ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN-METAL/METAL OKSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Seray AKIN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Seray AKIN tarafından hazırlanan **"Grafen-metal/metal oksit nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu"** adlı tez çalışması 06.12.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Doç. Dr. Emine YAĞMUR
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Nuray ÇELEBİ
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Anabilim Dalı

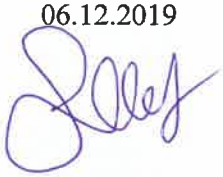
Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06.12.2019



Seray AKIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFEN-METAL/METAL OKSİT NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Seray AKIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Bu çalışma kapsamında grafen, Fe_3O_4 ve Ag içeren iki (rGO/Fe_3O_4) ve üç (rGO/Ag/Fe_3O_4) bileşenli nanokompozitler sentezlenmiştir. Nanokompozitlerin sentezi için birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemleri kullanılmıştır. Bileşenlerin kütlesel oranları belirenen miktarlarda değiştirilerek (Ag; 0.25-4, Fe tuzları; 1-16) elde edilen nanokompozitler UV-vis, FTIR, SEM ve TEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Bu yapıların süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal özelikleri incelenmiş, nanokompozit bileşenlerinin türü ve bileşen oranlarının enerji depolama kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitlerin elektrokimyasal özelikleri döngüsel voltametri, galvonastatik şarj deşarj ve elektrokimyasal empedans ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda en yüksek kapasitansa sahip kompozitin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan indirgenmiş grafen/demiroksit/gümüş (rGO1Ag0.5Fe16) üçlü yapısı olduğu belirlenmiştir. Bu nanokompozitin spesifik kapasitansı 5 mV/s tarama hızında 843,65 F/g olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgulardan üçlü nanokompozit yapısının bileşenler arası sinerji nedeni ile kendisini oluşturan saf bileşenlere ve ikili nanokompozitlere göre daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği sonucuna varılmıştır.

Aralık 2019 88 sayfa

Anahtar Kelime: Süperkapasitör, grafen, metal, metal oksit, nanoparçacık, nanokompozit, nanoteknoloji, elektrokimya

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESİS AND CHARACTERİZATİON OF GRAPHENE-METAL/METAL OXİDE NANOCOMPOSİTES

Seray AKIN

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

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this study, graphene, Fe_3O_4 and Ag containing two (rGO/Fe_3O_4) and three (rGO/Ag /Fe_3O_4) components nanocomposites were synthesized. Co-precipitation and solvothermal methods was used for the synthesis of nanocomposites. The structural properties of the nanocomposites obtained by changing the mass ratios of the components (Ag; 0.25-4, Fe salts; 1-16) in the certain ratios were characterized by UV-vis, FTIR, SEM and TEM analysis. The electrochemical properties of these structures for supercapacitor applications were investigated and the effects of type and component ratios of nanocomposite components energy storage capacity were investigated. Electrochemical properties of synthesized nanocomposites were analyzed by cyclic voltammetry, galvanostatic charge discharge and electrochemical impedance analysis. As a result of the measurements, it was observed that the composite having the highest specific capacitance was reduced graphene/iron oxide/silver (rGO1Ag0.5Fe16) triple structure synthesized by co-precipitation method. The specific capacitance of this nanocomposite was found to be 843,65 F/g at the scan rate of 5 mV/s. It is concluded that triple nanocomposite structure exhibits higher electrochemical performance compared to its pure components and dual nanocomposites due to the synergy between the components.

December 2019 88 pages

Key Words: Supercapacitor, graphene, metal, metal oxide, nanoparticles, nanocomposite, nanotechnology, electrochemistry.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarımda karşılaştığım sorunlarda yol gösterici fikirleriyle destek olan Sayın Araş. Gör. Zafer ÇIPLAK'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), ihtiyacım olduğu her an yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencisi Gülşah KURUÇAM'a ve yanımda olduklarını hep hissettiğim canım aileme ve sevgili eşim Saygın AKIN'a en samimi duygularımla teşekkürlerimi sunuyorum.

Seray AKIN
Ankara, Aralık 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **3**
2.1 Enerji Depolama Sistemleri **3**
2.2 Kapasitörler **4**
2.2.1 Elektrostatik kapasitörler **7**
2.2.2 Elektrolitik kapasitörler **8**
2.2.3 Elektrokimyasal kapasitörler (Süperkapasitörler) **8**
2.3 Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrolit Çeşitleri **16**
2.4 Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrot Malzemeleri **18**
2.4.1 Grafen **18**
2.4.2 Metal Nanotanecikler **23**
2.4.3 Geçiş Metal Oksit Nanotanecikleri **24**
2.5 Süperkapasitör Performansının Ölçülmesinde Kullanılan Yöntemler **29**
2.5.1 Döngüsel Voltametri (CV) **29**
2.5.2 Sabit Akım (Galvonastatik) Şarj/Deşarj (GŞD) **30**
2.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) **31**
2.6 Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları **32**
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **34**
4. MATERYAL VE YÖNTEM **40**
4.1 Materyal **40**
4.2 Yöntem **40**
4.2.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi **40**
4.2.2 Grafen oksitten rGO sentezi **41**
4.2.3 Grafen/demir oksit (rGO/Fe_3O_4) nanokompozitinin sentezi **42**

4.2.4 Grafen/gümüş/demir oksit (rGO/Ag/Fe_3O_4) nanokompozitinin sentezi 44
4.3 Karakterizasyon 45
5. BULGULAR ve TARTIŞMA 48
5.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi 48
5.2 Grafen oksitten grafen eldesi 49
5.3 rGO/Fe_3O_4 nanokompozitinin sentezi 52
5.4 rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompozitini sentezi 58
5.5 Elektrokimyasal ölçümler 63
6. DEĞERLENDİRME 80
KAYNAKLAR 82
ÖZGEÇMİŞ 88

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

C_s	Kapasitans
CV	Döngüsel voltametri
E	Enerji yoğunluğu
Q	Yük
P	Güç yoğunluğu
R	Eşdeğer seri direnç
V	Voltaj

Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
EDLC	Elektriksel çift tabaka
EIS	Elektrokimyasal empedans spektrokopisi
FESEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GO	Grafen oksit
GŞD	Galvonastatik şarj deşarj
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	Geçirimli elektron mikroskopu
UV-vis	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi
XRD	X ışınımı kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Raut vd. 2010).....4
Şekil 2.2 Yüklü bir geleneksel kapasitörün şematik gösterimi.....5
Şekil 2.3 Kapasitörlerin (Pandolfo vd. 2013).....7
Şekil 2.4 Bir süperkapasitörde şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi (Chen vd. 2013).....9
Şekil 2.5 Gözenekli elektrot aktif malzemesinin kullanıldığı şarj işlemindeki EDLC'nin şematik gösterimi (Zhang vd. 2009).....10
Şekil 2.6 Helmholtz modelinin şematik gösterimi (Gongadze vd. 2009).....12
Şekil 2. 7 Gouy ve Chapman modeli (Gonzales vd. 2016).....13
Şekil 2.8 Stern modelinin şematik gösterimi (Zhang vd. 2009).....14
Şekil 2.9 Psödokapasitörlerde enerji depolama mekanizması(Gonzales vd. 2016).....15
Şekil 2.10 Karbon atomu allotropları fulleren, karbon nanotüp, grafen (Soldano vd. 2010).....18
Şekil 2.11 Sıvı faz katman kaldırma ve yüzey aktif kullanımıyla katman kaldırma yönteminin şematik gösterimi (Phiri vd. 2017).....21
Şekil 2.12 Grafitin grafene indirgenmesi (Khalil vd. 2016).....22
Şekil 2.13 İdeal bir süperkapasitörün CV eğrisi (Xu vd. 2006).....30
Şekil 2.14 İdeal şarj/deşarj grafiğinin temsili gösterimi.....31
Şekil 2.15 Bir süperkapasitörün Nyquiste grafiği (Zheng vd. 2012).....32
Şekil 4.1 a) Grafit oksit dispersiyonu.....41
Şekil 4.2 (a)Geri soğutucu ve yağ banyosu kullanılan indirgeme düzeneği, (b) İndirgeme ajanı olarak kullanılan liken özütü.....42
Şekil 4.3 Mekanik karıştırıcıda N2 ortamında birlikte çöktürme yöntemi ile indirgenme.....43
Şekil 4.4 Üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi (Hong vd.(2015).....47
Şekil 5.1 Grafen oksite ait UV-görünür bölge spekturumu.....49
Şekil 5.2 Farklı miktarlarda liken özütü ile indirgenen rGO örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları.....50
Şekil 5.3 Farklı sürelerde indirgenen rGO örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları.....50
Şekil 5.4 GO ve 1 saat boyunca 7 ml likenle indirgenmiş rGO'in FTIR spektrumları...51
Şekil 5.5 (a) rGO1Fe1 (b) rGO1Fe8, (c) rGO1Fe16 yapılarına ait UV grafikleri.....53
Şekil 5.6 Saf Fe_3O_4 ve ikili nanokompozit yapılarına ait FTIR spektrumları.....53
Şekil 5.7 rGO1Fe8 nanokompozitine ait (a) SEM görüntüsü, (b) EDS spektrumu.....54

Şekil 5.8 GO1Fe8 nanokompozitine ait TEM görüntüsü.....55
Şekil 5.9 SrGO1Fe2 nanokompozitinin UV-vis grafiği.....56
Şekil 5.10 SrGO1Fe2 nanokompozitin FTIR spektrumu.....57
Şekil 5.11 SrGO1Fe2 nanokompozitine ait SEM görüntüsü 57
Şekil 5.12 Farklı GO:Ag:Fe oranları ile hazırlanmış nanokompozitlere ait UV spektrumları.....58
Şekil 5.13 Saf demir oksite ve rGO/Ag/Fe_3O_4 üçlü yapılarına ait FTIR spekturumları.....59
Şekil 5.14 (a) rGO1Ag1Fe8 nanokompozitine ait ait SEM görünüsü, (b) rGO1Ag1Fe8 nankompozitine ait EDS spekrtumu.....60
Şekil 5.15 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Ag0.25Fe2 nanokompozitine ait UV-vis grafiği 61
Şekil 5.16 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO1Ag0.25Fe2 nanokompozitine ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spekturumu 62
Şekil 5.17 -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5 mV/s tarama hızında rGO'ya ait CV eğrisi.....63
Şekil 5.18 Farklı GO/Fe tuzu oranlarında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş GO/Fe_3O_4 kompozitlerine ait CV eğrileri 64
Şekil 5.19 Farklı rGO/Fe tuzu oranlarında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş rGO/ Fe_3O_4 kompozitlerine ait CV eğrileri.....65
Şekil 5.20 Farklı GO/Fe tuzu oranlarında solvotermal yöntemle ile sentezlenmiş nanokompozitlere ait -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5 mV/s tarama hızına ait CV eğrileri (a) SrGO1Fe1 ve (b) SrGO1Fe2 67
Şekil 5.21 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen (a) GO1Ag1Fe2, (b) GO1Ag2Fe6, (c) GO1Ag0.5Fe16 nanokompozitlerinin -1.2 ile -0.2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri.....68
Şekil 5.22 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen (a) rGO1Ag1Fe2, (b) rGO1Ag1Fe6, (c) rGO1Ag1Fe8 nanokompozitlerinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri 69
Şekil 5.23 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO/Ag/Fe_3O_4 kompozitlerinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri.....70
Şekil 5.24 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Ag1Fe4 kompozitinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrisi 70
Şekil 5.25 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitinin -1,2V ve -0,2V çalışma aralığında farklı tarama hızlarına ait CV eğrileri 71
Şekil 5.26 -1,2 ile -0,2V aralığında 0,5A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri 73

Şekil 5.27 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SGO1Ag0,5Fe2 üçlü yapısının -1,2 ile -0,2V aralığında 0,5A/g akım yoğunluğundaki GŞD grafiği.....74
Şekil 5.28 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan rGO1Ag1Fe6 üçlü yapısının Nyquist grafiği.....75
Şekil 5.29 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO1Ag0,5Fe2 üçlü yapısının Nyquist grafiği 76
Şekil 5.30 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait 5mV/s tarama hızında -1,2 ile -0,2V potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki CV eğrisi 77
Şekil 5.31 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait farklı tarama hızlarında -1,2V ile 0,2V potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki CV eğrileri.....78
Şekil 5.32 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozite ait 1 A/g akım yoğunluğunda -1,2 ile -0,2 V aralığında potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki şarj/deşarj eğrisi 79
Şekil 5.33 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait Nyquist grafiği 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Başlıca enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Gonzales vd. 2016). 4

Çizelge 3.1 ZnO/rGO temelli nanomalzemelerin spesifik kapasitansları 38

Çizelge 5.1 Saf grafen, GO/Fe3O4 ve rGO/Fe3O4 nanokompozitlerinin ait 5 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerine ait kapasitans değerleri 66

Çizelge 5.2 Birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemle elde edilen üç bileşenli rGO/Ag/Fe3O4 nanokompoztlerine ait spesifik kapasitans sonuçları 72

1. GİRİŞ

Günümüzde, artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji ihtiyacı kısıtlı kaynaklarla karşılanamadığından enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla büyümektedir. Bu nedenle, mevcut enerji kaynaklarımızdan daha etkili bir biçimde yararlanmak giderek artan bir önem kazanmaktadır. Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanması için, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümlerin geliştirilmesi yararlı olacaktır. Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömür, doğal gaz ve petrol gibi hidrokarbon temelli enerji kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Tükenen kaynaklardan enerji ihtiyacının karşılanması gelecekteki üretim/tüketim dengesinin sağlanmasını tehlikeye düşürmektedir. Alternatif enerji kaynaklarının da birçoğu doğa koşullarına son derece bağımlı durumdadır. Bu nedenle bu kaynaklar ile üretilen enerji sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak bile büyük değişimler gösterebilmektedir. Enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerji depolama üniteleri oldukça büyük öneme sahiptirler. Son yıllarda enerjinin üretilmesi kadar enerjinin nasıl saklanabileceği, verimli kullanılması ve çevreye verdiği atık maddelerden kaynaklanan zararların en aza indirilmesi en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Bir enerji depolama sistemi olan süperkapasitörler, çevreci özelikleri, yüksek enerji kapasiteleri, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme özeliklerinden dolayı başta askeri amaçlar, elektronik ve otomotiv endüstrileri gibi birçok alanda uygulamaya sahiptir (Lokhande vd. 2016).

Süperkapasitörler, enerji sorununa en büyük çözümlerden biri olmaya aday aygıtlardır. Ultrakapasitörler olarak da adlandırılan bu enerji depolama araçları birçok uygulamada kullanım için oldukça hızlı bir şekilde geliştirilmektedir. Süperkapasitörlerin bu gelişimi kullanılan aktif elektrot malzemelerinin çeşidine bağlı olarak sürdürülmekte ve süperkapasitörler kullanılan bu malzemelerin türüne göre sınıflandırılmaktadır. Ultrakapasitörlerin aktif malzemesi enerjinin depolanma mekanizmasını belirler ve enerji depolama türlerine göre üçe ayrılırlar. Bunlar elektriksel çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörlerdir.

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) enerjiyi nanfaradaik tepkimelerle yani yüzeydeki fiziksel proseslerle depolar. Elektrot malzemesi olarak karbon temelli malzemeler kullanılır. Psödokapasitörler ise yükseltgenme–indirgeme tepkimeleri gibi faradaik tepkimelerle enerjiyi depolar ve yük tranferi elektrot–elektrolit arasında gerçekleşir. Bu süperkapasitör çeşidinde ise temel olarak iletken polimerler ve metal oksitler yaygın bir şekilde elektrot malzemesi olarak çalışılmaktadır. Son olarak hibrit kapasitörler hem fiziksel hem de kimyasal yolla enerjiyi depolayabilen mekanizmaya sahip sistemlerdir (Kalambate vd. 2015).

Süperkapasitörlerin uygulamada tercih edilmelerinin nedenleri; yüksek depolama kapasitesi, çevre dostu olmaları, uzun döngü ömrüne, yüksek güç yoğunluğu/enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve hızlı şarj/deşarj yetenekleridir. Tüm bu avantajları göz önüne alındığında süperkapasitörler tercih sıralamasında en üst sıralarda yer almaktadır.

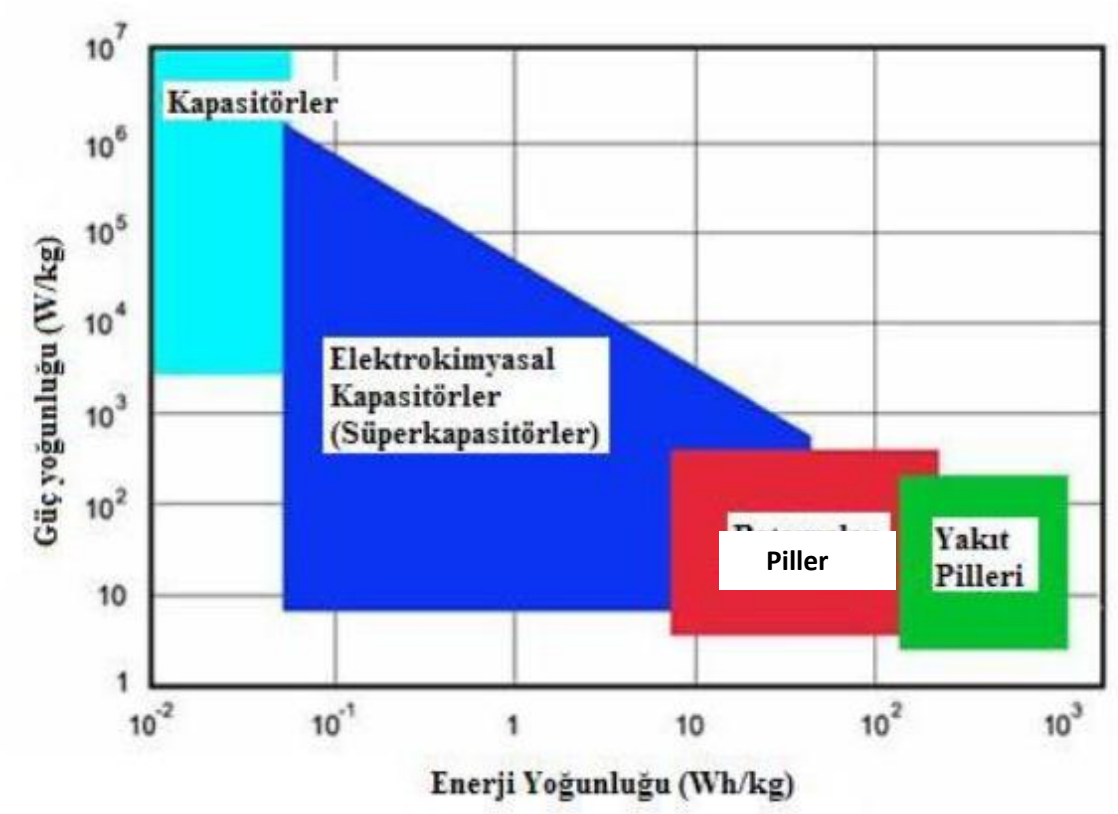
Bu tez kapsamında grafen temelli metal-metal oksit ($rGO/Fe_3O_4/Ag$) katkılı süperkapasitör elektrot malzemelerini birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen üçlü kompozit yapısının öncelikle yapısal özelikleri incelenmiştir. Morfolojik özelikleri en iyi olan nanokompozit yapılarının ise süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal performansları üçlü elektrot sistemi kullanılarak test edilmiştir. Elektrokimyasal performansların ölçümü için döngüsel voltametri, galvonastatik şarj deşarj ve elektrokimyasal empedans testleri uygulanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Dünyadaki hidrokarbon kaynaklı enerjinin sınırlı ve pahalı olması nedeniyle enerji üzerine yapılan çalışmalar hızlanmakta, alternatif enerji kaynakları ve enerjinin nasıl depolanabileceği çağımızın önemli gündem maddelerinden biri haline gelmektedir. Yapılan çalışmalar enerjinin üretilmesi kadar; maliyeti, depolanma şekli, kapasitesi, verimliliği, çevreye verdiği zararı en aza indirme ve devamlılığı sağlayabilme üzerine de yoğunlaşmaktadır. Bu noktada elektrokimyasal enerji depolama sistemi olan süperkapasitörler; geleneksel kapasitörlere, şarj edilebilir bataryalara ve yakıt pillerine alternatif olarak dikkat çekmektedir (Gao vd. 2016).

Şekil 2.1'de çeşitli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunluklarının ifade edildiği Ragone grafiği verilmiştir. Grafikte yatay eksende yer alan enerji yoğunluğu ne kadar enerjinin depolanabileceğini, dikey eksendeki güç yoğunluğu ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabileceğini ifade etmektedir. Bu grafiğe göre süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğunda düşük enerji yoğunluğuna sahipken, yakıt pilleri ve bataryalar yüksek enerjiye sınırlı güç yoğunluğunda sahiptir (Raut vd. 2010). Enerji yoğunluğunun kapasitansla doğru orantılı olmasından yola çıkıldığında; süperkapasitörlerin geleneksek kapasitörlere oranla daha fazla kapasitansa sahip olduğu açıktır. Ayrıca süperkapasitörler enerjiyi elektrotların yüzeyinde depolayabildikleri için pillere göre daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir(Lota vd. 2008). Piller orta seviyede enerji ve güç içeriğine sahip sistemlerdir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğu, yüksek şarj-deşarj verimliliği, kısa şarj-deşarj süresi ve uzun döngü ömrü gibi avantajlara sahip olmaları nedeniyle, yüksek güç ve enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda yakıt pilleri, piller ve kapasitörlere kıyasla daha çok tercih edilirler (Raut vd. 2010). Başlıca enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörler, kapasitörler ve pillerin temel özellikleri karşılaştırılmalı olarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Raut vd. 2010)

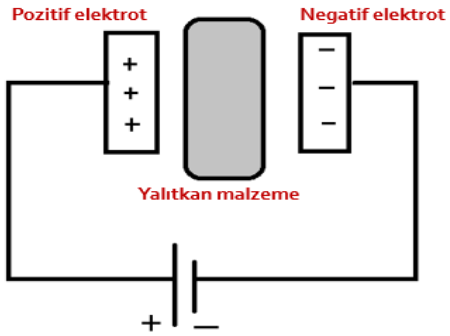
Çizelge 2.1 Başlıca enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması (Gonzales vd.2016).

Özelikler	**Kapasitörler**	**Süperkapasitörler**	**Piller**
Spesifik enerji (Wh/kg)	<0.1	1-10	10-100
Spesifik güç (W/kg)	>>10,000	500-10,000	<1000
Deşarj süresi	10^{-6}s ile 10^{-3}s	saniyeden dakikaya	0,3-3saat
Şarj süresi	10^{-6} s ile 10^{-3}s	saniyeden dakikaya	1-5saat
Döngü ömrü	Sonsuza yakın	>500,000	Yaklaşık 1000
Depolama mekanizması	Elektrostatik	Elektrostatik	Kimyasal

2.2 Kapasitörler

Kapasitörler, elektronların kutuplanarak elektriksel yükü elektrik alan içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki paralel elekrot tabakasının arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan temel elektrik ve devre

elemanıdır. Bahsedilen bu devre elemanlarına sahip geleneksel bir kapasitörün şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Yüklü bir geleneksel kapasitörün şematik gösterimi

Elektrotlar arasında belirli bir potansiyel farkı uygulandığında negatif yükler elektrotların pozitif kutbunda; pozitif yükler ise elektrotların negatif kutbunda toplanır ve böylece kapasitörde enerjinin depolanması gerçekleşmiş olur. Depolanan bu enerji sayesinde bir devreye bağlı olan kapasitör gerilim kaynağı olarak kullanılabilir. Enerji depolama özeliği kapasitans sözcüğü ile ifade edilir ve birimi Farad'tır (Pandolfo vd. 2013).

Kapasitans aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$C = \frac{Q}{V} \tag{2.1}$$

Eşitlik (1)'de C; kapasitans, Q yük ve V uygulanan potansiyeldir. Eşitliğin fiziksel tanımı; kapasitans (C), her elektrottaki elektrik yükünün (Q), elektrotlar arasındaki potansiyel farkına (V) oranıdır. Eşitlik (2)'de bu ifade daha açık bir şekilde verilmiştir.

$$C = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_r A}{D} \tag{2.2}$$

Eşitlik (2); bir kapasitörün kapasitansının (C), elektrot alanı, boşluğun (ε_o) ve elektrotlar arasındaki malzemenin (ε_r) dielektrik sabitiyle doğru; elektrotlar arası mesafeyle ters orantılı olduğunu göstermektedir. Bu eşitlik yorumlandığında kapasitörün kapasitansını etkileyen üç ana parametre vardır. Bunlar; elektrot alanı, elektrotlar arası uzaklık ve yalıtkan malzemenin özeliğidir (Pandolfo vd. 2013).

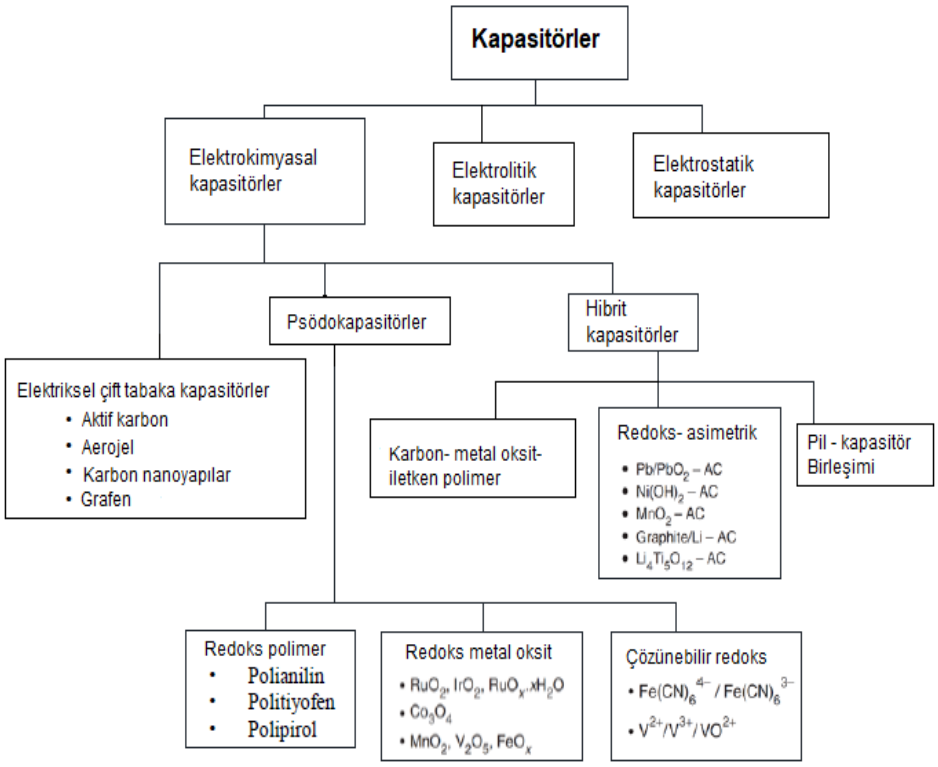
Enerji ve güç yoğunluğu süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının geliştirilmesi açısından iki kritik parametredir. Bir süperkapasitörün maksimum enerji (E; Wh/kg) ve güç yoğunluğu (P; W/kg) sırasıyla (3) ve (4) eşitlikleri kullanılarak elde edilir.

$$E_{max} = \frac{CV^2}{2} \tag{2.3}$$

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} \tag{2.4}$$

Burada C, hücrenin toplam kapasitansı (F); V, elektroaktif elektrot malzemeleri ile etkileşen elektrolitin termodinamik kararlılığına bağlı olan hücre işletim voltajı (V) ve R, eşdeğer seri dirençtir (ESR, Ω). Eşdeğer seri direnç, elektroaktif malzemelerin dirençleri, elektroaktif malzemeler ve akım toplayıcı arasındaki temas direnci, iyonların elektroaktif malzemeler ve seperatör içerisindeki difüzyon direnci ve elektrolitin iyonik direncinden oluşmaktadır (Zhang vd. 2012). ESR, bir voltaj düşüşü oluşturarak, deşarj sırasında kapasitörün maksimum voltajını belirlemektedir ve bu nedenle kapasitenin maksimum enerjisini ve gücünün sınırlanmasına sebep olmaktadır (Pandolfo vd. 2013);

Kapasitörler elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal (süperkapasitör) kapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılır (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 Kapasitörlerin (Pandolfo vd. 2013)

2.2.1 Elektrostatik kapasitörler

Elektrostatik kapasitörler dielektrik olarak da adlandırılan bir yalıtkan ile ayrılmış iki metal elektrottan oluşan sisteme sahip bir kapasitör çeşididir. Dielektrik, metal elektrot malzemesinin paralel plakaları arasına yerleştirilen iletken olmayan bir malzemedir. Bu kapasitör çeşidinin iletken olan elektrotlarına çalışma voltajı uygulandığında elektrotların her biri zıt yüklerle yüklenir ve bu yüklenme sonucu oluşan elektrik alan sebebiyle elektrik enerjisi kapasitörde depolanmış olur.

Kapasitöre uygulanan çalışma potansiyeli dielektrik malzemenin direncine bağlıdır. Kullanılan her yalıtkanın kendine özgü bir direnç sabiti vardır. Örneğin, hava $3x10^6$ V/m dielektrik direncine sahipken, kağıt $16x10^6$ V/m dielektrik direncine sahiptir. Dolayısıyla kullanılan dielektrik malzeme kapasitörün kapasitesini ve maksimum çalışma voltajını etkileyen bir parametredir (Sharma vd. 2010).

