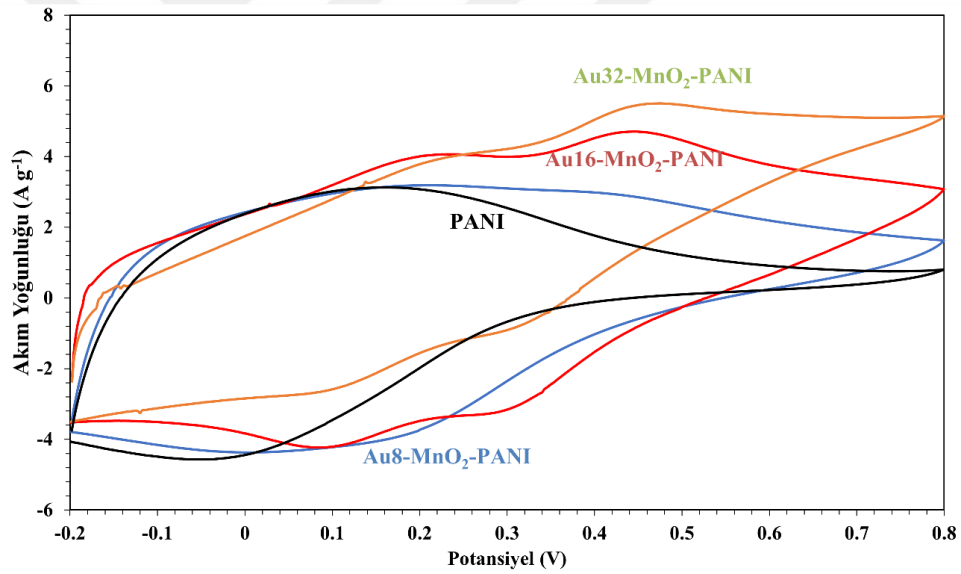
Çizelge 4.8 Literatürde grafen ve PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları (devam)

Çalışma	Elektrot Malzemesi	Elektrolit	Konfigürasyon	Spesifik Kapasitans ($F\ g^{-1}$)	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı (Döngü)
Liu vd., 2016	MnO ₂ /PANI/KNT	1 M KOH	Üçlü	431 (0.5 A g ⁻¹)	265.7 (3 A g ⁻¹)	%88.2 (2000)
Q. Wu vd., 2016	MnO ₂ /PANI-rGO	1 M KOH	Üçlü	1090.2 (0.5 A g ⁻¹)	422.5 (3 A g ⁻¹)	%82.3 (5000)
H. Li vd., 2015	rGO/MnO ₂ /PANI	1 M Na ₂ SO ₄	Üçlü	636.5 (1 A g ⁻¹)	342 (50 A g ⁻¹)	%85 (10 ⁴)
Sun vd., 2015	MnO ₂ /PANI	0.5 M Na ₂ SO ₄	İkili	214 (0.5 A g ⁻¹)	-	214 (0.5 A/g)
Bu Çalışma	NrGO-MnO₂0.5-PANI6	1 M H ₂ SO ₄	İkili	405.2 (0.5 A g ⁻¹) 673.4 (5 mV s ⁻¹)	391.6 (5 A g ⁻¹) 480.1 (200 mV s ⁻¹)	% 86.1 (5000)

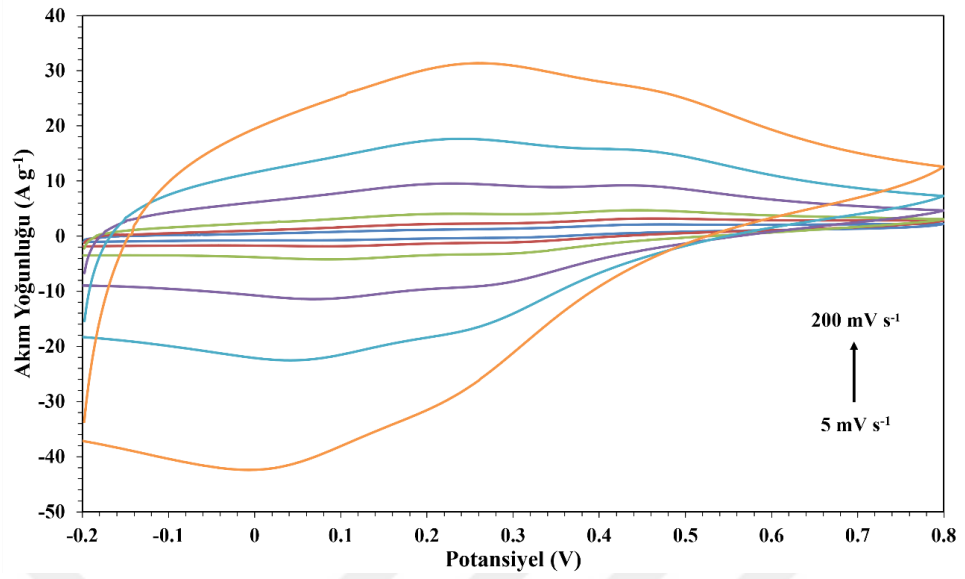
4.2.7 Altın-mangan dioksit-polianilin (Au-MnO₂-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu

Sentezlenen PANI ve Au-MnO₂-PANI örneklerinin ikili elektrot konfigürasyonunda 20 mV s⁻¹ tarama hızı değerinde ve -0.2 – 0.8 V çalışma potansiyel aralığındaki CV grafikleri Şekil 4.64’de verilmiştir. PANI, Au₈-MnO₂-PANI, Au₁₆-MnO₂-PANI ve Au₃₂-MnO₂-PANI elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 327.3, 433.0, 511.0 ve 365.65 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen CV grafikleri incelendiğinde Au₁₆-MnO₂-PANI elektrotunda PANI’e ait karakteristik iki redoks geçişi diğer elektrotlara kıyasla daha belirgin olduğu görülmüştür. Tüm kompozitlerde yapılan analizler sonucunda en iyi CV performansına sahip olan elektrotun Au₁₆-MnO₂-PANI elektrotu olduğu belirlenmiştir. Yüksek iletkenliğe sahip Au nanotaneçiklerinin elektrot malzemesi yapısına girmesinin kompozit iletkenliğini kayda değer ölçüde artırmasının elektrot performansının artışına neden olduğu düşünülmektedir. Ancak Au₁₆-MnO₂-PANI (anilin:HAuCl₄, 16:1, n:n) nanokompozitinin TEM görüntülerinde (Şekil 4.36) görüldüğü gibi Au yapıları aglomerasyon eğilimine sahiptir, HAuCl₄ miktarının daha yüksek olduğu Au₈-MnO₂-PANI (anilin:HAuCl₄, 8:1, n:n) nanokompozitinde Au yapılarının polimer yapısında büyük kristaller oluşturarak elektrokimyasal performansı azalttığı düşünülmektedir.

Elde edilen bulgular doğrultusunda Au16-MnO₂-PANI örneğinin tez çalışmasının bu bölümünde sentezlenen diğer elektrotlara göre yüksek kararlılığa, düşük yük transfer direncine, yüksek iletkenliğe ve nispeten yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Au16-MnO₂-PANI elektrotunun 5 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafikleri Şekil 4.65'te verilmiştir. CV grafikleri incelendiğinde tarama hızının artmasıyla akım değerlerinde artış gözlenmiş ve CV grafiklerinin şekillerini koruduğu belirlenmiştir. Bu durum kompozitin tarama hızına bağlı yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Au16-MnO₂-PANI elektrotunun özgül kapasitans değerleri 5 , 10, 20, 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ tarama hızlarında sırasıyla 549.9, 499.9, 511.0, 492.1, 450.6 ve 389.9 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Au16-MnO₂-PANI kompozitinin 5-200 mV s⁻¹ tarama hızlarında arasında hız kararlılığı %71 olarak belirlenmiştir

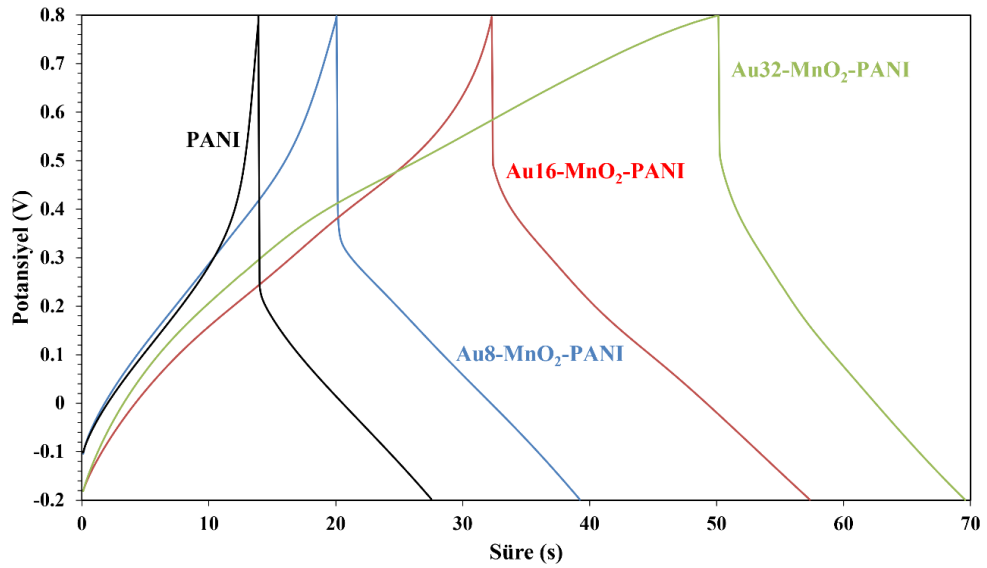


Şekil 4.64 PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarının 20 mV s⁻¹ tarama hızı değerindeki CV grafikleri.



