SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ÖZGÜN FİTALOSİYANİN ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yılmaz ZİREK
17 14 05 101

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik Elektronik Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN

İstanbul
T.C. Maltepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mayıs, 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

YILMAZ ZİREK'in "Süper Kapasitörler İçin Özgün Fitalosiyanın Elektrotların Üretimi Ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 14.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Maltepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi oy birliğiyle/oy çokluğuyla, başarılı olarak kabul edilmiştir.

Unvanı. Adı ve Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN	
Üye Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU	
Üye Dr. Öğr. Üyesi Burhan Demir ÖNER	

Prof. Dr. İlter BÜYÜKDIĞAN
Enstitü Müdürü

Revizyon Takip Tablosu

REVİZYON NO	TARİH	AÇIKLAMA
00	01.03.2018	İlk yayın.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYUM BEYANI

14/05/2019

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarından bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilmeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; çalışmanın Maltepe Üniversitesinde kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" ile tarandığını ve öngörülen standartları karşıladığını beyan ederim.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Yılmaz ZİREK



İNTİHAL RAPORU

%2	%2	%0	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BIRINCIL KAYNAKLAR

Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)

Öğrenci Ödevi

Alıntıları çıkart	Kapat	Eşleşmeleri çıkar	< %1



TEŞEKKÜR

Tezimi planlamamda ve hazırlamamda ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübesinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nün laboratuvar altyapısını kullanmamı sağlayan Sayın Dr. Cihat TAŞALTIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yılmaz ZİREK

.

ÖZ

SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ÖZGÜN FİTALOSİYANİN ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yılmaz ZİREK
Yüksek Lisans Tezi
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Elektrik Elektronik Mühendisliği Programı
Danışman: Doç. Dr. Nevin TAŞALTIN
Maltepe Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü, 2019

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun döngü ömrüne sahiptirler. Literatürde, enerji depolama aygıtı üretiminde Fitalosiyanin içerikli elektrotlar kullanıldığında, Fitalosiyanin iyon çekimini artırdığı için spesifik kapasitansta ve enerji yoğunluğunda artışlar gözlenmiştir. Literatürde son 5 yıldır, GO-CoPc kullanılarak organik güneş hücresi, sensör ve batarya üretilen deneysel araştırmalar ve teorik araştırmalar mevcuttur. GO-CoPc kompozitin yük transferinin yüksek olduğu bu araştırmalarda gösterilmiş olmasına rağmen GO-CoPc kompozit kullanılarak süperkapasitör üretilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında, GO-CoPc kompozit kullanılarak elektrot üretilmesi ve süperkapasitörlerde kullanımına yönelik GO-CoPc kompozit filmin elektrokimyasal performansının araştırılması literatürde bir ilktir, bu açıdan tez özgün niteliğe sahiptir. Bu tezde GO-CoPc nanokompozit, başka malzemelerle son 1-2 yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO-CoPc nanokompozitin dondurularak kurutma metoduyla hazırlanması literatürde bir ilktir, bu açıdan da tez özgün niteliğe sahiptir. GO-CoPc nanokompozit elektrotun, GO ve CoPc elektrotlara kıyasla daha yüksek redoks aktivitesine sahip olduğu için daha yüksek spesifik kapasitans gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. GO-CoPc nanokompozit elektrot için elde edilen en yüksek spesifik kapasitansı 325 Fg^{-1} elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler : Süperkapasitör, Fitalosiyanin, Grafen Oksit, elektrot, kapasitans.

ABSTRACT

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL PHYTALOCYANINE ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS

Yılmaz ZİREK
Master Thesis
Electric Electronic Enineering Department
Electric Electronic Enineering Programme
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Nevin TAŞALTIN
Maltepe University Instutute of Science, 2019

Supercapacitors have high power density, fast charge-discharge time, long cycle life. In the literature, when phthalocyanin-containing electrodes are used in the production of energy storage devices, phthalocyanine increases the ionic capacity and increases in specific capacitance and energy density. In the literature, there are experimental and theoretical researches on organic solar cells, sensors and batteries using GO-CoPc for the last 5 years. Although the GO-CoPc composite has been shown to be of high charge transfer, there is no study to produce supercapacitors using GO-CoPc composite. In this thesis, the electrochemical performance of GO-CoPc composite film for the fabrication of electrodes using GO-CoPc composite and its use in supercapacitors is the first in the literature. In this thesis, GO-CoPc nanocomposite was prepared by hydrothermal freeze-drying method which is an innovative method for increasing the conductivity in the composite preparation studies which have been made for the last 1-2 years with other materials. The preparation of GO-CoPc nanocomposite by hydrothermal freeze-drying method is the first in the literature, and in this respect, this is the second novelty of the thesis. It has been concluded that the GO-CoPc nanocomposite electrode has higher specific capacitance as it has higher redox activity than GO and CoPc electrodes. The highest specific capacitance obtained for the GO-CoPc nanocomposite electrode was obtained 325 Fg-1.

Keywords: Supercapacitor, Phthalocyanine, Graphene Oxide, electrode, capacitance.

İÇİNDEKİLER

Juri ve Enstütü Onayı i
Etik İlke ve Kurallara Uyum Beyanı ii
İntihal Raporu iii
Teşekkür iv
ÖZ v
ABSTRACT vi
İçindekiler vii
Şekiller Dizini viii
Tablolar Dizini iv
Simgeler ve Kısaltmalar x
Özgeçmiş xi

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
1.1 Kapasitörler 1
1.1.1 Helmholtz Modeli 3
1.1.2 Gouy ve Chapman Modeli 4
1.1.3 Stern Modeli 4
1.2 Süperkapasitörler 4
1.3 Fitalosiyaninler 12
1.3.1 Metal Fitalosiyaninler 12
1.3.1.1 Manganez Fitalosiyanin 14
1.3.1.2 Demir Fitalosiyanin 15
1.3.1.3 Kobalt Fitalosiyanin 15
1.3.1.4 Nikel Fitalosiyanin 15
1.3.1.5 Bakır Fitalosiyanin 16
1.4 Fitalosiyaninlerin enerji depolama uygulamaları 16
1.5 Grafen 18
BÖLÜM 2. SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN GRAFEN OKSİT – KOBALT FİTALOSİYANİN NANOKOMPOZİT ELEKTROT ÜRETİMİ VE KAREKTERİZASYONU 20
BÖLÜM 3. SONUÇ VE BULGULAR 25
KAYNAKLAR 30

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Süperkapasitörün şematik gösterimi 2
Şekil 2. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması 6
Şekil 3. CoPc moleküler yapısının şematik görünümü 20
Şekil 4. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin XRD analizi 21
Şekil 5. (a) 5 mV s-1 tarama hızında GO, CoPc ve GO-CoPc nanokompozit elektrotların CV eğrileri, (b) farklı tarama hızlarında GO-CoPc nanokompozit elektrotun CV eğrileri, (c) GO, CoPc ve GO-CoPc nanokompozit spesifik kapasitans değişimi, (d) GO-CoPc nanokompozit elektrotun 100 mVs-1 tarama hızında 1000 CV döngülerine eşlik eden kapasitans değerleri 22
Şekil 6. Hazırlanan (a) GO, (b) CoPc ve (c) GO-CoPc elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri 23
Şekil 7. Hazırlanan (a) GO, (b) CoPc ve (c) GO-CoPc elektrotların Nyquist grafikleri 24

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Süperkapasitör elektrot malzemesi ve yük depolama mekanizmasına bağlı olarak kuvvetli ve zayıf yönleri 11

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER:

C: Karbon

V: Vanadyum

Mo: Molibden

Ir: İridyum

Ru: Rutenyum

Mn: Manganez

Ni: Nikel

Fe: Demir

O: Oksijen

Co: Kobalt

Ti: Titanyum

Sn: Kalay

W: Tungsten

Ca: Kalsiyum

Li: Lityum

I: Akım

V: Gerilim

C_s: Spesifik kapasitans

F: Farad

A: Alan

ε: Dielektrik sabiti

ε_0: Boşluğun dielektrik sabiti

ε_r: Bağıl dielektrik sabiti

D: Mesafe

E: Enerji

P: Güç

Q: Yük

Ω: Ohm

R_s: İç direnç

W: Watt

h: Saat

kg: Kilogram

g: Gram

S: Yüzey alanı

mV: Milivolt

λ: Dalga boyu

n: Kırınım indeksi

k: Sönümleme katsayısı

T: Geçirgenlik

R: Yansıma

A: Absorbans

υ: Frekans

h: Plank sabiti

ÖZGEÇMİŞ

Yılmaz ZİREK

Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eğitim

Derece	**Yıl**	**Üniversite, Enstitü, Anabilim/Anasanat Dalı**
Yüksek Lisans	2019,	Maltepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Lisans	2016,	Okan Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü
MYO	2006,	Marmara Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Elektrik Bölümü
Lise	2003,	Haydarpaşa, Endüstri Meslek Lisesi Elektrik Bölümü

Mesleki Birlik/Dernek Üyelikleri

Yıl	**Kurum**
2016 - Üye:	Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şb.

Kişisel Bilgiler

Doğum yeri ve yılı	: Üsküdar/1986
Yabancı diller	: İngilice (orta)
GSM / e-posta	: +90 0555 372 33 20 / ylmzzirek@gmail.com

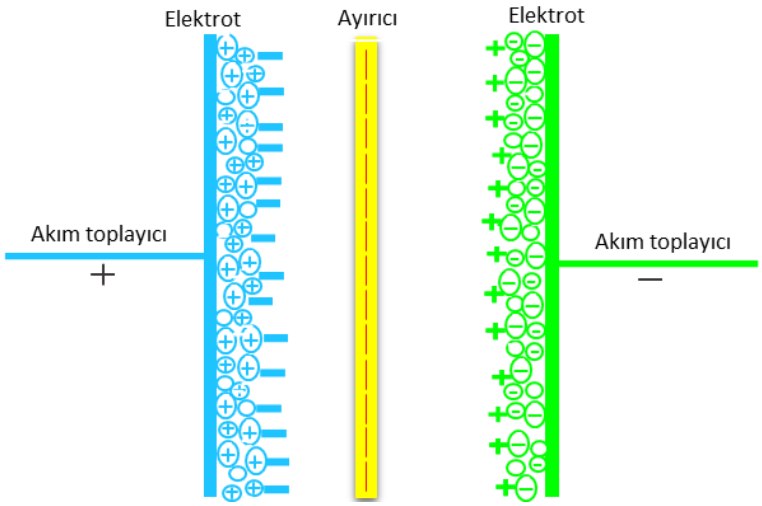
BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1 Kapasitörler

Kapasitörler elektrik enerjisini Farad'ın kesirleri veya katları mertebesinde depolayan temel elektriksel devre elemanlarıdır. Kapasitörlerin iki temel uygulamasından ilki elektriği şarj ve deşarj etmektir. Güç kaynaklarının dalgalanmayı önleyici devreleri, mikrobilgisayarların yedekleme devreleri ve elektriğin şarj-deşarj zamanlayıcı devrelerinde bu işlem uygulanmaktadır. Diğeri ise belirli frekansları ayırmak ya da ortadan kaldırmak için filtrelere uygulanan doğru akım akışının engellenmesidir. Bu özellik özel frekans özelliklerinin gerekli olduğu devreler için çok önemli bir özelliktir. Kapasitörün iki temel niteliği enerji ve güç yoğunluğudur. Depolanan enerji yükle yani kapasitans ile orantılıdır. Enerji potansiyel değerinin (V) karesi ile doğru orantılı olduğundan V potansiyel değeri maksimum olduğu zaman elde edilen enerji de maksimum olur. Güç ise birim zamanda enerjinin dağıtım hızıdır. Elektrot malzemeleri, ayırıcılar, dielektrik/elektrolit gibi kapasitör iç bileşenlerinin direnci gücü belirlemede dikkate alınması gereken faktörlerdir. Bu bileşenlerin direncinin toplamı eşdeğer seri direnç (ESR) olarak adlandırılmaktadır. ESR deşarj boyunca kapasitörün maksimum voltajını belirleyerek maksimum enerji ve gücü sınırlayan birimdir. Kapasitörün ESR değerini belirleyen faktörler; elektrot malzemesinin elektrik direnci, elektrotlar ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci, elektrolit direnci, iyonik difüzyon direnci ve seperatörden kaynaklanan dirençten oluşmaktadır. Ancak elektrostatik yük depolama mekanizması sayesinde redoks reaksiyonlarında görülen elektron alış-verişi ile alakalı herhangi bir yük transfer direncini içermez [1].