2.2.2 Elektrolitik kapasitörler

Bir elektrolitik kapasitör, birbirine paralel olarak konumlandırılmış iki metal elektrottan oluşmaktadır ve bu metal elektrotlar doğrudan temas halinde oldukları iletken bir elektrolit tuzu ile ayrılmıştır. Örneğin; alüminyum elektrolitik kapasitörler, yalıtkan oksit tabakayla kaplanmış iki alüminyum elektrot ve elektrolitle ıslatılmış membrandan oluşur. Elektrolitik kapasitörler, şarj esnasında oluşan elektrik alanı tarafından korunan oksit tabakası nedeniyle artı ve eksi olarak kutuplanır. Kutuplanmanın ters olarak gerçekleştiği durumlarda ise, oksit tabakası elektrolit içinde eriyerek kısa devreye sebep olabilir ve aşırı durumlarda elektrolit ısınabilir ve patlayabilir.

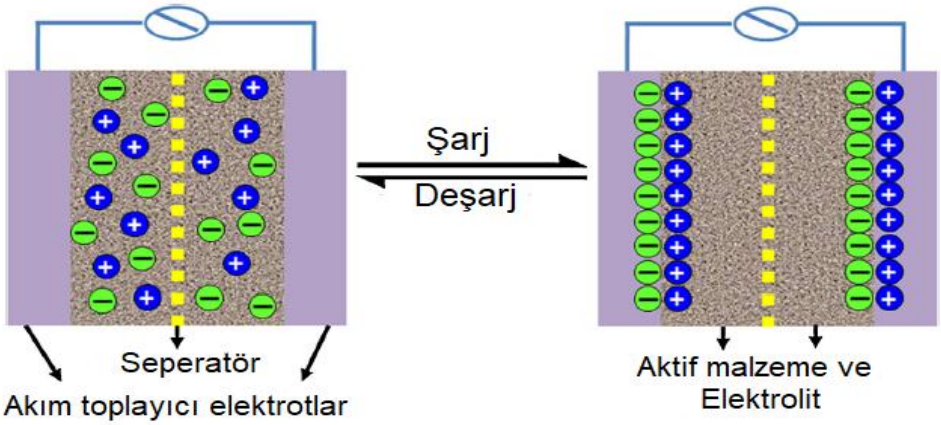
Yapıda çok ince olan oksit tabakası ise yalıtkan madde görevini üstelenir ve sonuç olarak birim hacim başına elektrostatik kapasitörlerden daha yüksek kapasitans elde edilir (Sharma vd. 2010).

2.2.3 Elektrokimyasal kapasitörler (Süperkapasitörler)

Özellikle son yüzyılda artan enerji tüketimiyle birlikte geleneksel enerji kaynaklarının hızla azalması, yenilenebilir enerji kaynaklarına ve elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanabileceği sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmaların hızlandırılmasına neden olmuştur. Elektrokimyasal kapasitörler bir çeşit enerji depolama aygıtı olup ultrakapasitörler ya da süperkapasitörler olarak da adlandırılmaktadır. Süperkapasitörler enerjiyi hızlı ve tersinir bir şekilde depolayabilme ve aktarabilme yeteneğine sahip oldukları için enerjinin depolandığı/transfer edildiği pekçok uygulamada öncelikli olarak tercih edilmektedir (Sun vd. 2010).

Elektrokimyasal kapasitörler geleneksel kapasitörlerin çok gelişmiş halleri olup, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen enerji depolama aygıtlarıdır (Şekil 2.4). Bu enerji depolama sistemleri iki elektrot, bir membran ve bir elektrolitten oluşur. Bu elektrotlar iyonların geçişine izin veren ama elektriksel bağlantının olmadığı membran ile ayrılmıştır. Kullanılan

elektrolite göre ortama iyon geçişi gerçekleşir ve bu iyonların elektrotlar arasında hareketliliği nedeniyle elektriksel iletkenlik sağlanır. Depolanan elektrik enerjisinin miktarı ise elektrotun yüzeyine ve elektrolitin cinsine bağlıdır (Chen vd. 2013).



Şekil 2.4 Bir süperkapasitörde şarj/deşarj mekanizmasının şematik gösterimi (Chen vd. 2013)

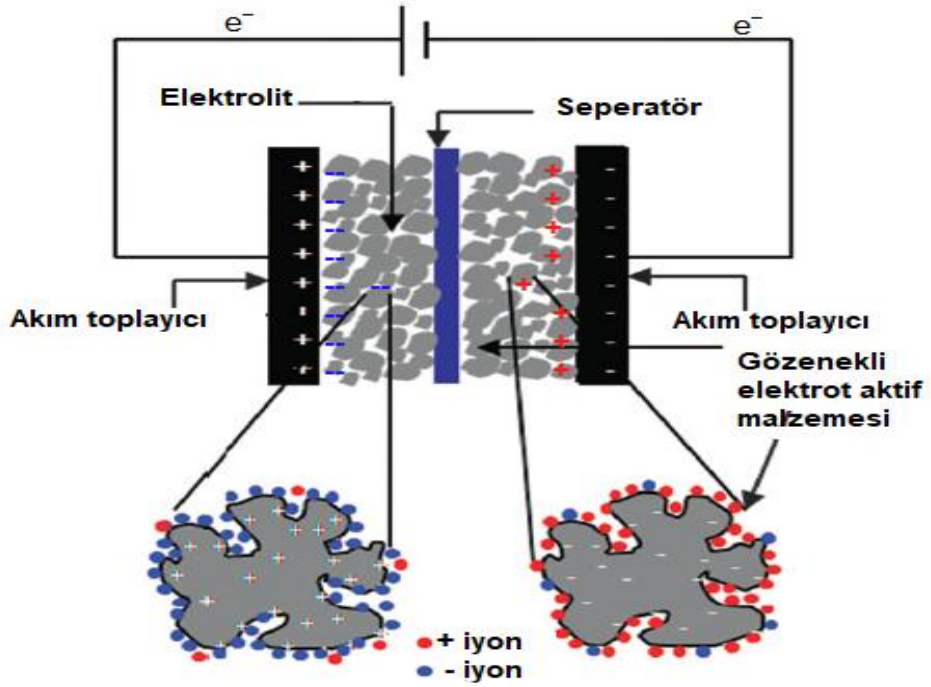
Bir süperkapasitörde enerji depolama mekanizması, elektrot/elektrolitte elektrostatik yük birikimi ile (elektriksel çift tabaka kapasitans) ya da tersinir bir proses olan redoks tepkimeleri (psödokapasitans) ile gerçekleşir.

Süperkapasitörlerin en önemli bileşeni elektrotlar olarak düşünülebilir. Bu nedenle süperkapasitörlerin performansını geliştirmek için pek çok elektrot maddesi ile çalışılmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları karbon nanotüp, aktif karbon, kalıplanmış karbon, karbon aerojel, grafen gibi karbon yapılı malzemelerdir. Buna ek olarak süperkapasitörün güç yoğunluğunu ve kapasitansını daha da arttırabilmek için geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler tercih edilmektedir. İletken polimerler hızlı bir şekilde redoks tepkimeleri gerçekleştrebildikleri için yüksek kapasitans değerlerine sahiptirler (Fic vd. 2012). Yük depolama mekanizmalarına ve kullanılan elektrot aktif malzemesine göre süpekapasitörler elektriksel çift tabaka süperkapasitör (EDLC), psödokapasitör ve hibrit kapasitörler olmak üzere üç başlıkta sınıflandırılmaktadır (Kakaei vd. 2019).

a) Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC)

Bir süperkapasitörün elektriksel özelliklerini, elektrot materyali olarak seçilen malzeme belirlemektedir. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde elektrot aktif madde olarak gözenekli yapıları sebebiyle geniş yüzey alanı sağlayan aktif karbon, karbon köpük, grafen, karbon nanotüp gibi karbon temelli malzemeler tercih edilmektedir (Sharma vd. 2010).

Elektriksel çift tabaka süperkapasitörlerinde elektrik yükü elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen iyonik bir tabakada depolanmaktadır (Şekil 2.5). Bu esnada elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektriksel çift tabaka adı verilen bir tabaka oluşmakta ve bu ara yüzey boyunca yük transferi gerçekleşmemektedir. Bu durum gerçek kapasitans etkisini meydana getirir. Elektriksel çift tabaka süperkapasitörlerde enerji depolama süreci yeterli büyüklükteki potansiyel farkın uygulanması sonucu, yükün iki elektrot arasında bölünmesiyle gerçekleşir. Bu süreç boyunca kimyasal bir olay oluşmaz; enerji adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmasıyla depolanır.



Şekil 2.5 Gözenekli elektrot aktif malzemesinin kullanıldığı şarj işlemindeki EDLC'nin şematik gösterimi (Zhang vd. 2009).

Elektriksel çift tabaka kapasitörünün şarjı esnasında, elektrolit içerisinde bulunan iyonlar çözelti içindeki yığından ayrılarak, uygulanan çalışma potansiyelinin etkisiyle pozitif elektrottan negatif elektrota doğru hareket ederler. Bu işlemin tam tersi olan deşarj sürecinde ise elektronlar negatif kutuplu elektrottan pozitif kutuplu elektrota doğru harekete geçmekte ve elektrot yüzeyinde toplanmış olan iyonlar tekrar elektrolit çözeltisi içine karışırlar. Bu süreç sırasında pozitif elektrot/elektrolit ara yüzeyi ve negatif elektrot/elektrolit ara yüzeyi arasında meydana gelen yük dengesi kapasitörün performansını belirleyen bir özelik olan ikili elektiriksel çift tabakanın oluşmasına neden olmaktadır (Yıldırım 2017).

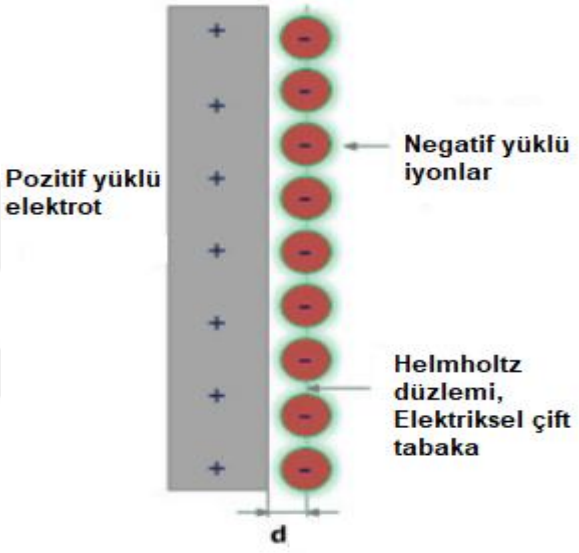
Karbon temelli malzemelerin kullanılması nedeni ile elektrot yüzeyinin gözenekli olması, geleneksel kapasitörlere göre daha fazla yükün yüzeyde toplanmasını sağlar ve elektriksel çift tabaka kapasitörlerde elektrotun yüzey özellikleri hücrenin kapasitansını büyük ölçüde etkiler (Chee vd. 2015).

EDLC performansının belirlenmesinde iki önemli parametre mevcuttur. Bunlardan birincisi; cihazın kapasitansını belirleyen aktif elektrot malzemesinin seçimi, diğeri ise uygulanan voltajı belirleyen elektrolitin seçimidir. Kullanılan elektrot malzemesinin gözenek yapısı iyon hareketliliği için oldukça önemlidir. İyonların elektrot malzemesinde bulunan gözenekler içindeki hareketliliği elektrolit çözeltisindeki hareketliliğinden farklılık gösterir. Gözenek çapı iyonların gözenek içindeki hareketini önemli ölçüde etkilemektedir. Eğer gözenekler iyonların hareket kabiliyetini engelleyecek ölçüde ise elektriksel çift tabaka kapasitansına olumlu bir etkide bulunamaz. Bu nedenle, gözenek büyüklüğü elektrolite uyacak şekilde seçilmeli ve gözenek boyutu dağılımının iyonların büyüklüğüne göre optimal olması sağlanmalıdır (Sharma vd 2010).

Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde yüklerin depolanma mekanizmasını açıklayan üç farklı model ortaya konmuştur. Bunlar;

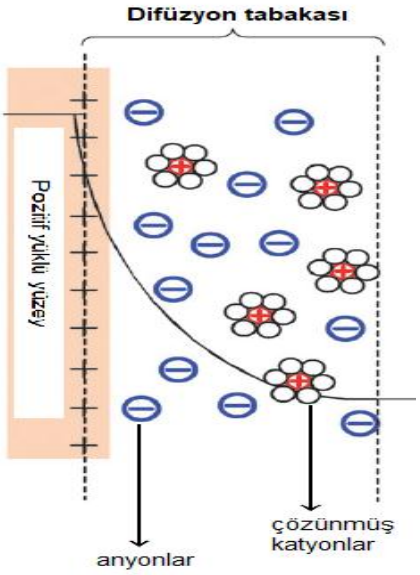
Helmholtz modeli: Helmholtz tarafından öne sürülen bu ilk model, çift katmanlı ara yüzeyde yük dağılımının açıklandığı en basit yaklaşımdır (Şekil2.6). Helmholtz bu

teorisinde arayüzeyin paralel bir plakalı kapasitör gibi davrandığını öne sürmüştür. Galvani olarak adlandırılan toplam potansiyel farkın (ΔΦ) pozitif olması halinde, metalin yüzeyinde anyonların, elektrot üzerindeki yükü dengeleyen negatif birkaç nanometre kalınlığında yük tabakası oluşturacaklarını söylemiştir. Elektriksel çift tabaka terimi Helmholtz'ın bu modellemesinden gelmektedir. Bu teoriye göre elektrot ve iyonlar arası uzaklığı oluşturan bu tabakanın kalınlığı artmasıyla ters orantılı olarak elektrot çevresindeki potansiyel azalmaktadır (Donne 2013).



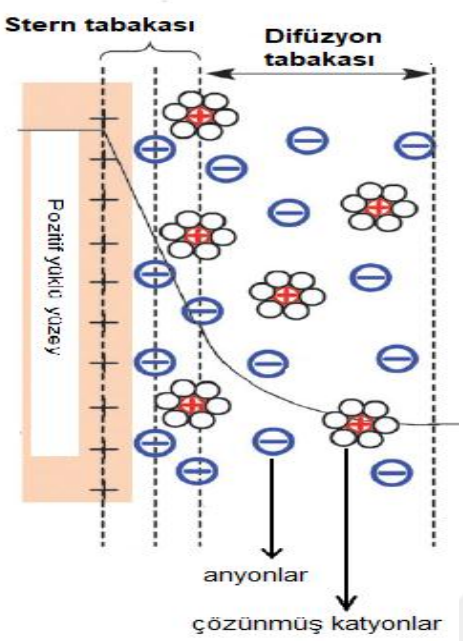
Şekil 2.6 Helmholtz modelinin şematik gösterimi (Gongadze vd. 2009).

Gouy-Chapman modeli: 1910 yılında öne sürülen bu teori dağınık çift tabaka modeli olarak da adlandırılmakta olup, bu modelde Helmholtz modelinde ele alınmayan elektrolit derişiminin, iyon hareketliliğinin ve boyutunun üzerinde durulmaktadır. Elektrot yüzeyindeki anyonlar elektrolit içerisinde dağılmış olan katyonlarla dengelenirken elektriksel tabakayı meydana getirmektedir (Şekil 2.7). Bu modele göre elektriksel tabakanın oluşmasında zıt yüklü iyonların birbirleriyle etkileşiminin yanısıra elektrolit çözeltisinin derişiminin de etkisinin bulunduğu açıklanmaktadır (Gonzales vd. 2016).



Şekil 2.7 Gouy ve Chapman modeli (Gonzales vd. 2016)

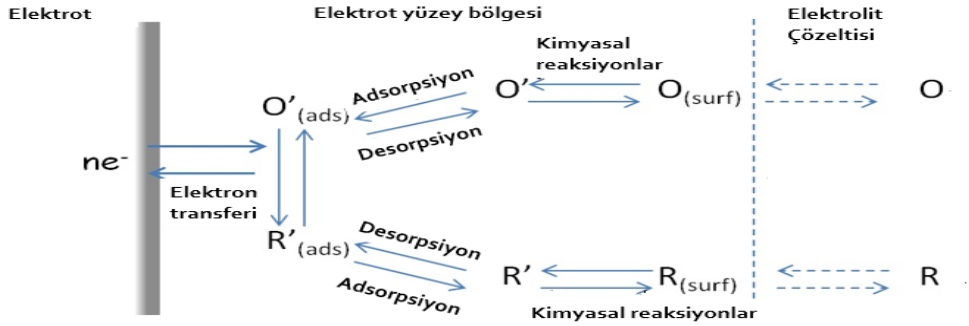
Stern modeli: Gouy-Chapman modeli, Helmholtz modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşıma sahip olsa da uygulama açısından bazı sınırlamalar içermektedir. Stern ise modelinde, arayüzey oluşumunu daha gerçekçi bir şekilde açıklamış olup, Helmholtz modelinin ve Gouy-Chapman modelinin birleşimi olan kendi çift katmanlı kuramını ortaya koymuştur (Donne 2013). Bu modelde bir difüzyon tabakasıyla birlikte, iyonların boyutları sınırlandırılarak elektrot yüzeyine birkaç nanometreden fazla yaklaşılamayacağı belirtilmiştir (Şekil 2.8). Elektrot yüzeyinde adsorplanan iyonların daha sık bir şekilde bulunduğu katman İç Helmholtz Düzlemi (IHP) bir diğer adıyla Stern tabakası; elektrot yüzeyinden elektrolite doğru difüzlenen iyonların bulunduğu bölge de Dış Helmholtz Düzlemi olarak açıklanmıştır (Gonzales vd. 2016).



Şekil 2.8 Stern modelinin şematik gösterimi (Zhang vd. 2009)

b) Psödokapasitörler

Çift tabakada yüklerin ayrılması ile oluşan kapasitanstan farklı olarak, bir kapasitans mekanizması daha söz konusudur. Bu kapasitans mekanizması elektrotun aktif bölgesinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda oluşmaktadır. Psödokapasitörlerde enerjinin depolanması hızlı ve yüksek oranda tersinir bir şekilde, yüzeye yakın bölgelerde adsorpsiyon; yüzeyde ise faradaik bir proses olan redoks tepkimeleri yardımıyla gerçekleşmektedir (Şekil 2.9) (Gonzales vd. 2016). Bu iki mekanizmanın aynı anda gerçekleşmesi nedeniyle elektriksel çift tabaka süperkapasitörlere oranla daha büyük bir kapasitansa ve enerji yoğunluğuna sahiptirler.



Şekil 2.9 Psödokapasitörlerde enerji depolama mekanizması (Gonzales vd. 2016)

Geçiş metal oksitler ve iletken polimerler pseudokondansatörlerin elektrotlarındaki aktif maddeleri oluştururlar.

Psödokapasitörler elektriksel çift tabaka kapasitörleri ile karşılaştırıldığında daha fazla spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptirler, ancak EDLC'lere kıyasla uzun süreli çalışma şartlarında güç yoğunlukları ve kararlılıkları daha düşüktür ve döngü ömürleri daha kısadır (Chee vd. 2015).

Bu süperkapasitör çeşidinde hızlı ve tersinir redoks özeliklerine sahip malzemeler elekrot malzemesi olarak tercih edilirler ve bu malzemelerin düşük direnç yüksek spesifik kapasitans koşulunu sağlaması beklenir. Psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak en yaygın kullanılan malzemeler iletken polimerler ve geçiş metal oksitleridir. En yaygın olarak bilinen psödokapasitif metal oksitler; rutenyum oksit (RuO_2), manganez oksit (MnO_x), demir oksit (Fe_3O_4), nikel oksit (NiO)'dir. Tercih edilen iletken polimerler ise polianilin, politiyofenler, polipiroller ve diğer pi-konjuge iletken polimerlerdir (Yu vd. 2013(a)). Bu elektroaktif malzemeler sahip oldukları özeliklerin yanısıra bazı dezvantajlara da sahiptirler:

- Nötr iletken polimerlerin ve oksitlerin düşük iletkenlikleri, hızlı elektron taşıma oranını sınırlamaktadır. Bunun sonucunda yüksek olması beklenen şarj/deşarj oranında büyük oranda düşüş gözlenmektedir.
- Redoks tepkimeleri psödokapasitörlerde elektrot yüzeyinde gerçekleşir, bu nedenle malzemenin iç kısımlarında tepkime gerçekleşmez ve bu bölgeler

kullanışsız duruma geçmektedir.

Ortaya çıkan bu iki problemi çözebilmek için bu nanoyapılar yüksek iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahip karbon bazlı malzemelerle katkılanırlar ve böylece süperkapasitörün performansında istenen artış sağlanabilir (Sun vd. 2010).

c) Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler elektriksel çift tabaka kapasitörlerin ve psödokapasitörlerin ayrı ayrı sahip olduğu bazı avanatajlarının tek bir aygıtta birleştirilip geliştirilmesiyle ortaya çıkan bir süperkapasitör çeşididir. Özellikle elektriksel çift tabaka kapasitörlerinden daha yüksek enerji yoğunluğuna; psödokapasitörlerden ise daha yüksek kapasitans ve güç yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı bu iki süperkapasitör çeşidine göre daha iyi bir performans sergilerler. Yalnız bu iki kapasitör özeliklerinin birleşmesi sonucunda hibrit kapasitörlerde kapasitör ömrünün kısalması gibi bir dezavantaj da ortaya çıkmaktadır. Hibrit kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak metal oksit veya iletken polimerlerle katkılanmış karbon temelli kompozitler tercih edilmektedir (Yu vd. 2013(a)).

2.3 Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Süperkapasitör uygulamalarında seçilen elektrolit süperkapasitörün performansını belirlemede oldukça önemli bir rol oynar ve süperkapasitörün performansı, uygun derişimde elektrolit miktarı kullanılarak belirlenebilir (Lokhande vd. 2016).

Elektrolit seçiminde dikkate alınması gereken bazı parametrreler mevcuttur. Bunlardan en önemli ikisi; sıcaklık ve süperkapasitörün ESR'sini belirleyen iletkenliktir. Süperkapasitörün performasına etki eden diğer parametreler; çalışma voltaj aralığı, elektrokimyasal kararlılık, iyon derişimi, maliyet ve saflıktır (Gonzales vd. 2016).

Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler iyonik sıvılar, organik ve sulu

elektrolitler olarak sıralanabilir.

- **Organik elektrolitler:** Organik elektrolitler yüksek çalışma voltajlarında çalışmaya imkan sağlayabildikleri için süperkapasitör uygulamalarında tercih edilen bir elektrolit çeşididir. Uygulama sırasında ulaşılan maksimum voltaj değerlerine bağlı olarak yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılabilmesi en önemli avantajlarından biridir. Organik elektrolit kullanımıyla, birim hücre için işletme voltajı 2 V'un üzerine çıkıp; gözlemlenen normal voltaj değerleri 2,5 ile 2,7 V arasındadır (Gonzales vd. 2016).

  Organik elektrolitler, organik çözücüler içinde iletken tuzların çözülmesiyle elde edilmektedir. Elektrolitin hazırlanmasında kullanılan çözünmüş tuzlar ve çözücüler, iyon boyutu, iletkenlik, saflık gibi organik elektrolitin performansını etkileyen parametreleri belirlemede rol oynamaktadır. Organik elektrolitlerin hazırlanması aşamasında en çok tercih edilen çözücüler fazla miktarlarda tuzları çözebilen ancak, toksik özelik gösteren asetilonitril (ACN) ve geniş işletme voltajı, çalışma sıcaklığı aralığı sunan ve toksik özelik göstermeyen propilen karbonattır (PC) (Lokhande vd. 2016).

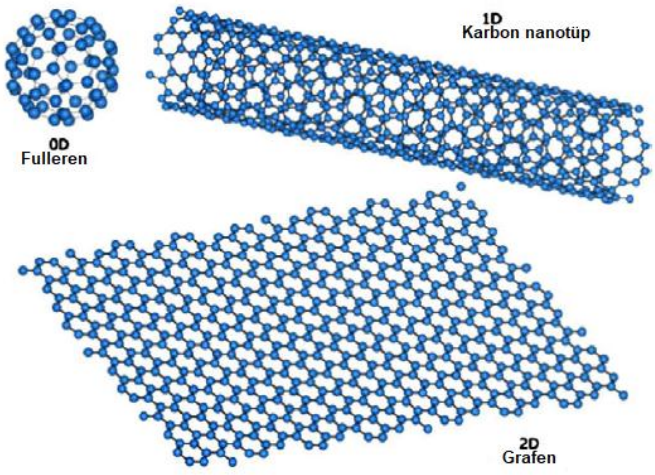
- **Sulu elektrolitler:** Sulu elektrolitler, organik elektrolitler ile karşılaştırıldığında daha düşük voltaj değerlerinde çalışma şartları oluşturmaktadır ve bu çalışma voltajını sınırlayan durum ise 1,23 V olan suyun ayrışma potansiyelidir. Bu durum çalışma voltajının istenilen yüksek değerlere çıkmasına engel olurken, süperkapasitör uygulamalarında güç ve enerji yoğunluğunu da direkt etkilemektedir. Sulu elektrolitlerin daha küçük iyon boyutlarına sahip olmaları sonucunda iletkenlik da artış göstermektedir ve bu artış ile süperkapasitör uygulamalarında daha yüksek kapasitans değerleri elde edilebilmektedir. En çok tercih edilen sulu elektrolitler genellikle güçlü asit grubundan sülfürik asit (H_2SO_4), güçlü alkali olan amonyum klorür (NH_4CI) veya sodyum sülfat (Na_2SO_4) gibi nötr çözeltilerdir (Lokhande vd. 2016).

- **<u>İyonik sıvılar:</u>** İyonik sıvılar istenilen herhangi bir sıcaklık değerinde sıvılaştırılabilme özeliğine sahip elektrolit çeşididir. Bu sıvılaştırma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde, elektrolit çeşidi oda sıcaklığında iyonik sıvılar olarak da adlandırılır. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, ciddi boyutlarda uçucu ve yanıcı olmayıp ısıya karşı da dirençlidir. Bu özeliklerinden dolayı da elektrolit olarak süperkapasitör uygulamalarında dikkat çekerler ve diğer elektrolit çeşitleriyle kıyaslandıklarında en önemli avantajları 6V'a çıkabilen geniş bir çalışma potansiyeli aralığı sağlamalarıdır. Bu yüksek çalışma voltajında kimyasal yönden kararlılık gösterebilmektedirler (Gonzales vd. 2016).

2.4 Süperkapasitör Uygulamalarında Kullanılan Elektrot Malzemeleri

2.4.1 Grafen

Doğada oldukça yaygın bir şekilde bulunan grafit, karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde üst üste levhalar halinde yığılmasıyla meydana gelmektedir. Grafen ise bu levhalardan sadece bir tanesine verilen isimdir. Şekil 2.10'da grafen ve diğer karbon temelli malzemelere ait yapılar verilmiştir (Singh vd. 2011).



Şekil 2.10 Karbon atomu allotropları fulleren, karbon nanotüp, grafen (Soldano vd. 2010)

Grafen, 2004 yılında Andre Geim, Konstantin Novoselov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucu keşfedilmiş ve ardından bilim dünyasında oldukça heyecan yaratan bir malzeme haline gelmiştir. Tüm boyutlardaki grafit malzemelerin temel yapı taşı olarak kabul edilmekte olan grafen, karbon-karbon bağ uzunluğu 0.142 nm olan bal peteği şeklinde bir krsital kafes yapısına sahip, iki boyutlu (2D) düzlemsel yapı örneklerinden biridir (Singh vd. 2011). Grafen, sahip olduğu benzersiz kafes yapısı nedeni ile yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, iyi optik geçirgenlik, bilinen en ince malzeme olmasına rağmen mükemmel mekanik dayanım, esnek bir yapı ve çok geniş yüzey alanı gibi birçok yönden üstün özeliklere sahip bir yapıdır. Sahip olduğu tüm bu üstün özelikler sebebiyle gelecekte birçok önemli teknolojik değişikliklere neden olabileceği öngörülmektedir (Geim ve Novoselov 2007) (Sun vd. 2010).

Grafen sentezi aşağıdan yukarı (bottom-up) ve yukardan aşağı (top-down) olarak adlandırılan iki temel yöntemle gerçekleşir. Bu iki ana yönteme dahil olan sentez yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanları (Poonam vd. 2019);

- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) (aşağıdan yukarı)
- SiC'ün ısıl bozundurulması (aşağıdan yukarı)
- Mekanik ayrıştırma (yukarıdan aşağı)
- Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi (yukarıdan aşağı)

a) Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), bir aşağıdan-yukarı grafen sentez yöntemi olup, yüksek kalitede tek tabakalı grafenin elde edilebildiği en uygun yöntemlerden biridir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde grafen oluşumu büyüme alt taşına bağlı olup prensip olarak; hidrokarbonların ayrışmasından sonra kalan karbonların metal alt taşlar üzerinde çekirdekleşmesi ve daha sonra çekirdeklerin daha büyük grafitik yapılara dönüşmesine dayanır. Bu sentez yönteminde metan, etilen veya asetilen gibi gaz halindeki hidrokarbonlar dışında, hekzan veya pentan gibi sıvı öncüleri de kullanılabilir ve metal alt taşları olarak da genellikle Cu, Ru, Ir, Ni, Pt ve Co gibi geçiş metalleri tercih edilir. Kullanılan cihazların ve ekipmanların yüksek maliyetleri olmasına rağmen CVD hala geniş alanlı grafen üretimi için en başarılı yöntemlerden biri olmaya devam

etmektedir (Papageorgiou vd. 2017).

b) SiC' ün ısıl bozunması

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisi de tek kristal SiC'ün yüksek vakum ortamında grafitlenmesi ve metal alt taşlar üzerinde büyütülmesidir. Bu yöntemle SiC 1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıya maruz bırakılarak ve Si atomlarının süblimleşmesi sağlanmaktadır. Böylece yüzeyde karbonca zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına imkân vermektedir. Tüm bu işlemler sonunda sentetik yapıda grafen sentezi sağlanmış olur. Elde edilen grafen tabakalarının kalınlığı, tavlama süresine ve sıcaklığına bağlıdır. Bu yöntemin en önemli dezavantajı geniş yüzeyler üzerine uygulandığında grafen tabakalarının kalınlığının kontrolünün zorlaşmasıdır (Singh vd. 2011).