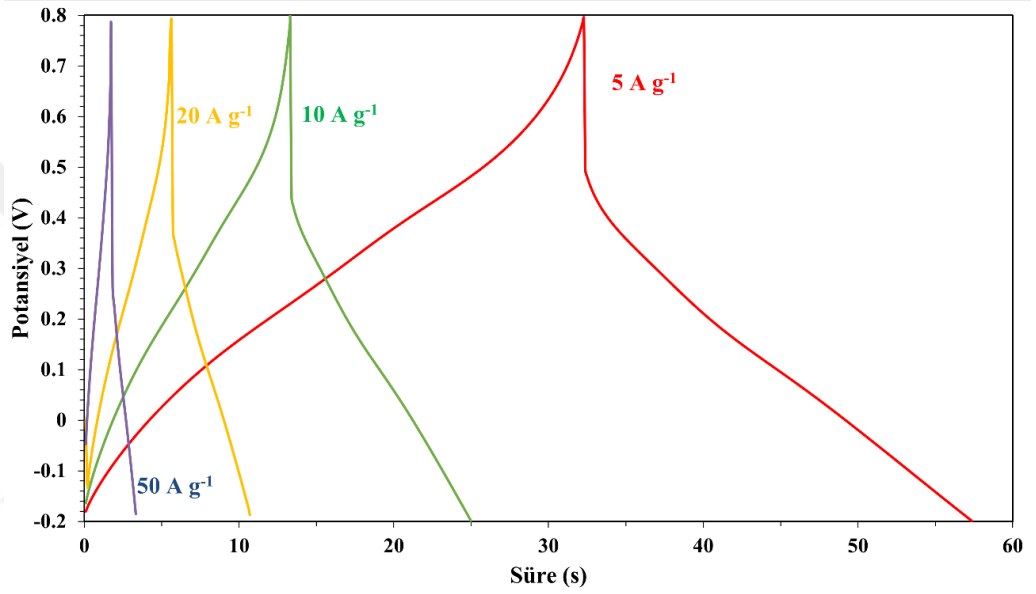
Şekil 4.65 Au16-MnO₂-PANI elektrotuna ait 5-200 mV s⁻¹ tarama hızları arasındaki CV grafiği

Sentezlenen PANI ve Au-MnO₂-PANI örneklerinin ikili elektrot konfigürasyonunda 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda ve -0.2 – 0.8 V çalışma potansiyelindeki GŞD grafikleri Şekil 4.66'da verilmiştir. PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarının spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 306.58, 322.2, 362.11 ve 270.95 F g⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.66 PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarına ait 5 A g⁻¹ akım yoğunluğundaki GŞD grafiği

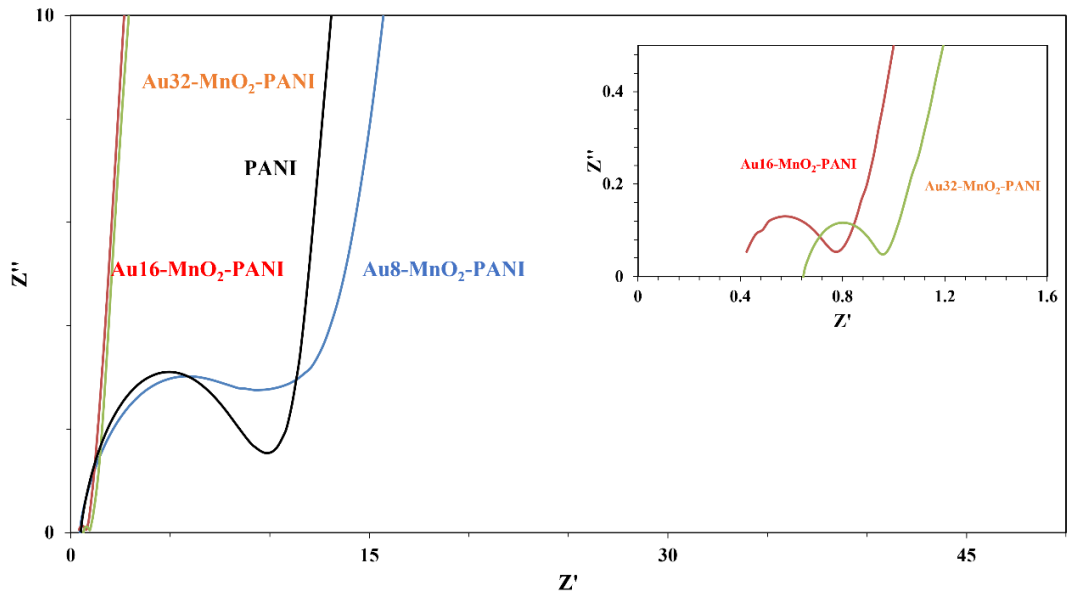
Şekil 4.67’de Au16-MnO₂-PANI kompozitine ait 5-50 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri verilmiştir. Akım yoğunluğunun 10 kat artırıldığı (5-50 A g⁻¹) GŞD analizleri sonunca Au16-MnO₂-PANI kompozitinin yüksek kararlılığa (%92.5) sahip olduğu belirlenmiştir. Au16-MnO₂-PANI kompoziti 5, 10, 20 ve 50 A g⁻¹ akım yoğunluklarında sırası ile 362.11, 364.61, 355.96 ve 334.8 F g⁻¹ kapasitans ortaya koymuştur.



Şekil 4.67 Au16-MnO₂-PANI kompozitine ait 5-50 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri

Ayrıca, üç bileşenli Au16-MnO₂-PANI nanakompozitinin kullanıldığı süperkapasitör hücresinin 5 A g⁻¹ akım yoğunluğunda enerji ve güç yoğunluğu 12.6 Wh kg⁻¹ ve 1.8 kW kg⁻¹, akım yoğunluğunun 10 kat artırıldığı değerde ise enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla 11.6 Wh kg⁻¹ ve 26.2 kW kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç akım yoğunluğu-kapasitans ilişkisi ile uyumlu olarak, yüksek akım yoğunluklarında dahi elektroaktif malzemenin hem özgül kapasitansını hem de enerji-güç yoğunluğunu koruduğunu göstermektedir.

PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarının Nyquist grafiği ise Şekil 4.68’de verilmiştir PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarının ESR değerleri sırasıyla 0.51 Ω , 0.46 Ω , 0.42 Ω ve 0.64 Ω olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde R_{ct} değerleri ise sırasıyla 9 Ω , 10 Ω ve 0.4 Ω ve 0.42 Ω olarak hesaplanmıştır. Au16-MnO₂-PANI elektrotunun yüksek frekans bölgesinde gösterdiği düşük R_{ct} değeri ve düşük frekans bölgesinde gösterdiği lineer artış, elektrotun yüksek kapasitif davranış gösterdiğine dair ispat niteliğindedir

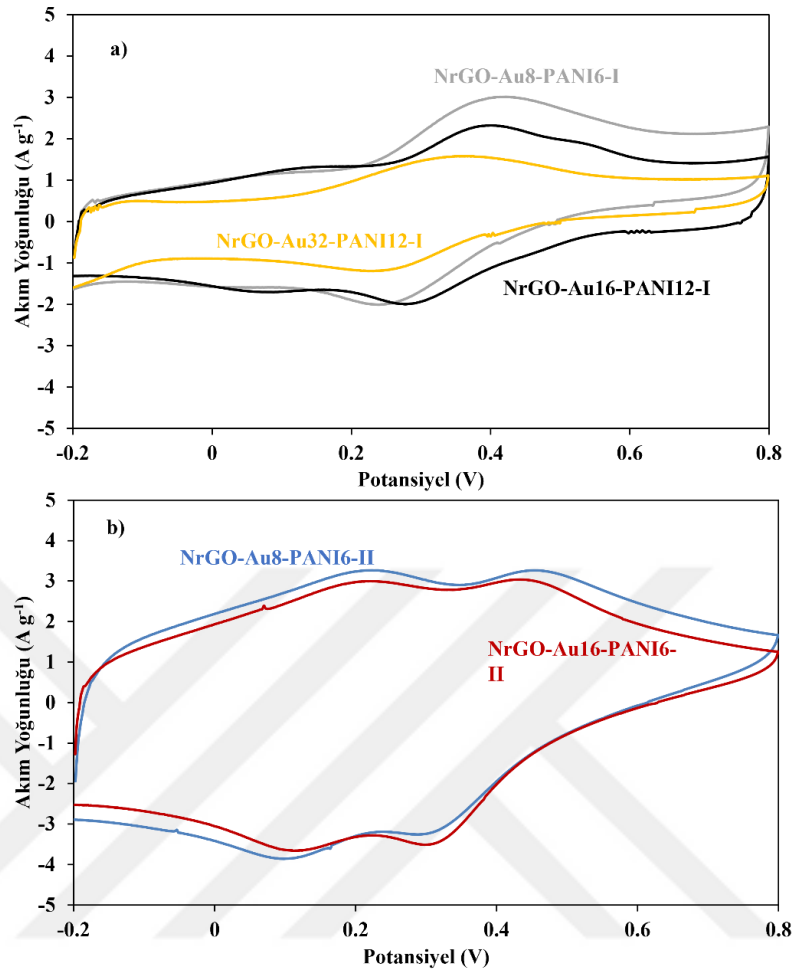


Şekil 4.68 PANI, Au8-MnO₂-PANI, Au16-MnO₂-PANI ve Au32-MnO₂-PANI elektrotlarına ait Nyquist grafikleri

4.2.8 Azot katkılı indirgenmiş grafen oksit- Altın- polianilin (NrGO-Au-PANI) elektrokimyasal karakterizasyonu

Şekil 4.69a ve Şekil 4.69b’de NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I NrGO-Au32-PANI12-I, NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II, elektrotlarının 20 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV grafikleri verilmiştir. Söz konusu kompozitler bu tarama hızında sırası ile 257.8, 248.6, 147.5, 443.6 ve 411.8 F g⁻¹ kapasitans göstermişlerdir. Yöntem I uygulanarak en düşük HAuCl₄ miktarının kullanıldığı NrGO-Au32-PANI12 nanokompozitinin en düşük spesifik kapasitansa sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun UV spektrumu ile de uyumlu olarak (Şekil 4.37) polimerizasyon ve nanotanecik oluşum proseslerinin düşük etkinlikte gerçekleşmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