Kapasitörler, genel olarak elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 1). Elektrostatik kapasitörler, metalden yapılmış paralel iki elektrotun iletken olmayan bir dielektrik ile ayrılması ile elde edilen kapasitörlerdir. Bu iki iletken elektrot arasına potansiyel uygulandığında her bir elektrotun yüzeyinde zıt yükler oluşur ve bu zıt yüklerin ayrılması ile kapasitörün elektrik enerjisi depolamasına neden olan elektrik alan meydana gelmektedir. Elektrostatik kapasitörler, basit kondansatörlerdir ve çalışma voltajı dielektrik malzemenin direncine bağlı olarak değişmektedir. Kapasitans değeri

(C), her bir elektrot üzerindeki elektrik yükünün (Q) bu elektrotlar arasındaki potansiyel farkı oranına eşittir. Elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörlerle benzer yapıdadır ancak elektrotlar doğrudan iletken bir elektrolit tuzu ile temas halindedir. Örneğin; yalıtkan olan oksit tabaka ile kaplanan iki alüminyum elektrot ve elektrolite batırılmış kâğıt membrandan oluşan elektrolitik kapasitörler artı ve eksi şeklinde kutuplanmaktadır. Çok ince olan oksit tabakaların dielektrik gibi davranması sonucu iletim sağlanarak elektrostatik kapasitörlere göre birim hacim başına daha büyük kapasite değerlerine ulaşılmaktadır. Elektrolitik kapasitörler yüksek dielektrik sabiti ve depolama yetenekleri sayesinde birim hacim başına daha büyük kapasitans değeri sunarlar ancak diğer kapasitörlere göre daha fazla kaçak akım ve daha az servis ömrüne sahiptirler. Elektrolitik kapasitörler genel olarak otomobiller, uçaklar, uzay araçları, bilgisayarlar, monitörler, kişisel bilgisayarların ana kartları ve diğer elektronikler için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Pil ve kapasitörler, bilinen enerji depolama sistemleri içerisinde yer almaktadırlar. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip fakat kısıtlı güç çıkışı olan piller enerjinin uzun süreli kullanımını gerektiren uygulamalar için tercih edilirken, kapasitörler ise enerjinin çok yüksek hızlarda iletilmesi istenen uygulamalarda tercih edilmektedir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için hem piller hem de kapasitörler yetersiz kalmaktadır. Bu durum elektrokimyasal kapasitör, süperkapasitörün yoğun bir şekilde araştırmasına sebep olmaktadır [1- 4].



Şekil 1. Süperkapasitörün şematik gösterimi.

Elektrotlarda oluşan elektrokimyasal oluşumu şöyle sıralayabiliriz [2, 5-7]:

Pozitif elektrot $E_s + A^- \leftrightarrow E_s^+ // A^- + e^-$

Negatif elektrot $E_s + C^+ + e^- \leftrightarrow E_s^- // C^+$

Toplam $E_s + E_s + C^+ + A^- \leftrightarrow E_s^- // C^+ + E_s^+ + // A^-$

Burada E_s elektrot düzeyini, // EDL (Elektriksel Çift Tabaka), yüklerin her iki tarafta toplandığı yer, C^+ ve A^- sırayla elektrot içerisindeki anyon ve katyonları temsil etmektedir. Şarj işlemi sırasında, elektronlar bir dış güç kaynağı ile pozitif elektrottan negatif elektrota doğru hareket ederken elektrolitte bulunan iyonlar elektrotlara doğru hareket ederler. Deşarj işlemi sırasında ise, elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrota doğru taşınırken elektrolit yüzeyindeki iyonlar tekrar elektrolite doğru hareket ederler. Böylece, şarj ve deşarj işlemi sırasında arayüzeyde bulunan yük yoğunluğu ve elektrolitin konsantrasyonu sürekli değişir. Pozitif elektrot üzerinde bulunan yük miktarı Coulomb kuvveti etkisiyle negatif yükleri üzerine çeker. Elektrolitte meydana gelen ısı dalgalarıyla iyonlar tarafından taşınmakta olan yükler net negatif yüklerin oluşumuna sebep olur. Böylece, elektriksel çift tabaka meydana gelir. Negatif elektrot ise, pozitif elektrolitten yükleri çekerek diğer bir katman oluşumu meydana getirir. Bu şekilde, pozitif ve negatif elektrot-elektrolit arası kapasitör performansını belirleyen iki elektrikli çift tabaka kapasitöre sahip olunur. Yüklerin elektrostatik olarak depolanması üç modelle açıklanmaktadır [8]:

- Helmholtz modeli
- Gouy ve Chapman modeli
- Stern modeli

1.1.1 Helmholtz Modeli

Helmholtz tarafından önerilen model, yüklü bir elektrot ve elektrolit arayüzeyinde meydana gelen yüklerin ayrılmasıyla açıklanmaktadır. Zıt yüklü iyonlar elektrolitten elektrot yüzeyine hareket ederek nötralizasyonu sağlar ve çift tabaka olarak adlandırılan

birkaç nanometre kalınlıklı yapı oluşur. Helmholtz modeline göre, elektrot ile iyonlar arasındaki mesafe arttıkça elektrot çevresindeki potansiyel azalır.

1.1.2 Gouy ve Chapman Modeli

Gouy ve Chapman tarafından önerilen modele göre, katyonlar yüzeyde bulunan anyonları dengelerken, yüzeydeki anyonlar çift tabakayı meydana getirir. Bu modelde, Helmholtz modelinde olmayan konsantrasyon etkisi de dikkate alınarak iyonların hareketi ve boyutlarının önemi vurgulanmıştır. Burada oluşan tabakanın kalınlığı, sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu, iyonlar tarafından taşınan yük sayısı ve elektrolitin dielektrik sabitine bağlı olarak değişir.

1.1.3 Stern Modeli

Stern tarafından önerilen modele göre, iyonların nokta yükler gibi davranarak yüzeye ulaşması için hiçbir fiziksel sınır bulunmamaktadır. İyonların boyutunun sınırlı olduğu ve yüzeye birkaç nanometreden fazla yaklaşamayacağı belirtilmiştir. Stern, Elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmholtz Düzlemi'ni birinci tabaka ve elektrot yüzeyinden elektrolit içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmholtz Düzlemi'ni ise ikinci tabaka olarak tanımlamıştır.

1.2 Süperkapasitörler

Elektrolit ve elektrolit ara yüzeyinde oluşturulan elektrikli çift tabakadaki elektrik enerjisi depolaması 1800'lü yılların sonundan beri bilinmektedir [9]. Çift tabaka yük mekanizmasını kullanarak enerji depolaması yapan cihazın ilk olarak General Electric tarafından 1957 yılında bulunduğu bilinmektedir. Her iki elektrotun bir kabın içine alınması ve daldırma işlemi ile gerçekleşecek olan bu işlemin pratik olmaması sebebi ile cihazın patenti alınamamış ve ticarileştirme işlemi gerçekleştirilememiştir. Daha sonra 1966 yılında Sohıo (BP) petrol şirketi bu cihazı geliştirerek patentini almıştır. 1978 yılına geldiğimizde NEC (Nippon Electric Company) ilk süperkapasitör üretimi

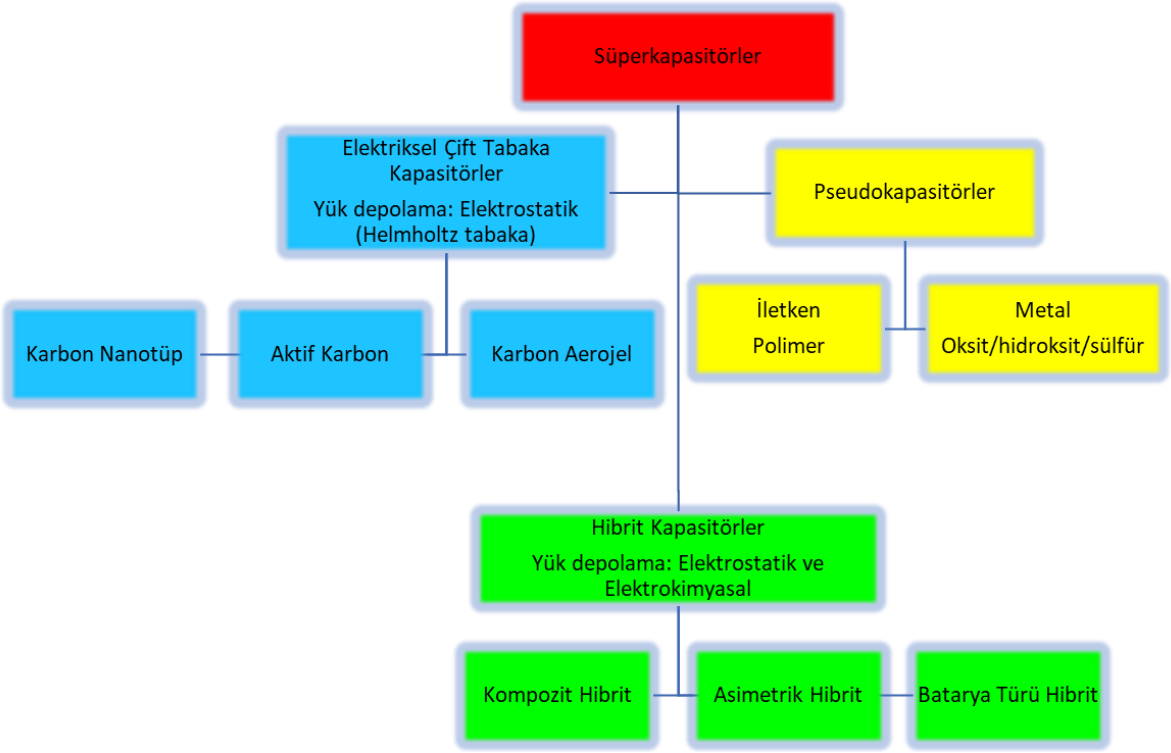
gerçekleştirilmiştir. Üretilen süperkapasitörler ilk olarak bilgisayar belleklerinde kullanılmıştır [10- 12].

Son yıllarda ise süperkapasitörler kablosuz iletişim sistemlerinde, dağınık güç sistemlerinde, endüstriyel güç kaynaklarında, elektrikli ve hibrit elektrikli araçlarda kullanılmaktadır, tüketici elektroniğinde mikro bilgisayarlar, saatler, hafıza bellekleri, güç kaynaklarında ise enerji kesilmesi anında jeneratörün devreye girmesi gereken mili saniye zaman dilimi içerisinde enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Süperkapasitörler, düşük gerilimle (<10 V) CMOS devrelerinde, VCR'larda, video kameralarında, radyo saatlerinde, bilgisayarlarda hafıza korumasında, güvenlik alarm sistemlerinde, uzaktan algılama aletlerinde ve gaz detektörlerinde uygulama bulurken, yüksek gerilimle (>10 V) motor ateşleme, ses şiddetlendirilmesi, elektrikli arabalar, mekanik hareketlendiriciler, askeri ve uzay çalışmalarına uygulama bulmaktadır [13, 14].

Süperkapasitörler, yük depolama mekanizması, elektrot malzemesi, elektrolit ve hücre yapısına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler ve pseudokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak sınıflandırılmaktadır. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması Şekil 2'de verilmiştir.

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde karbon esaslı elektrot malzemeleri kullanılırken pseudokapasitörlerde ise geçiş metali oksitleri/hidroksitleri/sülfürleri ve iletken polimerler gibi redoks reaksiyonlarının meydana geldiği elektrot malzemeleri kullanılmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerde enerji, elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde yüklerin elektrostatik olarak depolanması esasına dayanmaktadır [15]. Pseudokapasitörlerde ise yük depolama işlemi sadece redoks aktif malzemenin yüzeyinde değil malzemenin tamamında meydana gelmektedir [16]. Çünkü bu malzemeler, karbon malzemelerdeki gibi sadece elektrostatik olarak yük depo etmekle kalmayıp aynı zamanda elektrot malzemesi ile elektrolit iyonları arasında redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine de imkan sağlamaktadır. Böylece yükler, gerçekleşen bu redoks reaksiyonlarından dolayı oldukça hızlı hareket kabiliyetine sahip olmaktadır. Hibrit kapasitörlerde ise elektrotlardan biri elektriksel çift tabaka kapasitör diğeri

pseudokapasitör olduğu için yükler hem elektrostatik olarak hem de redoks aktif malzemenin tamamında depolanmaktadır [17, 1].



Şekil 2. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.

Hibrit süperkapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitör ve pseudokapasitörün bir arada kullanılması ile meydana gelen süperkapasitör tipidir. Anot malzemesi pseudokapasitans malzeme olan ve katot malzemesi karbon esaslı olan süperkapasitörler asimetrik hibrit süperkapasitörlerdir. Asimetrik hibrit süperkapasitörlerin anotu ile elektrolit iyonu arasında redoks reaksiyonları olurken, katotu ile elektrolit iyonu arasında elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Elektrotları metal oksit/karbon veya iletken polimer/karbon olan süperkapasitörler ise simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlerdir. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörler elektrot yapıları ve reaksiyon türleri aynı iken reaksiyonların yönleri terstir. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlerin elektrotları ile elektrot iyonu arasında redoks reaksiyonları ve elektrokimyasal çift tabaka oluşur. Simetrik kompozit hibrit süperkapasitörlere kıyasla asimetrik hibrit süperkapasitörlerin döngü kararlılığı daha iyi, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu daha yüksektir. Hibrit süperkapasitörlerde karbon esaslı malzemeler, kapasitif elektrokimyasal çift tabaka

şarjını kolaylaştırır, pseudokapasitif malzeme ile elektrolit arasındaki teması arttıran yüksek yüzey alanı sağlar. Pseudokapasitif malzemeler, kompozit elektrotun Faradaik reaksiyonları yoluyla kapasitansını daha da arttırabilmektedir.