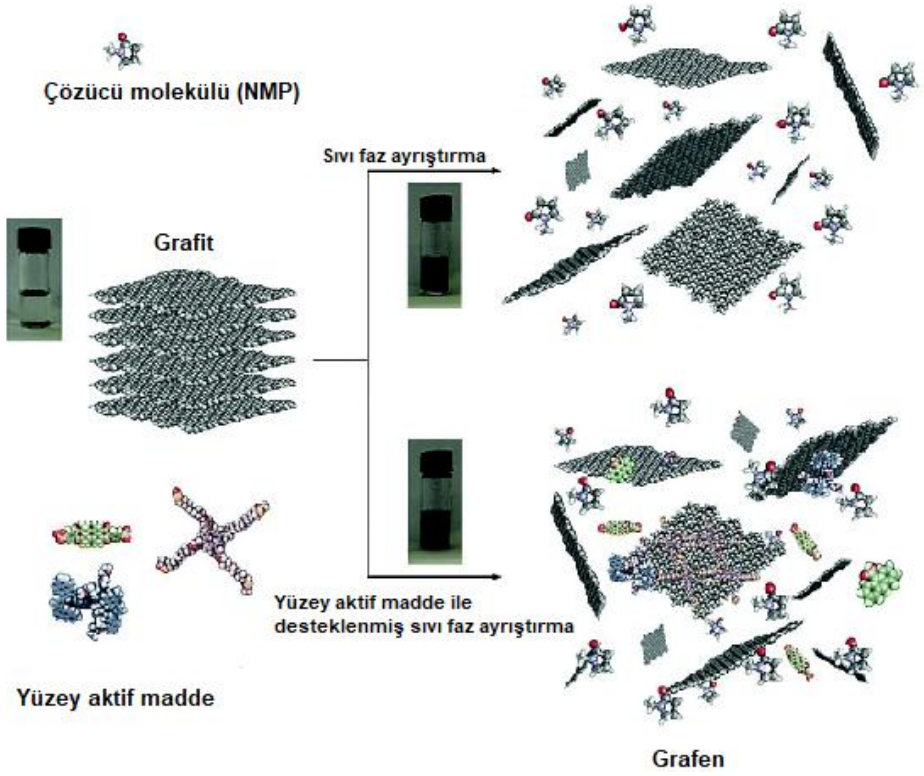
c) Mekanik ayrıştırma

Mekanik ayrıştırma yöntemi, grafitin zayıf van der Walls bağlarına sahip olması özeliğinden faydalanılarak uygulanan bir grafen üretim yöntemidir. Bu sentez yönteminde yapışkan bant kullanılmasıyla zayıf van der Walls bağlarının kırılması sonucunda grafen elde edilmektedir. Grafitin yapısında bulunan bu zayıf bağlar yaklaşık olarak 300 $nN/\mu m^2$ kuvvet uygulanarak kırılabilmektedir. Bu yöntemde grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir (Soldano vd. 2010).

Son yıllarda daha yüksek saflıkta ve miktarlarda grafen elde edebilmek amacıyla mekanik ayrıştırma yöntemi farklı açılardan geliştirilmiş ve grafenin oksidasyona uğratılmaksızın organik çözücüler kullanılarak elde edildiği yeni yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemlerden biri olan sıvı fazda mekanik ayrıştırma yöntemi, grafen üretiminde en yaygın olarak tercih edilen yöntemdir (Şekil 2.11). Yöntem üç basamakta gerçekleştirilir (Papageorgiou vd. 2017). Bunlar;

- bir yüzey aktif madde veya çözücü içinde grafen dispersiyonun elde edilmesi,
- katmanların ayrılması
- elde edilen grafen tabakalarının saflaştırılması şeklinde sıralanabilir.

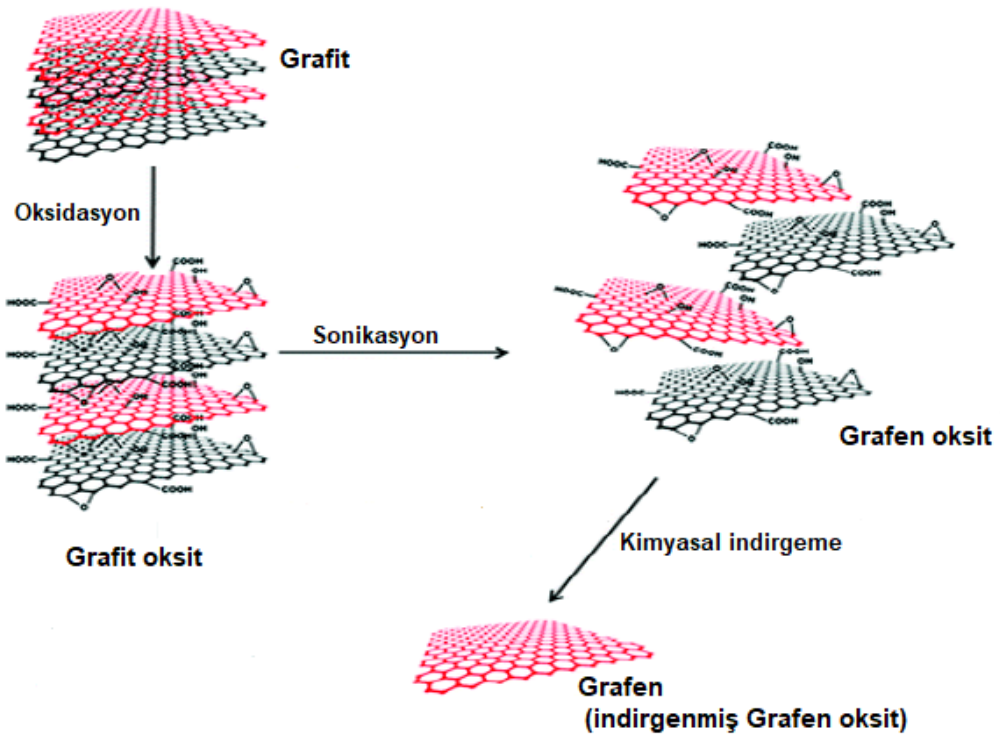
Hernandez vd. (2008), tek tabakalı grafeni elde edebildikleri çalışmalarında grafitin, N-metil-pirolidon (NMP) içinde tabakalara ayrılabildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmada grafenin eldesini sağlayan durum, N-metil-pirolidon ve grafenlerin benzer yüzey enerjisine sahip olmalarıdır. Yalnız bu işlemin bir dezavantajı, çözücünün yüksek kaynama noktasına sahip olmasından dolayı grafen tabakalarının birikiminin zorlaşmasıdır. Bu sorunun giderilmesi için yapılan araştırmalar sonucunda Lotya ve çalışma arkadaşları (2009) ise çözücü olarak suyu tercih etmişlerdir ve sudaki grafiti tabakalarına ayırabilmek için bir yüzey aktif madde (sodyum dodesilbenzen sülfonat) kullanmışlardır. Grafen tabakaları, yüzey aktif madde kullanımıyla Coulomb itmesine maruz kalmışlardır ve böylece karşılaşılabilecek aglomerasyon durumuna karşı grafen tabakalarının daha uzun süre stabil kalmaları sağlanmıştır (Singh vd. 2011).



Şekil 2.11 Sıvı faz katman kaldırma ve yüzey aktif kullanımıyla katman kaldırma yönteminin şematik gösterimi (Phiri vd. 2017).

d) Grafit oksitin kimyasal indirgemesi

Günümüzde grafen üretimi için en popüler yöntem, bir kimyasal indirgeme ajanı yardımıyla grafen oksitin (GO) indirgenmiş grafen okside (rGO) dönüştürülmesidir. Bu yöntemin tercih edilmesindeki nedenler, düşük maliyet, yüksek miktarlarda grafen eldesi, yüksek verim ve grafenin çeşitli çözücüler içinde dağılabilme yeteneği gösterebilmesidir. Yöntemin temeli öncelikle grafitin grafen tabakalarının yüzeyinde fonksiyonel oksijen grupları oluşturan bir oksidan ile etkileşimini sağlayarak grafen eldesi için indirgenme işlemine olanak sağlayacak yapının elde edilebilmesidir (Soldano vd. 2010). Bu grafen üretim yöntemi Şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12 Grafitin grafene indirgenmesi (Khalil vd. 2016)

Grafit oksidin üretilmesi normalde, grafitin oksidasyonu için en yaygın kullanılan protokol olan Hummers yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemde genellikle sülfürik asit, nitrik asit ve potasyum permanganat gibi oksidantlar tercih edilmektedir. Grafit tabakalarının arasına bu kimyasallar gönderilerek grafitin oksitlenmesi ve böylece van der Walls çekim kuvvetinin zayıflatılarak, grafitin tabakalara ayrılması

sağlanmaktadır. Bu etkileşim sonucunda yüzeye bağlanan fonksiyonel gruplar grafen oksidin suda dağılmasına ve stabilize edilmesine yardımcı olur. Gerçekleşen oksidasyon sonunda elde edilen malzeme grafen oksit olarak adlandırılır ve sonikasyon işlemi uygulanarak tabakalarına ayrılır. Elde edilen grafen oksit tabakalarında bol miktarda epoksi, fenol, hidroksil ve karboksil fonksiyonel grupları bağlanır ve bu gruplar grafen oksite yalıtkan olma özeliğini kazandırmaktadır. Bu yapıların uzaklaştırılması ve iletken grafenin elde edilebilmesi için kimyasal indirgeyiciler olan hidrazin ve sodyum borhidrat dışında bitki ekstraktı, liken, maya gibi biyolojik indirgeme ajanları da kullanılabilmektedir (Soldano vd. 2010, Pei vd. 2012).

2.4.2 Metal Nanotanecikler

Metal nanotanecikler sahip oldukları kimyasal, fiziksel, yüzey özelikleri ve kuantum büyüklüklerinin verdiği olumlu yöndeki etkileri ile yığın halde bulunan metallerle kıyaslandığında çok daha fazla uygulama alanlarında dikkatleri üzerine çekmektedir. Sahip oldukları bu avantajlarıyle metal nanotanecikler elektronikte, manyetik belleklerde, biyolojik ve katalik çalışmalarda etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu sebeple değişken boyutlarda ve şekillerde metal nanoparçacıklarının sentezlenebilmesi için literatürde oldukça fazla araştırmaya yer verilmektedir. Metalik nanoyapılar arasında, özellikle iyi tanımlanmış boyutlara sahip altın ve gümüş, geniş uygulama alanlarından dolayı daha çok dikkat çekmektedir (Grace vd. 2006).

Altın nanotanecikler

Altın, kimyada Au sembolü ile gösterilen periyodik cetvelin 1B grubunda yer alan yumuşak, parlak sarı renkte kimyasal bir element olup kolay tepkimeye girmeyen kararlı bir yapıya sahiptir. Altın yaygın bir şekilde süperkapasitör elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Altının aktif elektrot malzemesinde kullanımıyla süperkapasitörler yüksek iletkenlik, kararlılık ve esneklik gibi iyi özelikler kazanmakta süperkasitörün özgül kapasitesi de artmaktadır. Ayrıca Au nanopartiküllerin elektrot malzemesine dahil edilmesiyle elektriksel iletkenlik dışında, yapısal stabilite de sağlanmaktadır. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasından dolayı altın daha çok elektrik ve elektronik endüstrisinde bağlantıların, baskı devrelerinin, transistörlerin ve

yarı iletken sistemlerin kaplanmasında, yakıt hücreleri, elektroanaliz ve süperkapasitörler de dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Altın son derece değerli ve nadir bulunan bir metaldir ve en çok bilinen bileşikleri altın asidi ($HAuCI_4$) ve altın klorittir ($AuCI_3$) (Yan vd. 2017, Saldan vd. 2017).

Gümüş nanotanecikler

Gümüş (Ag) periyodik cetvelin 1B grubunda yer alan, beyaz renkli, parlak, değerli bir soy metal elementtir. Serbest hâlde az bulunan gümüş soy metaller içinde en aktif olanıdır. Saf gümüş, asil metaller arasında yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Ayrıca elektrik iletkenliğinin de yüksek ve temas direncinin düşük olması elektronik uygulamalarında daha çok tercih edilmesine sebep olmaktadır. Nano boyutlarda gözenekli yapıdaki gümüş, yüksek yüzey enerjisine ve daha fazla aktif bölgeli geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı özellikle enerji depolama ve kataliz gibi uygulamalar için en önemli malzemelerden biri haline gelmiştir (Yan vd.2017, Yu vd. 2013).

Özellikle diğer soy metallere kıyasla daha düşük maliyetli olması ve yüksek iletkenliği nedeni ile süperkapasitör uygulamalarında mezo gözenekli karbon, grafen ve metal oksitler gibi yapılara katkılanarak performans arttırıcı etkisinden yaralanılmaktadır (Yan vd.2017).

2.4.3 Geçiş Metal Oksit Nanotanecikleri

Geçiş metal oksitler, geçiş metallerinin oksijenle tepkimeye girmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Tepkime sonucu oluşan metal-oksijen bağları iyonikten yüksek kovalente veya metalik bağa kadar oldukça geniş bir aralıkta çeşitlilik göstermektedir. Yapılarında bulunan bu bağ çeşitliliği metal oksit nanotaneciklerine fiziksel, kimyasal, manyetik ve optik özelikler gibi dikkat çekici birçok özelik kazandırmaktadır. Ayrıca geçiş metali oksitlerinin dikkat çekici özeliklerinin bir diğer nedeni de, d-orbitalinde bulundurduğu elektronlardan kaynaklanmaktadır. Geçiş metali oksitleri sahip oldukları olağanüstü elektronik ve manyetik özelliklerden dolayı oldukça dikkat çekmektedirler (Rao vd. 1989).

Geçiş metal oksitleri, süperkapasitör uygulamaları için yapılan araştırmalarda daha yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Metal oksitler arasında RuO_2 en umut verici elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Ancak, yüksek maliyeti ve toksik özeliklerinden dolayı daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip daha ucuz ve çevre dostu bir malzeme arayışına gidilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda süperkapasitör uygulamaları için MnO_2, NiO, Fe_3O_4 SnO_2 ve Co_3O_4, V_2O_5 gibi çok sayıda geçiş metali oksitleri üzerine çalışmalar yapıldığı belirlenmiştir (Lokhande vd. 2016).

Bu tez çalışması kapsamında kullanılacak olan Fe_3O_4, düşük maliyeti, hammaddesinin bol bulunması ve düşük çevre etkisi gibi başlıca avantajlara sahip olup süperkapasitörler için oldukça uygun bir elektrot malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır (Li vd. 2016). Ayrıca diğer geçiş metal oksitlerine kıyasla daha yüksek teorik depolama kapasitesi ve sulu çözeltilerde 1,2 V'a kadar büyük bir çalışma potansiyeline de sahip olması enerji yoğunluğunu arttırmaya katkıda bulunmakta ve süperkapasitör uygulamaları için yüksek bir pseoudokapasitans özeliği sunabilmektektedir (Qi vd. 2013).

Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi ile ilgli literatür incelendiğinde; Fe iyonlarının alkali çözeltilerde birlikte çöktürülmesi, demir tuzunun organik çözelti içinde termal ayrışması, hidrotermal/ solvotermal sentez, sol-jel tekniği ve mikroemülsiyon gibi çeşitli yöntemlerle karşılaşılmaktadır. Ele alınan tüm bu yöntemlerde amaç küçük boyutlu ve homojen dağılımlı manyetik demir oksit parçacıklarının sentezlenmesidir. Yöntemler, kullanılan ekipmanlar, malzemeler ve maliyet açısından farklılıklar göstermekle beraber demir oksit, belirlenen sentez yöntemine ve koşullarına bağlı olarak hematit (α-Fe_2O_3), maghemit (γ-Fe_2O_3) ve manyetit (Fe_3O_4, Fe(II) $Fe(III)_2O_4$) gibi çeşitli fazlarda elde edilebilmektedir (Pang vd. 2016).

a) Birlikte çöktürme yöntemi

Eş-çökeltme yöntemi olarak da adlandırılan bu yöntem homojen dağılım gösterebilecek demir oksit nanopartiküllerin sentezlemesi için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Bu yöntemde, iki değerlikli ve üç değerlikli geçiş metallerinin karışımını içeren

sulu çözeltiler, sırasıyla 1:2 mol oranında birbirine karıştırılır. Fe (III) içeren çözünebilir tuzlar genellikle üç değerlikli metal iyonlarının kaynağı olarak kullanılır ve deneyler normal olarak sodyum hidroksit (NaOH) veya amonyum hidroksit (NH_4OH) gibi bir alkali ortamda gerçekleştirilir (Kefeni vd. 2017). Birlikte çöktürme yönteminde demir iyonlarının alkali ortamda gerçekleştirdiği tepkime aşağıdaki gibidir (Pang vd. 2016);

$$Fe^{+2} + 2Fe^{+3} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (2.5)$$

Bu yöntemde oluşan demir oksit nanoparçacıklarının boyutu, şekli ve bileşimi, tercih edilen demir tuzlarına (örneğin klorürler, sülfatlar, nitratlar), Fe^{+2}/Fe^{+3} oranına, tepkime sıcaklığına, kullanılan stabilizör çeşidine ve ortamın pH değerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlenip çökmesi için tepkimenin pH 9-14 aralığında ve oksijensiz inert bir ortamda gerçekleşmesi gerekmektedir. Aksi bir durumda Fe_3O_4'ün oksijene duyarlılığından kaynaklı olarak ve nanoparçaçıklar havadaki O_2 sebebiyle oksidasyona uğrayıp α-Fe_2O_3 fazına dönüşebilmektedirler. Bu durum tepkime sonunda yüksek saflıkta Fe_3O_4 elde edilmesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Fe_3O_4'ün O_2 ile oksidasyon tepkimeleri aşağıdaki denklemlerle gösterilmektedir (Pang vd. 2016).

$$4Fe_3O_4 + O_2 + 18H_2O \rightarrow 12Fe(OH)_3 \quad (2.6)$$

$$2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3\ \alpha\text{-}Fe_2O_3 \quad (2.7)$$

Birlikte çöktürme yöntemi fazla miktarda Fe_3O_4 parçacıkların elde edilmesi için oldukça basit bir yöntem olması, sentez sırasında hiçbir özel stabilizöre ihtiyaç duyulmaması, Fe_3O_4 parçacıkları suda kolaylıkla çözünebilmesi, çevresel olumsuz olabilecek herhangi bir etki ve toksik özelik göstermemesi gibi önemli avantajlara sahiptir.

Ancak; sentez esnasında elde edilen Fe_3O_4 parçacıklarının çekirdeklenmesini engellemek oldukça zor olmaktadır. Bu nedenle, birlikte çöktürme metodu sonunda elde edilen Fe_3O_4 nanapartiküller, geniş boyut dağılımı ve düzensiz morfolojik özelikler

gösterebildiğinden nano parçacık büyüklüğünü ve şeklini kontrol etmek zordur (Wang vd. 2015).

b) Isıl bozunma yöntemi

Isıl bozunma tekniği, demir oksit nanoparçacıklarının sentezi için tercih edilen organik temelli bir yöntemdir. Bu yöntemde yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücü içinde bulunan yüzey aktif maddelerin (alkol, oleik asit ve çeşitli organik amin grupları) ve çeşitli stabilizörlerin eşliğinde organometalik demir başlatıcılarının ısıl bozunmasını içermektedir. Bu yöntem sonucunda elde edilen Fe_3O_4 nanapartikülleri tekdüze ve monodisperstirler (Pang vd. 2016). Sentez esnasında parçacık şekil ve boyutuna etki eden parametreler; sıcaklık, tepkime süresi veya organometalik başlatıcıların derişimleri olarak sıralanabilmektedir (Kefeni vd. 2017).

c) Solvotermal ve hidrotermal yöntem

Solvotermal yöntem, kapalı bir sistem içerisindeki metanol, etanol veya etilen glikol gibi herhangi bir organik çözücü ortamı içindeki demir tuzlarının, yüzey aktif maddeler yardımıyla çözücü maddenin kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta tepkimeler sonucunda demiroksit yapısına dönüşmesi olarak tarif edilmektedir. Tepkime yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta çalışma imkanı sunan otoklavda gerçekleştirilmektedir. Çözücü ortamına eklenen oleik asit, poliakrilik asit, sodyum dodesil benzen sülfonik ve sodyum asetat gibi yüzey aktif maddeler oluşan nanopartiküllerin yüzeyine adsorplanarak aglemerasyonu önlemektedir (Pang vd. 2016).

Etilen glikol, dietilen glikol, tri-etilen glikol ve propilen glikol gibi yüksek kaynama noktalı organik çözücüler de sentez sırasında indirgeme ve stabilizör görevi de üstelenerek parçacık boyutu kontrol altına alınmakta parçacıklar arası etkileşim azaltılarak aglemerasyon engellenebilmektedir (Pang vd. 2016).

Hidrotermal yöntem ise solvotermal yöntemin daha spesifik bir hali olup organik çözücü yerine suyun dispersiyon ortamı olarak tercih edildiği bir sentez yöntemidir. Solvotermal yöntem de olduğu gibi hidrotermal yöntemde de tepkimeler yüksek basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilerek demir başlatıcılarının çözünmesi ve tepkimeler

sonucunda demir oksit nanoparçacıklarının oluşması amaçlanmaktadır. Hidrotermal yöntemde su kimyasal bir bileşen olarak tepkimelere girerken aynı zamanda da sentez ortamı için yüksek basınç koşullarını da sağlamaktadır. Bu yöntemde, sıcaklık, basınç ve tepkime süresi demir oksit nanoparçacıkların boyut dağılımı ve kontrolü üzerinde etkin parametrelerdir (Qi vd. 2016, Pang vd. 2016).

Her iki yöntemde de temel prensip, sentez esnasında katı olan başlatıcı metal tuzlarının ve çözeltinin arayüzleri arasında gerçekleşen genel faz transferi ve ayırma mekanizmasına dayanmaktadır. Hidrotermal ve solvotermal yöntemlerin tek önemli sayılabilecek dezavantajı, diğer sentez yöntemlerine kıyasla daha yavaş bir tepkime kinetiğine sahip olmasıdır (Pang vd. 2016).

d) Sol-jel tekniği

Sol-jel tekniğinin temel basamağı, sol fazı olan metal başlatıcısı metal alkoksit tepkimelerine uğratılıp ardından herhangi bir uçucu yan ürünü uzaklaştırmak için ısıtılıp jelleşmesidir. Tepkimeler sonucunda oluşan jel yapısının özellikleri, sol-jel işleminin sol aşamasında meydana getirilen yapıya çok bağlıdır. Sol yapısının elde edilmesinde genellikle çözücü olarak su kullanılmaktadır. Sol-jel tekniğinde tepkime sıcaklığı 25ºC ile 200ºC arasında değişmektedir ve bu yöntemle demir oksit nanoyapılarının dar boyut dağılımında sentezlenmesi mümkündür (Hasany vd. 2013).

Sol-jel sentez yönteminde düşük sıcaklıkta, düşük maliyette çalışılması ve yöntem esnasında özel sentez cihazlarına ihtiyaç duyulmaması en önemli avantajlar olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemde sol fazın yapısı ve içeriği, karıştırma oranı ve tavlama sıcaklığı sentezlenen nanoyapıların bileşimini, yapısını, saflığını, boyut ve şekillerini belirleyen önemli parametrelerdir (Kefeni vd. 2017).

e) Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon sentez yöntemi, yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabil halde tutulan iki karışmaz sıvının (su/yağ) kararlı izotropik dağılım prensibine dayanmaktadır. Su/yağ ara yüzeyinde yüzey aktif madde molekülleri küresel miseller oluşturmaktadır. Bu yüzey aktif madde kaplı su damlası, oluşacak demiroksit nanopartiküllerin metal başlatıcılarının okso-hidroksite dönüşmesi için nanoreaktör görevi üstlenmektedir.

Sentez sonucunda elde edilen nanoparçacıklar genellikle çok ince ve tekdüzedir (Pang vd. 2016).

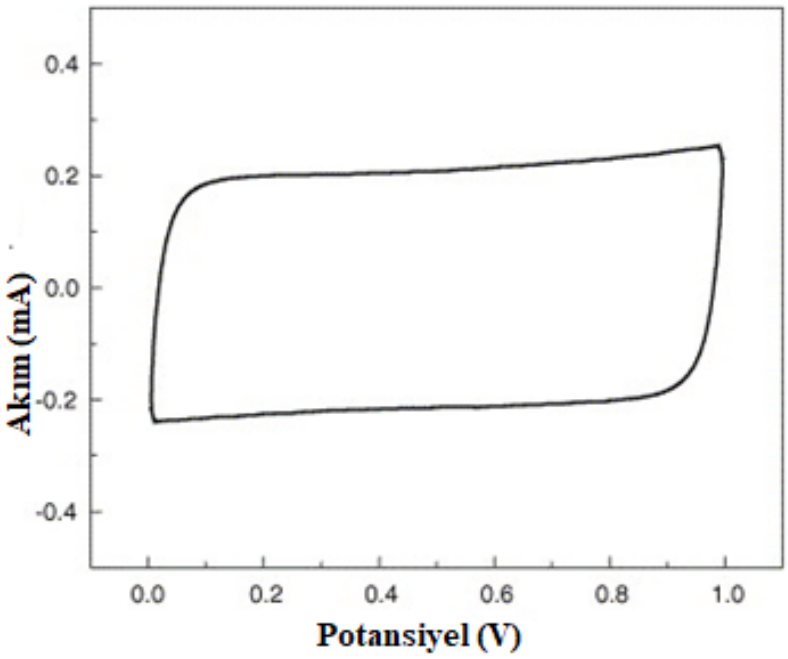
Mikroemülsiyon sentezi yönteminin en önemli avantajı, demir oksit nanoparçacık çeşitliliği sağlamasıdır. Bu çeşitlilik yüzey aktif madde, yağ-su oranı ve tepkime koşullarının değiştirilmesiyle elde edilmektedir. Bu avantajına ek olarak, sentezin düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ve yüksek miktarlarda nano parçacık eldesiyle endüstriyel boyutta üretime geçilebilmesidir (Kefeni vd. 2017).

2.5 Süperkapasitör Performansının Ölçülmesinde Kullanılan Yöntemler

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansının incelenmesi için döngüsel voltametri (CV), sabit akım şarj/deşarj (GŞD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu analizler ile aktif elektrot malzemesi ve elektrolitten oluşan enerji depolama ortamının kapasite, eşdeğer seri direnç, çalışma gerilimi ve dolaylı olarak zaman sabiti, enerji ve güç yoğunluğu gibi özelikleri belirlenmektedir.

2.5.1 Döngüsel Voltametri (CV)

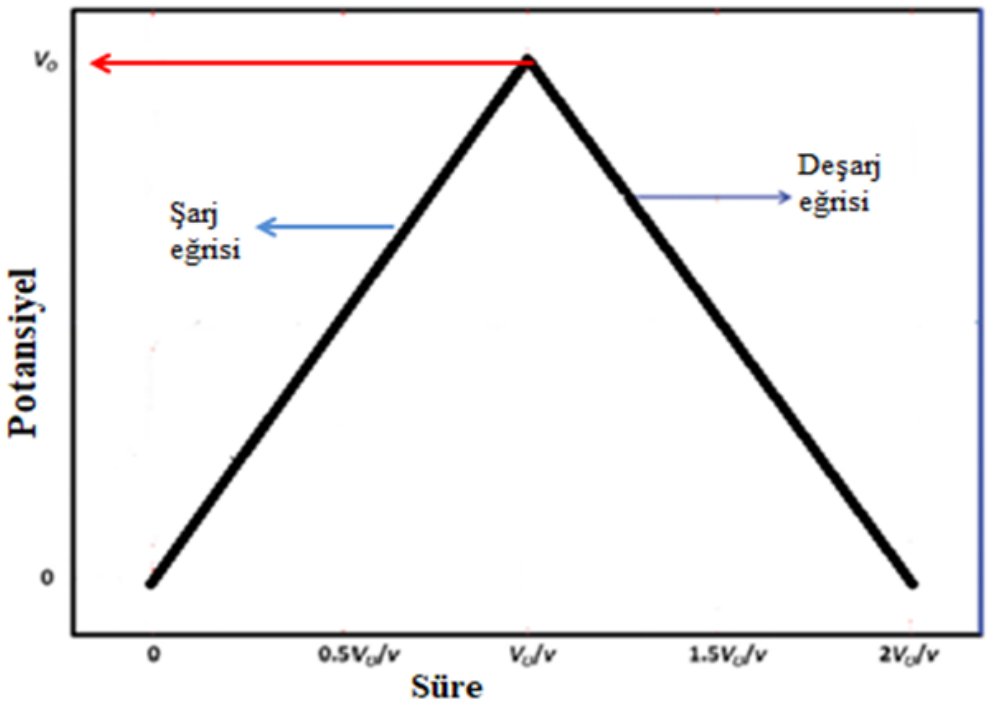
Döngüsel voltametri (CV), iki elektrotlu sistemlerde pozitif ve negatif elektrotlar arasında veya üç elektrotlu sistemlerde referans ve çalışma elektrotları arasında, belli bir potansiyel aralığında (V), sabit tarama hızında (mVs^{-1}) uygulanmaktadır. Uygulanan sabit tarama hızında, değişen çalışma potansiyeline karşı akım değerleri grafiği elde edilmektedir (Şekil 2.13) (Zhang vd. 2014).