Bu hipotezi destekleyen bir başka önemli bulgu ise, NrGO-Au32-PANI12 nanokompozitinin CV eğrisinde PANI polimerik yapısının lökoemeraldin/emeraldin (tamamen indirgenmiş/yarı yükseltgenmiş polimer) geçişi ve emeraldin/pernigranilin (yarı yükseltgenmiş polimer/tamamen yükseltgenmiş polimer) geçişine karşılık gelen redoks geçişlerinin gözlenmemesidir. Diğer taraftan H_{Au}Cl₄ oranının artırıldığı NrGO-Au16-PANI12 ve NrGO-Au8-PANI6 nanokompozit örneklerinde hem bu iki redoks geçişi belirgin hale gelmiş hem de örneklerin spesifik kapasitansının kayda değer ölçüde artmış olduğu saptanmıştır. Bu durum, bu örneklerin kimyasal karakterizasyonlarını doğrulayarak H_{Au}Cl₄ oranının çok düşük olmadığı bu örneklerde NrGO nanotabakalarının yüzeylerin Au nanotaneciklerinin oluşumu ve polimerizasyon proseslerinin eş anlı olarak başarıyla gerçekleşmiş olduğunu ortaya koymaktadır. Yöntem II uygulanarak üretilmiş olan NrGO-Au8-PANI6-APS-II ve NrGO-Au16-PANI6-APS-II nanokompozitleri ise, Yöntem I ile hazırlanan NrGO-Au-PANI nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek akım cevabı ve buna bağlı olarak daha yüksek spesifik kapasitans sergilemişlerdir. Ayrıca, PANI redoks geçişlerinin bu örneklerde daha yüksek akım cevaplarında ve daha belirgin olduğu saptanmıştır. Bu durum, Yöntem II ile üretilmiş örneklerde psödokapasitans etkinliğinin daha yüksek olduğuna işaret etmektedir. Her iki yöntem ile üretilen örneklerin SEM görüntüleri göz önüne alındığında, bu durumun Yöntem II ile APS gibi kuvvetli bir oksidasyon ajanının kullanımı ile NrGO nanotabakalarının yüzeylerinin PANI tarafından daha etkin bir şekilde kaplanmasından ve Au nanotaneciklerinin daha dar bir tanecik boyut aralığında kompozit yapısı içerisinde üretilmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.69 a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının, b) NrGO-Au8-PANI6-APS-II ve NrGO-Au16-PANI6-APS-II elektrotlarının 20 mV s^{-1} tarama hızlarındaki CV grafikleri

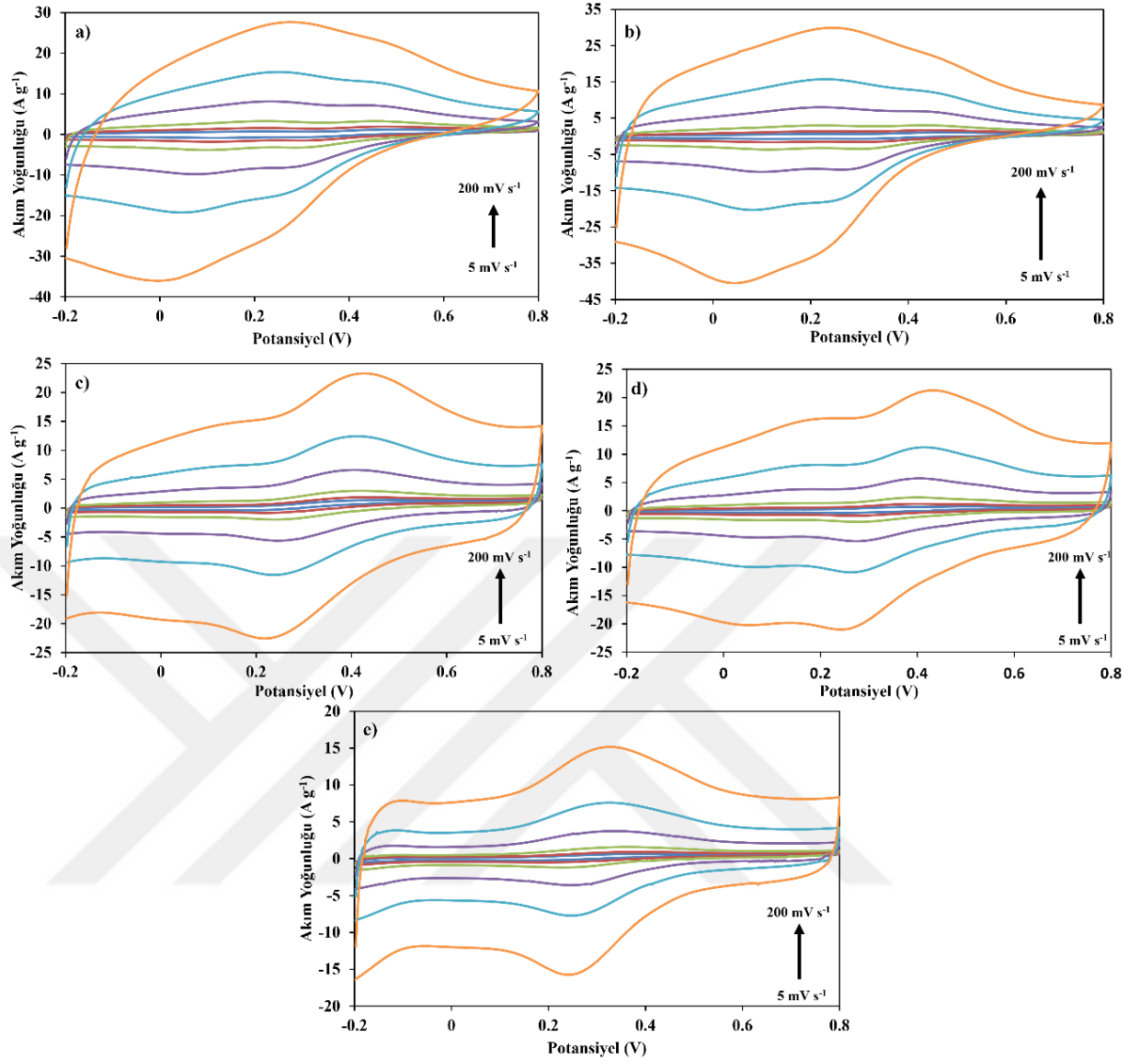
Şekil 4.70’de NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I NrGO-Au32-PANI12-I NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II elektrotlarının $5\text{-}200 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızlarındaki CV grafikleri gösterilmiştir. Tüm örneklerde artan tarama hızı ile elektrotların akım cevaplarının yükselmiş olduğu, psödokapasitif bir davranış olarak tarama hızının artması ile birlikte oksidasyon potansiyelinin daha yüksek potansiyel değerlerine, indirgenme potansiyelinin ise daha düşük potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar her iki yöntem ile hazırlanmış nanokompozitlerin iyi elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğuna işaret etmektedir.

NrGO-Au8-PANI6-APS-II ve NrGO-Au16-PANI6-APS-II elektrotlarının kapasitans değerinin 5 mV s^{-1} 'de sırası ile 425.6 ve 388.4 F g^{-1} olduğu hesaplanmıştır. Tarama hızının 40 kat arttığı 200 mV s^{-1} tarama hızı değerinde ise örneklerin kapasitans değerinin sırasıyla 340.4 ve 374.5 F g^{-1} olduğu saptanmıştır. Bu durum NrGO-Au-PANI-APS-II nanokompozitlerinin çok yüksek hız kararlılığına sahip olduğunun göstergesidir.

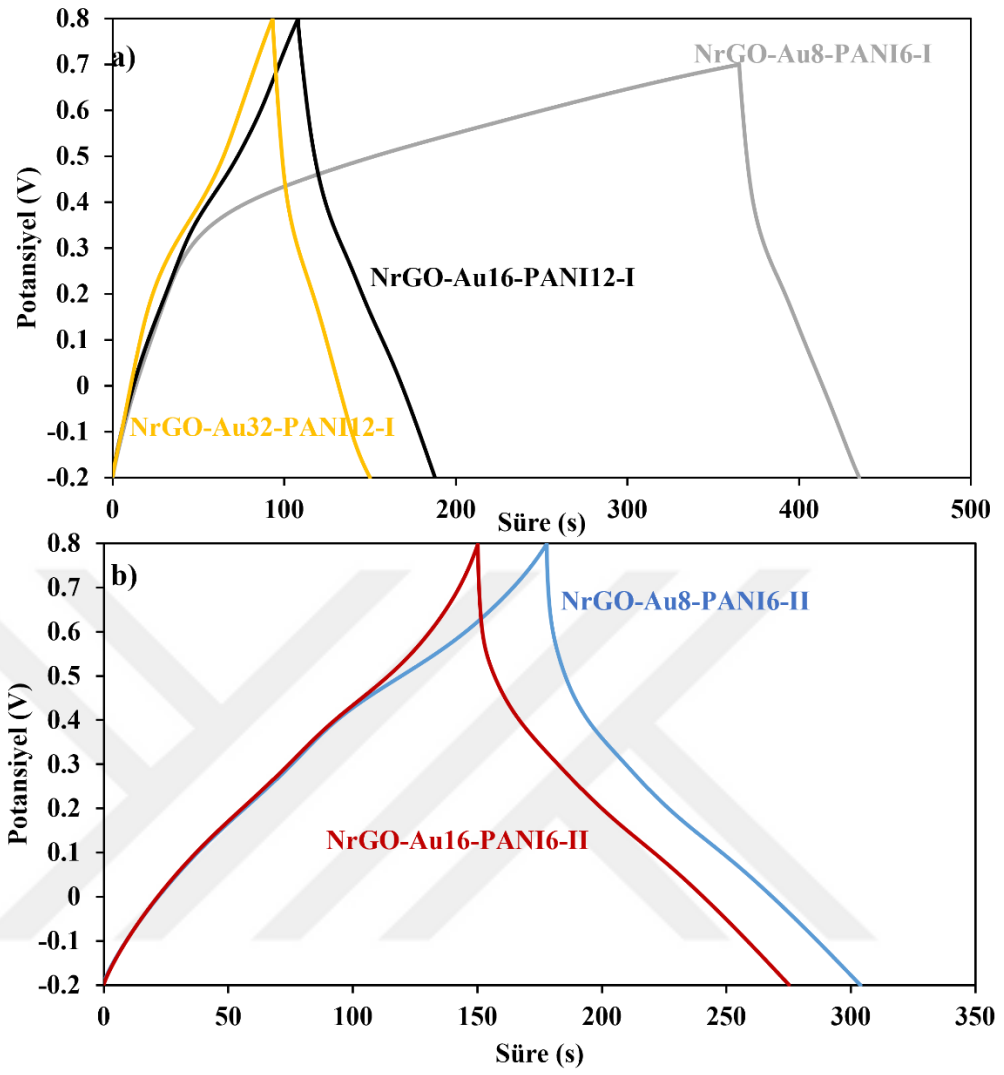
NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b'de gösterilmiştir. Kompozitlerin 1 A g^{-1} akım yoğunluğundaki kapasitans değerleri sırası ile 263.4, 260.5, 175.2, 161.3 ve 114.6 F g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Tıpkı CV analizinde olduğu gibi, sentezinde APS kullanılan NrGO-Au8-PANI6-APS, NrGO-Au16-PANI6-APS örnekleri, APS kullanılmayan örneklere kıyasla daha iyi bir şarj-deşarj performansı ortaya koymuştur.