Süperkapasitörlerde kapasite, elektrotların biri üzerindeki yükün diğer elektrotlar üzerindeki farkına oranı C = Q/V olmaktadır. İdeal dielektrik kapasitörlerde kapasitans değeri sabittir. Pseudokapasitörlerde ise bu değer sabit değildir. Kapasitörlerin kapasitansı yüzey alanı ve dielektrik sabiti ile doğru orantılı, zıt yüklü levhalar arası ters orantılıdır. Kapasitör voltajı dielektrik kapasitörlerde dielektrik malzemenin elektrik alan şiddeti dayanımına, elektrokimyasal kapasitörlerde ise elektrolitin kararlılık penceresine bağlıdır. Genel olarak, elektrolitik kapasitörlerin kapasitansı elektrostatik kapasitörlerin kapasitansından yüksektir, elektrokimyasal kapasitörlerin kapasitansı ise elektrolitik kapasitörlerin kapasitansından yüksektir.

Bir süperkapasitörün iki temel özelliği vardır. Bunlar, enerji yoğunluğu ve güç yoğunludur. Yüklü bir süperkondansatörde depolanan enerji + Q ve - Q yükleri arası voltaj farkında (V) barındıran elektrotlar arasında depolanır. Maksimum enerji yoğunluğu değerini voltaj ve kapasitans değeri maksimum seviyede olduğu sırada elde edilir. Maksimum enerji yoğunluğu, kapasitans ve çalışma voltajı aralığıyla orantılıdır. Süperkapasitörün güç yoğunluğu ise, diferansiyel potansiyel ile akıma bağlıdır. Bir süperkapasitörün dahili direnci maksimum gücünü sınırlamaktadır. Süperkapasitörün maksimum gücü, dahili seri direncin neden olduğu ohmik bir IR düşüşünden veya kinetik kutuplaşmanın etkilerinden dolayı artan akım ile azalmaktadır. Süperkapasitörün eşdeğer seri direnci ne kadar küçük olursa ve elektrotların eşdeğer kapasitansı ne kadar yüksek olursa enerji yoğunluğu o kadar yüksek olur [8].

Enerji depolama özelliği yüksek olan süperkapasitör üretmek için yeni elektrot malzemelerinin veya elektrolitlerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Süperkapasitör konusunda araştırmalar yapan araştırmacılar, özgün elektrot geliştirilmesi ve özgün elektrolit geliştirilmesi konularına odaklanmıştır. Bir süperkapasitör elektrot malzemesi, yüksek yüzey alanına sahip olmalı, hızlı şarj ve deşarj anında düşük direnç göstermeli, ince film halinde kaplandığında hafif ve esnek olmalı, düşük maliyetli ve çevre dostu

olmalıdır. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları, esas olarak elektrot materyallerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri tarafından kontrol edilir.

Karbon, Karbon fiber, Karbon köpük, Karbon nanofiber, Karbon nanotüp, Grafen gibi Karbon ve türevleri kullanılarak üretilen süperkapasitör elektrotlarının su bazlı elektrolitlerde, organik elektrolitlerde ve iyonik sıvılarda elektrokimyasal özellikleri yoğun şekilde araştırılmaktadır. Literatürde, aktive edilmiş karbonların 1000- 3000 m^2/g yüzey alanında en yüksek kapasite değerlerine 200-400 F/g olarak su bazlı elektrolitte ulaştığı, karbür esaslı karbonların 1000- 1600 m^2/g yüzey alanında en yüksek kapasite değerlerine organik elektrolitlerde ve iyonik sıvılarda ulaştığı, karbon karasının 250-2000 m^2/g yüzey alanında en yüksek kapasite değerlerine 290 F/g olarak sadece su bazlı elektrolitte ulaştığı birçok yayında raporlanmıştır [18- 21].

Grafenin yüksek elektriksel iletkenliğe, yüksek termal iletkenliğe, yüksek ayarlanabilir yüzey alanına, güçlü mekanik mukavemete ve kimyasal kararlılığa sahip olması, grafen ve grafen bazlı malzemelerin yüksek performanslı yapısal nanokompozitler, elektronikler ve enerji koruma ve depolama da dahil olmak üzere çevre koruma ve enerji cihazlarındaki uygulamaları bulmasını sağlar [22-24]. Bu olağanüstü fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklerin kombinasyonu grafen bazlı malzemeleri elektrokimyasal enerji depolama ve sürdürülebilir enerji üretimi aygıtlarında ilgi çekici hale getirmektedir. Örneğin, tek katmanlı grafenin teorik spesifik kapasitansı ~21 $\mu F/cm^2$'dir [25]. Bununla birlikte, saf grafenin deneysel kapasitif davranışı hem hazırlanma esnasında hem de deneysel süreçlerde kullanımı esnasında ciddi aglomerasyona bağlı olarak beklenen değerden daha düşüktür. Bu nedenle, grafen bazlı malzemelerin genel elektrokimyasal performansını artırmak halen büyük bir sorun olmaya devam etmektedir.

Grafen bazlı malzemeler, geçiş metali oksitleri, hidroksitler ve iletken polimerlerin redoks reaksiyonlarını desteklemek için bir iletken ağ olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Kapasitif performans esas olarak elektrotların yapısal ve elektrokimyasal özellikleriyle belirlenmektedir. Bu nedenle, geçiş metali oksitleri/hidroksitleri veya iletken polimerlerin grafen ve nanoparçacıklarından oluşan

hibrit elektrotlar, sinerjik etkinin bir sonucu olarak üstün elektrokimyasal performans gösterir. Elektriksel iletkenliği arttırmak için iletken matris ve metal oksit/hidroksit/iletken polimerler istenen psödokapasitans sunar. Rutenyum, kobalt, nikel ve manganez oksit/hidroksit gibi metal oksitler veya hidroksitler, süperkapasitör uygulamalarında kullanılan malzemelerdir [26, 27]. Bu malzemeler, iletken veya yarıiletkendir ve redoks aktif davranış sergilerler ve psödokapasite özelliğine sahiptir.

Kapasitif bir malzeme olarak sulu veya susuz rutenyumdioksit (RuO_2) ilk olarak 1971 yılından bu yana elektrot malzemesi olarak araştırılmaktadır [28]. Sulu ortamda (Ru^{2+}, Ru^{3+} ve Ru^{4+} bileşikleri) metalik tip iletkenliğe ve geri çevrilebilir redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. Rutenyum oksitin spesifik kapasitansı 600-1000 F/g arasında değişmektedir, kararlılığı yüksek, çevrim ömrü uzundur [29,30]. Rutenyum oksitin dezavantajı, malzemenin yüksek maliyeti olmasıdır [29, 30]. Daha düşük maliyetli diğer metal oksitlerler hazırlanan elektrotların (CoO_4 [31], NiO [32] ve MnO_2 [33]) ise spesifik kapasitansları 20-200 F/g arasındadır ve iletkenlikleri ise çok daha düşüktür. Bu sebepten, spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğunu artırmak için pseudokapasitif etki sergileyen ikili ve üçlü geçiş metali oksitleri / hidroksitleri ve sülfürlerini Grafen üzerine doğrudan hazırlanması konusunda araştırmalar yapılmaktadır [34- 36]. Ancak geçiş metali oksitleri ve hidroksitlerinden meydana gelen pseudokapasitif elektrotlar karbon malzemelerle karşılaştırıldığında, elektron ve iyon transferi için yüksek direnç gösterdiklerinden dolayı kapasitelerinin, farklı akım yoğunluklarındaki şarj-deşarj kabiliyetlerinin ve döngü kararlılıklarının kısıtlandığı sonucuna ulaşılmıştır [37].

Karbon nanotüpler (CNT'ler) gibi karbon nanomalzemeler, anizotropik mikroyapı, yüksek elektrik iletkenliği ve büyük mekanik mukavemeti sayesinde süperkapasitör elektrotu olarak kullanılmaktadır [38- 40]. Literatürde üç boyutlu ama rasgele doğrultularda büyütülen Grafen-CNT elektrotların hazırlanıp araştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır [41]. Bu çalışmalarda, elektrokimyasal ölçümler yapılırken CNT'lerin büzüldüğü ve grafenin yüzey morfolojisinin bozulduğu için süperkapasitörlerin performansının azaldığı bildirilmiştir. Ayrıca, Grafen-CNT elektrotların hazırlanması esnasında grafen yüzeyinde rastgele doğrultularda büyüyen

CNT'ler gözenek yapılarındaki uyumsuzluklardan dolayı şarj-deşarj esnasında elektrolit iyonlarının dolaşımını zorlaştırmaktadır [42].

Son yıllarda, karbon malzemelerden elde edilen süperkapasitörlerin performansını artırmak için bu malzemeler içerisine redoks karakteristiğine sahip Bor (B) ve Azot (N) gibi pseudokapasitif etki gösteren elementler katkılanmaktadır [43- 45]. Literatürde, Bor'un ve Azot'un grafene ve karbon nanotüpe katkılanmasıyla grafende ve karbon nanotüplerde elektron taşınımının ve spesifik kapasitansın arttığını gösteren birkaç çalışma mevcuttur [46- 49].

Polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve poli [3,4-etilenedioksitiofen] (PEDOT) gibi iletken polimerler, yüksek voltaj aralığında çalışabilmeleri, ince film halinde kaplandığında hafif ve esnek olmaları ve düşük maliyetli olmaları sebebiyle süperkapasitör elektrotu geliştirilmesi için kullanıldıklarında, elektrolitindeki iyonların redoks tepkimesi sırasında iletken polimer elektrotların yüzeyinde tutunması ve indirgenme sırasında ise elektrotun yüzeyinden koparak hareket etmeleri sayesinde yüksek spesifik kapasitansa sahip oldukları literatürde birçok yayında raporlanmıştır. İletken polimerlerin elektrokimyasal kapasitans ve yük depolama özellikleri incelenmiştir. İletken polimerlerden PANI'nin spesifik kapasitansı Rutenyum oksite yakın bir değer olan 775 F/g [50], PPy'nin spesifik kapasitansı 480 F/g [51] ve PEDOT'ın spesifik kapasitansı 210 F/g [52] olarak belirlenmiştir. İletken polimer elektrotlar kullanılarak üretilen süperkapasitörler, akümülatörlerde, yakıt hücrelerinde ve analitik sensörlerde kullanılmaktadır. Çeşitli iletken polimerlerin arasından PANI, nispeten büyük spesifik psödokapasitansı, yüksek iletkenliği ve düşük maliyetli anilin monomerlerinden dolayı en çok ümit veren aktif maddelerden biridir [53]. Dolayısıyla, kapasitif performansın daha da geliştirilmesi için, elektrot malzemesi olarak CNT'ler iletken polimer olan PANI ile birlikte kullanılmaktadır, böylece süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansı büyük ölçüde artmaktadır [54]. Süperkapasitörler için iki veya daha fazla malzemeyi biraraya getiren kompozit malzemelerin elektrot malzemesi olarak kullanılmasına yeni bir eğilim vardır. Süperkapasitör yapılarının elektrot malzemesi ve yük depolama mekanizmasına bağlı olarak kuvvetli ve zayıf yönleri hakkında literatürden edinilen bilgiler Tablo.1'de verilmiştir [55].

Tablo 1. Süperkapasitör elektrot malzemesi ve yük depolama mekanizmasına bağlı olarak kuvvetli ve zayıf yönleri [55].