Şekil 2.13 İdeal bir süperkapasitörün CV eğrisi (Xu vd. 2006)

2.5.2 Sabit Akım (Galvonastatik) Şarj/Deşarj (GŞD)

Sabit akım şarj/deşarj testi, sabit akım altındaki süperkapasitörün tekrar tekrar şarj/deşarj kararlılığı tespit edilmektedir. Uygun bir sabit akım seçimi GŞD testinden tutarlı ve karşılaştırılabilir veriler alınmasını sağlamaktadır. Sabit akım şarj/deşarj ölçümü sonunda şarj/deşarj süresine karşı potansiyel değerleri elde edilmektedir (Şekil 2.14). İdeal bir süperkapasitörün şarj/deşarj grafiğinin ikizkenar üçgen olması beklenmektedir. İstenen bu ideal sonuç, pratikte uygulanan ilk potansiyelden sonra tersinmez prosesler sonucu ani bir potansiyel düşmesi (IRdrop) meydana gelmesi nedeni ile gerçekleşememektedir (Zhang vd. 2014).



Şekil 2.14 İdeal şarj/deşarj grafiğinin temsili gösterimi

Bu grafik üzerinde malzemenin kapasitansı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilmektedir.

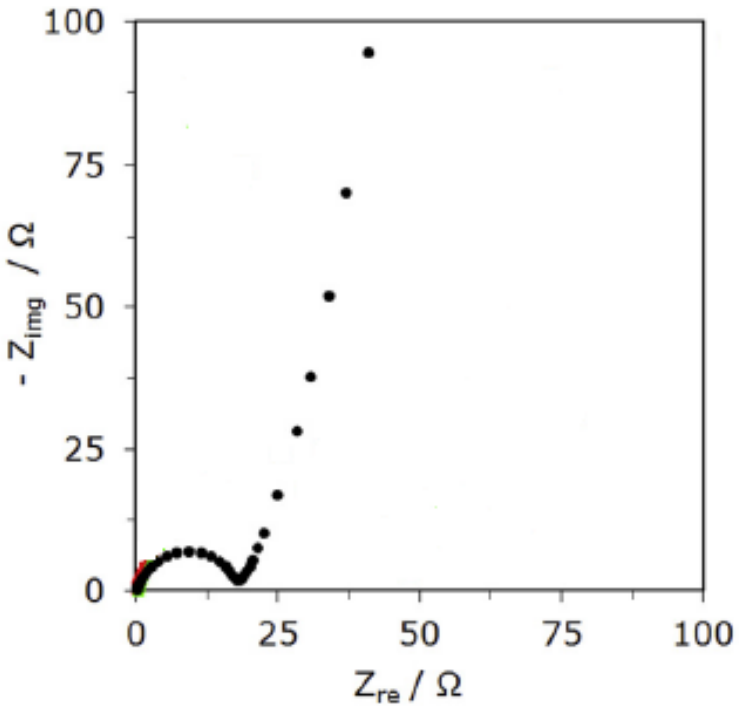
$$Cs=\frac{\int Idt}{\Delta Vm} \tag{2.8}$$

Eşitlik (8)'de Cs malzemenin spesifik kapasitansını I, akım yoğunluğunu, dt şarj-deşarj süresini V, işletme voltajını ve m ise aktif elektrot malzemesinin kütlesini ifade etmektedir (Liu vd. 2014).

2.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemlerin performansını araştırmak için tercih edilen etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde bir enerji depolama hücresine, kararlı durum potansiyeline sahip düşük genlikli alternatif voltaj (normalde 5 mV) uygulanarak frekansın bir fonksiyonu olan empedans ölçülmektedir. Empedansın temeli, yüksek frekans koşullarında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin

ölçümüne dayanmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile süperkapasitörün eşdeğer seri direnci ve sistemin direnç özelikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir (Şekil 2.15). Ölçüm sonucunda elde edilen veriler Nyquist çizimiyle grafiksel olarak gösterilmektedir. Grafiğin x ekseni, sistemin eşdeğer ohmik direncini (Zre, reel bileşen), y ekseni ise sistemin direnç oluşturmayan elemanlarını (Zim, reel olmayan) temsil etmektedir. Nyquist grafiğinde, yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen yarım dairenin çapı, elektrotun direnci, düşük frekans bölgesindeki lineer kısım ise elektrolit/elektrot yüzeyindeki difüzyon hakkında bilgi vermektedir (Zheng vd. 2012).



Şekil 2.15 Bir süperkapasitörün Nyquist grafiği (Zheng vd. 2012)

2.6 Süperkapasitörlerin Uygulama Alanları

Dünya nüfusunun hızla artması ve buna bağlı olarak gelişen küresel ekonomi nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlara talebin artması ve hibrit araçların gelişimi dünya çapındaki enerji tüketimini de paralel yönde hızlandırmıştır. Dünya üzerinde bulunan

geleneksel enerji kaynaklarının da sınırlı olması artan enerji ihtiyacını karşılamada bir noktadan sonra yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, enerji talebinin karşılanmasında temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir, düşük maliyetli, çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine çalışmalar giderek artmaktadır (Yan vd. 2014).

Enerjinin üretilmesi, aktarılması ve depolanması adına yapılan çalışmalar sonucunda süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları, üstün hız kapasiteleri, hızlı şarj/deşarj oranları, uzun döngü ömürleri, düşük maliyetleri ve basit çalışma prensipleri nedeniyle hem endüstriyel hem de akademik alanlarda büyük ilgi görmektedir. 1957 yılında General Electric tarafından üretilip patentinin alınmasıyla birlikte süperkapasitörler hem bilim adamları hem de mühendisler tarafından dikkat çeken bir konu olmuştur (Yan vd. 2014).

Süperkapasitörler sahip oldukları bu üstün avantajlarından dolayı; bellek yedekleme sistemleri, elektrikli araçlar, güç depolama sistemleri, taşınabilir güç kaynakları, ayarlanabilir hızlı sürücüler, yenilenebilir enerji uygulamaları alanlarında oldukça yaygın bir şekilde tercih edilmektedirler (Sharma vd. 2010).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Süperkapasitör uygulamalarında temel bileşenler olan karbon yapılar, metal nanotanecikler ve metal oksitlerin birlikte kullanımıyla hazırlanan grafen temelli üç bileşenden oluşan nanokompozitlerin süperkapasitör özeliklerine yönelik çalışmalar, süreli yayınlarda ilgi uyandırmaya başlamıştır. İlk çalışmalar genel anlamda grafen/metal, grafen/metal oksit iki bileşenli nanokompozitlerini temel alan çalışmalardır. Daha sonra yer alan literatür çalışmaları; indirgenmiş grafen oksit/ metal/metal oksit nanokompozit yapılarıyla devam etmektedir.

Yapılan çalışmalar, bileşenler arası sinerjik etkiler ve kompozit bileşenlerinin sahip olduğu dezavantajların giderilmesinde ortaya konan katkılar nedeniyle, üçlü kompozit yapıların, ikili ve saf bileşenler ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde yüksek performans sergilediklerini göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen kaynak araştırması sonucunda sırasıyla grafen/metal, grafen/metal oksit ve grafen/metal/metal oksitten oluşan ikili ve üçlü nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamalarına yönelik çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Zheng vd. (2012), birlikte çöktürme yöntenini kullanarak Ag-rGO nanokompozitin sentezlemişlerdir. İndirgenme sonucu elde edilen Ag-grafen nanokompozitinin morfolojisi XRD (X ışını kırınımı), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi) ve XPS (X ışını fotoelektron spektroskopisi) analizleriyle incelenmiştir. Elektrokimyasal performansı da CV (Döngüsel voltametri), EIS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) ölçümleri ile belirlenmiştir. Gerçekleştirdikleri sentez işlemleri sonucunda yapıların SEM ve TEM görüntülerini karşılaştırdıklarında, ikili kompozit yapının çok daha ince tabaka morfolojisi sergilediğini ve grafen tabakalarının Ag nanoparçacıkları tarafından kaplandığını gözlemlemişlerdir. Ag-rGO nanokompozitinin elektrokimyasal analizleri sonucunda elektrotunun spesifik kapasitansını 220 F/g olarak hesaplamışlardır.

Tran vd. (2015), indirgeme ajanı olarak hidrazin hidrat kullanarak birlikte çöktürme yöntemi ile Ag-rGO nano yapısını elde etmişlerdir. Elde edilen nanoyapının FE-SEM (Alan emüsyon taramalı elektron mikroskopisi), XRD ve FT-IR ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal özelikleri CV, EIS ve CCCD (Sabit akım şarj deşarj) ölçümleri ile belirlemişlerdir. Ag-rGO'nun SEM analizi sonuçlarında kolloidal gümüş partiküllerinin tabakalar üzerinde 10-50 nm arasındaki boyutlarda dağıldığı görülmüştür. Ag-rGO yapısının elektrokimyasal performansları üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ölçümler sonucunda bu yapının rGO'ya göre daha yüksek bir kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Gerçekleştirdikleri galvonastatik şarj/deşarj ölçümü sonucunda Ag-rGO ikili yapısının spesifik kapasitansı 50 F/g, rGO yapısının spesifik kapasitansı ise 2 F/g olarak belirlemişlerdir.

Ankamwar vd. (2016), yaptıkları çalışmada grafen-altın nanokompozitini hem kimyasal indirgeme yöntemi hem de yüksek enerjili gama ışıması kullanarak hazırlamışlardır. Sentezlenen nanokompozitlerin yapısal özelikleri, UV-görünür bölge spektroskopisi, HR-TEM, FTIR ve XRD çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitin elektrokimyasal özeliklerini CV, CCCD ve döngü ömrü analizleri ile incelemişlerdir. Döngüsel voltametri ölçümünde 5 mV/s tarama hızı için kompozitin spesifik kapasitansı 100 F/g olarak belirlemişlerdir.

Yang vd. (2015), çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit tabakaları üzerinde hekzagonal kristal yapısına sahip Fe_3O_4 nanotaneciklerini çöktürmüşlerdir. Elde edilen hekzagonal Fe_3O_4/rGO kompozitinin (HFGC) karakterizasyonu FT-IR, TEM ve HRTEM analizleriyle gerçekleştirilmiş, elektrokimyasal performansı ise CV, CCCD ve EIS ölçümleriyle incelenmiştir. HFGC nanokompozitinin farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltametri eğrilerinden elektriksel çift tabaka kapasitansına uygun olduğu ve eğrilerin dikdörtgensel şekiller sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Glavonastatik şarj deşarj testiyle HFGC'nin süperkapasitör uygulaması için uygunluğunu belirlemiş olup test sonucunda sentezlenen malzemenin en düşük akım yoğunluğu olan 0.3 A/g'da en yüksek spesifik kapasitansa (193.4 F/g) ulaştığını görmüşlerdir. Son olarak HFGC'nin ticari uygulamalarda verimini görebilmek için 0,5 A/g akım yoğunluğunda 1000 devir boyunca sürekli şarj-deşarj döngüsünü

gerçekleştirmişlerdir. İlk 50 devir sonunda kapasitans 173 F/g'dan 144 F/g'a düşmüş fakat sonrasında malzemenin spesifik kapasitansını koruduğunu kararlı bir yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir.

Li vd. (2016), çalışmalarında Fe_3O_4/rGO nanokompozitinin sentezini indirgeme ajanı olarak glikoz kullandıkları tek adımlı hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri nanokompozitin elektrokimyasal performansını süperkapasitör uygulamaları için üçlü elektrot sistemde incelemişlerdir. Sentezlenen Fe_3O_4/rGO kompozitinin elektrokimyasal performanısını görebilmek adına çeşitli tarama hızında döngüsel voltametri analizini gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenmiş olan Fe_3O_4/rGO kompozit elektrodunun 10 A/g akım yoğunluğunda, -1;0 V çalışma aralığında 1000 döngü için döngü stabilitesini araştırmışlar ve test sonucunda elektrotun sahip olduğu kapasitesinin %79.2'sini koruduğunu belirlemişlerdir.

Shaik vd. (2019), çalışmalarında çözücü olarak benzil alkol kullanılarak tek basamaklı solvotermal yöntem ile kübik yapıdaki ZrO_2 nanoparçacıklarını içeren indirgenmiş grafen oksit (HRG) tabakalarını sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanokompozitin karakterizasyonu TEM, UV-görünür bölge spektrokopisi, FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapının TEM analizi sonuçlarını incelediklerinde parçacık boyutunun sıcaklık ve kullanılan benzil alkol miktarıyla etkilendiği ve kübik yapılı ZrO_2 nanoparçacıklarının ortalama boyutunun yaklaşık 2 nm olduğunu görmüşlerdir. Sentezledikleri bu ikili yapının elektrokimyasal performansını incelemek için de üçlü elektrot sistemini kullanarak CV ve EIS ölçümlerinin gerçekleştirmişlerdir. CV analizini gerçekleştirirken farklı tarama hızlarında kıyas yaparak en yüksek kapasitans değerinin en düşük tarama hızı olan 1 mV/s 'de elde edildiğini göstermişlerdir. Ayrıca saf grafen ve ZrO_2'e kıyasla EIS ölçümü sonucunda da HRG/ ZrO_2 kompozitinin saf hallerine göre daha düşük bir şarj transfer direnci gösterdiğini belirlemişlerdir (Shaik vd. 2019).

Zhang vd. (2019), indirgenmiş grafen oksit/lantan oksit nanokompozit yapısını hidrazin monohidratı indirgeyici olarak kullandıkları kimyasal indirgeme yöntemi ile elde etmişlerdir. Yapının morfolojik özeliklerini SEM, TEM analizleriyle; elektrokimyasal

özeliklerini ise CV, EIS ve şarj deşarj analizleri ile incelemişlerdir. İndirgenmiş grafen oksit/lantan oksit kompoziti 0,1 A/g akım yoğunluğunda 156.25 F/g'lık bir spesifik kapasitans sergilemiş olup yüksek döngü karalılığı gösterdiği belirlenmiştir. Elektrot malzemesi 100 döngü sonunda performansının %95'ini korurken 500 döngü sonunda da kapasitesinin %78'ini koruduğu saptanmıştır (Zhang vd.2019).

Ma vd. (2014), çalışmalarında öncelikle MnO_2/GO yapısını sentezlemişler daha sonra ikinci aşamada $AgNO_3$ tuzunu ve grafen oksit tabakalarını birlikte indirgeyerek Ag/MnO_2/rGO üçlü yapısını elde etmişlerdir. Sentezlenen bu üç bileşenli nanokompozitin karakterizasyonu TEM, HRTEM ve EDS analizleri ile yapılmıştır. Nanokompozitin elektrokimyasal performansını CV, EIS ve döngü ömrü ölçümleri ile değerlendirmişlerdir. Elektrokimyasal özelikleri üçlü elektrot sistemi kullanarak belirlemişlerdir. CV ölçümü sonucunda en düşük tarama hızı olan 5 mV/s'de kapasitans değerini 467,5 F/g; 80 mV/s olan en yüksek tarama hızında kapasitans değerini 94,5 F/g olarak bulmuşlardır. Üçlü kompozit yapısının 0,5 A/g akım yoğunluğunda döngü performansını inceledikleri̇nde ise 500 döngü boyunca kompozitin spesifik kapasitansında küçük artışlar gözlemlemişlerdir.

Chaudhary vd. (2017), mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanarak Au/ZnO/rGO nanokompozitini elde etmişlerdir. Yapıların elektrokimyasal performansını CV, CCDC, Nyquist ve döngü ömrü ölçümleriyle incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümlerde elde ettikleri tüm yapıların 5 mV/s tarama hızında CV ölçümlerini gerçekleştirmişler ve Au/ZnO/rGO üçlü yapısının 716 F/g olan en yüksek spesifik kapasitansa sahip elektrot malzemesi olduğunu tespit etmişlerdir. Elektrot malzemelerinin şarj-deşarj ölçümü sonunda elde edilen eğriler incelendiğinde lineer olmayan bir yapıda oldukları ve yapısındaki ZnO nanotaneciklerinin neden olduğu redoks tepkimlerinden dolayı psödokapasitif özelik gösterdikleri görülmüştür. Çalışma boyunca akım yoğunluğu arttırıldıkça Zn/rGO'nun spesifik kapasitansında ciddi bir düşüş gözlemlenmiştir. Au/ZnO/rGO üçlü yapısının ise aynı akım yoğunluğundaki kapasitansı 509F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında Au nanopartiküllerinin redoks tepkimelerinde rol almasıyla üçlü yapının hazırlanan diğer yapılara kıyasla daha üstün elektrokimyasal performansa sahip olduğu ispatlanmıştır.

Yaptıkları çalışmaları ve literaürü kıyasladıklarında ise ulaştıkları sonuçları doğrulayacak sonuçlar elde etmişlerdir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 ZnO/rGO temelli nanomalzemelerin spesifik kapasitansları (Chaudhary vd. 2017)

Malzeme	**Tarama hızı/ Akım yoğunluğu**	**Spesifik kapasitans**	**Elektrolit**
Au/ZnO/rGO	1 A/g	875 F/g	2 M KOH
	10 A/g	509 F/g	
	20 A/g	424 F/g	
ZnO/grafen	5 mV/s	109 F/g	1 M KCI
ZnO/rGO	5 mV/s	314 F/g	2 m KOH
ZnO/G film	30 mV/s	11,3 F/g	1 M KCI
ZnO/G	2 mV/s	146 F/g	1 M KCI
ZnO/G	1 A/g	201 F/g	1 M Na_2SO_4
ZnO/rGO	1 A/g	308 F/g	0.1 M Na_2SO_4
ZnO nanorod/ rGO	500 mV/s	140 F/g	0.5 M Na_2SO_4
ZnO/G	5 A/g	347 F/g	1 M Na_2SO_4

*G : grafen

Patil vd. (2020), çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit/$ZnCo_2O_4$ yapısını altın nanoparçacıklarla katkılamışlardır ve bunu hidrotermal yöntem ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen Au/rGO/$ZnCo_2O_4$ üçlü yapısının karakterizasyonu FE-SEM, TEM, XRD analizleriyle, elektrokimyasal performansları ise CV, şarj deşarj ve EIS ölçümleriyle incelenmiştir. Üçlü yapının döngüsel voltametri analizi sonucunda spesifik kapasitansı 288,5 F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitör ticari uygulamalarında oldukça önemli olan döngü ömrü performansını incelediklerinde ise 5000 döngü sonunda elektrot malzemesinin kapasitesinin %97,01'ni koruduğunu gözlemlemişlerdir. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda sentezledikleri üçlü yapının süperkapasitör uygulamaları için uygun ve yüksek performanslı bir elektrot malzemesi olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Literatür taramasından görüleceği gibi son yıllarda farklı bileşen ve oranlarda farklı yöntemlerle hazırlanan nonakompozitlerin karakterizasyonu ve elektrokimyasal

performanslarının incelendiği çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Bu tez çalışmasında ise, birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemle sentezlenmiş, grafen, gümüş ve demiroksit bileşenlerinden oluşan nanokompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilerek elektrokimyasal performansları belirlenmiştir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar genel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama süperkapasitör elektrot malzemesi için grafen temelli kompozit yapıların sentezi ve karakterizasyonu; ikinci aşama ise elde edilen grafen temelli süperkapasitör elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performanslarının incelenmesidir. Çalışmada kullanılmış olan grafit oksit (30 μm kalınlık, 500 μm ortalama boyut) Grafen Kimya Sanayi Şti.'den, glikoz Merck (Almanya), sodyum hidroksit (NaOH, ≥ %98,0) Sigma-Alderich (Almanya) firmalarından temin edilmiştir. Gümüş nanotanecikleri elde etmek için kullanılan gümüş nitrat tuzu ($AgNO_3$, ≥ %99,5), demir oksit (Fe_3O_4) sentezinde kullanılan demir (II) klorür tetrahidrat ($FeCI_2.4H_2O$, ≥%99,0), demir (III) klorür hekzahidrat ($FeCI_2.4H_2O$, , ≥ %98,0), demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$, ≥%99,0) tuzları ve amonyum hidroksit çözeltisi (NH_3, %26) Sigma- Alderich (Almanya) firmasından, demiroksitin indirgenmesi için kullanılan üre ise (≥ %99,5) Merck firmasından satın alınmıştır.

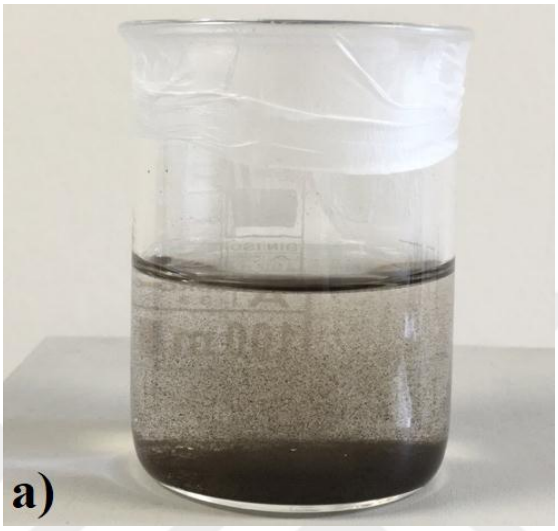
4.2 Yöntem

Tez çalışmasında sırasıyla, grafit oksitten grafen oksit eldesi, grafen oksitten grafen sentezi, liken özütünün hazırlanması, grafen/demir oksit ikili yapılarının sentezi, grafen/gümüş/demir oksit üçlü kompozit yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi

Grafit oksitten grafen oksit elde etmek için ultrasonik banyo (Elmasonic s 70H, 150W) kullanılmıştır. Bu işlemden önce grafit oksit karışımının (0,5 mg/ml, 50 mg) pH'ı NH_3 çözeltisi kullanılarak 2,5'tan 10'a yükseltilmiştir. Daha sonra grafit oksit karışımı oda sıcaklığında bir saat boyunca soniklenmiştir. Sonikasyon işleminin ardından

tabakalarına ayrılamamış olan az miktardaki grafit oksitin karışımdan uzaklaştırılması için 20 dakika boyunca 3000 rpm hız ile santrifüj işlemi uygulanmış ve santrifüj sonunda tüpün dibinde çökmüş halde bulunan grafen oksit alınmıştır (Sun vd. 2010) (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 a) Grafit oksit dispersiyonu

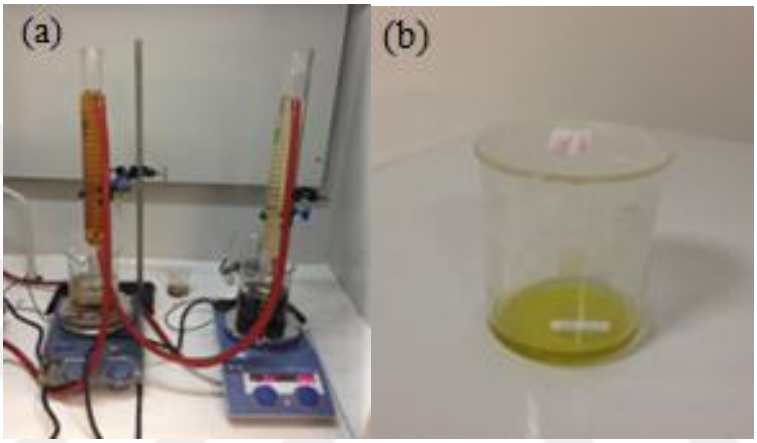
4.2.2 Grafen oksitten rGO sentezi

Liken özütünün hazırlanması;

Grafen oksitten grafen eldesi basamağında toksik özelik göstermeyen Cetraria Islandica likenin özütü indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır. Doğal ortamından toplanan likenler laboratuar ortamında saf suyla yıkanıp mikroskop kullanılarak temizlenip doğal ortamından gelebilecek safsızlıklarından uzaklaştırılmıştır. Temizleme işleminin ardından likenler kurutulup sıvı azot yardımıyla havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen likenler 95°C yağ banyosunda, geri soğutucu altında bir saat boyunca etanol ile ekstrakte edilerek indirgeyici olarak kullanılacak özütü elde edilmiştir.

Grafen oksitten grafen eldesi kimyasal indirgenme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için çevre dostu indirgeyici olan liken özütü (3-7 ml) ve NaOH (0,25-1,25 ml) içeren

glikoz (500-125mg) kullanılmıştır. İndirgenme işlemi için grafen oksit sulu karışımı, buharlaşma kaybını en aza indirgemek amacıyla geri soğutucu altında, 95°C yağ banyosunda ısıtılmış ve belirlenen oranlarda indirgeme ajanları eklenmiştir. İndirgenme işlemi sonucunda elde edilen çözelti vakumlu süzme düzeneğinde yıkanarak saflaştırılmış ve saflaştırma sonunda grafen çözeltisi 60°C vakum etüvünde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Kurutma işlemi sonunda saf grafen tozu elde edilmiştir (De Silva vd. 2017) (Şekil 4.2).



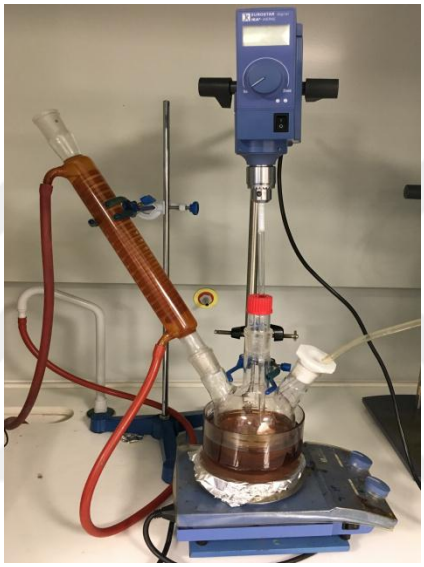
Şekil 4.2 (a) Geri soğutucu ve yağ banyosu kullanılan indirgeme düzeneği, (b) İndirgeme ajanı olarak kullanılan liken özütü

4.2.3 Grafen/demir oksit (rGO/Fe_3O_4) nanokompozitinin sentezi

rGO/Fe_3O_4 nanokompozit yapısı bu aşamada birlikte çöktürme yöntemi ve solvotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi: Yukarıda ifade edildiği gibi hazırlanan GO dispersiyonuna Fe^{+2}($FeCI_2.4H_2O$) ve Fe^{+3}($FeCI_3.6H_2O$) tuzlarının sulu çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. GO/Fe tuzları karışımı 80°C yağ banyosunda mekanik karıştırıcı ile geri soğutucu altında ve N_2 gazı ortamında NH_3 damlatılarak grafen oksit tabakaları üzerine Fe_3O_4 nanotanecikleri çöktürülmüştür. Sentez sonucu elde edilen örnekler GO1Fe4 (mg GO/mg Fe tuzu: 1/4) ve GO1Fe8 (mg GO/mg Fe tuzu: 1/8) olarak simgelenmiştir. rGO/Fe_3O_4 yapısının eldesi ise GO/ Fe_3O_4 örneğine geri soğutucu

altında, 95°C yağ banyosunda ve glikoz indirgeme ajanlarının eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitler 3000 rpm'de santrüjlenmiş ve santrifüj işlemi sonucunda kompozitleri içeren çökelti yıkanarak saflaştırılmıştır. Saflaştırma işlemi ardından ise 60°C vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuştur (Kefeni vd. 2017). Elde edilen örnekler rGO1Fe1 (mg GO/ mg Fe tuzu; 1/1), rGO1Fe2 (mg GO/mg Fe; 1/2), rGO1Fe8 (mg GO/ mg Fe tuzu; 1/8), rGO1Fe16 (mg GO/ mg Fe tuzu; 1/16) ve rGO1Fe32 (mg GO/mg Fe; 1/32) olarak simgelenmiştir.



Şekil 4.3 Mekanik karıştırıcıda N_2 ortamında birlikte çöktürme yöntemi ile indirgenme

Solvotermal yöntem: Bu yöntemde rGO ve demiroksit nanotaneciklerin eş zamanlı indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Demir tuzu kaynağı olarak demir nitrat ($Fe(NO_3).9H_2O$) 60 ml GO etilen glikollu dispersiyonuna (100 mg/60 ml) farklı miktarlarda (100-200 mg) eklenerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan karışıma başlatıcı olarak sodyum asetat eklenmiştir. GO/Fe tuzu karışımı 100 ml hacimli teflon astarlanmış paslanmaz reaktöre yerleştirilerek 180°C sıcaklıkta 8-12 saat bekletilmiştir. Elde edilen nanokompozit dispersiyonu filtre membran ile süzülüp yıkama işleminden sonra 60°C vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuştur (Liu vd. 2015). Bu yöntem sonucu elde edilen örnekler SrGO1Fe1 (mg GO/mg Fe tuzu;1/1) ve SrGO1Fe2 (mg GO/mg Fe tuzu;1/2) şeklinde simgelenmiştir.

4.2.4 Grafen/gümüş/demir oksit (rGO/Ag/Fe_3O_4) nanokompozitinin sentezi

Üçlü nanokompozit yapısının sentezi birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi: Üç farklı bileşen içeren rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompozitinin sentezinde $AgNO_3$ sulu çözeltisinin ve farklı oranlarda eklenen Fe(II) ($FeCI_2.4H_2O$) ve Fe(III) ($FeCI_3.6H_2O$) tuzlarının yapı üzerinde etkileri incelenmiştir. İlk aşamada 0,5 mg/mL derişimindeki grafen oksit dispersiyonuna $AgNO_3$ sulu çözeltisi yavaşça eklenmiş ve ardından 1 saat süre boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışma işlemi ile birbirinden uzaklaşan grafen oksit tabakaları arasına $AgNO_3$'ün homojen bir şekilde dağılması amaçlanmıştır. Bir saatin sonunda $AgNO_3$/GO karışımına grafen oksite göre kütlece belli oranlarda ve kendi aralarında molce Fe(III)/Fe(II) oranı 2 olan demir tuzları içeren çözelti eklenmiş, bu karışım 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu karışma işlemiyle beraber ortama ısı verilip sıcaklığın 80°C olması sağlanmış ve istenen bu sıcaklığa ulaşıldığında GO ve $AgNO_3$'ün indirgenme işlemini kolaylaştırmak adına ortamın alkali hale gelmesini sağlayan NH_3 eklenerek sabit sıcaklık altında bir saat boyunca mekanik karıştırıcı yardımyla karışma işlemine devam edilmiştir. Karışma işleminin ardından indirgenme ajanı olan glikoz ortama yavaşça eklenerek indirgenme basamağının tamamlanması sağlanmış, dört saat süren indirgenme tepkimesinin sonunda ürün saf su ile yıkanmış ve 60°C vakum etüvünde 24 saat boyunca bekletilmiştir (Ma vd. 2014). Elde edilen örnekler rGO1Ag1Fe2 (mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu; 1/1/2), rGO1Ag1Fe6 (mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu; 1/1/6) ve rGO1Ag1Fe8(mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu; 1/1/8) olarak simgelenmiştir.