Şekil 4.70'te tüm NrGO-Au-PANI yapılarına ait, $1-10 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GŞD grafikleri gösterilmiştir. NrGO-Au8-PANI6-II elektrotu 1, 2, 5 ve 10 A g^{-1} akım yoğunluklarında sırası ile 263.42, 265.26, 268.68 ve 281.05 F g^{-1} kapasitans gösterirken, NrGO-Au16-PANI6-II elektrotu aynı akım yoğunluklarında 260.51, 259.82, 264.82 ve 280.34 F g^{-1} kapasitans göstermiştir. Şekil 4.73'te tüm elektrotların akım yoğunluğuna bağlı kapasitans değişimleri verilmiştir

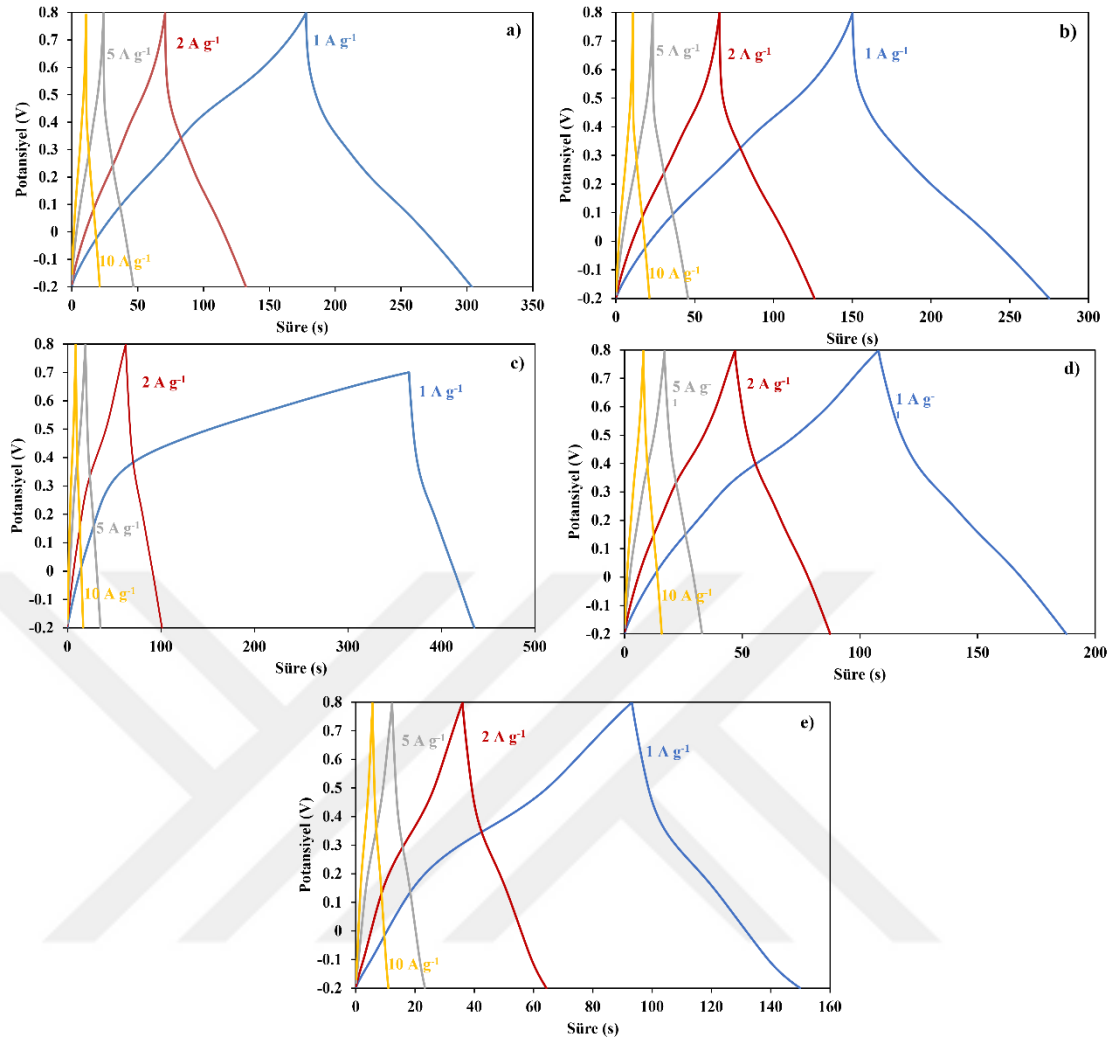
NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının Nyquist grafiği Şekil 4.74a' ve Şekil 4.74b'de verilmiştir. Elektrotların ESR değerleri sırasıyla 0.61Ω , 0.48Ω , 0.74Ω , 0.40Ω ve 0.49 olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde R_{ct} değerleri ise sırasıyla 0.9Ω , 0.1Ω , 0.3Ω , 0.5Ω ve 0.48 olarak hesaplanmıştır. EIS analizine göre tüm elektrotlarda düşük direnç değerlerine ve iyi iyon transferine ulaşılmıştır.



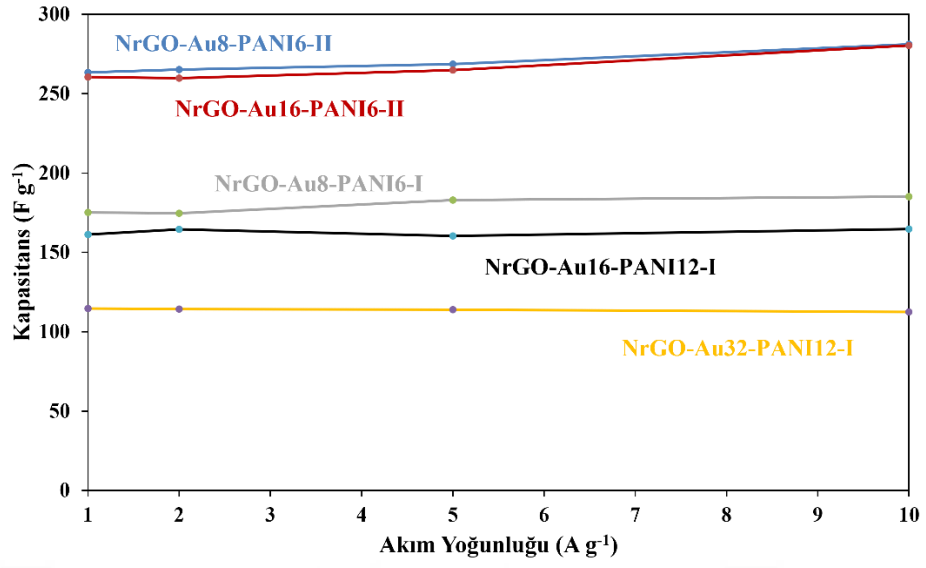
Şekil 4.70 a) NrGO-Au8-PANI6-II, b) NrGO-Au16-PANI6-II, c) NrGO-Au8-PANI6-I, d) NrGO-Au16-PANI12-I e) NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının 5 ve 200 mV s^{-1} tarama hızları arasındaki CV grafikleri



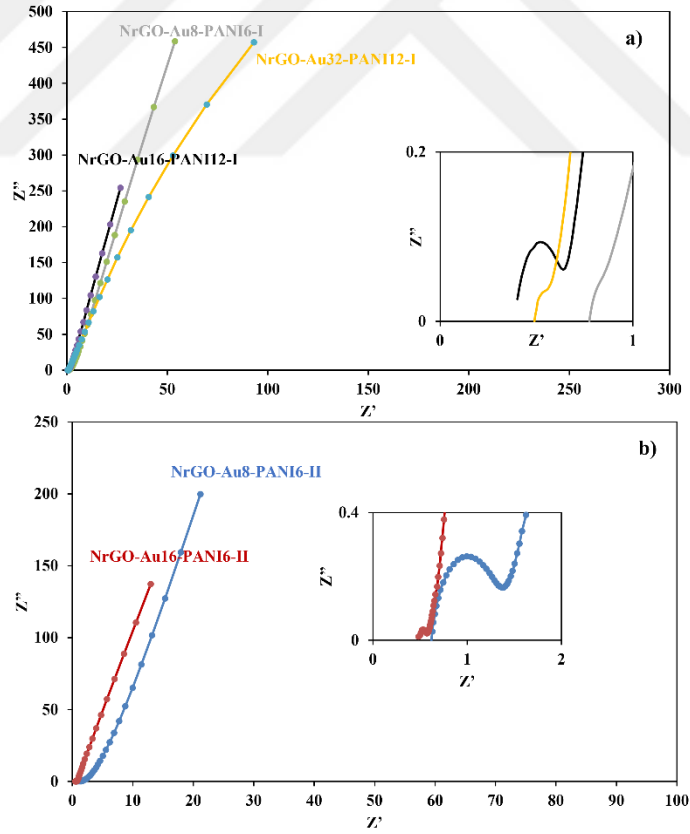
Şekil 4.71 NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I, NrGO-Au32-PANI12-I, NrGO-Au8-PANI6-II ve NrGO-Au16-PANI6-II elektrotlarının 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda elde edilen GŞD grafikleri



Şekil 4.72 a) NrGO-Au8-PANI6-APS, b) NrGO-Au16-PANI6-APS, c) NrGO-Au8-PANI6, d) NrGO-Au16-PANI12 e) NrGO-Au32-PANI12 elektrotlarının 1-10 A g⁻¹ akım yoğunlukları arasındaki GŞD grafikleri



Şekil 4.73 NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II, NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I elektrotlarının artan akım yoğunluğu değerlerine göre kararlılıkları



Şekil 4. 74 a) NrGO-Au8-PANI6-I, NrGO-Au16-PANI12-I ve NrGO-Au32-PANI12-I, b) NrGO-Au8-PANI6-II, NrGO-Au16-PANI6-II elektrotlarının Nyquist grafiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez çalışması kapsamında, yüksek özgül kapasitansa, uzun döngü ömrüne ve yüksek enerji-güç yoğunluğuna sahip süperkapasitör malzemelerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, çevre dostu yöntemler ile hazırlanmış heteroatom katkılı grafen oksit içeren nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Grafen oksitin eş anlı olarak indirgenmesi ve azot atomları ile katkılanması amacıyla, hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Azot kaynağı olarak üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) kullanılan hidrotermal yöntem sonucunda, azot katkılı indirgenmiş grafen oksit (NrGO) başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. NrGO yapısının 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 164.5 F g^{-1} özgül kapasitans göstermesiyle NrGO temelli nanokompozitlerin yüksek elektrokimyasal performans gösterebilecekleri düşünülmüştür.