Süperkapasitör yapısı		Elektrot malzemesi	Yük depolama mekanizması	İyi-zayıf yönleri
EDL kapasitör		Karbon	Elektriksel çift tabaka, (Faradayik değil)	Döngü kararlılığı iyi, Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj kapasitesi iyi, Spesifik kapasitansı nispeten yüksek, Enerji yoğunluğu yüksek
Pseudokapasitör		Redoks metal oksit/hidroksit/sülfür iletken polimer	Faradayik redoks reaksiyonu	Güç yoğunluğu nispeten yüksek, Farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj kabiliyeti düşük, Spesifik kapasitansı nispeten yüksek, Enerji yoğunluğu yüksek
Hibrit kapasitör	Asimetrik hibrit	Anot Pseudokapasitans malzeme ile Katot Karbon	Anot Redoks reaksiyonu Katot EDL	Döngü kararlılığı iyi, Güç yoğunluğu yüksek, Enerji yoğunluğu yüksek
	Simetrik kompozit hibrit	Redoks metal oksit/karbon veya Redoks polimer/karbon	Redoks reaksiyonu ve EDL	Makul maliyete ve kararlılığa sahip, Enerji yoğunluğu yüksek
	Batarya tipi hibrit	Anot Lityum reaksiyonu Katot EDL	Anot Lityum reaksiyonu Katot EDL	Yüksek maliyet, Elektrot malzemesi kapasiteyi karşılayabilmeli, Enerji yoğunluğu yüksek

1.3 Fitalosiyaninler

Fitalosiyanin Yunanca olarak kaya yağı ve koyu mavi sözcüklerinden türetilmiştir. 1907 yılında ilk olarak Braun ve Tcherniac tarafından bulunmuştur. 1929 yılına gelindiğinde ise Linstead ve arkadaşlarının çalışmaları ile Robertson'un x ışınları kırım analizleri ile metalli ve metalsiz olan fitalosiyeninler aydınlatılmıştır. Fitalosiyaninler bivalent, tetradentade, düzlemsel, 18 π konjuge elektron aromatik halka sistemlerine sahip bir makrosiklik bileşik sınıfıdır. Tipik olarak, dört N = C grup pirol halkası ile de bağlı dört pirol ünitesinden oluşurlar. Dört aza köprüsüne ve dört fenilen halkasına sahiptirler. Ftalosiyaninlerin merkezi boşluğuna yaklaşık yetmiş farklı element iyonları yerleştirilebilir ve kimyasal ve fiziksel özellikleri, merkezi boşluğa yerleştirilmiş seçilmiş iyondan büyük ölçüde etkilenir. Fitalosiyaninler genellikle birçok iyonları Cu^{+2}, Co^{+2} ve Fe^{+2} gibi +2 oksidasyon durumuyla sıkıca tutan bir Pc^{-2} olarak bulunur.

Metalik iyonların çoğunu, bütün makrosiklik yapılarını tahrip etmeden, Fitalosiyanin'in merkezi boşluğundan çıkarmak çok zor, hatta imkansızdır [56]. 1930-1950 yılları arasındaki zaman diliminde Pc kimyasal yapısının tam olarak açıklanabilmiştir ve X-ışını spektrumları, soğurma spektrumları oksidasyonu ve indirgenmesi, katalitik özellikleri, manyetik özellikleri, fotoiletkenliği ve daha birçok fiziksel özelliği yoğun olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Fitalosiyanin'in çok renkli, porfirinlere benzer düzlemsel 18 elektron aromatik halka sistemleri olduğu sonucuna varılmıştır.

1.3.1 Metal Fitalosiyaninler

Fitalosiyaninlerin türevleri, birçok endüstride, uygulama özelliklerine göre fonksiyonel malzemeler olarak yük transferinin kabiliyetlerini verimli bir şekilde teşvik ettiği için uygulanmıştır. Fitalosiyanin monomerindeki molekülün merkezi bir boşluğunda, çeşitli atomik iyonlarda kalma kabiliyetiyle yaygın olarak bilinmektedir. Metal içermeyen Fitalosiyanin denilen iki H atomu, H_2-Pc bile barındırabilir [57]. Farklı merkezi metal katyonuna bağlı olarak, her bir MPc'nin görünümü, katı halde koyu maviden metalik bronzdan yeşile belirgin bir şekilde değiştirilebilir. Makrosiklik

genellikle bir dianyon (Pc^{-2}) olarak bulunur. Bu nedenle, MPc'ler temel olarak merkezi iyonları temel alan beş gruba ayrılır:

i) Metal içermeyen MPc, H_2Pc,

ii) Li_2FPc gibi tek değerli MPcs,

iii) MnPc, CoPc, CuPc gibi çift değerli MPcs,

iv) AlClPc ve AlOHPc dahil üç değerlikli MPcs. Bu durumda, M bir metal halojenür veya bir hidroksit olabilir ve

v) Dört değerli MPcs: TiOPc, $SiCl_2Pc$ ve $Si(OH)_2Pc$.

Bunlar metal oksite, dihalid veya dihidroksite aittir. Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Fe^{+2} gibi birçok metal katyonu, makrosik distorsiyonları olmadan düzlemsel bir yapı [58] oluşturmak için Pc ile sıkıca tutulur. Bununla birlikte, tek değerli, üç değerlikli ve dört değerlikli metal katyonları ve diğer büyük çift değerli metal iyonları, örneğin Pb^{+2}, Pc düzleminden çıkıntı yapar, bazı bozulmalara neden olacak veya düzlemsel olmayan bir yapı oluşturur [59]. 1990'lardan sonra MPcs ailesinin keşfedilmesinden bu yana, tekstil endüstrisi ve diğer malzemeler, yani kağıt üzerinde boya ve pigment uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. MPcs'deki ikame edilmiş metal iyonları oldukça etkilenmiştir ve redoks kimyasal reaksiyonu sırasında rengin değişmesine neden olmuştur [60]. Geçerli kimyasal kararlılıkları ve değişken renk tonları nedeniyle, MPcs organik elektronikte de kullanıldığı gibi birçok uygulamada olağanüstü potansiyele sahiptir. Bununla birlikte, aşağı yönde, organik çözücülerde zayıf çözünürlük dezavantajı vardır.

MPc'nin genel yapısı, Pc'nin normal bir molekülü ile aynı şekilde, C ve N atomlarının organik makrosiklinin içerdiği merkez boşluğa yerleştirilmiş koordine metal iyonundan oluşur. 4 benzen grubunun dış halkalarından, 4 ek N atomu ile birbirine bağlanan her bir pirol halka grubuna bağlanır. Normal monomer çoğunlukla D_{4h} simetrisine sahip düzlemsel bir yapıdır. Merkezi iyonların veya makrosikllerin modifikasyonu nedeniyle, MPcs çeşitli bileşikler ve farklı moleküller halinde özelleştirilebilir. Bir Pc monomerinin merkezi boşluğu birçok farklı metal iyonunu barındırabilir. Metal katyonları, örneğin, Fe^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, Pc molekülünün merkezi boşluğuna sokularak, onun tamamen fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkileyecektir. Örneğin, Pc molekülüne metal bir katyon eklendiğinde, makro döngü

dianyon (Pc^{-2}) olarak bulunur ve farklı oksidasyon durumlarına oksitlenebilir veya azaltılabilir [61]. MPcs'nin redoks reaksiyonu, fitalosiyanin monomerinin ve merkezi metal sübstitüentlerinin etkileşmesinden etkilenir [62]. Kapalı sistemin etrafındaki elektronlar, mevcut 18-elektron sistemi ile MPc molekülündeki porfirazin grubunu etkilemektedir [63].

Birçok metal atomu Pc monomerinin merkezi boşluğuna mükemmel bir şekilde yerleştirilebilir. Pc'nin düzlemsel yapısını bozulma olmadan. Bununla birlikte, bazı durumlarda, birkaç metal ikame edicisi iyon formlarında Pc'nin merkezi boşluğundaki mevcut alandan daha büyük boyutlara sahiptir. Sonuç olarak, onlar makrosiklerin düzlemsel olmayan yapısında bazı bozulmalara ve yer değiştirmelere neden olmuşlardır.

MPcs'de genellikle iki tür olası bağ vardır; elektrovalent ve kovalent [64]. X ışını analizine göre, +2 oksidasyon durumuna sahip merkezi metal iyonu kovalent bağlarla iki azot atomuna ve kovalent bağlarla koordine edilen diğer iki azot atomuna bağlanır. +1 oksidasyon hacmine sahip metal katyonlar ayrıca merkezi boşluğa dahil edilebilir. +1 oksidasyon durumlu merkezi metal atomu, yani Li+, K+, Na+ ve makrosiklik dört azot atomu arasındaki bağ doğal olarak elektrovalent olarak kabul edilir. İyonik karakteri ve nispi zayıflığı ile karakterizedir. Merkezi N atomları iki M+ atomunu bağlayabilir. Bu iki katyonun her ikisi de merkezi boşluğa aynı anda yerleştirilemediğinden, metal iyonları düzlemsel yapıdan çıkıntı yapar. Pc ve diğer alkali metal türevleri ayrıca polar organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptir [64]. Pc ve metal iyonu arasındaki güçlü kovalent ve koordinat kovalent bağları nedeniyle, merkezi boşluktaki metal katyonlar, makrosiklik yapıyı bozmadan çıkarılamaz.

1.3.1.1 Manganez Fitalosiyanin

Çoğu metal-sübstitüe edilmiş Fitalosiyanin düzlemsel moleküllere sahiptir. Ayrıca Manganez Fitalosiyanin (MnPc) durumunda, merkezi metal atomu +2 olan Manganez (Mn) atomudur. MnPc manyetik molekülü ile de iyi bilinmektedir [65]. İşleme ve uygulamalar için ana sınırlı faktör, diğer MPc familyasına benzer şekilde, ortak organik çözücülerde düşük çözünürlüktür. Makro döngüsünün çevresindeki yer

değiştirme, halkalar arasındaki güçlü π-π etkileşimi azaltır ve bu, yüksek ölçüde çözünür bileşikler elde edilmesine yardımcı olur. Buna karşılık, MnPc'nin elektrokimyası birçok araştırmacının [66] dikkatini çekmiştir ve bu hem merkezi Mn atomunu hem de Pc halkasını içerebilir. MnPc, lityum bataryanın performansını artırmaktadır [67].

1.3.1.2 Demir Fitalosiyanin

Geçiş metali ikame edilmiş Fitalosiyanin (TM Fitalosiyanin) belirli elektronik cihazlar için kullanılmaktadır. TM Fitalosiyaninler arasında, demir fitalosiyanin (FePc) daha önce organik tespit ve etkili katalizörler için kullanılmıştır [68]. Bialek ve arkadaşları, FePc tek tabakanın elektronik yapıları üzerine ilk prensip hesaplamalarını teorik olarak yapmışlardır [69].

1.3.1.3 Kobalt Fitalosiyanin

Kobalt Fitalosiyanin (CoPc) kompleksleri, gaz sensörleri [70] ve katalizörler [71] için fonksiyonel malzemelerdir. CoPc uygulamaları, yüksek yük aktarma yeteneklerine [72] göre diğer TMPc'lerden daha etkili olabilir. Özellikle, hibrid kapasitör için adaylardan biri olarak grafen üzerindeki CoPc'yi araştırmak son derece önemlidir.

1.3.1.4 Nikel Fitalosiyanin

NiPc molekülü, 57 atomdan oluşur, $NiC_{32}N_8H_{16}$ ve ayrıca D_{4h} simetriye sahiptir. Bir Ni atomu ayrıca başka bir sübstitüent olabilir ve Cu atomuna benzer şekilde düzlemsel yapıda herhangi bir deformasyon olmadan Pc monomerinin merkezi boşluğuna mükemmel bir şekilde oturabilir. NiPc'nin yapısal özellikleri, bazı araştırma grupları tarafından içgörü bilgisini elde etmek için ön koşul olarak kabul edilen potansiyel, yapısal ve morfolojik özelliklerini araştırmak için araştırılmıştır [73]. NiPc'nin özellikleri üretim süreçlerinden büyük ölçüde etkilenir. Etkilenen teknikler, hedef substrat üzerindeki biriktirme yöntemi, biriktirme koşulları ve ısıl işlemin sıcaklığıdır. İnce filmlerin yeniden düzenlenmesi substrat üzerinde değişken sıcaklıkta gerçekleşmektedir [74]. Substrat ısısı arttıkça NiPc'nin özelliklerinin artarken, tane boyutlarının da değiştiği tespit edildi.

Tavlama işlemi, nitel kristali iyileştirmek ve ayrıca hatalı yapıyı arzu olarak kontrol etmek için [74] ana yöntem olarak kullanılır, çünkü bazı TMPc malzemelerindeki morfoloji ve yapısal özellikler termal tavlama işlemi sırasında değişebilir [73].

Temofonte ve arkadaşları [75], yarı iletken gaz sensörleri olarak kullanmak için NiPc'nin yapısal özelliklerini araştırdıklarında NiPc sistemine bir molekül yerleştirildikten sonra yüzey iletkenliğinde büyük bir artışa neden olan yük transfer etkileşimlerinin oluştuğunu buldular. Yük transferi, Fitalosiyaninler için boşluk (hole) olan yük taşıyıcıların sayısını büyük ölçüde artırarak iletkenliği arttırır. Lityum-tiyonil klorürün ($Li/SOCl_2$) bataryasının yüksek voltaj ve enerjiye sahip olduğu bildirilmiştir [76]. Katot katalizörleri olarak TMPc kullanan $Li/SOCl_2$ bataryası üzerine birçok araştırma [77, 78] yapılmıştır. NiPc'li $Li/SOCl_2$ batarya enerjileri, bu NiPc kompleksi olmayan bataryadan % 60-100 kat daha yüksektir [76]. Bu nedenle, iletken polimer ve aktif karbon içeren hibrit kapasitör durumunda, grafen/NiPc kompleksi, diğer TMPc türevlerinin adaylarından biri olabilir.