Solvotermal yöntem: Solvotermal yöntemde çözücü ortam olarak organik polar yapıda olan etilen glikol kullanılmış ve tepkime sussuz ortamda gerçekleşmiştir. Etilen glikol Fe_3O_4 taneciklerinin yapılarını önemli ölçüde belirleyen bir parametredir. Yüzey aktif madde olarak ise sodyum asetat tercih edilmiştir (Rafenia vd. 2018). Demiroksit kaynağı olarak da demir nitrat tuzu $Fe(NO_3).9H_2O$ kullanılmıştır. Öncelikle grafen oksitin 1saat süren sonikasyon işlemiyle etilen glikol içerisinde dağılması sağlanmış daha sonra sırasıyla $Fe(NO_3).9H_2O$, $AgNO_3$ ve sodyumasetat eklenip her ekleme

aşamasında sonikasyon işlemi tekrar edilmiş ve böyle tam karışma sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra otoklavda yüksek sıcaklık ve basınçta 6 saat boyunca indirgenme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. 6 saatin sonunda elde edilen ürünün saflaştırılması etilen ve suyla yıkanarak sağlanmış ve saflaştırılan ürün vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu yöntemde, kimyasal tepkimeler kapalı kaplarda gerçekleştirilmiş olup ısıtmadan kaynaklı basınç artışıyla çözücüler kaynama noktalarının çok üstünde veya yakınında sıcaklıklara getirilmiştir (Khan vd. 2018).

Bu yöntem sonucu elde edilen örnekler SrGO1Ag0.25Fe2 (mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu; 1/0.25/2), SrGO1Ag0.5Fe2 (mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu;1/0.5/2), SrGO1Ag1Fe4 (mg GO/mg Ag/mg Fe tuzu; 1/1/4) şeklinde simgelenmiştir.

4.3 Karakterizasyon

Çalışmalar sonucu elde edilen nanokompozit yapıların karakterizasyonları UV, FTIR, SEM, EDX, TEM, TGA analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin UV-görünür bölge spektrumları 200-900 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV 1601 spektrofotometresi ile elde edilmiştir.

Sentezlenen grafen oksit, grafen, grafen/demir oksit, grafen/gümüş/demir oksit yapılarının infrared spektrumları Shimadzu FTIR- 8400 S sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu analiz işlemi için toz haline getirilen örneklerin potasyum bromürle (KBr) ile tabletleri hazırlanmıştır. Analizler 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

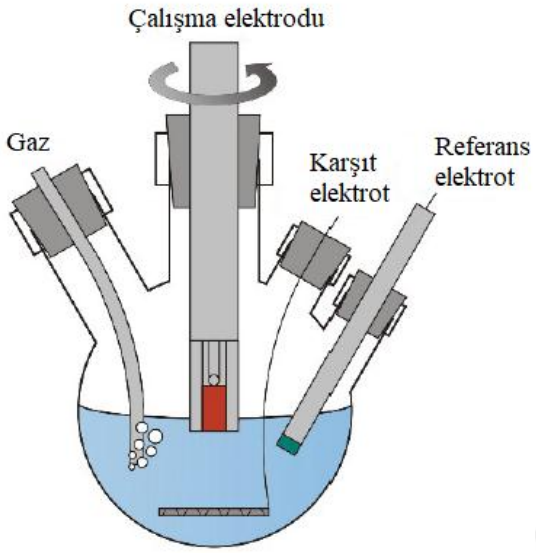
SEM analizleri deiyonize su ortamında sonikasyon işlemi ile dispers edilmiş örneklerin alüminyum kaplı sem stablerine damlatılıp kurutma sonrasında örnekler FEI QUANTA 400F Fiel Emission SEM marka yüksek çözünürlüklü elektron mikrokobu ile gerçekleştirilmiştir.

TEM analizleri deiyonize su ortamında sonikasyon işlemi ile dispers edilerek karbon kaplı bakır gridlere damlatılıp kurutulmuş örneklerin, 80 kV hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G^2 Spirit Biotwin model Yüksek geçirimli elektron mikroskobu ile (CTEM) yapılmıştır.

Ayrıca örnekler 25°C-800°C sıcaklıkları aralığında 10°C/dk sıcaklık artışları ile Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazında analizlenmiştir.

Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elde edilen nanokompozitin süperkapasitörler uygulamalar için elektrokimyasal ölçümleri Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler üçlü elektrot ve ikili elektrot sistemi temel alınarak yapılmıştır. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCI elektrodu kullanılmıştır. Döngüsel voltametre (CV) ölçümleri -1,2;0,2 V aralığında elektrolit olarak 1M Na_2SO_4 kullanılarak, 5-200 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). İkili elektrot ölçüm sistemin de ise hücre paslanmaz çelik olup çalışma elektrotu, elektrot malzemesiyle kaplanmış Nikel köpüktür. Bu iki elektrotun arasında seperatör bulunmakta olup elektrolit çözeltisi 1M KOH çözeltisidir. Döngüsel voltametre ölçümleri üçlü sistemde olduğu gibi -1,2;0,2 V aralığında 5-200 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (Li vd. 2013).



Şekil 4.4 Üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi (Hong vd.(2015)

Glavonastatik şarj deşarj ölçümleri için -1,2 ile 0,2V aralığında farklı akım yoğunluklarında (0,5 -2 A/g) uygulanmıştır.

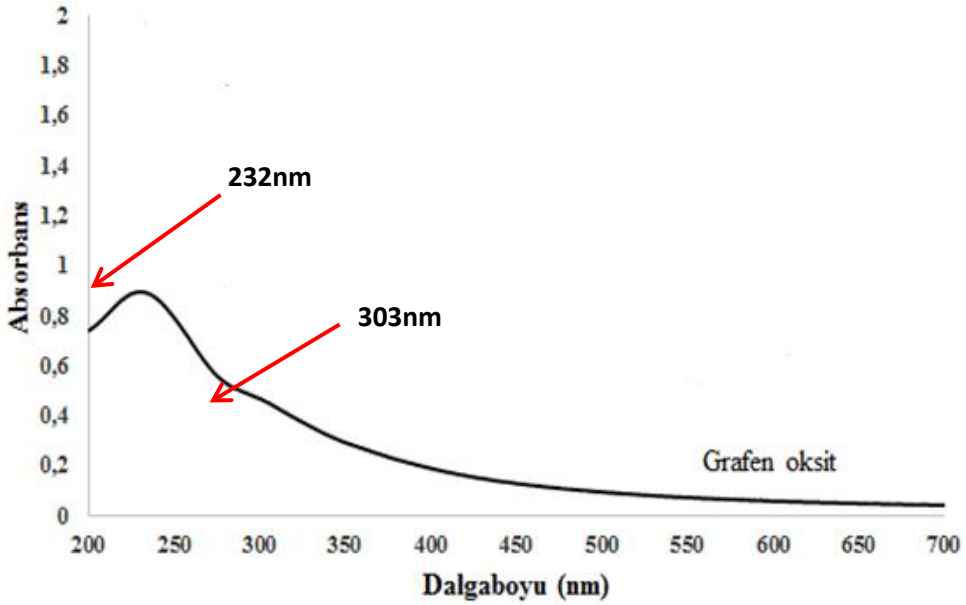
Elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) 0,01Hz-150kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi

Çalışmanın ilk basamağında grafen oksit elde etmek için grafit oksit ses dalgaları ile etkileştirilerek tabakalar arası uzaklığı artırılmıştır. Bunun için 0,25-1 mg/ml aralığında farklı derişimlere sahip grafit oksit dispersiyonları hazırlanmıştır. Grafen oksit su ile dispers edildiğinde tabakaların yüzeylerinde ve kenarlarında bulunan karboksilik asit ve fenolik hidroksil grupları deiyonize su içinde iyonlaşarak GO'nun tabakalarının negatif yüklenmesine sebep olup tabakalar arası bir itme kuvveti meydana getirerek tabakalar arası uzaklığın artmasına neden olmaktadır. Ayrıca GO'nun yapısında bulunan fenolik hidroksil grupların özellikle alkali koşullarda düşük de olsa indirgeme ajanı olarak görev aldığı da düşünüldüğünde yaklaşık 2,5 pH'a sahip grafit oksit dispersiyonlarının amonyok çözeltisi eklenerek pH'ları yaklaşık 10'a çıkartılmıştır. Böylece indirgenme işlemleri için en uygun ortam ve yapı bazik koşullarla sağlanmıştır (Ma vd. 2014). Bir saat süren sonikasyon işleminin ardından kararlı yapısını daha uzun süre koruyabilen 0,5 mg/ml derişimine sahip grafen oksit dispersiyonu çalışmaların devamında kullanılmak üzere tercih edilmiştir.

Grafen oksite ait UV-görünür bölge spekturumu incelendiğinde iki karakteristik ana pik görülmektdir (Şekil 5.1). Bunlardan 232 nm'deki pik aromatik C-C bağının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 303 nm'deki omuz şeklindeki pik ise C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile oluşmuştur. Elde edilen bulgular süreli yayınlar ile uyumludur (Papageorgiu vd. 2017).

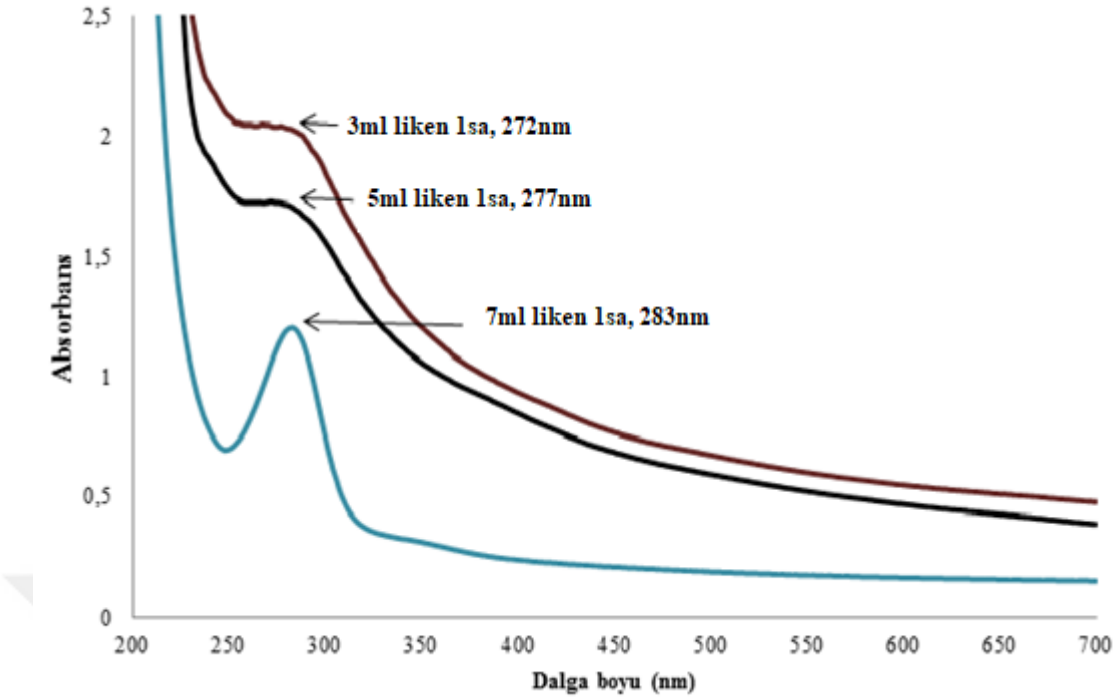


Şekil 5.1 Grafen oksite ait UV-görünür bölge spekturumu

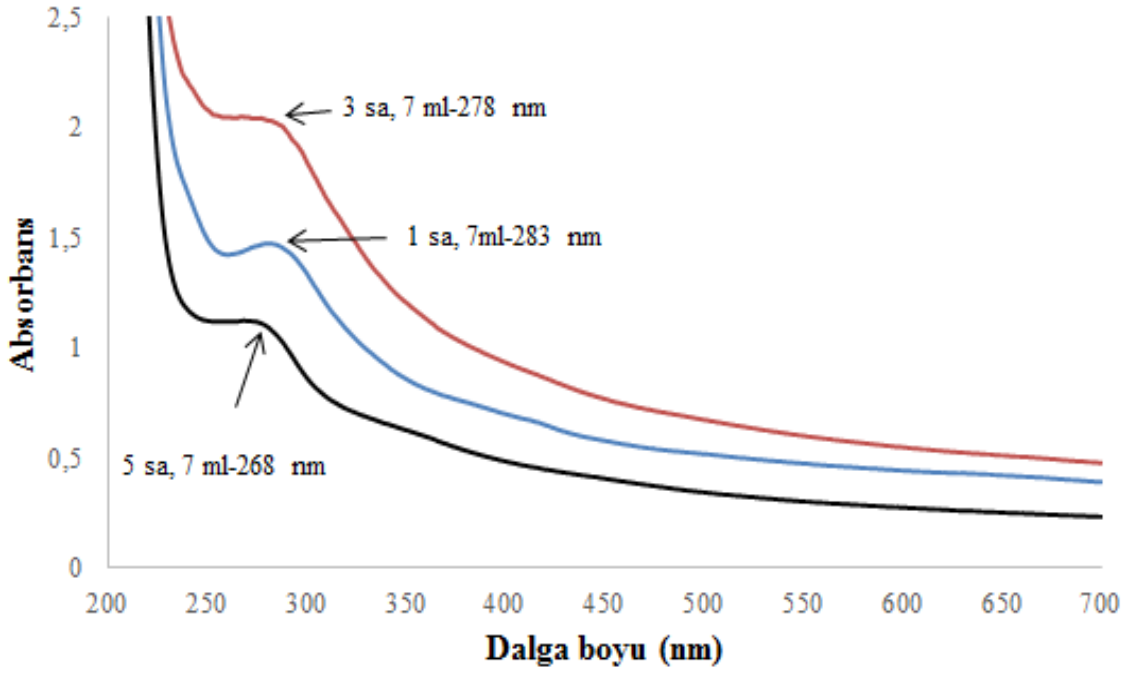
5.2 Grafen oksitten grafen eldesi

Grafit oksitin sonikasyon işlemi sonucunda elde edilen grafen oksitin kimyasal indergenmesiyle grafen elde edilmektedir. Bu indirgenme işlemi için iki indirgeme ajanı kullanılmıştır. Bunlardan biri liken özütü, diğeri ise glikozdur.

Liken ile grafen oksidin indirgenmesinde liken özütü miktarının ve indirgenme süresinin indirgeme işlemi üzerine etkisi incelenmiştir. İndirgeyici miktarının etkisini incelemek üzere 3, 5 ve 7 ml liken özütü kullanılmıştır. 1 saat boyunca gerçekleştirilen indirgeme işlemlerinde en iyi indirgenmenin 7 ml liken özütü kullanıldığında gerçekleştiği görülmüştür, grafene ait yaklaşık 260 nm'deki karakteristik pikin belirginliği dikkat çekmiştir (Şekil 5.2). Sürenin etkisi incelendiğinde ise artan süre ile birlikte grafen oksidin yeterince indirgenemediği ve grafen çözeltisinin kararlılığını kaybettiği, aglemarasyona uğradığı görülmüştür (Şekil 5.3).

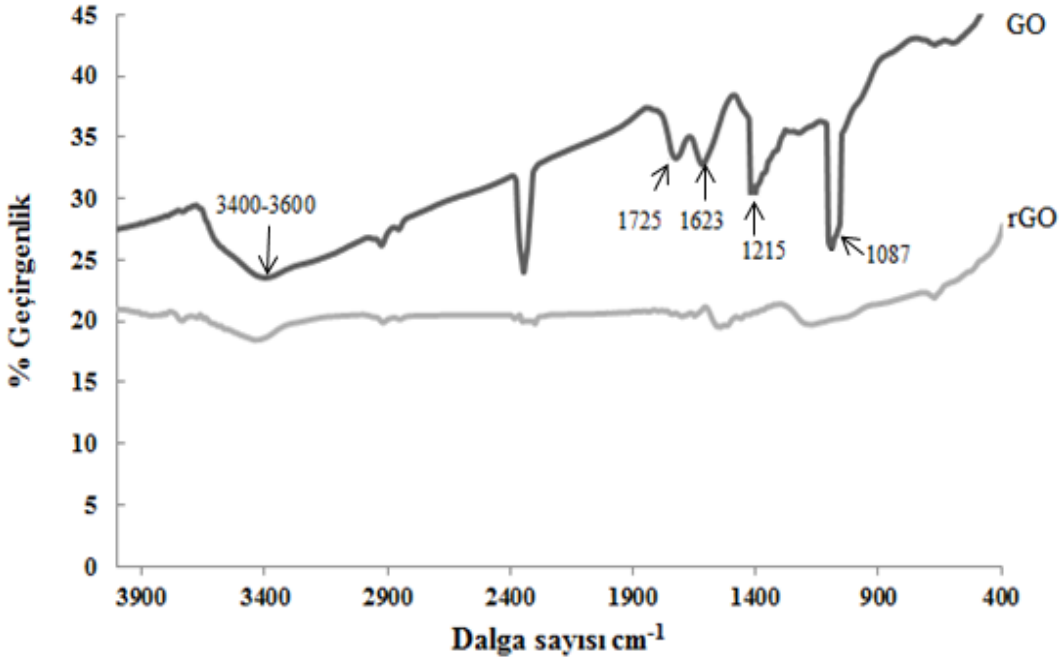


Şekil 5.2 Farklı miktarlarda liken özütü ile indirgenen rGO örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları



Şekil 5.3 Farklı sürelerde indirgenen rGO örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları

İndirgenme işlemleri sonucunda elde edilen grafen yapısının ve GO'nun FTIR spektrumları incelenmiş ve grafen oksit spektrumunda genel olarak oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait karakteristik pikler görülmüştür. Şekil 5.4'de grafen oksite ait spektrumda 3410 cm^{-1}'de gözlenen yayvan pik O-H (hidroksil grubu) bağına aitken, 1725 cm^{-1}'deki pik C = O (karbonil grubu) gerilme titreşimi kaynaklı oluşmaktadır. 1623 cm^{-1}'deki bant C-C bağı veya oksidize edilmemiş grafitik alanların iskelet titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1215 cm^{-1} ve 1087 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise sırasıyla C-O (epoksi) ve C-O (alkoksi) gruplarına ait gerilme titreşimleriyle oluşmaktadır (Ma vd. 2014). İndirgenme işleminin ardından grafen oksitteki oksijen içeren foksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasıyla grafen oksite ait bu karakteristik piklerde önemli ölçüde zayıflama görülmektedir.



Şekil 5.4 GO ve 1 saat boyunca 7 ml likenle indirgenmiş rGO'in FTIR spektrumları

Glikozla indirgeme

Liken ile indirgenen örneklerde yüksek indirgenme potansiyeli gözlemlenmiş olmasına rağmen yapılan ölçümlerde rGO tabakaları üzerinde bulunan özüt kalıntıları nedeniyle iletkenlik düşük bulunduğundan glikoz ile indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir.

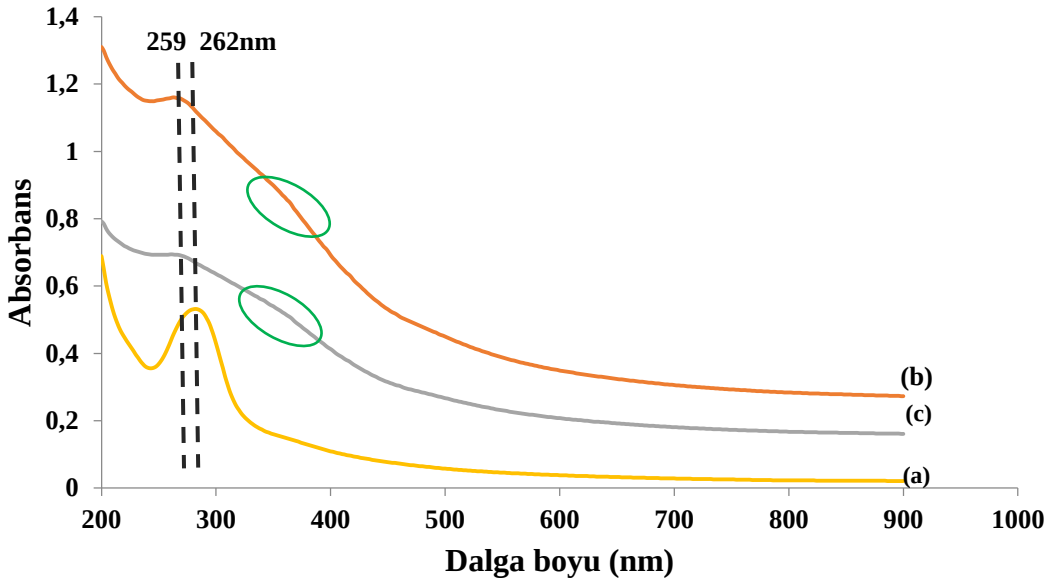
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda glikoz ile indirgenmede en uygun indirgenme koşulları 1 saat ve 95°C olarak bulunmuştur. Bu sonuç literatür bulgularıyla uyumludur (Wang vd. 2014).

5.3 rGO/Fe_3O_4 nanokompozitinin sentezi

İkili yapının sentezinde birlikte çöktürme ve solvotermal yöntem kullanılmıştır.

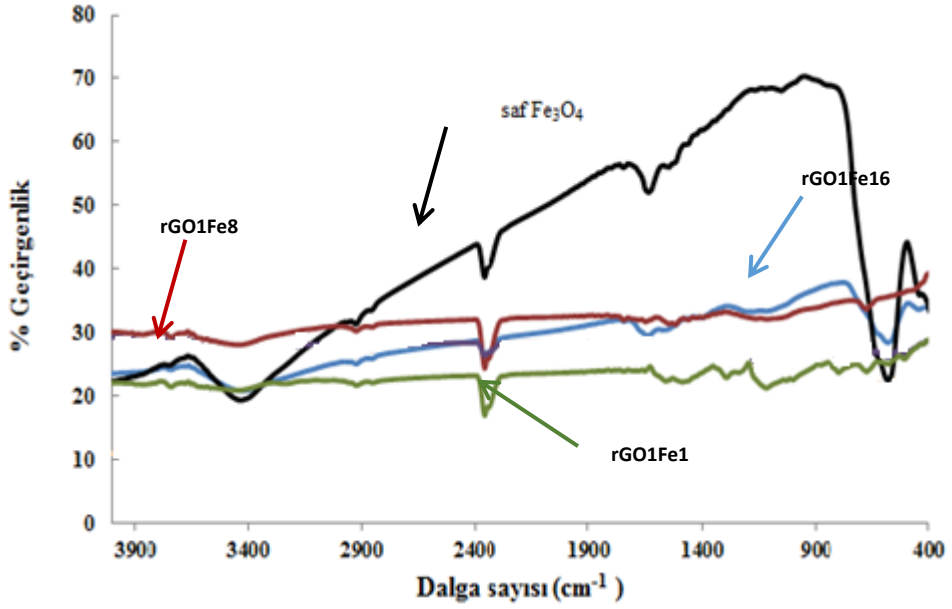
Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen örneklerde grafit oksit/demir tuzu kütlesel oranının rGO/Fe_3O_4 nanokompozitinin yapısı ve performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır (Cheng vd. 2013).

Şekil 5.5'de sentezlenen rGO/Fe_3O_4 örneklerinin UV spekturumları verilmiştir. Düşük Fe tuzu kullanılan örneklerde C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandı belirgin halde görünürken, Fe tuzu miktarının artması ile bu absorpsiyon bandı rGO nanotabakalarının yüzeyinin tamamen Fe_3O_4 nanotanecikleri ile kaplanması sonucunda hemen hemen kaybolmuştur. Ayrıca Fe tuzu miktarının artması 330-450 nm arasında bulunan Fe_3O_4 nanotaneciklerine ait karakteristik absorpsiyon bandının belirginleşmeye başlamasına neden olmuştur. Bununla beraber grafen oksitin indirgenmesi sonucu grafene ait karakteristik pik 262 nm dalga boyunda oluşmuştur. Bu pikin en belirgin şekilde gözlemlendiği yapı ise rGO1Fe1 ikili yapısıdır. Demiroksit miktarının fazla olmaması sebebiyle grafen tabakalarının varlığı daha belirgin hale gelmiştir.



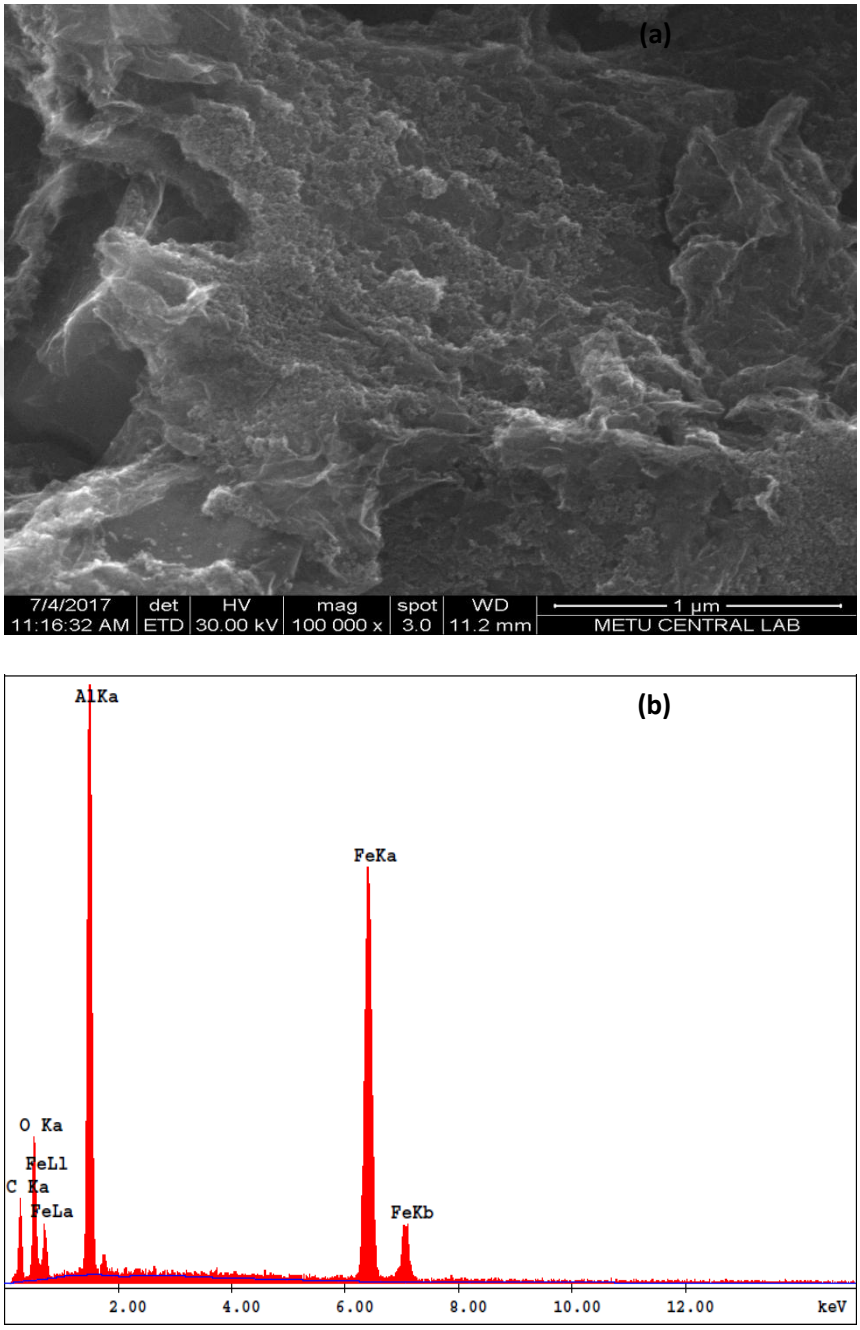
Şekil 5.5 (a) rGO1Fe1 (b) rGO1Fe8, (c) rGO1Fe16 yapılarına ait UV grafikleri

Saf Fe_3O_4 ve rGO/Fe_3O_4 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 5.6'da verilmiştir. rGO/Fe_3O_4 nanokompozitlerinin spektrumlarında Fe-O bağı karakteristik pikinin (580 cm^{-1}) bulunması Fe_3O_4 nanotaneciklerinin rGO nanotabakalarının yüzeyinde başarı ile sentezlendiğini göstermektedir (Yang vd. 2015).