Tez çalışması kapsamında sülfirik asit (H_2SO_4) ve dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) içeren ikili şekilde katkılanmış PANI yapısı başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen PANI/DH (0.25-1) yapısıyla 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 282.11 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşılmıştır. Söz konusu katkılama oranlarıyla üretilen PANI yapısının bu derece yüksek performans göstermesi, tez çalışması kapsamında üretilen ve PANI içeren nanokompozitler hakkında umut vadetmiştir.

NrGO ve PANI yapılarının birlikte kullanıldığı NrGO-PANI nanokompoziti, PANI yapısının en iyi elektrokimyasal performans gösterdiği şekilde H_2SO_4 ve DBSA ortamında sentezlenmiştir. Farklı oranlarda anilin monomeri kullanılarak, anilin miktarının elektrokimyasal performans üzerindeki etkisinin incelendiği bu çalışmada NrGO-PANI6 (NrGO:Anilin, 1:6, w:w) kompozitinin 1 A g^{-1} akım yoğunluğu değerinde 346.3 F g^{-1} özgül kapasitansa ulaştığı belirlenmiştir. Ek olarak NrGO-PANI6 kompoziti üstün döngü ömrü sergileyerek 5000 tekrarlı şarj-deşarj döngüsünün ardından kapasitansının %81.3'ünü korumuştur. Elektrokimyasal performansın yüksek derecede korunmasında NrGO yapısı ana rolü üstlenmiştir. Çünkü PANI ve benzeri iletken polimerler, tekrarlı şarjdeşarj döngüleri sırasında, zayıf mekanik dayanımları sebebiyle

büyük oranda hacimsel değişikliklere uğramaktadırlar. Bu değişiklikler elektrot malzemesinin kısa ömürlü olmasına yol açmaktadır. Ancak yüksek mekanik-ısı dayanıma ve yüksek iletkenliğe sahip grafen yapıları, iletken polimerler için sağlam bir iskelet oluşturarak elektrokimyasal performansın uzun süre korunmasını sağlamaktadır. Bu durum grafen temelli nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamalarının gelecek vadettiğine dair önemli bir işarettir.

İletken polimerler gibi psödokapasitans özellik gösteren bir diğer sınıf ise metal oksit nanotanicikleridir. Tez çalışması kapsamında yüksek teorik kapasitansa sahip MnO_2 nanotanicikleri çevre dostu yöntemler ile sentezlenmiş, hem tek başlarına hem de nanokompozitler içerisinde elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen MnO_2 nanotanicikleri 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda 41.03 F g^{-1} kapasitans sergilemiştir. MnO_2 elektrotunun düşük performans göstermesinin ana sebebi, MnO_2 nanotaniciklerinin tek başlarına kullanıldıkları pratik uygulamalarda düşük iletkenliğe sahip olmalarıdır. Tez çalışmasında da görüldüğü üzere MnO_2 nanotaniciklerinin kullanıldığı çoklu nanokompozitler yüksek elektrokimyasal performans sergilemiştir.

MnO_2 nanotaniciklerinin NrGO yapısı ile birlikte kullanıldığı bu tez çalışmasında elde edilen NrGO- MnO_2 yapısı ile 1 A g^{-1} akım yoğunluğu değerinde 73.1 F g^{-1} kapasitans değerine ulaşılmıştır. Yüksek iletkenliğe sahip NrGO yapısının saf MnO_2 nanotaniciklerinin elektrokimyasal performansını yaklaşık 2 kat artırması, NrGO ve MnO_2 içeren nanokompozitlerin yüksek elektrokimyasal performans göstereceğine dair önemli bir işaret kabul edilmiştir. Bu bağlamda NrGO- MnO_2 yapısına PANI yapısının eklenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında, H_2SO_4 ve DBSA ortamında sentezlenen NrGO- MnO_2 -PANI nanokompoziti ile 1 A g^{-1} akım yoğunluğu değerinde 400.5 F g^{-1} kapasitansa ulaşılmış olup, bu değer tez süresince ulaşılan en yüksek kapasitans değeri olmuştur (50 mV s^{-1} tarama hızında 635.1 F g^{-1}). Ek olarak NrGO- MnO_2 -PANI nanokompoziti, 5000 tekarlı şarj-deşarj döngüsü sonucunda kapasitansının %86.1'ini korumuştur. Söz konusu

nanokompozitin bu denli yüksek kapasitansa ve döngü ömrüne ulaşmasına sebep olarak, NrGO yapısının yüksek iletkenlik ve mekanik dayanım sağlaması, MnO₂ ve PANI yapılarının hızlı ve tersinir redoks tepkimeleriyle verimli bir şekilde yük depolayabilmesi ve bunlara ek olarak NrGO yapısının yol açtığı “Elektriksek Çift Tabaka Kapasitansı” ile MnO₂ ve PANI yapılarının yol açtığı “Psödokapasitans” mekanizmalarının aynı anda devreye girerek “ Hibrit Kapasitans” oluşturmaları gösterilebilir.

Tez çalışması kapsamında kullanılan bir diğer psödokapasitans malzemesi “Altın (Au)” nanotanecekleridir. Tez çalışması kapsamında Au nanotaneceklerinin NrGO, MnO₂ ve PANI yapıları ile birlikte kullanılmasıyla yüksek kapasitansa sahip elektrot malzemeleri üretilmiştir. H₂SO₄ ve DBSA ortamında, kloraurik asit (HAuCl₄), KMnO₄ ve MnCl₂ kullanılarak PANI yapısı üzerine Au ve MnO₂ nanotanecekleri çöktürülmüş ve Au-MnO₂-PANI nanokompoziti hazırlanmıştır. Söz konusu kompozit ile 5 A g⁻¹ akım yoğunluğu değerinde 362.11 F g⁻¹ kapasitans değerine ulaşılmıştır. Çalışma sonucunda Au taneciklerinin PANI matriksi üzerinde aglomerasyon oluşturmaları engellenerek daha yüksek elektrokimyasal performansa ulaşılabilceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasında, NrGO varlığında ve H₂SO₄-DBSA ortamında sentezlenen son nanokompozit ise NrGO-Au-PANI nanokompozitidir. PANI yapısının polimerizasyonunda kullanılan amonyum persülfat (APS) oksidasyon ajanının öneminin daha iyi anlaşıldığı bu çalışmada APS kullanılan örnekler APS kullanılmayan örneklerle kıyasla çok daha yüksek elektrokimyasal performans ortaya koymuştur. HAuCl₄’ün hem Au kaynağı hem de PANI yapısı için oksidasyon ajanı rolü üstlendiği NrGO-Au-PANI-I örneklerinde 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda en yüksek 175.2 F g⁻¹ kapasitans değerine ulaşılırken, HAuCl₄’ün Au kaynağı, APS’nin ise oksidasyon ajanı rolü üstlendiği NrGO-Au-PANI-II örneklerinde 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 263.4 F g⁻¹ kapasitans değerine ulaşılmıştır. APS’nin oksidasyon ajanı olduğu örneklerde polimerizasyon daha verimli şekilde ilerlerken, APS kullanılmayan örneklerde polimerizasyonun zayıf kaldığı UV analizi ile ispatlanmıştır. Ek olarak, APS kullanılan örneklerde Au taneciklerinin, APS kullanılmayan örneklerle kıyasla daha az aglomerasyona uğradıkları SEM ve TEM analizleri ile ispatlanmıştır. Bu iki durum elektrokimyasal performanstaki farkın

sebeplerini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak Au nanotanecikleri ve tez kapsamında kullanılan diğer bileşenler, üstün özelliklere sahip elektrot malzemelerinin geliştirilebilmesi için umut vadetmektedirler.