1.3.1.5 Bakır Fitalosiyanin

Bakır fitalosiyanin (CuPc), iyi bilinen bir TMPc'dir. Aynı zamanda, henüz TMPc malzemelerinin basit türevlerinden biridir. Moleküler bir katı halde, CuPc oldukça kararlı bir organik malzemedir [79]. Yük transferinin elektrokimyasal işlemlerinde, CuPc elektrokimyasal sensörler için aktif elektrotlar yapmak için bir katalizör aracı olarak potansiyele sahiptir. Ren ve arkadaşları, CuPc molekülleri ile grafen arasındaki etkileşimi ve ayrıca arayüzdeki yük transfer mekanizmalarını incelemiştir [80].

1.4 Fitalosiyaninlerin enerji depolama uygulamaları

Fitalosiyaninlerin enerji depolama aygıtlarında kullanılmasına ilişkin araştırmalar yapılmaktadır [81- 87]. Zhanwei ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) üzerine CoPc'yi NH_4Cl kullanarak mikrodalga reaksiyonuyla hazırlayıp $Li/SOCl_2$ bataryanın elektrolitine ilave edip katalizör etkisini araştırmışlardır.

CoPc/MWCNTs kompozit yapısının Li/$SOCl_2$ bataryada mükemmel bir elektrokimyasal katalizör işlevi sergilediği, bataryanın boşalma enerjisinin % 144 daha arttığı bildirilmiştir [88].

Matsuda ve arkadaşları, düğme tip Li-hava bataryanın elektrolitine tert-bütil-kobalt-fitalosiyanin (tb-CoPc) ekleyerek bataryanın yüklenme (dolma) performansının arttığını göstermiştir ve bu etkinin tb-CoPc'nin aprotik oksijen gelişim reaksiyonu için difüzif bir katalizör olmasından kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir [87].

Guo ve arkadaşları, BrCl elektrolitli bir Li/$SOCl_2$ batarya hücresinde katot olarak Kobalt Fitalosiyanin (CoPc) kullanmıştır. Kobalt Fitalosiyanin'in hem kapasitansını hem de batarya hücresinin boşalma gerilimini artırdığını, böylelikle batarya hücresinin açık-devre geriliminin kararlılığının arttığı bildirmişlerdir [86].

Zhang ve arkadaşları, ısıl işlem uygulanmış DemirBakır-Fitalosiyanin (FeCuPc) kompleksini, Li-hava batarya hücresinde akışkan olmayan elektrolitte oksijen indirgeme için katalizör olarak kullanmıştır. Li-hava batarya hücrelerinde, boşalma üzerine kutuplanmanın bu katalizör etkiyle azaldığı bildirilmiştir [82].

Asai ve arkadaşları, Octacyanofitalosiyanin (H_2PcOC) Li bataryada, metalik Lityum: elektrolit: H_2PcOC yapısında katot olarak test edilmiştir. H_2PcOC'in, çok güçlü bir organik akseptör olduğu, kararlılığının ve elektriksel iletkenliğinin çok yüksek olduğu, kapasitansının ve enerji yoğunluğunun sırasıyla 137 $mAhg^{-1}$ ve 222 $Whkg^{-1}$ olduğu, döngü sayısının yüksek olduğu, dolayısıyla Li bataryalar için yüksek performanslı bir katot malzemesi olduğu bildirilmiştir [81]. Diğer bir araştırmada bu ekip, FePcOC ile pirazin, tetrazin ve diizosiyanobenzen sentezleyerek Li bataryada katot olarak kullanmıştır. Lityum//elektrolit//FePcOC-dib polimer hücrenin mükemmel bir kararlılık gösterdiği bildirilmiştir. Özellikle 0.5 M LiPF6 /dimetoksietan çözeltinin elektrolit olarak kullanılmasıyla Li batarya hücresinin enerji yoğunluğunun 475 $Whkg^{-1}$ değerine ulaştığı bildirilmiştir [83].

Yang ve arkadaşları, çok yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek elektrokimyasal kapasitansa sahip olan Nikel (II) fitalosiyanin-tetrasülfonik asit tetrasodyum tuzu (TsNiPc), organik anot olarak önermişlerdir. Araştırmada, pozitif yüklü Li iyonları ve negatif yüklü Pc moleküllerinin bağlanma etkileri incelenmiştir. Grafen oksit/TsNiPc kompozitleri, dondurucu kurutma yöntemiyle üretilmiştir. Grafen oksit/TsNiPc kompozitlerin kapasitansı 100 döngüden sonra 455 $mAhg^{-1}$elde edilmiştir ki bu değer organik anotlar için oldukça yüksek bir değerdir [89].

Fitalosiyaninlerin, enerji depolama aygıtlarının gerilimleri, kararlılıkları, çalışma döngüleri, enerji değerleri, kapasitans değerleri ve şarj performansları üzerinde çeşitli etkileri vardır. TMPc, π elektronları uzatılmış bir makrosiklik bileşik kompleksi olduğu için, grafit sistemi ve diğer fullerenler üzerinde çekilmektedir. Ayrıca TMPc'nin, grafenlerin elektriksel özelliklerini, yüksek kaliteli şeffaf iletken film olarak kullanmak için geliştirebileceği de bildirilmiştir. Liu ve arkadaşları, $Li/SOCl_2$ bataryasında ftalosiyanin/grafen kompozitler kullanarak elektrokatalitik performansı araştırmışlardır. Elde ettiği sonuçlar, Pc/Grafen kompozitlerin $Li/SOCl_2$ batarya kapasitesini % 25 - 84 oranında artıran tatmin edici bir katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [88]. Bu nedenle, TMPc/grafen kompozitler enerji depolama aygıtı elektrot malzemesi olarak araştırılmalıdır.

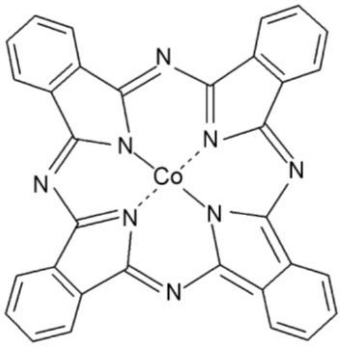
1.5 Grafen

Grafen bu yüzyılın çekici bir malzemesi haline gelmiştir, çünkü gerçekten ilk iki boyutlu malzeme olmuştur, tamamen tekrarlayan altıgen kafes içinde döşenmiş C atomlarının tek tabakasından yapılmıştır [90]. Doğada, grafit sistemi çok tabakalı her bir tabakanın Van der Waals etkileşimi ile birlikte istiflendiği grafen katmanlar arasında dikkat çekici olması nedeniyle geniş ilgi görmektedir. 2004 yılında başarıyla katmanların ayrılmasından sonra mekanik ve elektriksel özellikler incelenmiştir. 2010 yılında Manchester Üniversitesi'nden iki bilim adamı, A.K. Geim ve K.S. Novoselov grafen konusunda Nobel Fizik Ödülü'nü almıştır. Grafen tabakasında, karbon atomları 3 düzlemsel komşularına sahip oldukları için sp2 hibridizasyonudur. Nakada ve Ishii [91] tarafından yapılan hesaplamalara göre, Mn, Fe ve Co geçiş metalleri (TM) gibi bazı geçiş

metallerinin en kararlı bölgelerindeki migration enerjisi çok yüksektir. Bu nedenle, TM atomları grafen üzerinde kolayca adsorbe edilir ve pozisyonlarını grafen düzlemi üzerinde değiştirmek çok zordur.

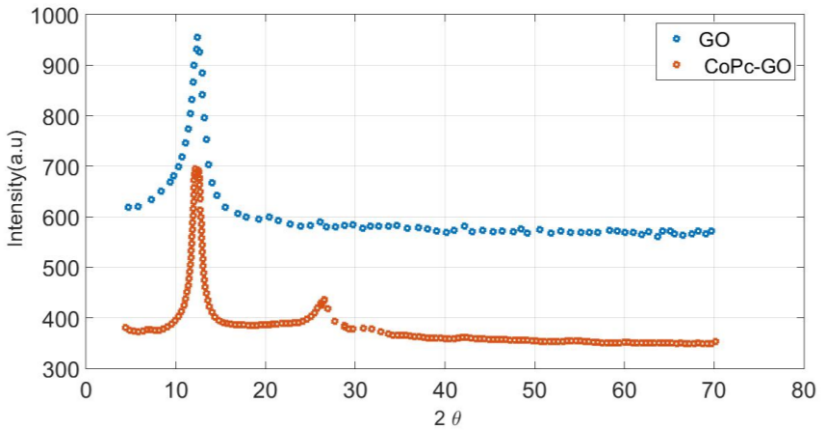
BÖLÜM 2. SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN GRAFEN OKSİT KOBALT FİTALOSİYANİN NANOKOMPOZİT ELEKTROT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gözenekli Ni esnek alttabanlar üzerine GO-CoPc nanokompozit hazırlanarak süperkapasitörler için anotlar üretilmiştir. CoPc moleküler yapısının şematik görünümü Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. CoPc moleküler yapısının şematik görünümü.

GO-CoPc nanokompozit, başka malzemelerle son 1-2 yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO ve CoPc Sigma-Aldrich LLC firmasından satın alınmıştır. 15 mg CoPc 4 ml Kloroform içinde 10 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılıp çözülerek CoPc çözeltisi hazırlanmıştır. 40 mg GO 30 ml diyonize su içinde 20 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılıp çözülerek GO çözeltisi hazırlanmıştır. GO çözeltisi damla damla CoPc çözeltisi üzerine eklenerek ultrasonik banyo içinde 30 dakika karıştırıldıktan sonra dönel kaplama cihazında gözenekli Ni alttaban üzerine 1000 rpm hızda kaplanmıştır. Ni alttaban üzerine kaplanan GO-CoPc nanokompozit film dondurarak kurutma cihazına konulup vakum ortamında kurutulmuştur. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin yüzey görüntüsü ve yapısal karakterizasyonu için XRD analizi Şekil 4'de verilmiştir.



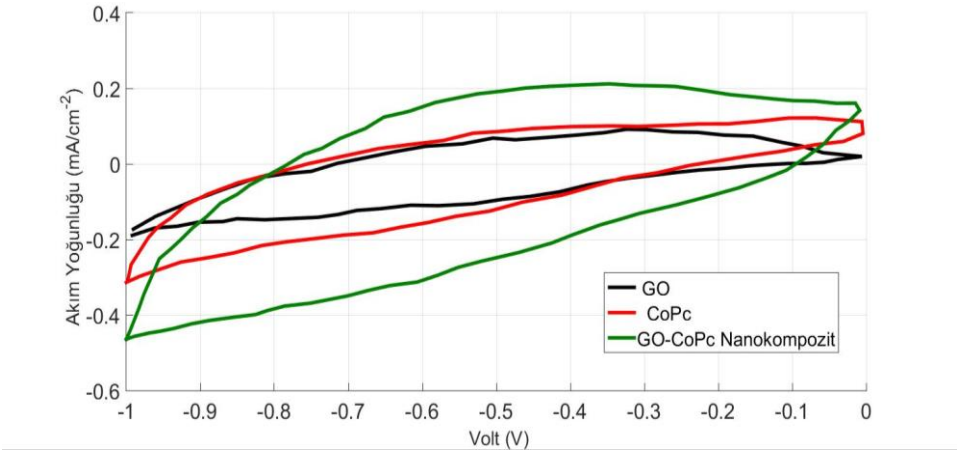
Şekil 4. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin XRD analizi.

Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin elektrokimyasal analizleri oda sıcaklığında üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Platinum (Pt) foil ve elektrolit olarak 3M KOH sulu elektrolit kullanılmıştır. KOH sulu elektrolit, günümüzdeki süperkapasitör uygulamalarında direnç, iyonik iletkenlik, kapasitans ve iyon boyutu yönünden organik elektrolitlere göre daha avantajlı olmasından dolayı tercih edilmiştir. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit filmin spesifik kapasitansı (C_s) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmıştır: (2.1)

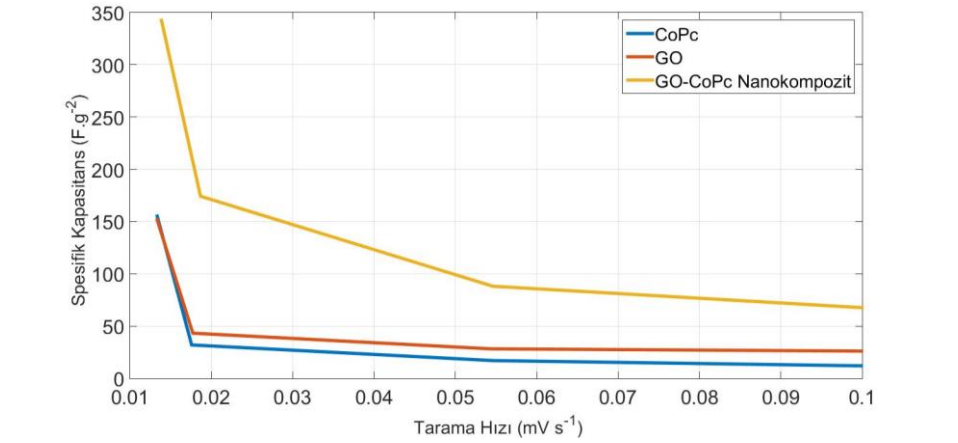
$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$

Burada, *C*s (F g^{-1}); spesifik kapasitans, (*I*); sabit deşarj akımı (Amper), t (s); deşarj süresi, V (V); potansiyel aralık ve m (g); elektrotta bulunan elektroaktif malzemenin kütlesidir.

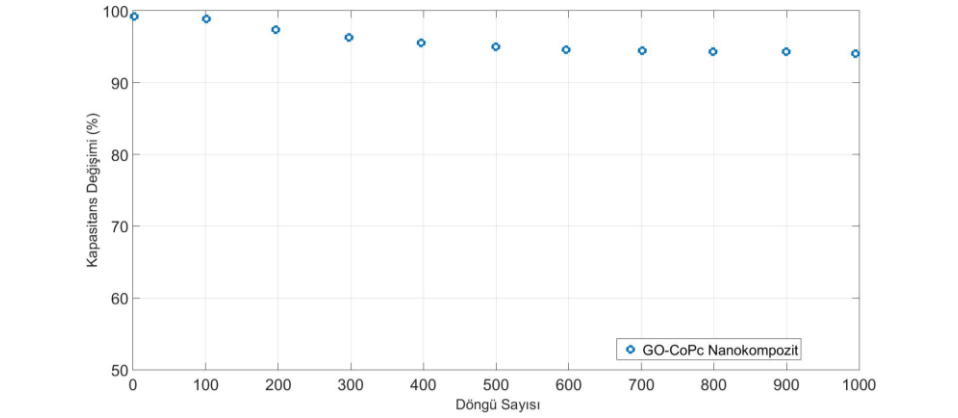
Elektrotların döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri farklı tarama hızlarında (mVs^{-1}) ve akım yoğunluklarında (Ag^{-1}) belirli bir potansiyel aralığında yapılmıştır.



(a)

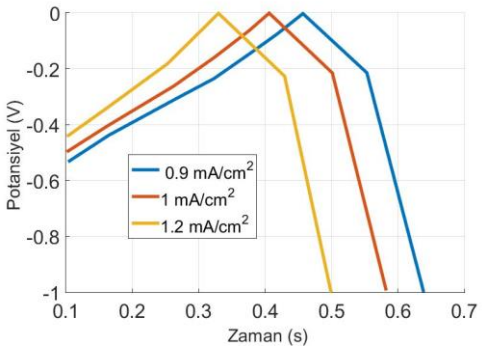


(b)

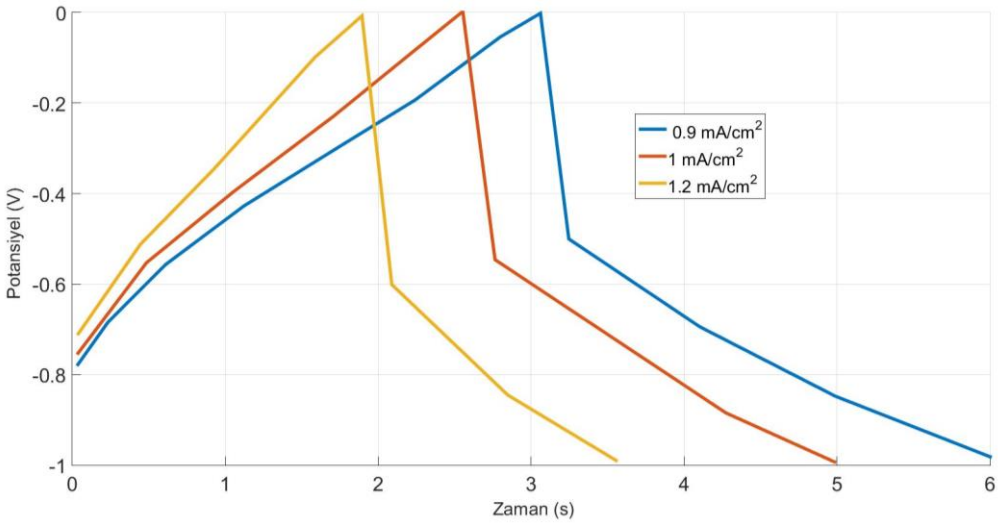


(c)

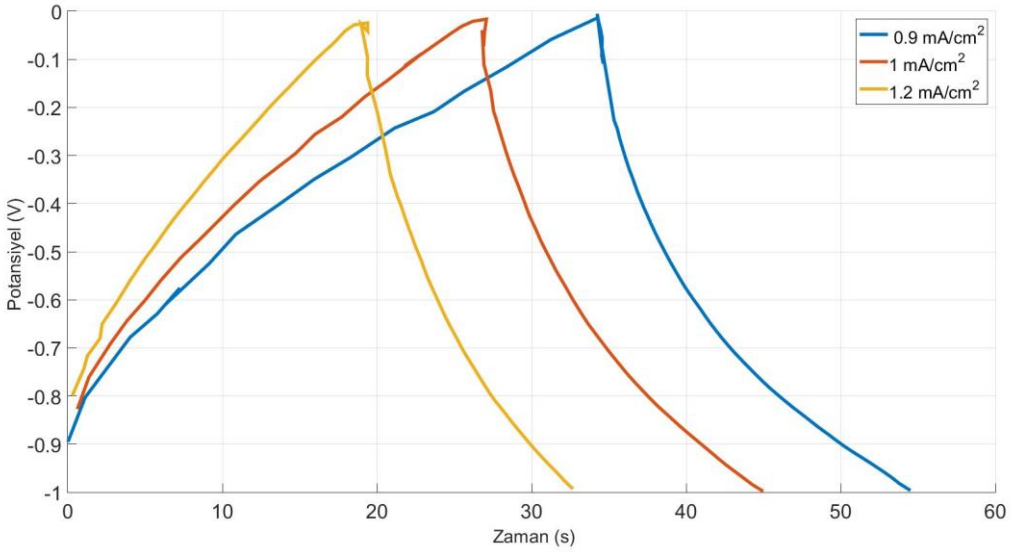
Şekil 5. (a) 5 mV s^{-1} tarama hızında GO, CoPc ve GO-CoPc nanokompozit elektrotların CV eğrileri, (b) GO, CoPc ve GO-CoPc nanokompozit spesifik kapasitans değişimi, (c) GO-CoPc nanokompozit elektrotun 100 mVs^{-1} tarama hızında 1000 CV döngülerine eşlik eden kapasitans değerleri.



(a)

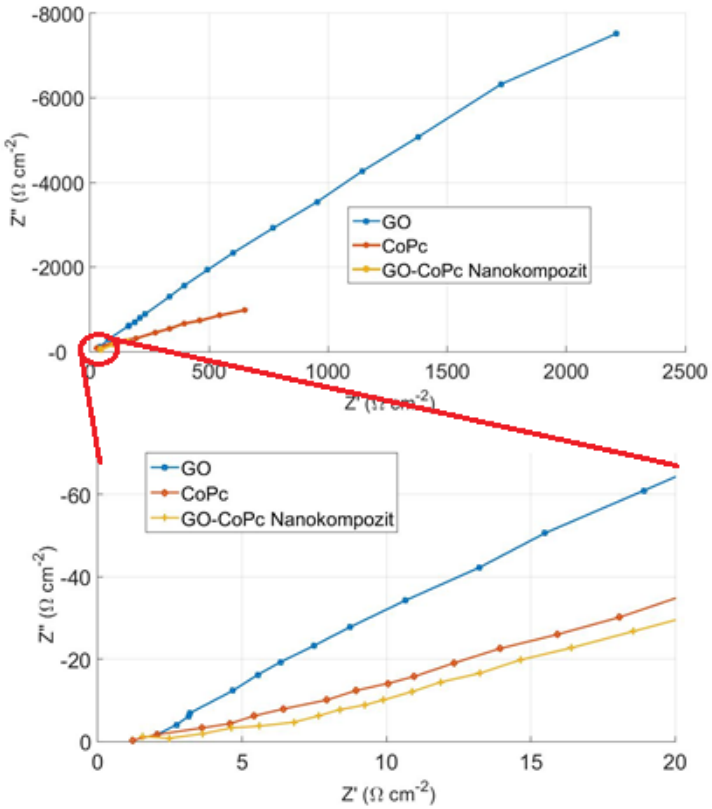


(b)



(c)

Şekil 6. Hazırlanan (a) GO, (b) CoPc ve (c) GO-CoPc elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.



Şekil 7. Hazırlanan GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotların Nyquist grafiği.

BÖLÜM 3. SONUÇ VE BULGULAR

21. yüzyılın ilk on yılı, nanoteknoloji uygulamalarının daha yüksek performansa sahip olmalarını sağlayan eşsiz özellikleri nedeniyle bilim dünyasının dikkatini çeken bir malzeme olan Grafen'in (G) keşfi ile etiketlenmiştir. Grafen'in en dikkat çekici özellikleri arasında, oda sıcaklığında yüksek elektronik hareketliliğe (15000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$'den yüksek) sahip olması, çelikten 200 kat daha güçlü mekanik dayanıklılığa sahip olması ve yüksek ısı iletkenliğe (5300 W/Mk) sahip olması yer almaktadır. İlginç bir alternatif olarak, Grafit Oksit (GO), grafitin kuvvetli oksitleyicilerle işlenmesiyle oksijen ve hidrojen içeren birkaç fonksiyonel gruba sahip bir Grafen yapısıdır.

- Literatürde son 5 yıldır, GO-CoPc kullanılarak organik güneş hücresi, sensör ve batarya üretilen deneysel araştırmalar ve teorik araştırmalar mevcuttur. GO-CoPc kompozitin yük transferinin yüksek olduğu bu araştırmalarda gösterilmiş olmasına rağmen GO-CoPc kompozit kullanılarak süperkapasitör üretilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında, GO-CoPc kompozit kullanılarak elektrot üretilmesi ve süperkapasitörlerde kullanımına yönelik GO-CoPc kompozit filmin elektrokimyasal performansının araştırılması literatürde bir ilktir. GO-CoPc kompozit filmin süperkapasitörlerde kullanılabilecek bir elektrot malzemesi olduğunun gösterilmesi ve GO-CoPc elektrotun üretilip karakterizasyonlarının yapılması bu teze özgün nitelik kazandırmıştır.

- Metal Fitalosiyaninler, organik makrosiklik moleküllerdir. Fitalosiyaninlerin merkezi metal iyonu reaktifler ile tersine bağlanabilir ve dolayısıyla iyi bir elektrokatalitik aktivite sergilenir. CoPc'nin, enerji depolama, organik elektronik ve sensör uygulamalarında performans artışı sağlamasına yönelik olarak iyi derecede yük transferi özelliğine sahip olmasının yanısıra, herhangi bir alttaban üzerine yapışma özelliğinin geliştirilmesi ve elektriksel iletkenliğinin yükseltilmesi gerekmektedir. Bu üç özelliğinin daha da iyileştirilmesi için CoPc GO ile birlikte kullanılarak

GO-CoPc kompozit hazırlanıp kompozit yapının elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. GO, CoPc'ye ince film halinde nanokompozit filmin kaplanmasıyla yüksek yüzey alanı elde etme avantajını da sağlamıştır.