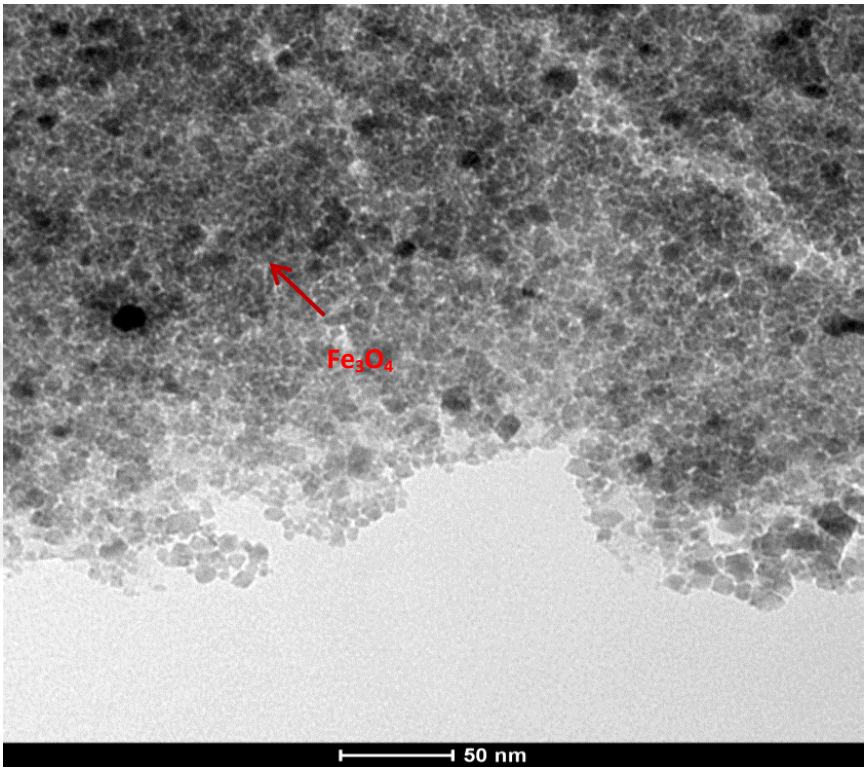
Şekil 5.6 Saf Fe_3O_4 ve ikili nanokompozit yapılarına ait FTIR spektrumları

FTIR spekturumunda demiroksit karakteristik pikinin en belirigin şekilde görüldüğü rGO1Fe8'e ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. SEM görüntüsünde demir oksit nanoparçacıklarını içeren grafen katmanlarının tabakalı yapısı görülmektedir. EDS spektrumu ise nanokompozit yapısındaki C, O ve Fe atomlarının varlığını göstermektedir.



Şekil 5.7 rGO1Fe8 nanokompozitine ait (a) SEM görüntüsü, (b) EDS spektrumu

rGO1Fe8 nanokompozitine ait TEM görüntüsü Şekil 5.8'de verilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilmiş ikili nanokompozit yapısında grafen tabakaları üzerinde demir oksit nanotanecikleri yoğun bir şekilde yer almıştır ve tabaka üzerinde çok fazla bir aglomerasyon oluşturmadan nanoparçacıklar homojen bir şekilde dağılım göstermiştir.

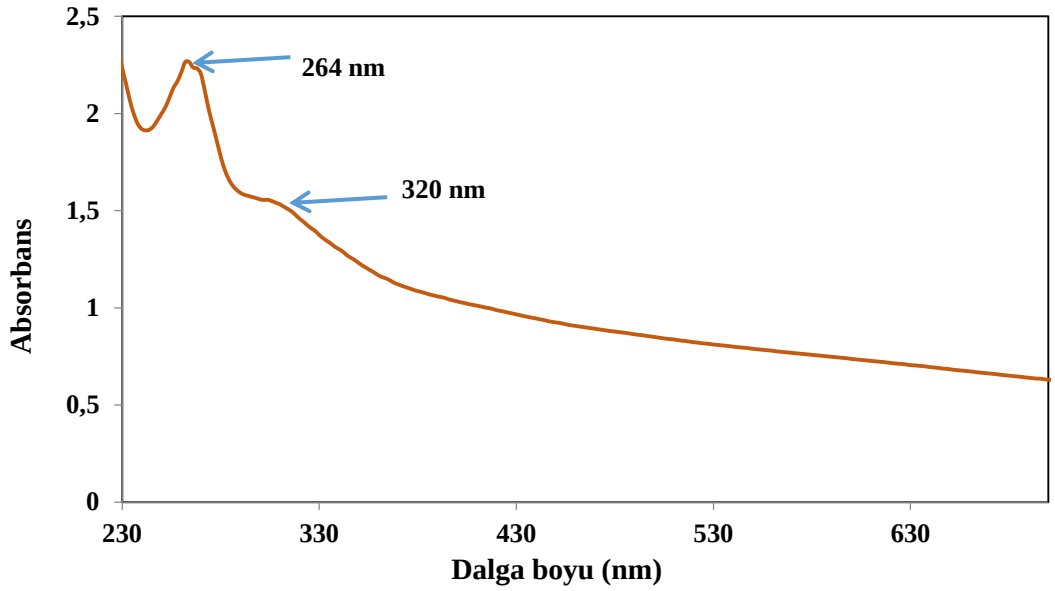


Şekil 5.8 GO1Fe8 nanokompozitine ait TEM görüntüsü

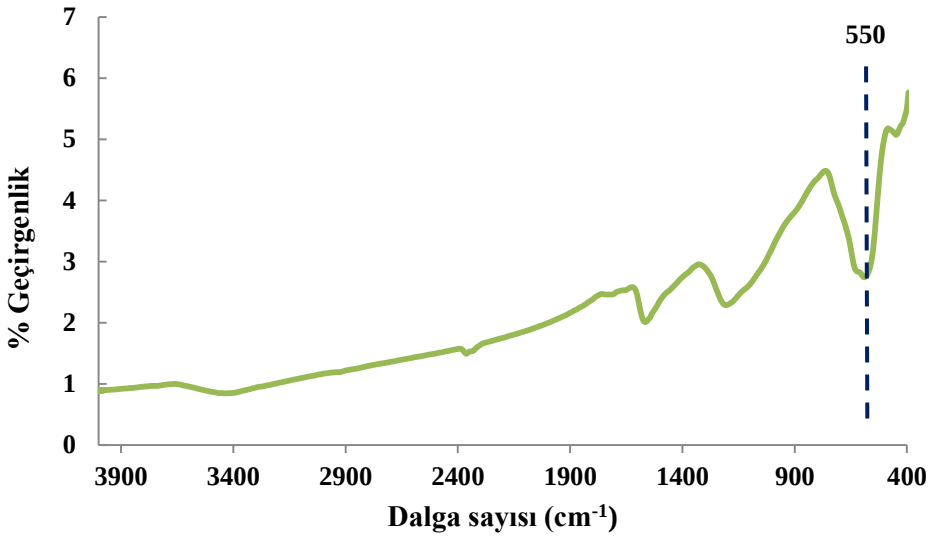
Solvotermal yöntemde çözücü ortam olarak organik polar yapıda olan etilen glikol kullanılmış ve tepkime sussuz ortamda gerçekleştirlmiştir (Rafenia vd. 2018). Bu yöntemde grafen oksit dispersiyonuna demir nitrat tuzu eklenerek Fe katkısı sağlanmıştır. Ardından başlatıcı olarak sodyum asetet eklenerek sonikasyon ile tekrar karışması sağlanmıştır. Kullanılan grafen oksitin ve demir tuzu kaynağının kütlece oranları 1:1 ve 1:2 olarak belirlenmiştir ve rGO/Fe_3O_4 nanokompozit yapıları sentezlenmiştir.

Solvotermal yöntemle sentezlenen ikili nanokompozitin UV-vis ve FTIR spektrumları Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir. İkili nanokompozitin UV-vis spekturumu

incelendiğinde 264 nm'de indirgenmiş grafene ait karakteristik pik belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca demiroksit nanoyapılarının oluştuğunu gösteren omuz şeklindeki pik ise 320 nm dalga boyunda oluşmuştur (Şekil 5.9). Nanokompozitin FTIR spekturumunda ise Fe-O bağına ait pik yaklaşık 550 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra grafen oksite ait karakteristik piklerin de (3410 cm^{-1}, 1730 cm^{-1}, 1623 cm^{-1}, 1215 cm^{-1}, 1087 cm^{-1}) rGO içeren bu kompozitin spektrumlarında görülmemesi grafen oksittin grafene indirgenme basamağınnı da başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesi olmuştur (Şekil 5.10).

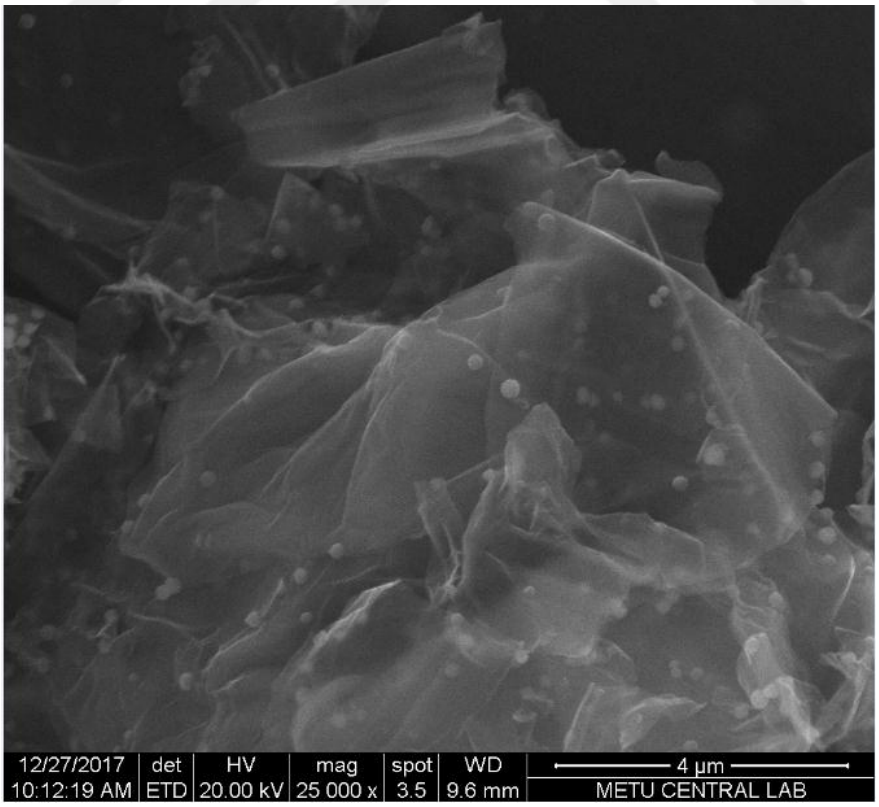


Şekil 5.9 SrGO1Fe2 nanokompozitinin UV-vis grafiği



Şekil 5.10 SrGO1Fe2 nanokompozitin FTIR spektrumu

Şekil 5.11'de SrGO1Fe2 nanokompozit yapısına ait SEM görüntüsü demir oksit nanotaneciklerinin grafen tabakaları üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

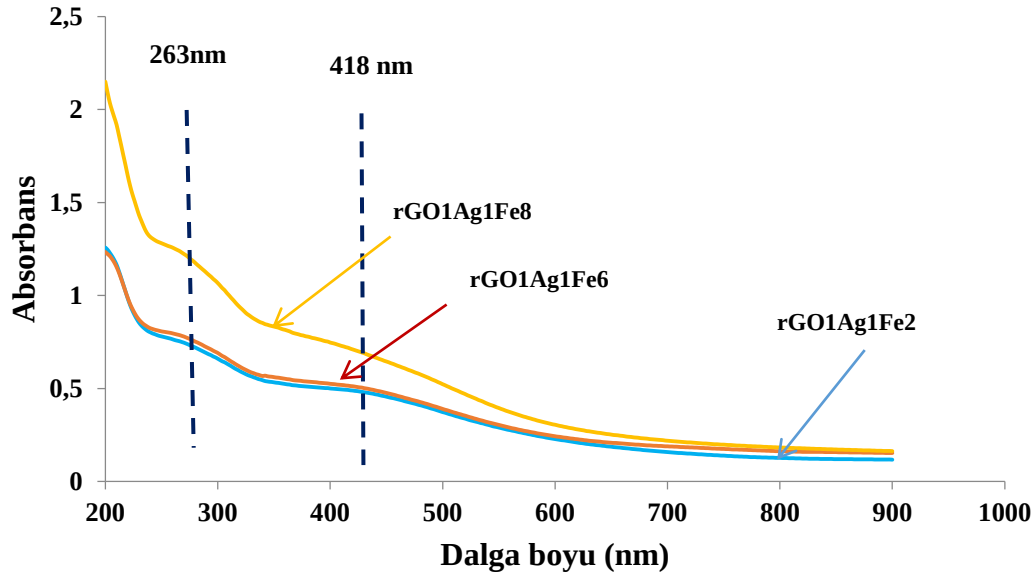


Şekil 5.11 SrGO1Fe2 nanokompozitine ait SEM görüntüsü

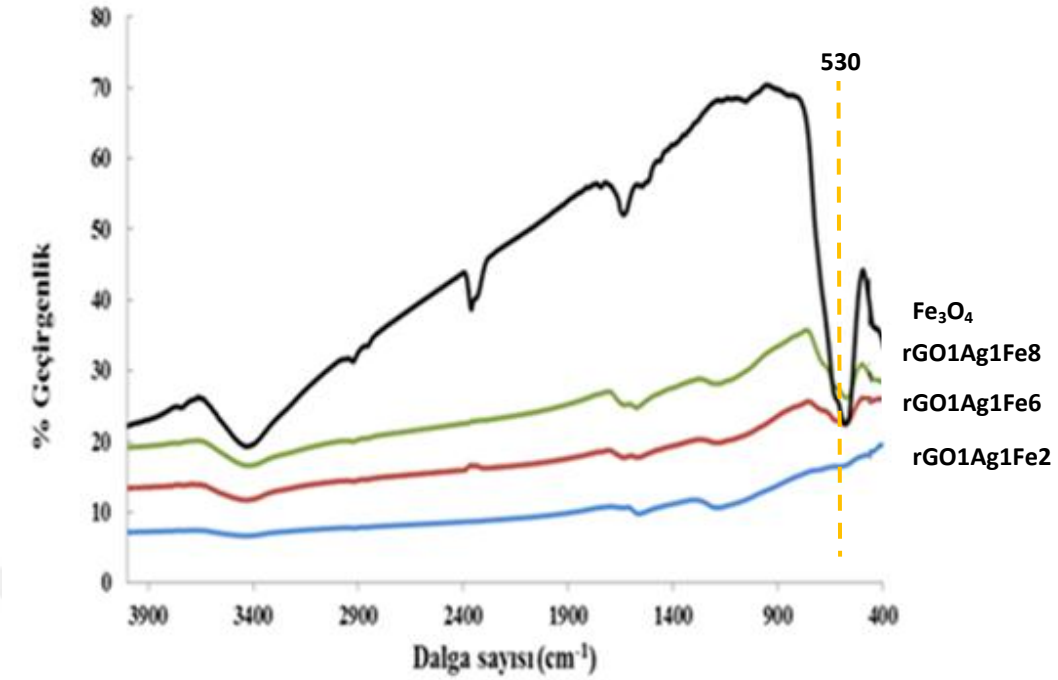
5.4 rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompozitini sentezi

Üç bileşenli rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompozitin sentezinde solvotermal ve birlikte çöktürme yöntemleri kullanılmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi ile rGO/Ag/Fe_3O_4 sentezinde, $AgNO_3$ sulu çözeltisinin ve farklı oranlarda eklenen Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının yapı üzerinde etkileri incelenmiştir. rGO1Ag1Fe2, rGO1Ag1Fe6 ve rGO1Ag1Fe8 örneklerinin UV ve FTIR spektrumları Şekil 5.12 ve 5.13'de verilmiştir. UV spektrumunda grafene ait 263 nm'deki pik en belirgin rGO1Ag1Fe8 örneğinde gözlemlenmiş olup grafenin indirgendiğinin bir göstergesidir. Üçlü yapının metal bileşeni olan Ag nanotaneciklerinin varlığı ise 418 nm'de omuz şeklindeki SPR bandı ile belirlenmiştir (Şekil 5.12). Örneklerin FTIR spekturumları incelendiğinde ise saf Fe_3O_4'ün yapısında bulunan yaklaşık 530 cm^{-1}'de görülen Fe-O bağına ait piklerin kompozit yapılarında da oluştuğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra grafen oksite ait karakteristik piklerin de (3410 cm^{-1}, 1730 cm^{-1}, 1623 cm^{-1}, 1215 cm^{-1}, 1087 cm^{-1}) rGO içeren bu kompozitlerin spektrumlarında görülmemesi grafen oksittin grafene indirgenme basamağını da başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesi olmuştur (Şekil 5.13).

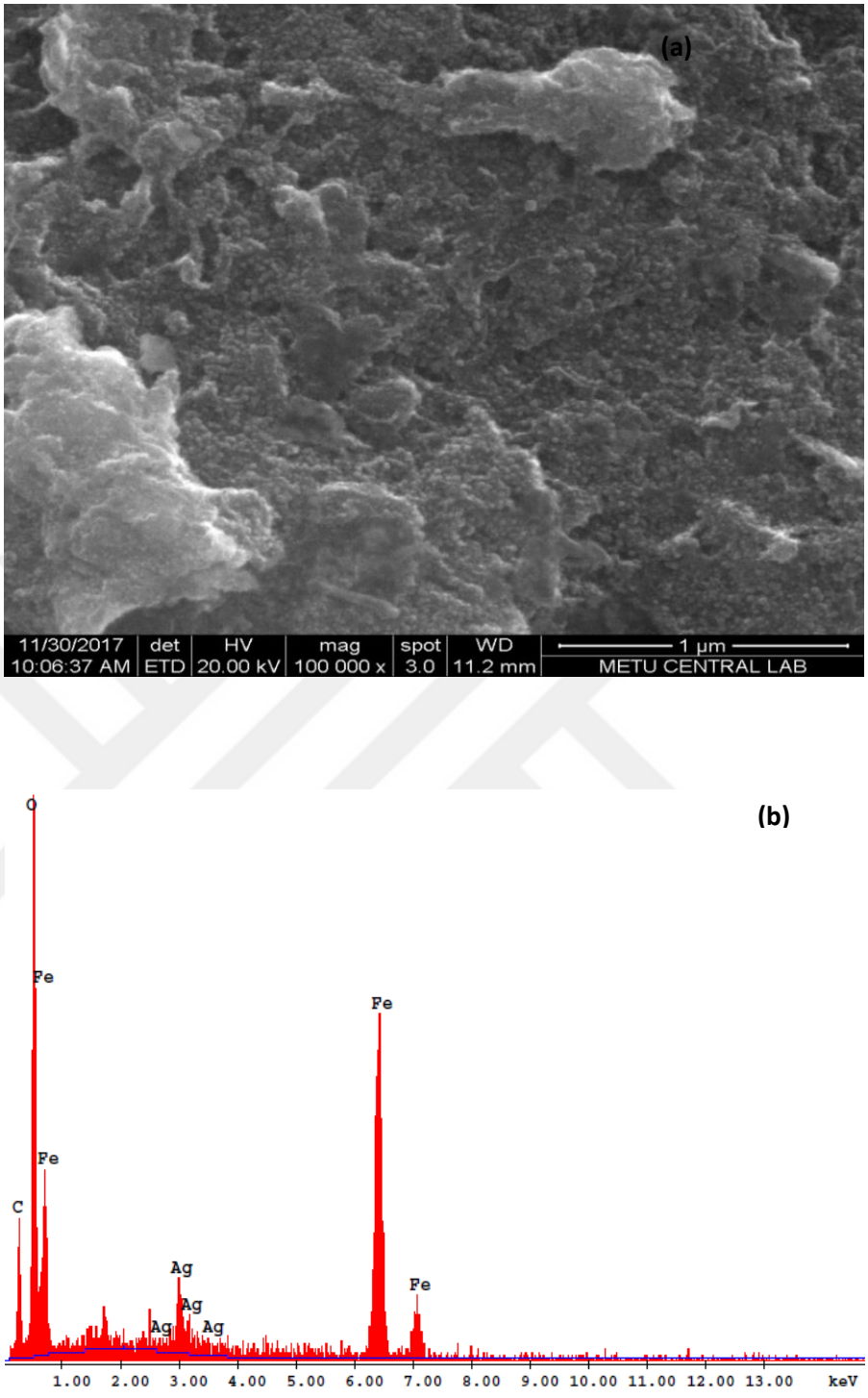


Şekil 5.12 Farklı GO:Ag:Fe oranları ile hazırlanmış nanokompozitlere ait UV spektrumları



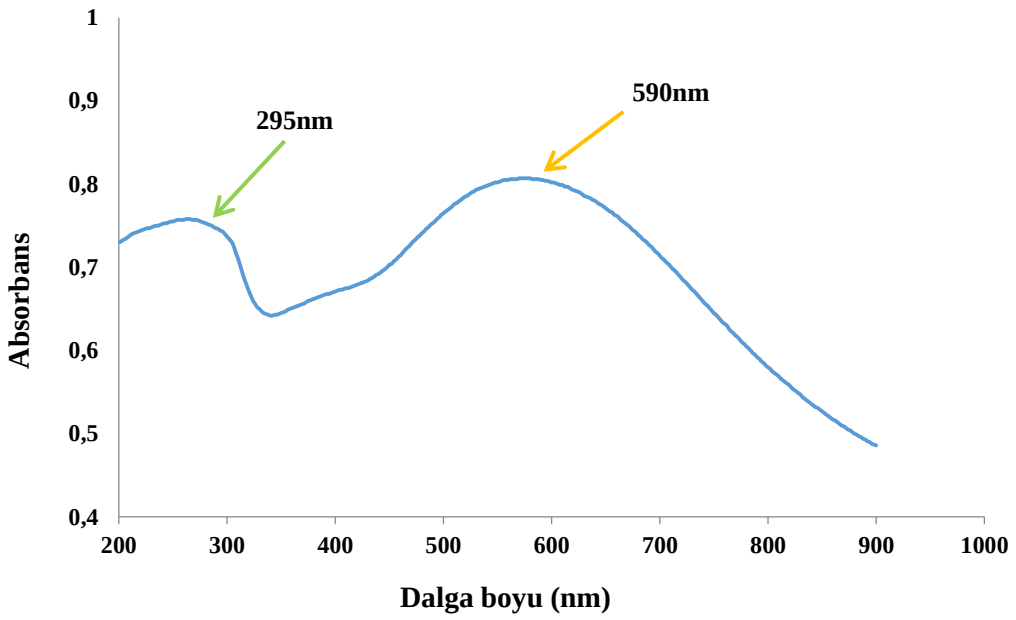
Şekil 5.13 Saf demir oksite ve rGO/Ag/Fe_3O_4 üçlü yapılarına ait FTIR spekturumları

Şekil 5.14'de demiroksit ve Ag nanotaneciklerinin en başarılı şekilde indirgendiği UV-vis ve FTIR grafiklerinde de görülen rGO1Ag1Fe8 örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde indirgenmiş grafen tabakaları üstünde Fe_3O_4 ve Ag nanotaneciklerin varlığı görülmektedir. Bununla beraber EDS spektrumu da bu nanotaneciklerin sentezlendiğini doğrulamaktadır (Şekil 5.14).



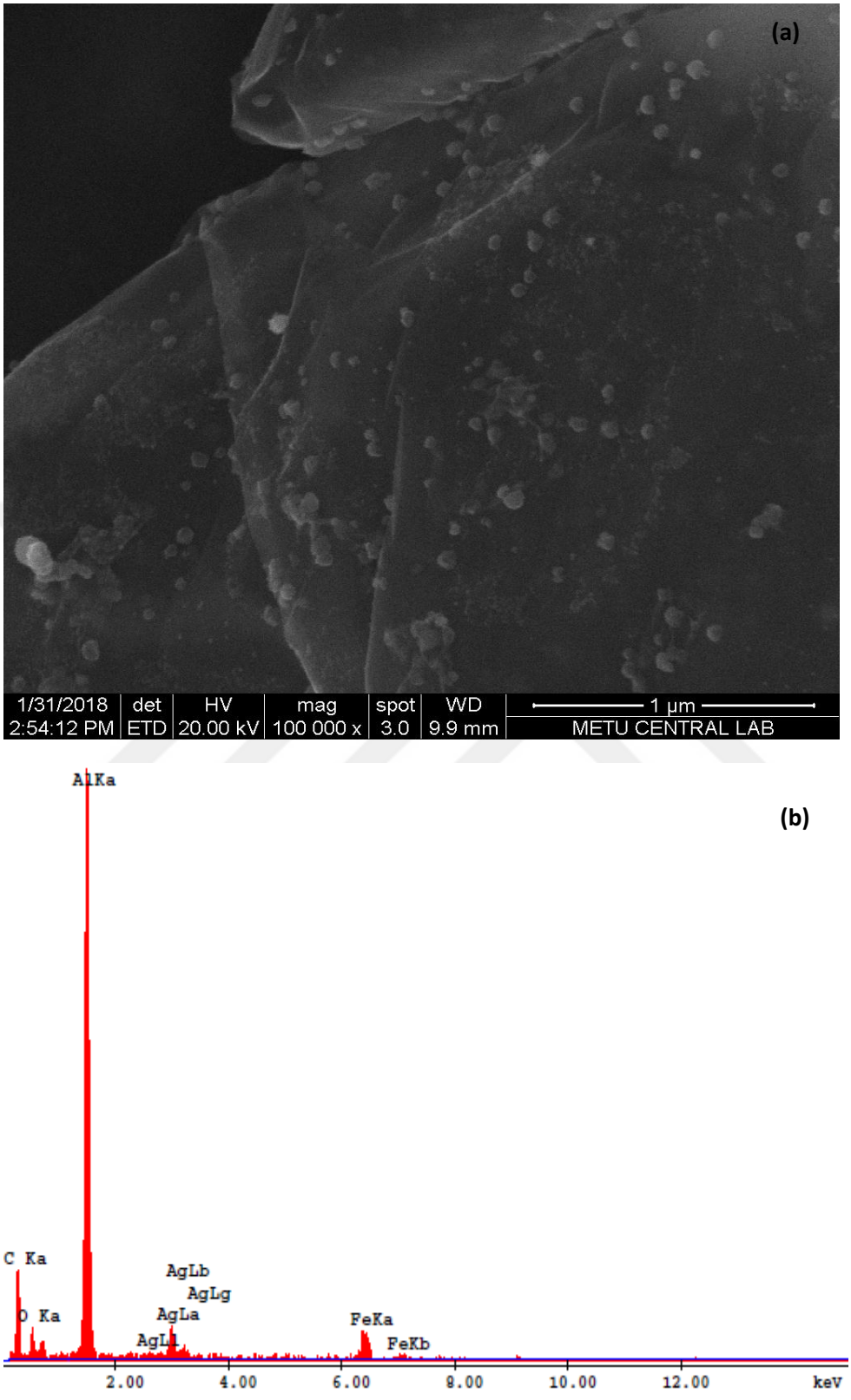
Şekil 5.14 (a) rGO1Ag1Fe8 nanokompozitine ait ait SEM görünüsü, (b) rGO1Ag1Fe8 nankompozitine ait EDS spekrtumu

Solvotermal yöntem ile SrGO1Ag0.25Fe2, SrGO1Ag0.5Fe2 ve SrGO1Ag1Fe4 üçlü nanokompozitleri farklı bileşen oranında sentezlenmiştir. En iyi sonucun gözlemlendiği SrGO1Ag0.25Fe2 örneği için UV-vis ve SEM sonuçları verilmiştir. SrGO1Ag0.25Fe2 nanokompozitinin UV spekturumundan rGO tabakalarının yüzeyinde Ag/Fe_3O_4 taneciklerinin oluştuğu sonucuna varılmıştır (Şekil 5.15). Metal nanotanecikler küresel yapıda oluştuğunda rezonans modu dipolar olmaktadır ve tanecik boyutlarının artması ile birlikte dipolar rezonans dalga boyu yüksek dalga boylarına doğru kaymaktadır (Fang vd. 2017).



Şekil 5.15 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Ag0.25Fe2 nanokompozitine ait UV-vis grafiği

Şekil 5.16'da ise SrGO1Ag0.25Fe2 üçlü nanokompozitine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bu SEM görüntüsünde ise yapı içerisinde indirgenmiş grafen oksit tabakaları ve bu tabakalar üzerinde eş zamanlı sentezlenmiş olan demiroksit ve Ag nanotanecikleri net bir şekilde görülmektedir.