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının daha üst seviyelere çıkarılabildiği için aşağıdakiler önerilmektedir :

- Sulu elektrolitler yerine iyonik sıvı elektrolitler ya da organik elektrolitler kullanılarak süperkapasitör hücresinin daha geniş bir potansiyel aralıkta çalışması sağlanabilir. Bu durum sonucunda çok daha yüksek enerji-güç yoğunluğuna sahip süperkapasitör hücreleri elde edilebilir.
- Simetrik hücreler yerine, bir elektrotta yüksek yüzey alanına sahip (Grafen, Karbon Nanotüp, Aktif Karbon vb.) malzemeler diğer elektrotta da hibrit kapasitansa sahip malzemelerin kullanıldığı asimetrik hücreler hazırlanarak yüksek kapasitansa ulaşılabilir.
- MnO_2 yapısına alternatif olabilecek ve daha yüksek iletkenliğe sahip metal oksit nanoparçacıkları kullanılarak süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları artırılabilir.
- PANI ile benzer şekilde iletken polimer davranışı sergileyen, polipirol (Ppy) ve PEDOT gibi malzemeler ile daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip süperkapasitörler hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

- Adetayo, A., Runsewe, D. 2019. "Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review". *Open Journal of Composite Materials*, 09(02), 207-229.
- Ahmad, K., Mohammad, A., Mobin, S. M. 2017. "Hydrothermally grown α -MnO₂ nanorods as highly efficient low cost counter-electrode material for dye-sensitized solar cells and electrochemical sensing applications". *Electrochimica Acta*, 252, 549-557.
- Akbar, A. R., Tian, W., Qadir, M. B., Khaliq, Z., Liu, Z., Tahir, M., ... Yang, Q. 2021. "A novel ternary composite aerogel for high-performance supercapacitor". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610.
- Alesary, H. F., Ismail, H. K., Khudhair, A. F., Mohammed, M. Q. 2018. "Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer". *Oriental Journal of Chemistry*, 34(5), 2525-2533.
- Altınışik, H., Getiren, B., Çıplak, Z., Soysal, F., Yıldız, N. 2023. "Energy Storage Performance of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide/Co-Doped Polyaniline Nanocomposites". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(2), 353-367.
- Ashokkumar, K., Dhanapandian, S., Suthakaran, S., Krishnakumar, N., Anandan, M. 2021. "Synthesis of MnO₂ nanoparticles and its effective utilization as high-performance of supercapacitor". *Materials Today: Proceedings*.
- Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. 2014. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage". *Energy and Environmental Science*. Royal Society of Chemistry.
- Balaji, S. S., Elavarasan, A., Sathish, M. 2016. "High performance supercapacitor using N-doped graphene prepared via supercritical fluid processing with an oxime nitrogen source". *Electrochimica Acta*, 200, 37-45.
- Bharathidasan, P., Idris, M. B., Kim, D. W., Sivakkumar, S. R., Devaraj, S. 2018. "Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping". *FlatChem*, 11, 24-31.
- Bilal, S., Begum, B., Gul, S., Shah, A. ul H. A. 2018a. "PANI/DBSA/H₂SO₄: A promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors". *Synthetic Metals*, 235, 1-15.
- Bilal, S., Begum, B., Gul, S., Shah, A. ul H. A. 2018b. "PANI/DBSA/H₂SO₄: A promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors". *Synthetic Metals*, 235, 1-15.

- Bilal, S., Gul, S., Ali, K., Shah, A. U. H. A. 2012. "Synthesis and characterization of completely soluble and highly thermally stable PANI-DBSA salts". *Synthetic Metals*, 162(24), 2259-2266.
- Brownson, D. A. C., Banks, C. E. 2010. "Graphene electrochemistry: An overview of potential applications". *Analyst*. Royal Society of Chemistry.
- Chen, D., Feng, H., Li, J. 2012, Kasım 14. "Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications". *Chemical Reviews*.
- Cheng, H., Zhou, X., Gao, A., Yi, F., Shu, D., Song, X., ... Zeng, D. 2018. "Supramolecule polymerization derived porous nitrogen-doped reduced graphene oxide as a high-performance electrode material for supercapacitors". *Electrochimica Acta*, 292, 20-30.
- Cho, S., Shin, K. H., Jang, J. 2013. "Enhanced electrochemical performance of highly porous supercapacitor electrodes based on solution processed polyaniline thin films". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(18), 9186-9193.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. 2010. "Synthesis of graphene and its applications: A review". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71.
- Chu, H. J., Lee, C. Y., Tai, N. H. 2014. "Green reduction of graphene oxide by Hibiscus sabdariffa L. to fabricate flexible graphene electrode". *Carbon*, 80(1), 725-733.
- Cui, Q., Mi, H., Qiu, J., Yu, C., Zhao, Z. 2014. "Interconnected polyaniline clusters constructed from nanowires: Confined polymerization and electrochemical properties". *Journal of Materials Research*, 29(20), 2408-2415.
- Çıplak, Z., Yıldız, N. 2019a. "Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications". *Synthetic Metals*, 256.
- Çıplak, Z., Yıldız, N. 2019b. "Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications". *Synthetic Metals*, 256.
- Dai, X., Zhang, M., Li, T., Cui, X., Shi, Y., Zhu, X., ... Li, J. 2022. "Effect of current on electrodeposited MnO₂ as supercapacitor and lithium-ion battery electrode". *Vacuum*, 195.
- Das, P., Mondal, S., Malik, S. 2021. "Fully organic polyaniline nanotubes as electrode material for durable supercapacitor". *Journal of Energy Storage*, 39.
- Das, T. K., Banerjee, S., Kumar, A., Debnath, A. K., Sudarsan, V. 2019. "Electrochemical performance of hydrothermally synthesized N-Doped reduced graphene oxide electrodes for supercapacitor application". *Solid State Sciences*, 96.
- Deng, L., Hao, Z., Wang, J., Zhu, G., Kang, L., Liu, Z. H., ... Wang, Z. 2013. "Preparation and capacitance of graphene/multiwall carbon nanotubes/MnO₂ hybrid material for high-performance asymmetrical electrochemical capacitor". *Electrochimica Acta*, 89, 191-198.

- Dominic, J., Karthikeyan, M., Satheesh Kumar, K. K. 2022. "Polyaniline – rare earth metal chloride composites as an adsorbent cum electrode material for supercapacitor performance investigation". *Journal of Energy Storage*, 48.
- Dong, J., Lu, G., Wu, F., Xu, C., Kang, X., Cheng, Z. 2018. "Facile synthesis of a nitrogen-doped graphene flower-like MnO₂ nanocomposite and its application in supercapacitors". *Applied Surface Science*, 427, 986-993.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. 2010, Ocak. "The chemistry of graphene oxide". *Chemical Society Reviews*.
- Drummond, R., Huang, C., Grant, P. S., Duncan, S. R. 2019. "Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes". *Journal of Power Sources*, 433.
- Du, X., Zhou, C., Liu, H. Y., Mai, Y. W., Wang, G. 2013. "Facile chemical synthesis of nitrogen-doped graphene sheets and their electrochemical capacitance". *Journal of Power Sources*, 241, 460-466.
- Dubois, S. M. M., Zanolli, Z., Declerck, X., Charlier, J. C. 2009. "Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures". İçinde *European Physical Journal B* (C. 72, ss. 1-24).
- Dywili, N. R., Ntziouni, A., Ikpo, C., Ndipingwi, M., Hlongwa, N. W., Yonkeu, A. L. D., ... Iwuoha, E. I. 2019. "Graphene oxide decorated nanometal-poly(anilino-dodecylbenzene sulfonic acid) for application in high performance supercapacitors". *Micromachines*, 10(2).
- Eftekhari, A., Li, L., Yang, Y. 2017. "Polyaniline supercapacitors". *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V.
- Etana, B. B., Ramakrishnan, S., Dhakshnamoorthy, M., Saravanan, S., C Ramamurthy, P., Demissie, T. A. 2019. "Functionalization of textile cotton fabric with reduced graphene oxide/MnO₂/polyaniline based electrode for supercapacitor". *Materials Research Express*, 6(12).
- Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., Beguin, F. 2000. "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes". *Applied Physics Letters*, 77(15), 2421-2423.
- Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., Chesneau, M. t.y. "Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors".
- Gao, X., Han, G., Song, H., Chang, Y., Xiao, Y., Zhang, Y., ... Li, H. 2019. "Purified nitrogen-doped reduced graphene oxide hydrogels for high-performance supercapacitors". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 834, 206-215.
- Geim, A. K., Novoselov, K. S. t.y. "The rise of graphene". Geliş tarihi gönderen www.nature.com/naturematerials

- Gemeay, A. H., Mansour, I. A., El-Sharkawy, R. G., Zaki, A. B. 2005. "Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids". *European Polymer Journal*, 41(11), 2575-2583.
- Getiren, B., Altınışık, H., Soysal, F., Çıplak, Z., Yıldız, N. 2023. "N-doped reduced graphene oxide/MnO₂/co-doped polyaniline ternary nanocomposites for electrochemical energy storage applications". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 932.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., Mysyk, R. 2016, Mayıs 1. "Review on supercapacitors: Technologies and materials". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd.
- Gopalakrishnan, K., Sultan, S., Govindaraj, A., Rao, C. N. R. 2015. "Supercapacitors based on composites of PANI with nanosheets of nitrogen-doped RGO, BC1.5N, MoS₂ and WS₂". *Nano Energy*, 12, 52-58.
- Grover, S., Sahu, V., Singh, G., Sharma, R. K. 2020. "High specific energy ternary nanocomposite polyaniline:Manganese dioxide@ MWCNT electrode for asymmetric supercapacitor". *Journal of Energy Storage*, 29.
- Gul, H., Shah, A. ul H. A., Bilal, S. 2019. "Fabrication of eco-friendly solid-state symmetric ultracapacitor device based on co-doped PANI/GO composite". *Polymers*, 11(8).
- Guo, H. L., Su, P., Kang, X., Ning, S. K. 2013. "Synthesis and characterization of nitrogen-doped graphene hydrogels by hydrothermal route with urea as reducing-doping agents". *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 2248-2255.
- Gutiérrez-Cruz, A., Ruiz-Hernández, A. R., Vega-Clemente, J. F., Luna-Gazcón, D. G., Campos-Delgado, J. 2022, Ağustos 1. "A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide". *Journal of Materials Science*. Springer.
- Hu, S., Rajamani, R., Yu, X. 2012. "Flexible solid-state paper based carbon nanotube supercapacitor". *Applied Physics Letters*, 100(10).
- Huang, H., Lei, C., Luo, G., Cheng, Z., Li, G., Tang, S., Du, Y. 2016. "Facile synthesis of nitrogen-doped graphene on Ni foam for high-performance supercapacitors". *Journal of Materials Science*, 51(13), 6348-6356.
- Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., Morishita, T. 2018, Haziran 1. "Nitrogen-doped carbon materials". *Carbon*. Elsevier Ltd.
- Jaidev, Jafri, R. I., Mishra, A. K., Ramaprabhu, S. 2011. "Polyaniline-MnO₂ nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte". *Journal of Materials Chemistry*, 21(44), 17601-17605.