- Fitalosiyaninlerin, π elektron sistemine sahip olmasından kaynaklanan π-π etkileşimleri sayesinde grafen esaslı malzemeyle kompozit halinde kullanıldığında aygıt performansını belirgin şekilde yükseltebileceği literatürde birkaç çalışmada bildirilmiştir. Grafen Oksit elektron alıcı, CoPc ise elektrotun verici özelliğe sahip malzemelerdir. Kompozit olarak birarada kullanılmaları halinde elektrik akımı, Fitalosiyanin'den Grafen'e doğru geçmektedir (CoPc → G). Enerji depolama aygıtlarında, organik elektronik aygıtlarda ve sensörlerde GO-CoPc nanokompozitin kullanılmasında, GO malzemenin elektron alıcı ve CoPc malzemenin elektron verici özelliğe sahip olması aygıtların performansını son derece olumlu etkilemektedir. GO-CoPc nanokompozit oluşumunda, CoPc molekülü GO içine yerleşmiştir. Bu iki malzeme arasında aynı zamanda bir elektrostatik çekim de mevcuttur. Hem elektrostatik çekim hem de güçlü π-π etkileşimleri sayesinde GO-CoPc nanokompozit yapısı oluşmuştur. GO-CoPc nanokompozit yapısının yapısal analizi X-Işını Kırınımı (XRD) ile yapılmıştır. Şekil 4'de görüldüğü üzere, XRD analizine göre, GO d-aralığına karşılık gelen ve (002) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 12.3^0$'de şiddetli bir pik gözlenmiştir. Oksijen-fonksiyonel grupların oluşumu nedeniyle Grafen düzlemlerinde hidroksil, epoksi ve karboksil grupları bulunur. GO yapısına CoPc'nin girmesinden sonra (001) düzlemine karşılık gelen $2\theta = 10,3^0$'de bir pik gözlenmiştir. GO'ya ait pik ile CoPc'ye ait pik arasındaki kayma, GO yapısına CoPc'nin girişinden dolayı moleküler yapının genişlemesinden kaynaklanmaktadır.

- GO-CoPc nanokompozit yapısının oluşmasıyla, GO'dan CoPc'ye elektron geçişi olmuştur, Grafen Oksit yapısında esasen bir grafitik kısım bir de hidroksil grup mevcuttur. Grafit kısmı, esasen Pc ile etkileşime

uygun olan sp2 karbondan oluşur. Karbonil gruplar ise merkezde bir ligand gibi davranmaya meyillidirler. Elektronun GO'dan CoPc'ye geçmesi ve güçlü π-π etkileşimleri, CoPc'nin hem ortasındaki metal kısmın hem de etrafındaki halkasının yük kazanmasını, CoPc'nin yük yoğunluğunun artmasını ve CoPc'nin En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) - En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) aralığının azalmasını sağlamıştır. HOMO-LUMO aralığının azalması demek, oluşan kompozit malzemenin elektronik özelliklerinin iyileşmesi anlamına gelmektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmada CoPc yerine GO-CoPc nanokompozit yapısının hazırlanarak CoPc'nin elektronik özelliklerinin iyileştirilerek süperkapasitörlerde kullanılmak üzere elektrot malzemesi olarak test edilmesi literatürde ilk kez araştırılmıştır.

- GO-CoPc nanokompozit, başka malzemelerle son 1-2 yıldır yapılan kompozit hazırlama araştırmalarında iletkenliğin artmasını sağlayan yenilikçi bir metod olan dondurularak kurutma metoduyla hazırlanmıştır. GO-CoPc nanokompozitin dondurularak kurutma metoduyla hazırlanması literatürde bir ilktir. Bu durum, teze bir özgün değer daha kazandırmıştır.

- Döngüsel voltametri ölçümü, 3M KOH elektrolitinde üç elektrotlu sistem kullanılarak GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotların süperkapasitif performansını analiz etmek için alınmıştır. Şekil 5a, GO, CoPc ve GO-CoPc nanokompozit elektrotların karşılaştırmalı döngüsel voltamogram (CV) eğrilerini göstermektedir. GO-CoPc nanokompozit elektrot için elde edilen CV eğrisi altındaki alan daha büyük olduğundan, GO-CoPc nanokompozit elektrot süper kapasitif özellikleri farklı tarama hızlarında incelenmiştir. Şekil 5b'deki eğrilerde görüldüğü üzere, GO-CoPc nanokompozit elektrotun kapasitansı, tarama hızı [-0,0] V arasında 5-100 mVs^{-1} aralığındaki tarama hızlarında incelenmiştir. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit elektrotun spesifik kapasitansı (C_s) 325 $Fg^{-}1$ değerinden 110 Fg^{-1} değerine düşmüştür. Spesifik kapasitans, Şekil 5c'de gösterildiği üzere, artan tarama hızı ile azalmıştır. Süperkapasitör uygulaması için iyi

bir döngüsel kararlılık çok önemli bir faktördür. Hazırlanan GO-CoPc nanokompozit elektrotun uzun döngüsel kararlılığı, 100 mVs^{-1} tarama hızında 3 M KOH elektrolitinde araştırılmıştır. Artan döngüler için hazırlanan GO-CoPc nanokompozit elektrotun kapasitif özelliğini göstermektedir ve 1000 döngüden sonra % 94 kapasitans elde edilmiştir.

- Şarj / deşarj sırasında, elektrolitten gelen K^+ iyonları, GO-CoPc nanokompozit elektrotun yük depolamasını sağlamıştır. GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotların galvanostatik şarj / deşarj eğrileri, sırasıyla 0,9, 1 ve 1,2 mA cm^{-2} olan mevcut yoğunluklarda [-1,0] V aralığında elde edilir. Şarj / deşarj işleminde GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotlar için deşarj eğrisindeki ani potansiyel düşüşünün iç elektrot direncinin düşüşünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, tüm eğriler doğrusal değildir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği 3 M KOH elektrolitinde GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotlara uygulanmıştır. Süperkapasitörlerin çıkış gücü, elektrotun empedansına bağlıdır. Süperkapasitörün toplam empedansı, elektronik ve iyonik katkılardan oluşmaktadır. GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotların iç direnci, parçacık-parçacık arayüzeyindeki dirençler, gözenekli Ni alttabanın gözeneklerinden içeri giren elektrolitin direnci ve küçük gözeneklerde hareket eden iyonların direnci tüm süreci etkilemektedir.

- Elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümü, GO-CoPc nanokompozit elektrotun GO elektrota ve CoPc elektrota kıyasla daha düşük empedansa sahip olduğunu göstermektedir. Üç elektrot için aynı elektrolit kullanılmıştır. 10 mV AC genliğinde 100 kHz -100 MHz frekans aralığında 3 M KOH çözeltisindeki GO, CoPc ve GO-CoPc elektrotların Şekil 7'de görüldüğü üzere Nyquist plotları yarı arkın çözülmüş kısmını göstermektedir. Küçük yük transferinin ve seri dirençlerin, CoPc'nin GO ile kombinasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. GO elektrotu, kapasitif davranışı temsil eden düşük frekans bölgesinde hemen hemen dikey bir çizgi göstermiştir. Orta frekans bölgesinde CoPc ve GO-CoPc

nanokompozit elektrot için küçük bir yarım daire arkı bulunmuştur. GO-CoPc nanokompozit elektrot için seri direncin R_s: 1.0 Ωcm^{-2} ve yük transfer direncinin R_{ct}: 2.3 Ωcm^{-2} olduğu bulunmuştur. Nyquist verilerine göre, GO-CoPc nanokompozit elektrotun GO elektrotla ve CoPc elektrotla karşılaştırıldığında yüklerin araya girmesi ve ayrılması için daha kolay bir yol ve daha az direnç sağladığı düşünülmektedir.

- GO-CoPc nanokompozit elektrotun, GO ve CoPc elektrotlara kıyasla daha yüksek redoks aktivitesine sahip olduğu için daha yüksek spesifik kapasitans gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. GO-CoPc nanokompozit elektrot için elde edilen en yüksek spesifik kapasitansı 325 Fg^{-1}'dir.

KAYNAKLAR

[1] Balakrishnan, A., Subramanian, K. R. V. 2014. "Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications". CRC Press.

[2] Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S., Nerkar, J. 2013. "Supercapacitors: materials, systems and applications". (First edition). Australia: John Wiley & Sons, 69- 75.

[3] Frackowiak, E., Abbas, Q., Beguin, F. 2013. "Carbon/carbon supercapacitors". Journal of Energy Chemistry, 22 (2), 226- 240.

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

[5] Wang, K., Wu, H., Meng, Y., Wei, Z. 2014. "Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors". Supercapacitors, 10 (1), 14- 31.

[6] Qu, D. and Shi, H. 2002. "Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors". Journal of Power Sources, 109 (2), 403- 411.

[7] Bagotsky, V. S., Skundin, A. M., Volfkovich, Y. M. 2015. "Electrochemical power sources: Batteries, fuel cells, and supercapacitors", (First Edition). The United States: John Wiley & Sons, 257- 315.

[8] Conway, B.E. 1999. "Electrochemical Supercapacitors". Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York.

[9] Dell, R.M., Rand, D.A.J. 2001. "Understanding Batteries", Chapter 1, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[10] Beguin, F. Frackowiak, E. 2013. "Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications", First Edition. General Properties of Electrochemical Capacitors.

[11] Miller, J.R. 2007. "A brief histrory of supercapacitors, battery and energy storage technology", Autumn issue, 61- 78.

[12] Razoumov, S., Klementov, A., Litvinenko, S., Andbeliakov, A. 2001. "Asymetric electrochemical capacitor and metod of making", Us Patent 6, 222, 723, April 24.

[13] Lu, M., Beguin, M., Frackowiak, F., Frackowiak, E. 2013. New Materials for Sustainable Energy and Development : Supercapacitors, Wiley, Somerset, NJ, USA, 569.

[14] Mastragostino, M., Arbizzani, C. and Soavi, F. 2001. "Polymer-based supercapacitors", J. Power Sources, 97-98, 812.

[15] Kötz, R., & Carlen, M. 2000. “Principles and applications of electrochemical capacitors”. Electrochimica Acta, 45(15-16), 2483- 2498.

[16] Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. 2011. “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes”. Journal of Power Sources, 196(1), 1-12.

[17] Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. 2008. “Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors”. Progress in Natural Science, 18(7), 777- 788.

[18] Alonso, A., Ruiz, V., Blanco, C., Santamaria, R., Granda, M., Menendez, R., De Jager, S. G. E. 2006. “Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors”, Carbon, 44: 441- 446.

[19] Shi, H. 1996. “Activated carbons and double layer capacitance”, Electrochim. Acta, 41: 1633- 1639.

[20] Portet, C., Yushin, G., Gogotsi, Y. J. 2008. “Effect of carbon particle size on electrochemical performance of EDCL”, Electrochem. Soc., 155: A531-A536.

[21] Hwang, S. W., Hyun, S. H. 2004. “Capacitance control of carbon aerogel electrodes”, J. Non-Cryst. Solids, 347: 238- 245.

[22] Cheng, Y., Zhou, S., Hu, P., Zhao, G., Li, Y., Zhang, X. and Han, W. 2017. “Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction”.Sci Rep 7, 1439.

[23] Yuan, Z., Xiao, X. Li, J., Zhao, Z., Yu, D. and Li Q. 2018. “Self-Assembled Graphene-Based Architectures and Their Applications”, Adv. Sci. 5, 1700626.

[24] Gong, F., Liu, X., Yang, Y., Xia, D., Wang, W., Duong, H.M., Papavassiliou, D.V., Xu, Z., Liao, J. and Wu, M. 2017. “A Facile Approach to Tune the Electrical and Thermal Properties of Graphene Aerogels by Including Bulk MoS2”. Nanomaterials (Basel). 7(12): 420.

[25] Lei, Z., Zhang, J., Zhang, L.L., Kumar, N.A. and Zhao X.S. 2016. “Functionalization of chemically derived graphene for improving its electrocapacitive energy storage properties”. Energy Environ. Sci.9, 1891-1930.

[26] Electrochemical Capacitors, Edited by Ahmer I.M.F, Asiri, A.M., Zaidi, S. 2018. “Chapter: Metal Oxides/Hydroxides Composite Electrodes for Supercapacitors”. Ramachandran, R., Saranya, M., Wang, F. Published online 2/25/2018, DOI: http://dx.doi.org/10.21741/9781945291579-2.

[27] Yang, Z.-C., Tang, C.-H., Zhang, Y., Gong, H., Li, X. and Wang, J. 2013. "Cobalt monoxide-doped porous graphitic carbon microspheres for supercapacitor application". Scientific Reports 3, 2925.

[28] Trasatti, S. Buzzanca, G. 1971. "Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour". J Electroanal Chem, 29 (2) A1-A5.

[29] Sugimoto, W., Yokoshima, K. Murakami, Y. 2006. "Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium based oxides". Electrochim Acta 52(4):1742- 1748.

[30] Kurzweil T.S.1994. "Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores". Platinum Met Rev 38(2):46-56.

[31] Shinde, V.R., Mahadik, S.B., Gujar, T.P., et al. 2006. "Supercapacitive cobalt oxide (Co_3O_4) thin films by spray pyrolysis. Appl Surf Sci 252(20):7487-92.

[32] Zheng, Y.Z., Zhang, M.L. 2007. "Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten-salt synthesis". Mater Lett 61(18):3967- 3969.

[33] Hu, C.C., Tsou, T.W. 2002. "Ideal capacitive behaviour of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition". Electrochem Commun 4(2):105- 109.

[34] Lin, T.-W., Dai, C.-S., Hung, K.-C. 2014. "High energy density asymmetric supercapacitor based on NiOOH/Ni_3S_2/3D graphene and Fe_3O_4/graphene composite electrodes". Sci. Rep. 4, 7274.