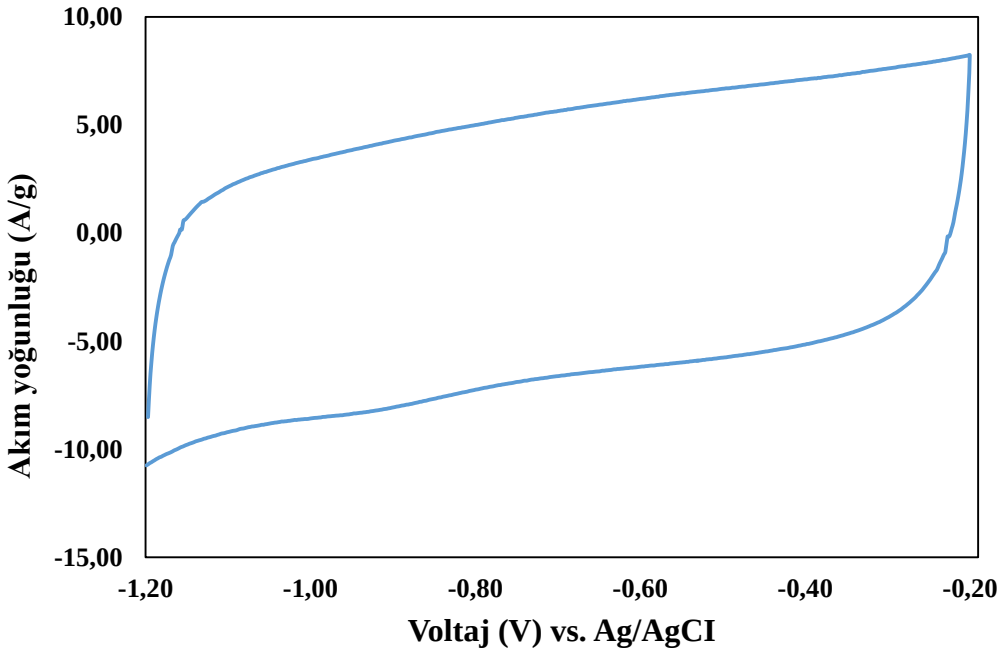


Şekil 5.16 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO1Ag0.25Fe2 nanokompozitine ait (a) SEM görüntüsü ve (b) EDS spekturumu

5.5 Elektrokimyasal ölçümler

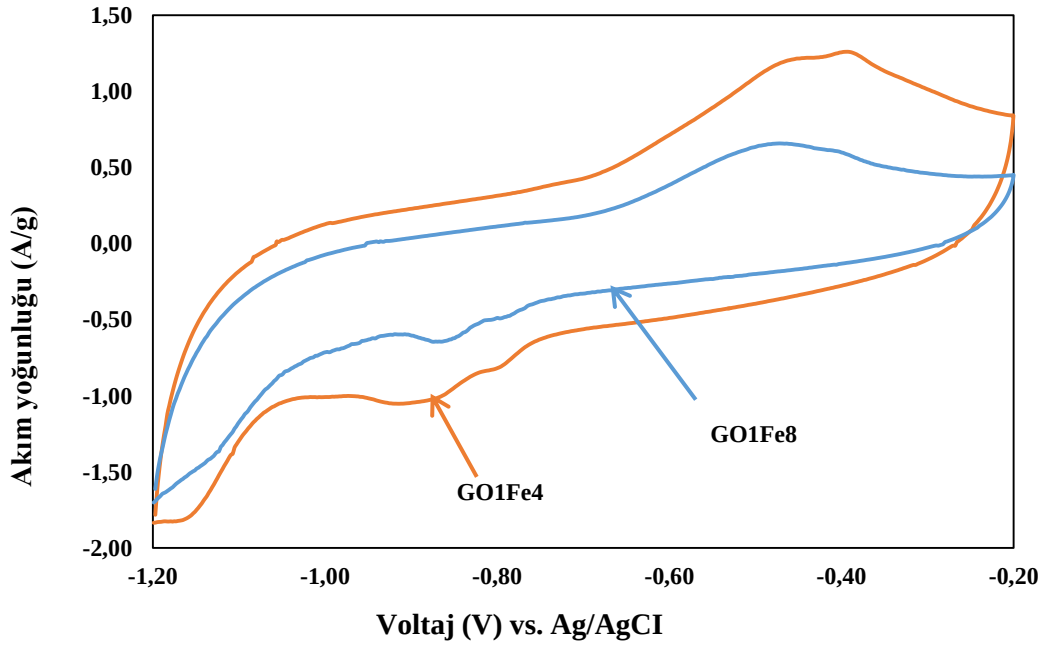
Hazırlanan GO/Fe, rGO/Fe_3O_4 ve rGO/Ag/Fe_3O_4 yapılarının elektrokimyasal performansları üçlü elektrot sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Ölçümlerde çalışma elektrodu camsı karbon elektrot, referans elektrodu Ag/AgCI ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Şekil 5.17'de indirgenmiş grafen oksite ait CV eğrisinde EDLC özeliğin bir göstergesi olan dikdörtgensel eğri gözlemlenmiş spesifik kapasitansı 136,06 F/g olarak hesaplanmıştır. İndirgenme ve yükseltgenme pikleri olan anodik ve katodik pikler bu yapıda psödokapasitif özelik sergilenmediğinden görülmemiştir (Şekil 5.17) (Cheng vd. 2013).



Şekil 5.17 -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5 mV/s tarama hızında rGO'ya ait CV eğrisi

Aynı koşullar altında sentezlenmiş olan grafen oksit-demir oksit nanokompozitlerinin CV ölçümlerinin sonucu Şekil 5.18'de verilmiştir. GO1Fe4 nanokompoziti için spesifik kapasitans 232,25 F/g, GO1Fe8 örneği için ise 125,57 F/g olarak belirlenmiştir. GO/Fe yapılarının spesifik kapasitansları yüksek aktif yüzey alanına sahip olan indirgenmiş grafen oksit içeren nanokompozit yapılara kıyasla daha düşük bulunmuştur (Çizelge 5.1). Bunun sebebi ise grafen oksitin indirgenmesi ile elektrot malzemesindeki aktif yüzey alanının artmasıdır.

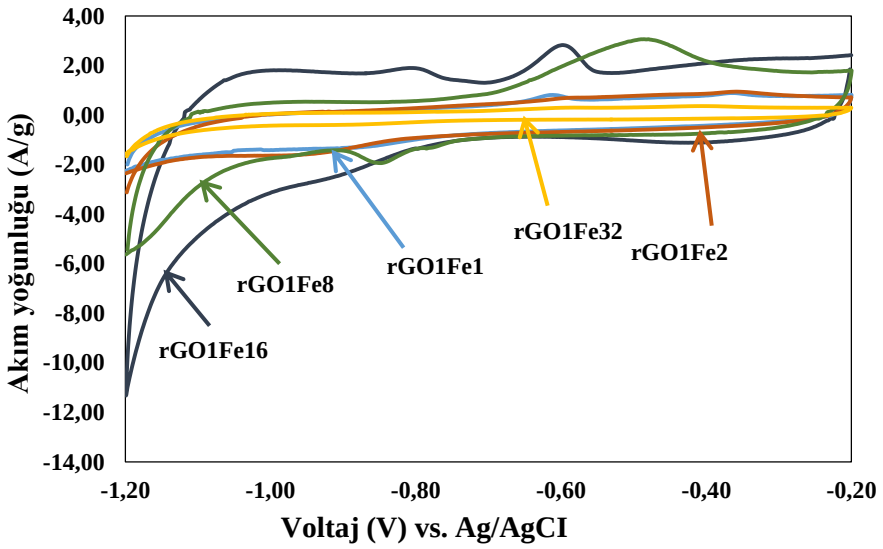


Şekil 5.18 Farklı GO/Fe tuzu oranlarında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş GO/Fe_3O_4 kompozitlerine ait CV eğrileri

Şekil 5.19'da birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş iki bileşenli rGO/Fe_3O_4 kompozitlerinin döngüsel voltramları verilmiştir. Farklı GO/Fe tuzu oranlarında sentezlenen rGO1Fe1, rGO1Fe2, rGO1Fe8, rGO1Fe16 ve rGO1Fe32 nanokompozitleri için spesifik kapasitans değerleri 5.1 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). En yüksek spesifik kapasitansa sahip yapı en yüksek demir oksit oranı içeren rGO1Fe16 nano yapısında elde edilmiştir (702,9 F/g). Sonuçlar literatürle kıyaslandığında bunun nedeninin yapıdaki demir oksit nanoparçacıkların

elektrot malzemesinin psödokapasitif özeliğini artırmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Qi vd. 2013).

$$Cs=\frac{\int Idt}{vm\Delta V} \tag{5.1}$$



Şekil 5.19 Farklı rGO/Fe tuzu oranlarında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş rGO/ Fe_3O_4 kompozitlerine ait CV eğrileri

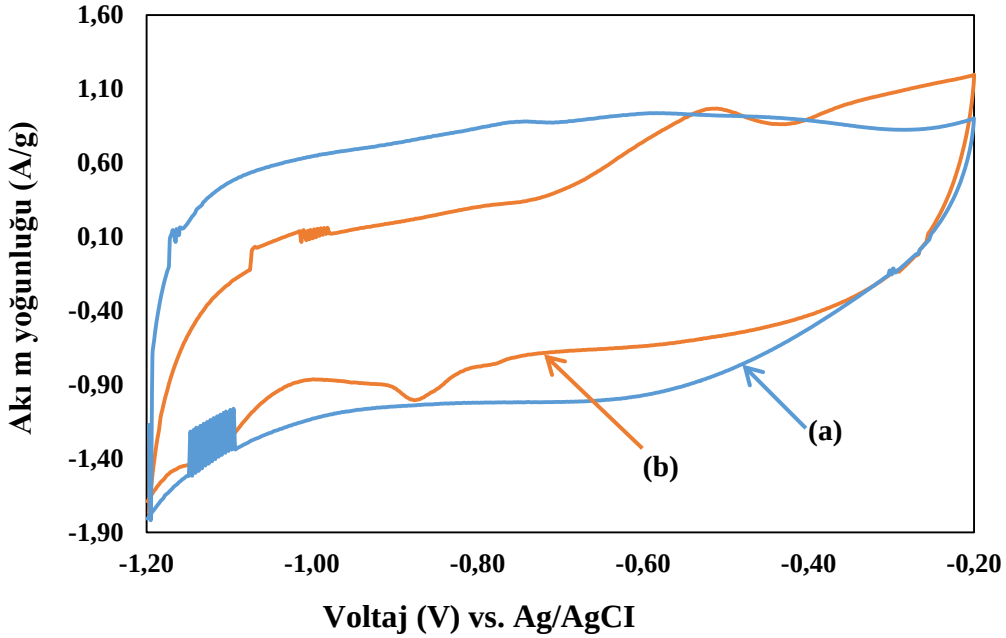
Sonuçlar karşılaştırıldığında ikili kompozit yapıların saf grafene kıyasla daha iyi bir elektrokimyasal performans sergilediğini göstermiştir. Fe_3O_4 nanotaneciklerin varlığı redoks tepkimelerinin gerçekleşmesine ve yapıya elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı yanında ekstra psödokapasitif özelik kazandırmasına neden olduğundan kapasitans değerlerinde artış gözlenmiştir. Demir oksit nanotaneciklerinin nanokompozit bileşimindeki artışı spesifik kapasitansın artmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra homojen tabakalar halinde elde edilen indirgenmiş grafen oksit aktif yüzey alanın artmasına neden olduğu için grafen oksit içeren nanokompozitlere kıyasla indirgenmiş grafen oksit içeren nanokompozitlerin spesifik kapasitansları daha yüksek bulunmuştur (Çizelge 5.1). Demir tuzlarının en yüksek kütle oranına sahip olduğu rGO1Fe32 nanokompozitinde ise fazla demir tuzu kullanımıyla demir oksit

nanıpartikülleri aglomerasyona uğramıştır ve malzemenin aktif yüzey alanı düşmüştür. Buna bağlı olarak ise spesifik kapasitansta ciddi bir düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 Saf grafen, GO/Fe_3O_4 ve rGO/Fe_3O_4 nanokompozitlerinin ait 5 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerine ait kapasitans değerleri

Örnek	Kapasitans, F/g
rGO	136,06
GO1Fe4	232,25
GO1Fe8	125,57
rGO1Fe1	242,45
rGO1Fe2	249,95
rGO1Fe8	499,30
rGO1Fe16	702,9
rGO1Fe32	107

Demir nitrat tuzunun demir oksit nanotanecik kaynağı olarak kullanıldığı ve çözücü ortamı olarak etilen glikol tercih edilen solvotermal yöntemde elde edilen SrGO/Fe_3O_4 ikili kompozitlerinin CV ölçümü eğrileri Şekil 5.20'de verilmiştir. Grafen oksit ve demir tuzu kütlece oranının 1:1 ve 1:2 alınarak elde edilen ikili yapıların döngüsel voltametri üzerinden hesaplanan spesifik kapasitansları sırasıyla 160.1 F/g ve 227, 85 F/g olarak belirlenmiştir. Kapasitans değerlerinin literatürle benzerliği görülmüştür (Anwar vd. 2015).

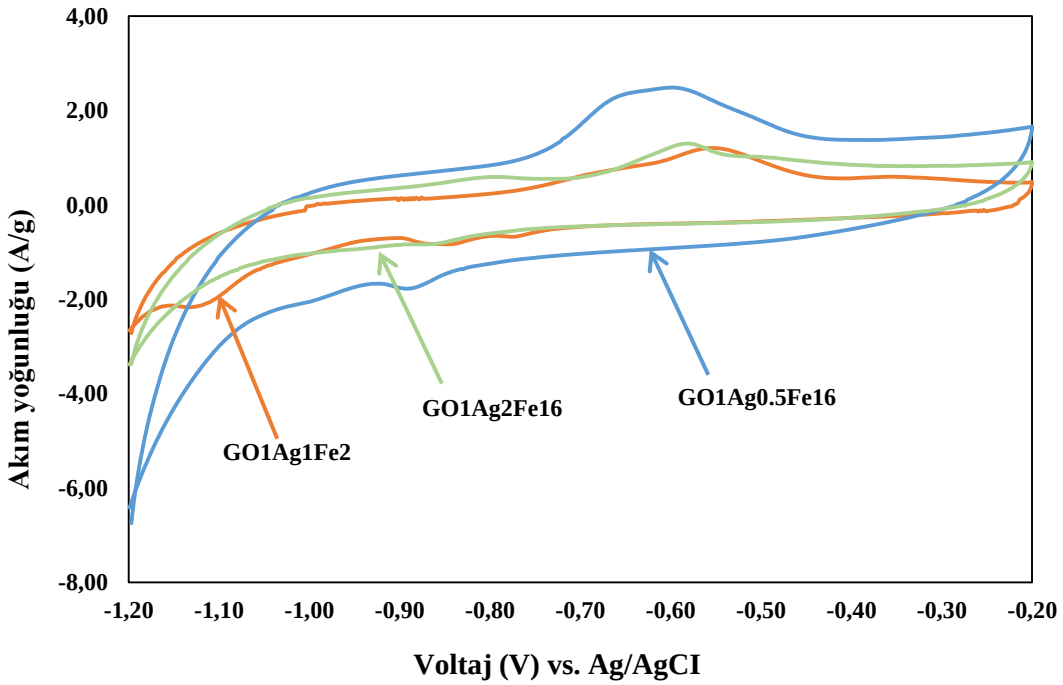


Şekil 5.20 Farklı GO/Fe tuzu oranlarında solvotermal yöntemle ile sentezlenmiş nanokompozitlere ait -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5 mV/s tarama hızına ait CV eğrileri (a) SrGO1Fe1 ve (b) SrGO1Fe2

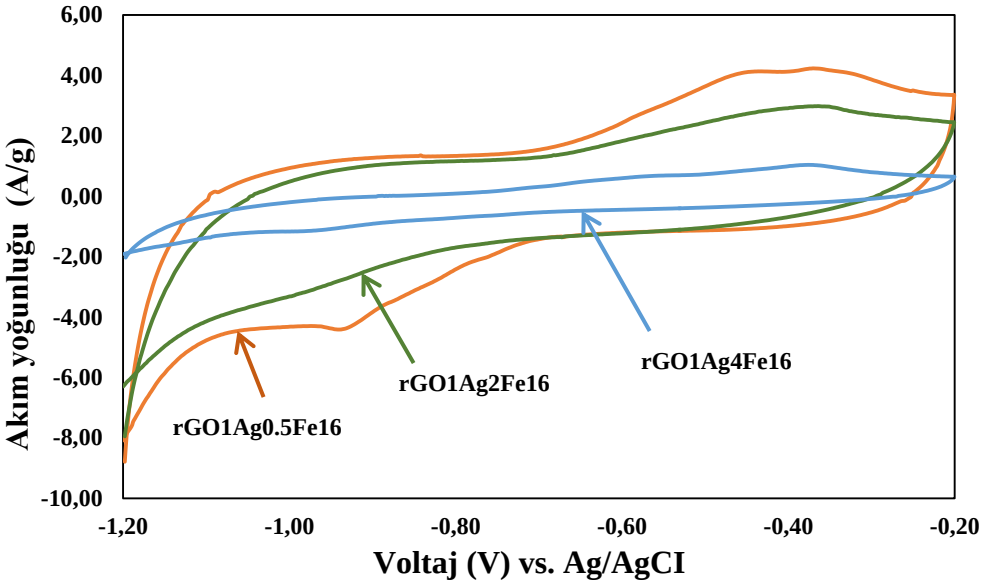
Birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemle elde edilen kütlece aynı oranlara sahip rGO/Fe_3O_4 (rGO1Fe2) ikili nanokompozit yapılarının CV ölçümleri sonucu spesifik kapasitansları karşılaştırıldığında birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen rGO1Fe2 nanokompozitinin daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu belirlenmiştir (rGO1Fe2 249,95 F/g; SrGO1Fe2 227,85 F/g). Bu yöntemle elde edilen nanokompozitin yüksek kararlılığı ve yüksek psödoakapasitif özeliği nedeniyle süperkapasitör elektrot malzemesi olarak daha avantajlı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi ile farklı GO/Ag/Fe tuzu oranlarında sentezlenen GO/Ag/Fe_3O_4 ve rGO/Ag/Fe_3O_4 üçlü nanokompozitlerinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında ve 5 mV/s tarama hızında ve 1M Na_2SO_4 elektroliti kullanarak elde edilen döngüsel voltametri eğrileri Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de verilmiştir. Şekil 5.21'de GO/Ag/Fe_3O_4 nanokompozitlerinin CV eğrileri verilmiştir. Farklı bileşimlerde hazırlanmış GO1Ag1Fe2, GO1Ag0.5Fe16, GO1Ag2Fe16 nanokompozitlerin spesifik kapasitansları sırasıyla 156,8 F/g, 220,1 F/g ve 430,15 F/g bulunmuştur. Yapıdaki

demiroksit nanotaneciklerin varlığı malzemeye elektriksel çift tabaka özeliğinin yanı sıra psödokapasitif özelik de kazandırmaktadır. Aynı zamanda Ag metali nanokompozitin iletkenlik özeliğini daha da artırmaktadır. rGO1Ag0.5Fe16, rGO1Ag2Fe16 ve rGO1Ag4Fe16 nanokompozitlerinin kapasitansları ise sırasıyla 843,65 F/g, 589,8 F/g, 218 F/g bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde ise en iyi kapasitansa sahip kompozitin demir oksit nanotaneciklerinin en fazla, Ag nanotaneciklerinin ise en az oranda bulunduğu rGO1Ag0.5Fe16 örneği olarak belirlenmiştir. CV eğrilerinde yükseltgenme pikleri -0.5 ve -0.4V'da indirgenme piki ise -0.9V'da belirgin bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.22) (Ma vd. 2014).

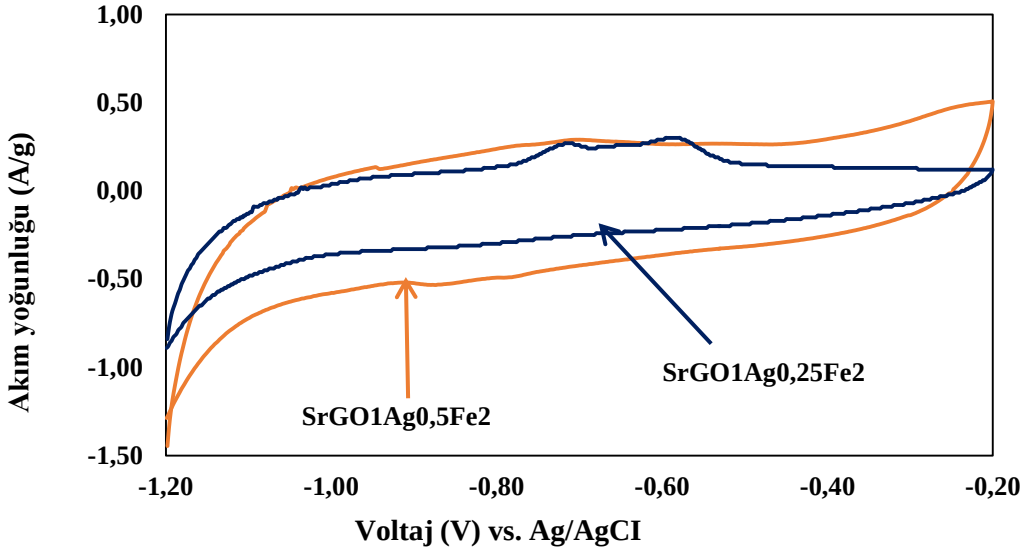


Şekil 5.21 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen (a) GO1Ag1Fe2, (b) GO1Ag2Fe6, (c) GO1Ag0.5Fe16 nanokompozitlerinin -1.2 ile -0.2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri

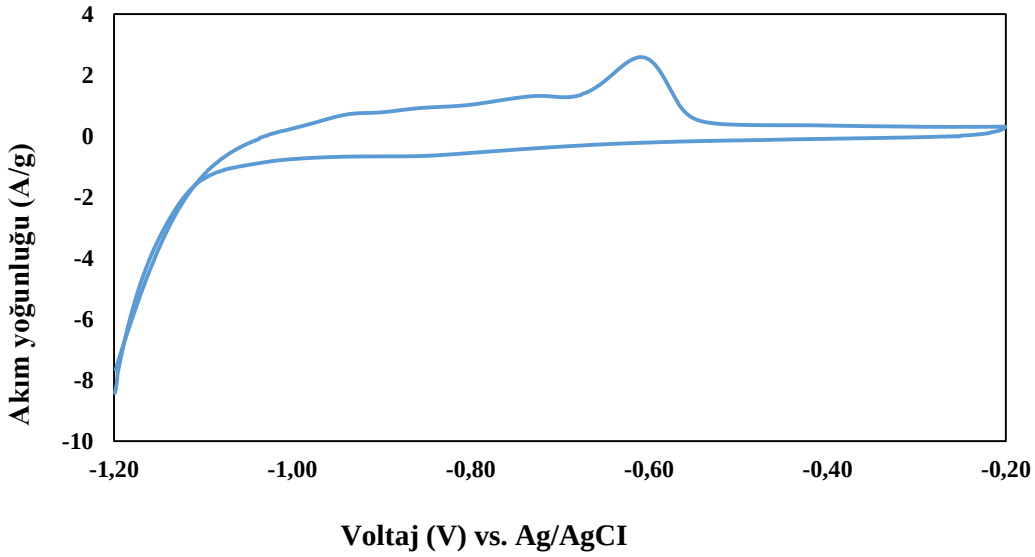


Şekil 5.22 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen (a) rGO1Ag1Fe2, (b) rGO1Ag1Fe6, (c) rGO1Ag1Fe8 nanokompozitlerinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri

Demir nitrat tuzunun demir oksit nanotanecik kaynağı olarak kullanıldığı ve çözücü ortamı olarak etilen glikol tercih edilen solvotermal yöntemde farklı GO/Ag/Fe tuzları oranlarıyla elde edilen üçlü kompozitlerin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitindeki CV eğrileri Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'de verilmiştir. Nanokompozit yapısındaki Ag bileşeni miktarının etkisinin incelendiği SrGO1Ag0.5Fe2, SrGO1Ag0.25Fe2 ve SrGO1Ag1Fe4 örnekleri için spesifik kapasitans değerleri 117,71 F/g, 108,27 F/g ve 191,23 F/g olarak belirlenmiştir. Ag nanotaneciklerinin miktar olarak daha fazla olduğu kompozitte kapasitans değeri daha yüksek bulunmuştur. Ag nanoparçacıkları tabakalar arasına dağılarak kompozitin aktif yüzey alanını artırmış ve daha fazla yük depolanmasını sağlamıştır.

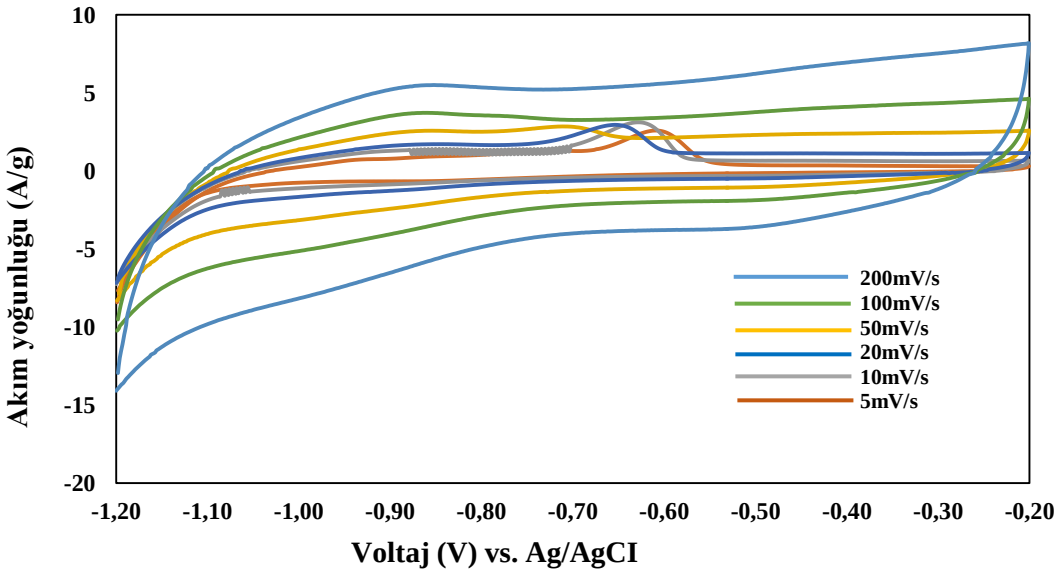


Şekil 5.23 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO/Ag/Fe_3O_4 kompozitlerinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrileri



Şekil 5.24 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Ag1Fe4 kompozitinin -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 5mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitinin kullanıldığı CV ölçümü eğrisi

Şekil 5.25'de en yüksek kapasitansa sahip SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri verilmiştir. Tarama hızları 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV/s olarak çalışılmış olup kapasitans değerleri sırasıyla 191,23 F/g, 142,35 F/g, 99,07 F/g, 69,95 F/g, 57 F/g ve 47,65 F/g olarak hesaplanmıştır. Tarama hızının artmasıyla elektrolitin elektrot yüzeyi ile temas süresi azalmış olup iyon difüzyaonu kısıtlanmış olur. Bu sebeple yüksek tarama hızlarında yapılan çalışmalarda spesifik kapasitans değerleri düşmektedir. Sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında benzerlik göstermektedir (Kalambate vd. 2015).



Şekil 5.25 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitinin -1,2V ve -0,2V çalışma aralığında farklı tarama hızlarına ait CV eğrileri

Birlikte çöktürme ve solvotermal yöntem ile sentezlenen üç bilşenli nanokompozit yapılarının CV ölçümleri sonucunda 5 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitansları Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde birlikte çöktürme yönteminde yapıdaki Ag miktarının artmasıyla nanokompozitin spesifik kapasitansında düşüş görülmektedir. Bunun nedeni ise artan Ag miktarı ile aglomerasyonun meydana gelmesi ve böylece aktif yüzey alanın küçülmesidir. Solvotermal yöntemde ise en yüksek spesifik kapasitansa sahip yapının en yüksek demir oksit miktarına sahip olan nanokompozit olduğu görülmektedir.

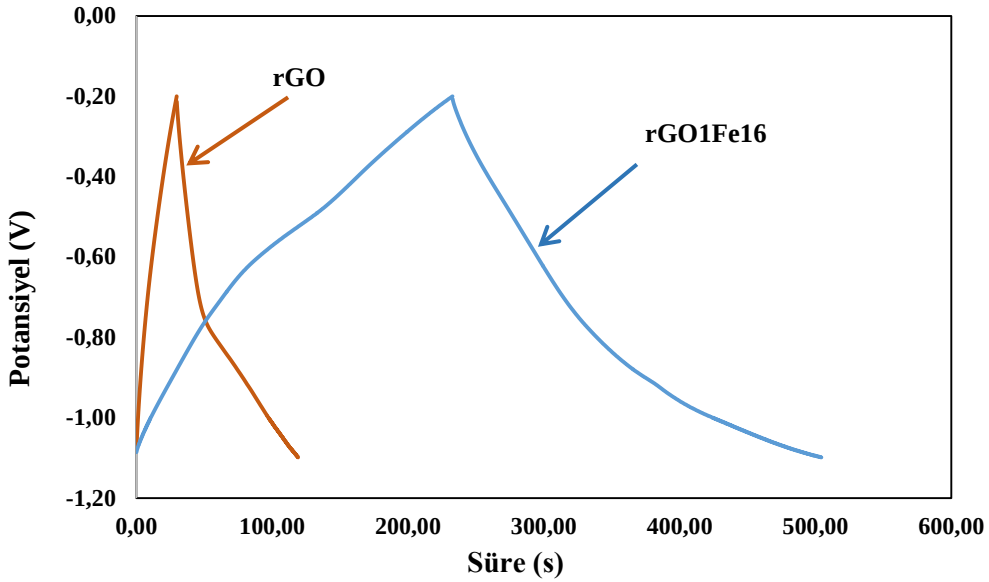
Çizelge 5.2 Birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemle elde edilen üç bileşenli rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompoztlerine ait spesifik kapasitans sonuçları

Örnek	Kapasitans, F/g
rGO1Ag0.5Fe16	843,65
rGO1Ag2Fe16	589,8
rGO1Ag4Fe16	218
SrGO1Ag1Fe4	191,23
SrGO1Ag0.5Fe2	117,71
SrGO1Ag0.25Fe2	108,27

Hazırlanan süperkapasitör elektrot malzemelerinin galvanostatik şarj/deşarj ölçümü ile sabit akım altında şarj/deşarj eğrileri elde edilmiştir. GŞD ölçümleri sonucunda yapıların spesifik kapasitansları eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

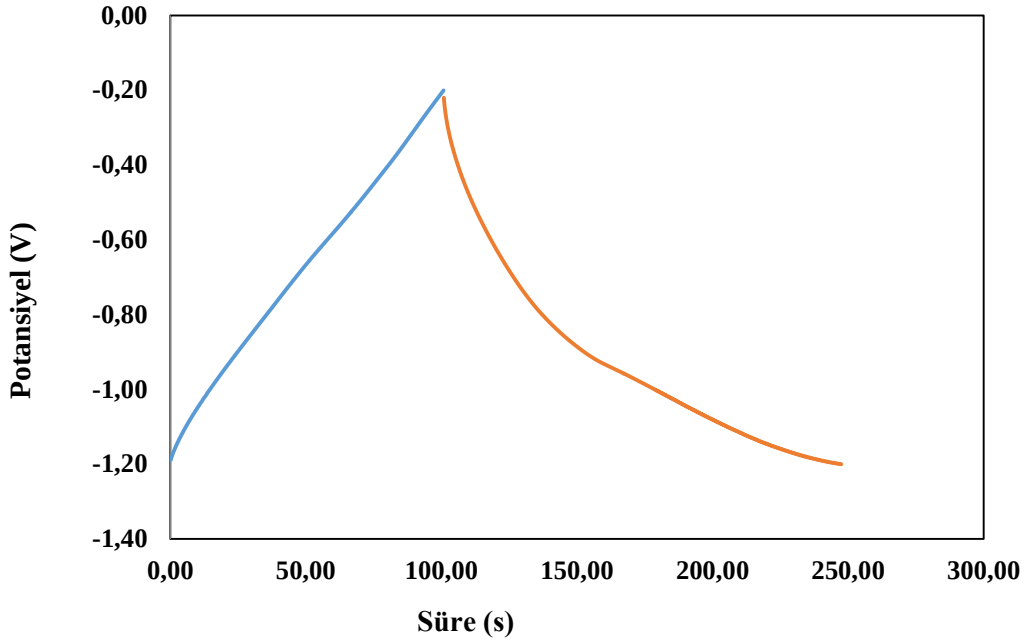
$$Cs=\frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{5.2}$$

Saf grafene ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen rGO1Fe16 ikili kompozite ait ölçüm 0,5 A/g akım yoğunluğunda -1,2 ile -0,2V potansiyel çalışma aralığında üçlü elektrot sistemi kullanılarak şarj deşarj analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.26). Elde edilen eğrilerde ilk eğim süperkapasitörün şarj süresini ifade ederken ikinci eğim ise deşarj süresini göstermektedir. Ölçüm sonucunda saf grafene ait spesifik kapasitans 100.31 F/g, rGO1Fe16 ikili nanokompozite ait spesifik kapasitans 305,05 F/g olarak hesaplanmıştır. Yapıya katkılanan demir oksit tuzları saf grafene kıyasla kompozite psödokapasitif özelik kazandırarak spesifik kapasitansı arttırmıştır.