- Jiang, B., Tian, C., Wang, L., Sun, L., Chen, C., Nong, X., ... Fu, H. 2012. "Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction". *Applied Surface Science*, 258(8), 3438-3443.
- Jiang, S., Yang, B., Lu, Y., Xia, R., Yu, T., Gao, M. 2021. "An aqueous symmetrical supercapacitor with high bulk pseudocapacitance induced by phase transformation of MnO₂". *Journal of Alloys and Compounds*, 876.
- Kai, W., Liwei, L., Wen, X., Shengzhe, Z., Yong, L., Hongwei, Z., Zongqiang, S. 2017. "Electrodeposition synthesis of PANI/MnO₂/graphene composite materials and its electrochemical performance". *International Journal of Electrochemical Science*, 12(9), 8306-8314.
- Kakaei, K., Alidoust, E., Ghadimi, G. 2018. "Synthesis of N- doped graphene nanosheets and its composite with urea choline chloride ionic liquid as a novel electrode for supercapacitor". *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1799-1806.
- Kannan, A. G., Samuthirapandian, A., Kim, D. W. 2017. "Electric double layer capacitors employing nitrogen and sulfur co-doped, hierarchically porous graphene electrodes with synergistically enhanced performance". *Journal of Power Sources*, 337, 65-72.
- Karri, S. N., Male, U., Srinivasan, P. 2019. "Polyaniline salt catalyzed synthesis of hyperbranched polyester and its use as dopant in polyaniline salt for coating, fluorescence, and supercapacitor electrode". *Ionics*, 25(1), 191-202.
- Khademi, B., Nateghi, M. R., Shayesteh, M. R., Nasirizadeh, N. 2021. "High voltage binder free hybrid supercapacitor based on reduced graphene oxide/graphene oxide electrodes and "water in salt" electrolyte". *Journal of Energy Storage*, 43, 103164.
- Khawas, K., Kumari, P., Daripa, S., Oraon, R., Kuila, B. K. 2017. "Hierarchical Polyaniline-MnO₂-Reduced Graphene Oxide Ternary Nanostructures with Whiskers-Like Polyaniline for Supercapacitor Application". *ChemistrySelect*, 2(35), 11783-11789.
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Kim, G.-S., Kim, S. J. 2012. "Send Orders of Reprints at reprints@benthamscience.org A One Step Hydrothermal Approach for the Improved Synthesis of Graphene Nanosheets". *Current Nanoscience (C)*, 8).
- Kuang, H., Cao, Q., Wang, X., Jing, B., Wang, Q., Zhou, L. 2013. "Influence of the reaction temperature on polyaniline morphology and evaluation of their performance as supercapacitor electrode". *Journal of Applied Polymer Science*, 130(5), 3753-3758.
- Kumar, Y., Chopra, S., Gupta, A., Kumar, Y., Uke, S. J., Mardikar, S. P. 2020. "Low temperature synthesis of MnO₂ nanostructures for supercapacitor application". *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 566-574.
- Lee, M. S., Choi, H. J., Baek, J. B., Chang, D. W. 2017. "Simple solution-based synthesis of pyridinic-rich nitrogen-doped graphene nanoplatelets for supercapacitors". *Applied Energy*, 195, 1071-1078.

- Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J. 1998. "Structure of Graphite Oxide Revisited |". Geliş tarihi gönderen <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Li, H., He, Y., Pavlinek, V., Cheng, Q., Saha, P., Li, C. 2015. "MnO₂ nanoflake/polyaniline nanorod hybrid nanostructures on graphene paper for high-performance flexible supercapacitor electrodes". *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 17165-17171.
- Li, W., Li, Y., Yang, C., Ma, Q., Tao, K., Han, L. 2020. "Fabrication of 2D/2D nanosheet heterostructures of ZIF-derived Co₃S₄ and g-C₃N₄ for asymmetric supercapacitors with superior cycling stability". *Dalton Transactions*, 49(40), 14017-14029.
- Li, Z., He, W., Wang, X., Wang, X., Song, M., Zhao, J. 2020. "N/S dual-doped graphene with high defect density for enhanced supercapacitor properties". *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 112-122.
- Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., Sedlářiková, M. 2018. "Supercapacitors: Properties and applications". *Journal of Energy Storage*, 17, 224-227.
- Lin, L. C., Grossman, J. C. 2015. "Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations". *Nature Communications*, 6.
- Liu, A., Li, C., Bai, H., Shi, G. 2010. "Electrochemical deposition of polypyrrole/sulfonated graphene composite films". *Journal of Physical Chemistry C*, 114(51), 22783-22789.
- Liu, W., Wang, S., Wu, Q., Huan, L., Zhang, X., Yao, C., Chen, M. 2016. "Fabrication of ternary hierarchical nanofibers MnO₂/PANI/CNT and their application in electrochemical supercapacitors". *Chemical Engineering Science*, 156, 178-185.
- Liu, Y. Z., Li, Y. F., Su, F. Y., Xie, L. J., Kong, Q. Q., Li, X. M., ... Chen, C. M. 2016. "Easy one-step synthesis of N-doped graphene for supercapacitors". *Energy Storage Materials*, 2, 69-75.
- Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G., Zhou, H. 2014. "Ag nanoparticles decorated MnO₂/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors". *Chemical Engineering Journal*, 252, 95-103.
- Macherla, N., Singh, K., Santosh, M. S., Kumari, K., Lekkala, R. G. R. 2021. "Heat assisted facile synthesis of nanostructured polyaniline/reduced crumbled graphene oxide as a high-performance flexible electrode material for supercapacitors". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612.
- Mageed, A. K., Dayang, R. A. B., Salmiaton, A., Izhar, S., Razak, A., Yusoff, H. M., ... Kamarudin, S. 2016. "Preparation and Characterization of Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Sheet". *International Journal of Applied Chemistry (C)*, 12).

- Maiti, S., Pramanik, A., Mahanty, S. 2015. "Influence of imidazolium-based ionic liquid electrolytes on the performance of nano-structured MnO₂ hollow spheres as electrochemical supercapacitor". *RSC Advances*, 5(52), 41617-41626.
- Meng, Y., Wang, K., Zhang, Y., Wei, Z. 2013. "Hierarchical porous graphene/polyaniline composite film with superior rate performance for flexible supercapacitors". *Advanced Materials*, 25(48), 6985-6990.
- Misoon, O., Seok, K. 2012. "Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization". *Electrochimica Acta*, 59, 196-201.
- Molapo, K. M., Ndangili, P. M., Ajayi, R. F., Mbambisa, G., Mailu, S. M., Njomo, N., ... Iwuoha, E. I. 2012. "Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline". *Int. J. Electrochem. Sci (C. 7)*. Geliş tarihi gönderen www.electrochemsci.org
- Naderi, H. R., Norouzi, P., Ganjali, M. R. 2016. "Electrochemical study of a novel high performance supercapacitor based on MnO₂ /nitrogen-doped graphene nanocomposite". *Applied Surface Science*, 366, 552-560.
- Ngidi, N. P. D., Ollengo, M. A., Nyamori, V. O. 2019. "Effect of doping temperatures and nitrogen precursors on the physicochemical, optical, and electrical conductivity properties of nitrogen-doped reduced graphene oxide". *Materials*, 12(20).
- Patil, S. L., Pawar, S. G., Chougule, M. A., Raut, B. T., Karande, V. S., Mulik, R. N., Patil, V. B. 2011. "PANi- ZnO nanocomposites: Synthesis and characterization". İçinde *AIP Conference Proceedings (C. 1391, ss. 621-623)*.
- Patra, T., Mohanty, A., Singh, L., Muduli, S., Parhi, P. K., Sahoo, T. R. 2022. "Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO₂ nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption". *Chemosphere*, 288.
- Pendolino, F., Armata, N. "Springer Briefs In Applied Sciences And Technology Graphene Oxide in Environmental Remediation Process". Geliş tarihi gönderen <http://www.springer.com/series/8884>
- Pugazhvadivu, K. S., Ramachandran, K., Tamilarasan, K. 2013. "Synthesis and characterization of cobalt doped manganese oxide nanoparticles by chemical route". İçinde *Physics Procedia (C. 49, ss. 205-216)*. Elsevier B.V.
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., Scrosati, B. 2015. "The role of graphene for electrochemical energy storage". *Nature Materials*, 14(3), 271-279.
- Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., ... Kwon, E. E. 2018, Ekim 1. "Recent advancements in supercapacitor technology". *Nano Energy*. Elsevier Ltd.
- Relekar, B. P., Mahadik, S. A., Jadhav, S. T., Patil, A. S., Koli, R. R., Lohar, G. M., Fulari, V. J. 2018. "Effect of Electrodeposition Potential on Surface Free Energy and

- Supercapacitance of MnO₂ Thin Films". *Journal of Electronic Materials*, 47(5), 2731-2738.
- Ribeiro, B., Botelho, E. C., Costa, M. L., Bandeira, C. F. 2017, Eylül 1. "Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review". *Polimeros. Associacao Brasileira de Polimeros*.
- Roy, H. S., Islam, M. M., Mollah, M. Y. A., Susan, M. A. B. H. 2020. "Polyaniline-MnO₂ composites prepared in-situ during oxidative polymerization of aniline for supercapacitor applications". *Içinde Materials Today: Proceedings* (C. 29, ss. 1013-1019). Elsevier Ltd.
- Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N.-G., Park, Y. J., Chang, S. H. t.y. "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes".
- Sadhukhan, S., Ghosh, T. K., Rana, D., Roy, I., Bhattacharyya, A., Sarkar, G., ... Chattopadhyay, D. 2016. "Studies on synthesis of reduced graphene oxide (RGO) via green route and its electrical property". *Materials Research Bulletin*, 79, 41-51.
- Sang, M., Shin, J., Kim, K., Yu, K. J. 2019, Mart 1. "Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications". *Nanomaterials*. MDPI AG.
- Scholz, W., Boehm, H. P. 1969. "Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids". *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, 369(3-6), 327-340.
- Shao, L., Wang, Q., Ma, Z., Ji, Z., Wang, X., Song, D., ... Wang, N. 2018. "A high-capacitance flexible solid-state supercapacitor based on polyaniline and Metal-Organic Framework (UiO-66) composites". *Journal of Power Sources*, 379, 350-361.
- Sharma, P., Kumar, V. 2021. "Investigation of the behaviour of supercapacitors using theoretical models". *Physica B: Condensed Matter*, 619.
- Shen, Y., Qin, Z., Li, T., Zeng, F., Chen, Y., Liu, N. 2020. "Boosting the supercapacitor performance of polyaniline nanofibers through sulfonic acid assisted oligomer assembly during seeding polymerization process". *Electrochimica Acta*, 356.
- Shown, I., Ganguly, A., Chen, L. C., Chen, K. H. 2015, Ocak 1. "Conducting polymer-based flexible supercapacitor". *Energy Science and Engineering*. John Wiley and Sons Ltd.
- Śliwak, A., Grzyb, B., Díez, N., Gryglewicz, G. 2017. "Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors". *Applied Surface Science*, 399, 265-271.
- Sohouli, E., Adib, K., Maddah, B., Najafi, M. 2022. "Manganese dioxide/cobalt tungstate/nitrogen-doped carbon nano-onions nanocomposite as new supercapacitor electrode". *Ceramics International*, 48(1), 295-303.