[35] Liao, Q., Li, N., Jin. S., Yang, G., Wang C. 2015. "All-solid-state symmetric supercapacitor based on Co3O4nanoparticles on vertically aligned graphene". ACS Nano 9, 5325- 5317.

[36] Liu, Y., Wang, R., Yan, X. 2015. "Ultra-small nickel hydroxide nanoparticles and reduced graphene oxide sheets for the application in high-performance asymmetric supercapacitor". Sci. Rep. 5, 11095.

[37] Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B. 2014. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage", Energy & Environmental Science, 7 1597-1614. ISSN 1754- 5692.

[38] Kim, Y.-S., Kumar, K., Fisher, F.T., Yang, E.-H., 2012. "Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications". Nanotechnology, 23, 15301.

[39] Zhu, G., He, Z., Chen, J., Zhao, J., et al., 2014. “Highly conductive three-dimensional MnO_2-carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode”. Nanoscale, 6, 1079–85.

[40] Lee, S.H., Sridhar, V., Jung, J.H., Karthikeyan, K., et al., 2013. “Graphene-nanotube-iron hierarchical nanostructure as lithium ion battery anode”. ACS Nano, 7, 4242–4251.

[41] Yang, S.-Y., Chang, K.-H., Tien, H.-W., Lee, Y.-F., et al., 2011. “Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors”. J. Mater. Chem., 21, 2374- 2380.

[42] Iyyamperumal, E., Wang, S., Dai, L., 2012. “Vertically aligned BCN nanotubes with high capacitance”. ACS Nano, 6, 5259- 5265.

[43] Zhou, J., Li, N., Gao, F., Zhao, Y., et al., 2014. “Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors”. Sci. Rep., 4, 6083.

[44] Dou, S., Huang, X., Ma, Z., Wu, J., Wang, S., 2015. “A simple approach to the synthesis of BCN graphene with high capacitance”. Nanotechnology, 26, 45402.

[45] Yap, Y.K., 2009. “B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures”.

[46] Lu, Y., Huang, Y., Zhang, M., Chen, Y., 2014. “Nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications.” J. Nanosci. Nanotechnol.,14, 1134- 1144.

[47] Tomko, T., Rajagopalan, R., Aksoy, P., Foley, H.C., 2011. “Synthesis of boron/nitrogen substituted carbons for aqueous asymmetric capacitors”. Electrochim. Acta, 56, 5369- 5375.

[48] Kim, B.H., Seung Yang, K., Woo, H.G., 2013. “Boron-nitrogen functional groups on porous nanocarbon fibers for electrochemical supercapacitors”. Mater. Lett., 93, 190-193.

[49] Guo, H., Gao, Q., 2009. “Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor”. J. Power Sources, 186, 551- 556.

[50]Gupta, V., Miura, N. 2006. “High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline”. Mater Lett 60(12):1466- 9.

[51]Fan, L.Z., Maier, J. 2006. “High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. Electrochem Commun 8(6):937- 40.

[52] Xu, Y., Wang, J., Sun, W. et al. 2006. “Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites”. J Power Sources 159(1):370- 3.

[53] Yu, M., Zhang, Y., Zeng, Y., Balogun, M.S., Mai, K., Zhang, Z., Lu, X., Tong, Y. 2014. “Water surface assisted synthesis of large-scale carbon nanotube film for high-performance and stretchable supercapacitors”. Adv. Mater. 26: 4724- 4729.

[54] Zeng, S., Chen, H., Cai, F., Kang, Y., Chen, M., Li, Q. 2015. “Electrochemical fabrication of carbon nanotube/polyaniline hydrogel film for all-solid-state flexible supercapacitor with high areal capacitance”. J. Mater. Chem. A 3: 23864- 23870.

[55] Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., Wu, N., 2013. “Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review”. Nanoscale 5, 72- 88.

[56] J. M. Robertson, “An X-ray study of the phthalocyanines. part II. quantitative structure determination of the metal-free compound,” J. Chem. Soc., vol. 0, pp. 1195–1205, 1936.

[57] K. Sakamoto and E. Ohno-Okumura, “Syntheses and functional properties of phthalocyanines,” Materials, vol. 2, pp. 1127–1179, Aug. 2009.

[58] K. Lokesh, N. Uma, and B. Achar, “Synthesis and physico-chemical characterization of metal free, sodium and potassium phthalocyanine complexes,” J. Non-Cryst. Solids, vol. 353, pp. 384–389, Mar. 2007.

[59] S. Kera, H. Yamane, and N. Ueno, “First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films,” Progress in Surface Science, vol. 84, pp. 135–154, May 2009.

[60] C.-L. Lin, C.-C. Lee, and K.-C. Ho, “Spectroelectrochemical studies of manganese phthalocyanine thin films for applications in electrochromic devices,” J. Electroanal. Chem., vol. 524-525, pp. 81–89, May 2002.

[61] J. M. Robertson, “An X-ray study of the phthalocyanines. part II. quantitative structure determination of the metal-free compound,” J. Chem. Soc., vol. 0, pp. 1195–1205, 1936.

[62] A. B. P. Lever, S. Licoccia, K. Magnell, P. C. Minor, and B. S. Ramaswamy, “Mapping of the energy levels of metallophthalocyanines via electronic spectroscopy electrochemistry and photochemistry,” Adv. Chem., vol. 201, pp. 237–252, June 1982.

[63] K. Sakamoto and E. Ohno, “Synthesis and electron transfer property of phthalocyanine derivatives,” Prog. Org. Coat., vol. 31, pp. 139–145, May 1997.

[64] R. P. Linstead and A. R. Lowe, “Phthalocyanines. part III. preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile,” J. Chem. Soc., vol. 0, pp. 1022-1027, 1934.
[65] R. Kraus, M. Grobosch, and M. Knupfer, “Full electronic excitation spectrum of condensed manganese phthalocyanine,” Chem. Phys. Lett., vol. 469, pp. 121–124, Feb. 2009.
[66] D. W. Clack and J. R. Yandle, “Electronic spectra of the negative ions of some metal phthalocyanines,” Inorg. Chem., vol. 11, pp. 1738–1742, Aug. 1972.
[67] Z. Xu, J. Zhao, H. Li, K. Li, Z. Cao, and J. Lu, “Influence of the electronic configuration of the central metal ions on catalytic activity of metal phthalocyanines to Li/SOCl2 battery,” J. Power Sources, vol. 194, pp. 1081–1084, Dec. 2009.
[68] N. A. Bell, J. S. Brooks, S. D. Forder, J. K. Robinson, and S. C. Thorpe, “Backscatter Fe-57 mossbauer studies of iron(II) phthalocyanine,” Polyhedron, vol. 21, pp. 115–118, Jan. 2002.
[69] B. Bialek, I. G. Kim, and J. I. Lee, “First-principles study on the electronic structures of iron phthalocyanine monolayer,” Surf. Sci., vol. 526, pp. 367–374, Mar. 2003.
[70] H. Engelkamp, S. Middelbeek, and R. J. M. Nolte, “Self-assembly of disk-shaped molecules to coiled-coil aggregates with tunable helicity,” Science, vol. 284, pp. 785–788, Apr. 1999.
[71] N. Sehlotho and T. Nyokong, “Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid,” J. Mol. Catal. A: Chem., vol. 209, pp. 51–57, Feb. 2004.
[72] K. Sakamoto and E. Ohno, “Electrochemical characterization of soluble cobalt phthalocyanine derivatives,” Dye. Pigment., vol. 37, pp. 291–306, May 1998.
[73] F. Aziz, K. Sulaiman, M. R. Muhammad, M. H. Sayyadb, and K. Karimov, “nfluence of thermal annealing on the structural properties of vanadyl phthalocyanine thin films: A comparative study,” Int. J. Chem. Mole. Nucl. Mater. Metal. Engi., vol. 5, no. 8, pp. 693–695, 2011.
[74] M. T. Hussein, E. M. Nasir, and A. H. Al-Aarajiy, “Structural and surface morphology analysis of nickel phthalocyanine thin films,” 2013, vol. 3, pp. 113–119, Apr. 2013.

[75] T. A. Temofonte and K. F. Schoch, “Phthalocyanine semiconductor sensors for roomtemperature ppb level detection of toxic gases,” J. Appl. Phys., vol. 65, pp. 1350–1355, Feb. 1989.

[76] Z. Xu, J. Zhao, H. Li, K. Li, Z. Cao, and J. Lu, “Influence of the electronic configuration of the central metal ions on catalytic activity of metal phthalocyanines to Li/SOCl2 battery,” J. Power Sources, vol. 194, pp. 1081–1084, Dec. 2009.

[77] S.-B. Lee, S.-I. Pyun, and E.-J. Lee, “Effect of the compactness of the lithium chloride layer formed on the carbon cathode on the electrochemical reduction of SOCl2 electrolyte in Li-SOCl2 batteries,” Electrochim. Acta, vol. 47, pp. 855–864, Dec. 2001.

[78] M. M. Morrison, “Studies in lithium oxyhalide cells for downhole instrumentation use of lithium tetrachlorogallate electrolyte in Li/SOCl2 cells,” J. Power Sources, vol. 45, pp. 343–352, July 1993.

[79] N. Marom, X. Ren, J. E. Moussa, J. R. Chelikowsky, and L. Kronik, “Electronic structure of copper phthalocyanine from G0 W0 calculations,” Phys. Rev. B, vol. 84, p. 195143(8), Nov. 2011.

[80] J. Ren, S. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, and E. Kaxiras, “Properties of copper (fluoro-)phthalocyanine layers deposited on epitaxial graphene,” J. Chem. Phys., vol. 134, p. 194706(10), May 2011.

[81] Y. Asai, S. Miyata, K. Onishi, T. Arai, M. Matsumoto, and K. Shigehara, “Metal-free octacyanophthalocyanine as cathode-active material for a secondary lithium battery,” Electrochim. Acta, vol. 46, pp. 77–81, Oct. 2000.

[82] S. Zhang, X. Ren, and J. Read, “Heat-treated metal phthalocyanine complex as an oxygen reduction catalyst for non-aqueous electrolyte Li/air batteries,” Electrochim. Acta, vol. 56, pp. 4544–4548, Apr. 2011.

[83] Y. Asai, K. Onishi, S. Miyata, S. J. Kim, M. Matsumoto, and K. Shigehara, “Octacyanophthalocyaninatoiron polymer as cathode material for a secondary lithium battery,” J. Electrochem Soc., vol. 148, no. 4, pp. A305–A325, 2001.

[84] Z. Xu, H. Li, H. Sim, Q. Zhang, and K. Li, “Carbon nanotubes with phthalocyaninedecorated surface produced by NH3-assisted microwave reaction and their catalytic performance in Li/SOCl2 battery,” Chinese J. Chem., vol. 28, pp. 2059–2066, Oct. 2010.

[85] Z. Xu, G. Zhang, Z. Cao, J. Zhao, and H. Li, “Effect of N atoms in the backbone of metal phthalocyanine derivatives on their catalytic activity to lithium battery,” J. Mol. Cat. A Chemical, vol. 318, pp. 101–105, Mar. 2010.
[86] Y. S. Guo, H. H. Ge, G. D. Zhou, and Y. P. Wu, “Comparative study on carbon cathodes with and without cobalt phthalocyanine in Li/(SOCl2 + BrCl) cells,” J. Power Sources, vol. 194, pp. 508–514, Dec. 2009.
[87] S. Matsuda, S. Mori, Y. Kubo, K. Uosaki, K. Hashimoto, and S. Nakanishi, “Cobalt phthalocyanine analogs as soluble catalysts that improve the charging performance of Li-O2 batteries,” Chem. Phys. Lett., vol. 620, pp. 78–81, Jan. 2015.
[88] Z. Liu, Q. Jiang, R. Zhang, R. Gao, and J. Zhao, “Graphene/phthalocyanine composites and binuclear metal phthalocyanines with excellent electrocatalytic performance to Li/SOCl2 battery,” Electrochim. Acta, vol. 187, pp. 81–91, Jan. 2016
[89] Qi Yang, Yuan Wang, Rui Zhao, Dong-Xu He, Yuan Fang, Wei-Dong Xue, and Xiao-Yan Ma, Nickel (II) Phthalocyanine-Tetrasulfonic Acid Tetrasodium Salt as a High-Performance Organic Anode for Ion Battery, Journal of The Electrochemical Society, 166 (2) A201-A207 (2019).
[90] C. Q. Sun, Y. Sun, Y. G. Nie, Y. Wang, J. S. Pan, G. Ouyang, L. K. Pan, and Z. Sun, “Coordination-resolved C-C bond length and the C 1s binding energy of carbon allotropes and the effective atomic coordination of the few-layer graphene,” J. Phys. Chem. C, 2009.
[91] K. Nakada and A. Ishii, “Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation,” Solid State Commun., vol. 151, pp. 13–16, Jan. 2011.