- Soysal, F., Çıplak, Z., Getiren, B., Gökalp, C., Yıldız, N. 2019. "Synthesis of GO-Fe₃O₄-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578.
- Stoller, M. D., Ruoff, R. S. 2010. "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors". *Energy and Environmental Science*.
- Suba Lakshmi, M., Wabaidur, S. M., Allothman, Z. A., Ragupathy, D. 2020. "Novel 1D polyaniline nanorods for efficient electrochemical supercapacitors: A facile and green approach". *Synthetic Metals*, 270.
- Sudesh, Kumar, N., Das, S., Bernhard, C., Varma, G. D. 2013. "Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂". *Superconductor Science and Technology*, 26(9).
- Sumboja, A., Wang, X., Yan, J., Lee, P. S. 2012. "Nanoarchitected current collector for high rate capability of polyaniline based supercapacitor electrode". *Electrochimica Acta*, 65, 190-195.
- Sun, D., Wang, Z., Huang, K., Wang, X., Wang, H., Qing, C., ... Tang, Y. 2015. "A sandwich-structured porous MnO₂/polyaniline/MnO₂ thin film for supercapacitor applications". *Chemical Physics Letters*, 638, 38-42.
- Sun, L., Wang, L., Tian, C., Tan, T., Xie, Y., Shi, K., ... Fu, H. 2012. "Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage". *RSC Advances*, 2(10), 4498-4506.
- Sunaina, Chand, P., Joshi, A., Lal, S., Singh, V. 2021. "Effect of hydrothermal temperature on structural, optical and electrochemical properties of α -MnO₂ nanostructures for supercapacitor application". *Chemical Physics Letters*, 777.
- Trusovas, R., Račiukaitis, G., Niaura, G., Barkauskas, J., Valušis, G., Pauliukaite, R. 2016. "Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its Applications". *Advanced Optical Materials*, 4(1), 37-65.
- Tuček, J., Błoński, P., Ugoletti, J., Swain, A. K., Enoki, T., Zbořil, R. 2018, Haziran 7. "Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications". *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry.
- Viswanathan, A., Shetty, A. N. 2019. "The high energy supercapacitor from rGO/Ni(OH)₂/PANI nanocomposite with methane sulfonic acid as dopant". *Journal of Colloid and Interface Science*, 557, 367-380.
- Wan, C., Shen, H., Ye, X., Wu, F. 2018. "Facial synthesis of 3D MnO₂ nanofibers sponge and its application in supercapacitors". *International Journal of Electrochemical Science*, 13(12), 12320-12330.

- Wan, C., Yuan, L., Shen, H. 2014. "Effects of Electrode Mass-loading on the Electrochemical Properties of Porous MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor". *Int. J. Electrochem. Sci* (C. 9). Geliş tarihi gönderen www.electrochemsci.org
- Wang, B., Qin, Y., Tan, W., Tao, Y., Kong, Y. 2017. "Smartly designed 3D N-doped mesoporous graphene for high-performance supercapacitor electrodes". *Electrochimica Acta*, 241, 1-9.
- Wang, G., Wang, H., Lu, X., Ling, Y., Yu, M., Zhai, T., ... Li, Y. 2014. "Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability". *Advanced Materials*, 26(17), 2676-2682.
- Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. 2012, Mayıs 4. "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications". *ACS Catalysis*.
- Wang, K., Li, L., Zhang, T., Liu, Z. 2014. "Nitrogen-doped graphene for supercapacitor with long-term electrochemical stability". *Energy*, 70, 612-617.
- Wang, L., Huang, Y., Huang, H. 2014. "N-doped graphene@polyaniline nanorod arrays hierarchical structures: Synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties". *Materials Letters*, 124, 89-92.
- Wu, H., La, M., Li, J. H., Han, Y., Feng, Y., Peng, Q., Hao, C. 2019. "Preparation and electrochemical properties of MnO₂ /PANI-CNTs composites materials". *Composite Interfaces*, 26(8), 659-677.
- Wu, Q., Chen, M., Wang, S., Zhang, X., Huan, L., Diao, G. 2016. "Preparation of sandwich-like ternary hierarchical nanosheets manganese dioxide/polyaniline/reduced graphene oxide as electrode material for supercapacitor". *Chemical Engineering Journal*, 304, 29-38.
- Xie, G., Liu, X., Li, Q., Lin, H., Li, Y., Nie, M., Qin, L. 2017. "The evolution of α -MnO₂ from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors". *Journal of Materials Science*, 52(18), 10915-10926.
- Xie, X., Zhang, C., Wu, M. B., Tao, Y., Lv, W., Yang, Q. H. 2013. "Porous MnO₂ for use in a high performance supercapacitor: Replication of a 3D graphene network as a reactive template". *Chemical Communications*, 49(94), 11092-11094.
- Xu, C., Xu, B., Gu, Y., Xiong, Z., Sun, J., Zhao, X. S. 2013, Haziran. "Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage". *Energy and Environmental Science*.
- Xu, Z., Gao, H., Guoxin, H. 2011. "Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film". *Carbon*, 49(14), 4731-4738.
- Yang, C. S., Jang, Y. S., Jeong, H. K. 2014. "Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications". *Current Applied Physics*, 14(12), 1616-1620.

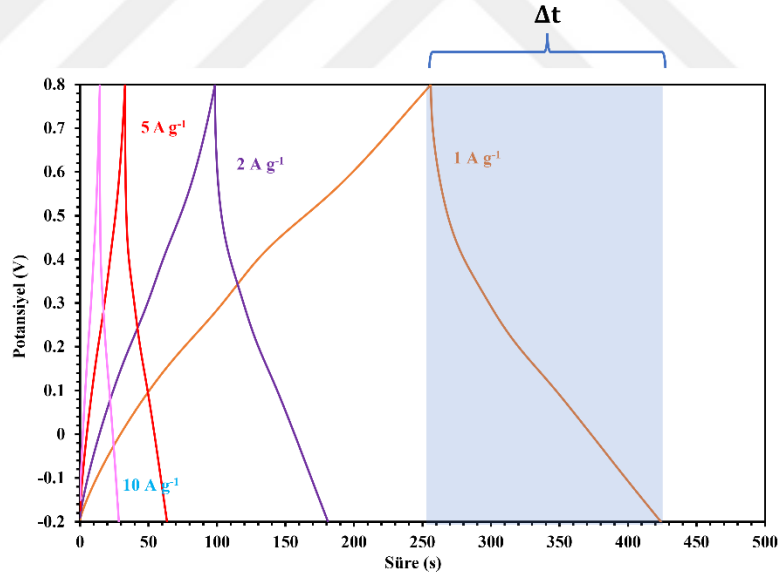
- Yang, J., Yang, Y., Lan, J., Yu, Y., Yang, X. 2019a. "Polyaniline-manganese dioxide-carbon nanofiber ternary composites with enhanced electrochemical performance for supercapacitors". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 843, 22-30.
- Yang, J., Yang, Y., Lan, J., Yu, Y., Yang, X. 2019b. "Polyaniline-manganese dioxide-carbon nanofiber ternary composites with enhanced electrochemical performance for supercapacitors". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 843, 22-30.
- Yilmaz Erdogan, P., Zengin, H., Yavuz, A. 2020. "Growth and cycling of polyaniline electrode in a deep eutectic solvent: A new electrolyte for supercapacitor applications". *Solid State Ionics*, 352.
- Zeplin, G., Neiva, E. G. C. 2021. "One-pot green synthesis of graphene oxide/MnO₂/polyaniline nanocomposites applied in aqueous and neutral supercapacitors and sensors". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 902.
- Zhang, J., Shu, D., Zhang, T., Chen, H., Zhao, H., Wang, Y., ... Cao, X. 2012. "Capacitive properties of PANI/MnO₂ synthesized via simultaneous-oxidation route". *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1-9.
- Zhang, M., Yang, D., Li, J. 2020. "Supercapacitor performances of MnO₂ and MnO₂/reduced graphene oxide prepared with various electrodeposition time". *Vacuum*, 178.
- Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Li, C., Ma, Y. 2014. "Comparative performance of birnessite-type MnO₂ nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application". *Electrochimica Acta*, 132, 315-322.
- Zhang, Y., Hu, K., Ling, Z., Di, W. 2019. "A MnO₂-[Ru(dpp)₃]Cl₂ system for colorimetric and fluorimetric dual-readout detection of H₂O₂". *RSC Advances*, 9(14), 7803-7810.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N. 2013. "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: A review". *Nanoscale*, 5(1), 72-88.

EK 1 Galvanostatik Şarj-Deşarj (GŞD) Analizinde Kapasitans Hesaplanması ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile Dirençlerin Belirlenmesi

Galvanostatik şarj-deşarj analizinde elde edilen grafikten kapasitans hesabında eşitlik 2.15 kullanılmaktadır.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (2.15)$$

Denklemden I, uygulanan akım yoğunluğunu, Δt ; deşarj süresini, ΔV ; çalışma voltaj aralığını, m ise aktif kütleyi temsil etmektedir. Yaklaşık 0.43 mg aktif kütlenin bulunduğu N_rGO-PANI hücresi için kapasitans hesabı aşağıda örnek olarak verilmiştir.



$$C = \frac{1 \times 150}{1 \times 0.43} = 348.8 \text{ F g}^{-1} \text{ elde edilir.}$$

Süperkapasitör hücresinin sahip olduğu eşdeğer seri direnç (R_s) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) belirlenmesi için kullanılan eşdeğer seri devre ve grafik aşağıda verilmiştir.

Elektrokimyasal impedans grafiği verilen NrGO-PANI örneğinin R_s ve R_{ct} değerleri eş değer seri devre modeli yardımıyla 0.448 Ω ve 0.549 Ω olarak belirlenmiştir.