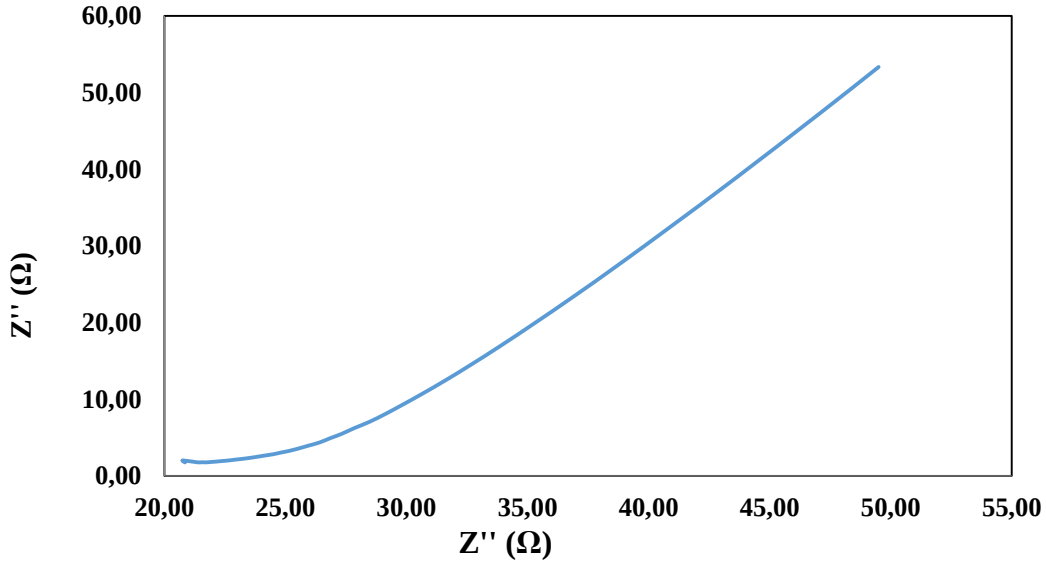
Şekil 5.26 -1,2 ile -0,2V aralığında 0,5A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

Solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenen üçlü nanokompozit yapısının da şarj-deşarj performansı yine aynı koşullar olan 0,5 A/g akım yoğunluğunda -1,2; -0,2V aralığında üçlü elektrot sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.27'de SrGO1Ag0,5Fe2 kompozitine ait GŞD eğrisi görülmektedir. Bu ölçümün sonucunda yapının spesifik kapasitansı 73,6 F/g olarak belirlenmiştir.



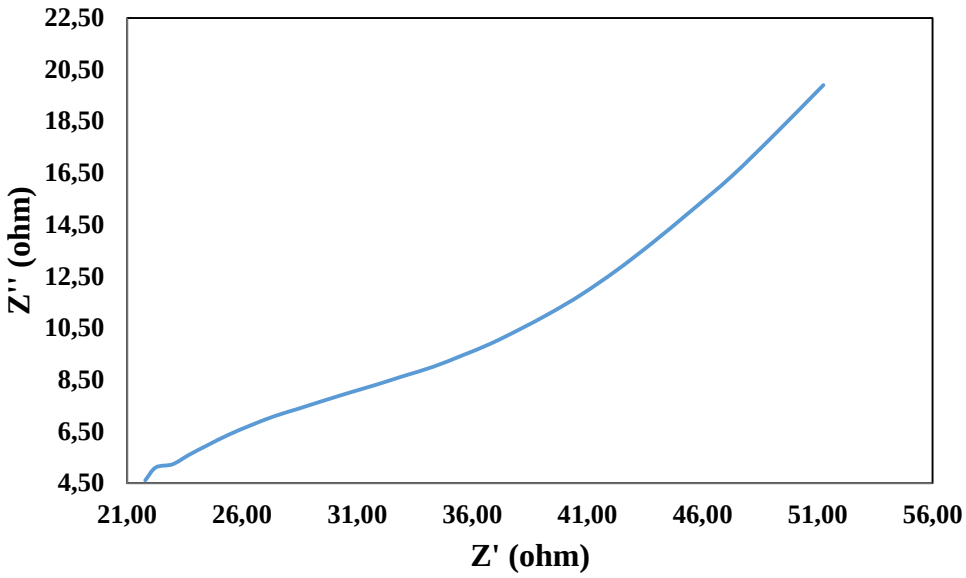
Şekil 5.27 Solvotermal yöntem ile sentezlenen SGO1Ag0,5Fe2 üçlü yapısının -1,2 ile -0,2V aralığında 0,5A/g akım yoğunluğundaki GŞD grafiği

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile süperkapasitör elektrot malzemelerimizin eşdeğer seri direnci ve sistemin direnç özelikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Bu ölçüm sonucunda elde edilen verilerin Nyquist çizimine dönüştürülmesi ve bu Nyqusit grafiğinde yer alan yarım dairenin çapı ve düşük frekans bölgesindeki lineer kısmın eğimi incelenerek değerlendirilmiştir. Şekil 5.28'de birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan rGO1Ag1Fe6 üçlü nanokompozitin Nyquist grafiği verilmiştir. rGO1Ag1Fe6 örneğinde iç direncin büyüklüğünün yarım daire çapıyla orantılı olarak düşük olduğu, Fe_3O_4 ve Ag nanotaneciklerinin varlığı nedeniyle de elektrolit-elektrot ara yüzeyinde hızlı iyon transferi sayesinde elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği söylenebilmektedir (Vanitha vd. 2015).



Şekil 5.28 Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan rGO1Ag1Fe6 üçlü yapısının Nyquist grafiği

Solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Ag0,5Fe2 üçlü nanokompozit yapısının üçlü elektrot sistemle elektrokimyasal empedansı ölçülmüş ve sonuç Nyquist grafiği olarak Şekil 5.29'da verilmiştir. Nanokompozitin grafiği yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen yarım dairenin çapının küçük olması elektrotun iç direncinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum elektrolit-elektrot arasındaki iyon geçişinin kolaylıkla gerçekleşmesinden ve iyonların bir dirençle karşılaşmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.29 Solvotermal yöntemle sentezlenen SrGO1Ag0,5Fe2 üçlü yapısının Nyquist grafiği

Üç bileşene sahip nanokompozit yapılarının üçlü elektrot sistemiyle elektrokimyasal ölçümlerine alternatif olarak ikili elektrot sistemi ile de analizler gerçekleştirilmiştir. Bu ikili ölçüm sisteminde iki elektrot, bu iki elektrot arasında iyon transferine yardımcı olan elektrolit sıvısıyla ıslatılmış seperatör kullanılmaktadır. İkili elektrot sistemi ile spesifik kapasitansın hesaplanmasında kullanılan eşitlikler CV ölçümü ve şarj/deşarj ölçümü için sırasıyla aşağıda verilmiştir (Saha vd. 2014).

CV ölçümlerinden spesifik kapasitansın hesaplanması için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır;

$$Cs = 4 \times \frac{\Delta q}{\Delta V \times m} \tag{5.3}$$

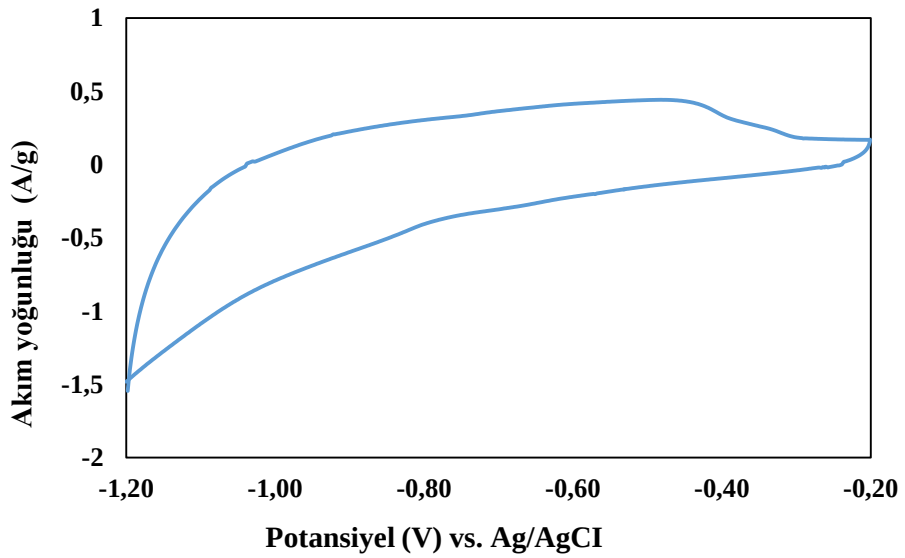
Bu eşitlikte Δq belli bir çalışma potansiyel aralığındaki tarama hızı için akımın integre edilmesiyle elde edilen yük farkını, ΔV çalışma potansiyel aralığını, m iki elektrotun toplam kütlesini ifade etmektedir.

Şarj deşarj ölçümlerinde spesifik kapasitansın hesaplanmasında ise eşitlik 5.4 kullanılmıştır.

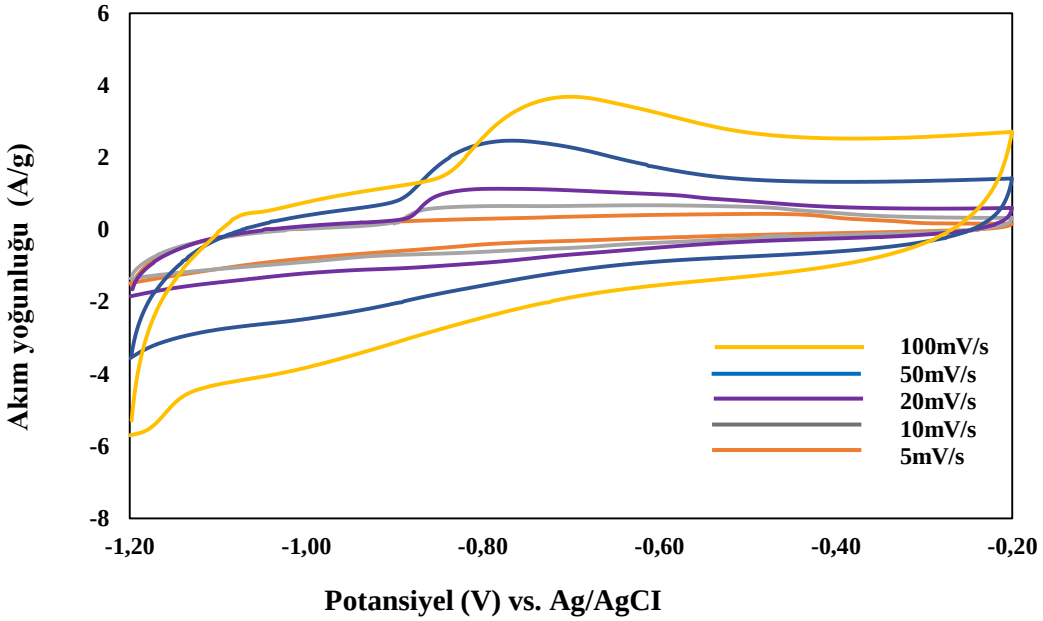
$$Cs = 4 \times \frac{\Delta t \times I}{\Delta V \times m} \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte, Δt deşarj süresinin, I deşarj akımını, ΔV çalışma potansiyel aralığını, m iki elektrotun toplam kütlesini ifade etmektedir (Saha vd. 2014).

SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait CV grafikleri verilmiştir. Bu kompozite ait spesifik kapasitans CV eğrisinden 5 mV/s tarama hızında -1,2 ile -0,2V çalışma aralığında 122,47 F/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.30). Şekil 5.31'de ise aynı nanokompozite ait farklı tarama hızlarında (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s) CV eğrileri görülmektedir. SrGOAg1Fe4 nanokompozitinin farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları sırasıyla 122,47 F/g, 85,05 F/g, 63,03 F/g, 50,28 F/g ve 31,83 F/g olarak hesaplanmıştır. Tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitansın düştüğü görülmektedir.

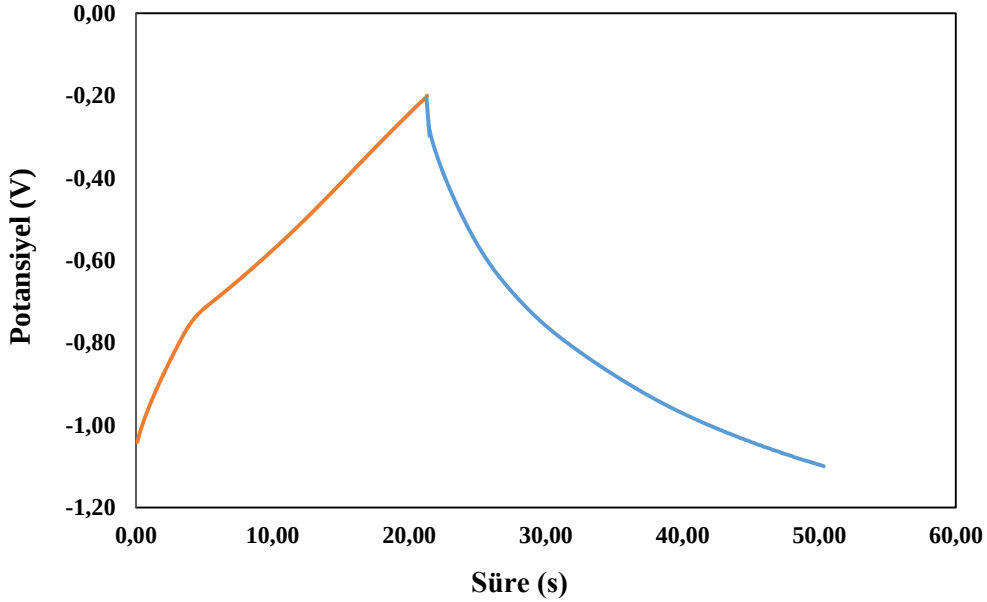


Şekil 5.30 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait 5mV/s tarama hızında -1,2 ile -0,2V potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki CV eğrisi

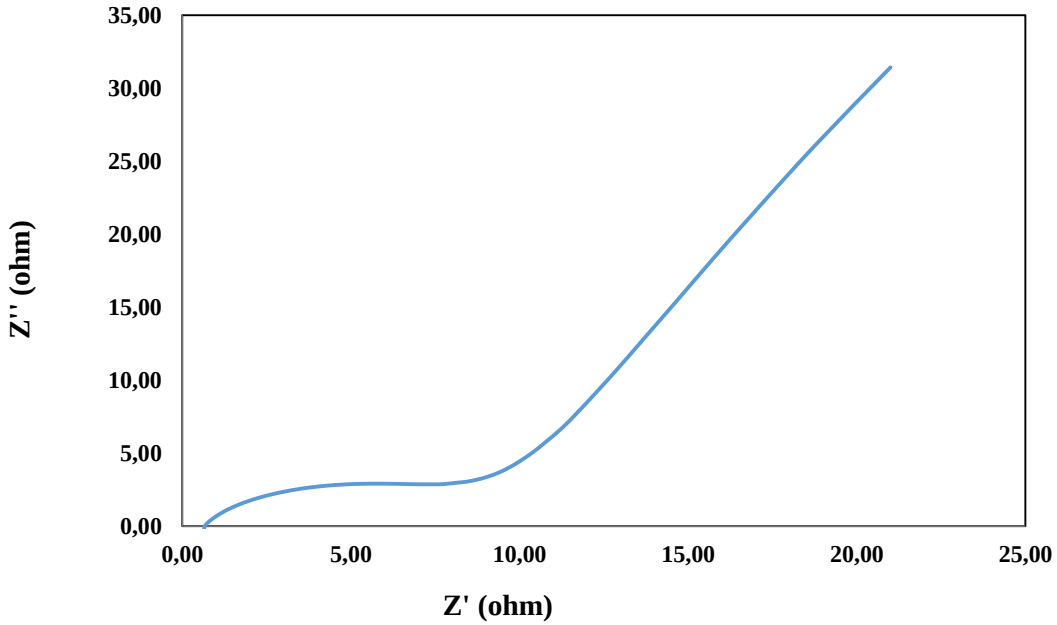


Şekil 5.31 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait farklı tarama hızlarında -1,2V ile 0,2V potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki CV eğrileri

SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait şarj deşarj eğrisi de Şekil 5.32'de verilmiştir. Bu ölçüm üzerinden malzemenin spesifik kapasitansı 59,25 F/g olarak belirlenmiştir. Şekil 5.33'de ise Nyquist grafiği görülmektedir ve bu grafikte iç direnci simgeleyen yarım dairenin çapının büyüklüğü belirgin bir şekilde görülmektedir. İkili ölçüm sistemlerinde özelikle seperatör kaynaklı iç direnç oluşumu oldukça yüksek gözlenmektedir bu nedenle de elektrot malzemesinin spesifik kapasitansında üçlü elektrot sistemine göre düşüşler gözlemlenmektedir.



Şekil 5.32 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozite ait 1 A/g akım yoğunluğunda -1,2 ile -0,2 V aralığında potansiyel çalışma aralığında 1M KOH elektrolitinin kullanıldığı ikili elektrot ölçüm sistemindeki şarj/deşarj eğrisi



Şekil 5.33 SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitine ait Nyquist grafiği

6. DEĞERLENDİRME

Tez kapsamında metal/metal oksit katkılı grafen temelli nanokompozit yapıları sentezlenmiş; bu yapıların süperkapasitör uygulamaları için elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

- Birlikte çöktürme ve solvotermal yöntem ile sentezlenen (rGO1Fe1, rGO1Fe8, rGO1Fe16, SrGO1Fe1, SrGO1,Fe2, rGO1Ag1Fe2, rGO1Ag1Fe6, rGO1Ag1Fe8, SrGO1Ag0.25Fe2, SrGO1Ag0.5Fe2 ve SrGO1Ag1Fe4) nanokompozitleri UV-vis, FTIR, SEM, TEM analizleriyle karakterize edilmiş ve nanokompozit yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

- Grafen oksitten grafen eldesi basamağında Cetraria Islandica likenin özütü indirgeme ajanı olarak kullanılmıştır. Farklı liken özütü miktarlarında ve farklı deney sürelerinde en uygun sentez koşulları araştırılmıştır. Elde edilen bulgulardan indirgeme işlemi gerçekleşmiş olsa bile biyolojik bir indirgeme ajanı olan likenin kalıntılarının rGO tabakalarının üstünde kalması nedeniyle elektrokimyasal performansı negatif anlamda etkilediği görülmüştür. En iyi performansı sergileyen yapıların glikoz indirgeme ajanıyla elde edildiği saptanmıştır.

- rGO/Fe_3O_4 nanokompoziti birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda en yüksek kapasitans değerleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen rGO1Fe16 nanokompoziti için 702,9 F/g; solvotermal yöntem ile sentezlenen SrGO1Fe2 nanokompoziti için 227,85 F/g olarak hesaplanmıştır. mg GO/mg Fe tuzları oranın 1/1 olduğu kompozitlerin birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemi ile sentezlenmesi sonucunda ikili kompozit yapıların spesifik kapasitansları rGO1Fe1 için 242,45 F/g; SrGO1Fe1 için ise 160,1 F/g olarak hesaplanmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen demir oksit nanotaneciklerinin boyutlarının daha küçük olmasından kaynaklı olarak yüzey alanı daha da artmakta ve malzemenin spesifik kapasitansı da buna bağlı olarak yükselmektedir.

- rGO/Ag/Fe_3O_4 nanokompoziti birlikte çöktürme ve solvotermal yöntemleri ile sentezlenmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenen 1:0.5:16 kütle oranına sahip nanokompozitin üçlü elektrot sisteminde 5 mV/s tarama hızında 1M Na_2SO_4 elektrolitindeki spesifik kapasitansı 843,65 F/g, solvotermal yöntem ile sentezlenen rGO/Ag/Fe_3O_4 (1:1:4) nanokompoziti içinse aynı şartlarda gerçekleştirlen ölçümler sonucunda spesifik kapasitansı 191,23 F/g olarak hesaplanmıştır. EIS ölçümleri sonucunda ise yarım daire çapının düşük olmasıyla nanokompozitlerin iç dirençlerinin düşük olduğu ve yüksek iyon transferine sahip olduğu görülmüştür.

- SrGO1Ag1Fe4 nanokompozitinin ikili elektrotla elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Yapısında bulunan demiroksit nanoparçacıklar nedeni ile kararsız bir yapıya sahip olan nanokompozitin ikili elektrot sistemiyle gerçekleştirilen CV ölçümünde spesifik kapasitansı 122,47 F/g olarak bulunmuştur. Üçlü elektrot sistemine kıyasla (191,23 F/g) daha düşük bir performans sergileyen yapının Nyquist eğrisinde ise iç direnci temsil eden yarım daire çapı oldukça büyük bulunmuştur. Bunu nedeni ise elektrot aktif yüzey alanın direkt değilde seperatör aracılığıyla elektrolitle temas etmesidir. Seperatör kaynaklı iç direnç artmakta bu nedenle malzemenin performansı daha da düşmektedir.

- Sonuç olarak üçlü kompozit yapısı, kendisini oluşturan saf bileşenlerine göre daha yüksek elektrokimyasal performans sergilemektedir. Metal/metal oksit kullanımıyla grafenden kaynaklanan aglomerasyon engellenerek elektrot için aktif yüzey alanı artırılabilmektedir. Yapılan katkılama sonucunda süperkapasitörün yüksek iletkenlik kazanması sağlanmakta, grafen kullanımıyla spesifik yüzey alanı; demir oksit kullanımıyla malzemenin psödokapasitif özeliği ve uygun oranda Ag kullanımı ile ise iyon difuzyon yolu artırılarak şarj-deşarj sonucu oluşabilecek şişme-büzülme kaynaklı deformasyon önlenebilmektedir.

KAYNAKLAR

Ankamwar, B., Das, P. Sur, U. K. 2016. Graphene gold nanoparticles as on electrode material in supercapacitors. 90(4), 391-397.

Anwar, A. W., Majeed, A., Iqbal, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F., Rafique, H. M. 2015. Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal oxide Nanocomposite: A Review. Journal of Material Science & Technology, 31, 699-707.

Chaudhary, M., Doog, R., Kumar, N., Tseng, T. Y. 2017. Ternary Au/ZnO/rGO nanocomposites electrodes for high performance electrochemical storage devices. Applied Surface Science, 420, 118-128

Chee, W.K., Lim, H.N., Harrison, I., Chong, K.F., Zainal, Z., Ng, C.H. and Huang, N.M. 2015, Performance of Flexible and Binderless Polypyrrole/Graphene Oxide/Zinc Oxide Supercapacitor Electrode in a Symmetrical Two-Electrode Configuration. Electrochimica Acta. 157, 88-94.

Chen, T., Dai, L. 2013. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. Materials Today, 16, 272-280.

Cheng, J. P., Shou, Q. L, Wu, J. S., Liu, F., Dravid, V. P., Zhang, X. B. 2013. Influence of component content on the capacitance of magnetite/reduced graphene oxide composite. Journal of Electroanalytical Chemistry, 698, 1-8.

De Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi, R.K., Yomura, M. 2017. Chemical reduction of graphene oxide using green reductant. Carbon, 119, 190-199.

Donne, S.W. 2013. General Prnciples of Electrochemistry. Beguin, F., Frackowiak, E.(Eds.) Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-64.

Fang, W., Zhang, H., Wang, X., Wei, W., Shen, Y., Yu, J., Liang, J., Zheng, J. and Shen, Y. 2017. Facile synthesis of tunable plasmonic silver core/magnetic Fe_3O_4 shell nanoparticles for rapid capture and effective photothermal ablation of bacterial pathogens. Royal Society of Chemistry, 41, 10155-10164.

Fic, K., G. Lota, and E. Frackowiak. 2012. Effect of Surfactants on Capacitance Properties of Carbon Electrodes. Electrochimica Acta, 60, 206-212

Gao, L.L., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M., Yang, P. 2016. Ultra small and highly disperdes Fe_3O_4 nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor applicaiton. Electrochimica Acta, 190, 566 -573.

Geim, A.K. and Novoselov, K.S. 2007. The Rise of Graphene. Nature Materials, 6, 183-191.

Gonzales, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R. 2016. Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 1189-1206.

Gongadze, E., Petersen, S., Beck, U., Rienen, U. 2009. Classical Models of the Interface between an Electrode and Electrolyte. COSMOL Conference. Milan.

Grace, A. N., Pandian, K. 2006. One pot synthesis of polymer procted gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol. Colloids and Surfaces, 290, 138-142.

Hasany, S. F., Abdurahman, N. H., Sunarti, A. R., Jose, R. 2013. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Chemical Synthesis and Applicatons Rewiev. Journal of Applied Physics, 9, 561-575.

Hong, W.T., Risch, M., Stoerzinger, K.A., Grimaud, A., Suntivich, J.,Shao-Horn, Y. 2015. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis. Energy and Environment Sci. 8, 1404-1427.

Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M, Blighe, M. F., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Hoolland, B., Byrne, M, Gun'Ko, Y., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurty, S., Goohue, R., Hutchison, J., Scard, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J. N. 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3, 563-568.

Hur, S.H. and Park, J.M. 2013. Graphene and its application in fuel cell catalysis: a review. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 8 (2), 218-233.

Kakaei, K., Esrafilli, M. D., Ehsani, A. 2019. Graphene-based Elektrochemical Supercapacitors. Graphene Surfaces, Particles and Catalysts. Interface Science and Technology, Chapter 9, 27, 339-386.

Kalambate, P. K., Dar, A. R., Karna, S.P., Srivastava, A. K. 2015. High performance supercapacitor based on glassy carbon electode. Journal of Power Sources, 276, 262-270.

Khalil, I., Julkapli, N. M., Yehye, W. A., Basirun, W. J. and Bhargava, S. K. 2016. Graphene-Gold Nanoparticles Hybride-Synthesis Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor. Materials. 9, 1-38.

Khan, M, Tahir, M. N., Adil. F. S., Khan, H., Siddiqui, M. R. H., Al-warthan, A. And Tremel, W. 2018. Graphene based metal and metal oxide nanocompsite: Synthesis, properties and their application. Royal Society of Chemistry, 18, 753.

Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., Mamba, B. B. 2017. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. Materials Science and Engineering B, 215, 37-55.

Li, L., Gao, P., Gai, S., He, F., Chen, Y., Zhang, M., Yang, P. 2016. Ultra small and highly dispersed Fe3O4 nanoparticles anchored on reduced graphene for supercapacitor application. Electrochimica Acta, 190, 566-573.

Li, X., Zhong, Q., Zhang, X., Li, T. and Huang, J. 2015. In-situ polymerization of polyaniline on the surface of graphene oxide for high electrochemical capacitance. Thin Solid Films, 584, 348-352.

Li, Y., Wang, G., Jin, J., Wang, X. 2013. Using active carbon as counter electrodes: A two electrode configuration for pulse amperometric detection. Journal of Electroanalytical Chemistry, 705, 13-18.

Liu, G., Jiang, W., Wang, Y., Zhang, S., Sun, D., Liu, J., Li, F. 2015. One pot syntehesis of Ag@ Fe_3O_4/reduced graphene oxide composite with excellent electromagnetic absorption properties. Creamices International, 41, 4982-4988.

Liu, M., Sun, J. 2014. In situ growth of monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles on graphene as flexible paper for supercapacitor. Journal of Material Chemistry A, 2, 12068- 12074.

Lokhande, V.C., Lokhande,A.C., Lokhande, C.D, Kim, J.H., Ji, T. 2016. Supercapacitve composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. Journal of Alloys and Compounds. 682, 381-403.

Lota, G., Centeno, T.A., Frackpwiak, E. and Stoeckli, F. 2008. Improvement of the structural and chemical properties of a commerrcial actived carbon for its application in electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 53, 2210-2216

Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J, Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G. S. and Coleman, J. N. 2009. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. American Chemical Society. 131, 3611-3620.

Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G. And Zhou, H. 2014. Ag nanoparticles decorated MnO_2/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors. Chemical Engineering Journal, 252, 95-103.

Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. and Nerkar, J. 2013. General properties of electrochemical capacitors. Beguin, F., Frackowiak, E.(Eds.) Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69-10.9

Pang, L.Y., Lim, S., Ong, H.C., Chong, W.T. 2016. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. Ceramic İnternational, 42, 9-34.

Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J. 2017. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposite. Progress in Material Science, 90, 75- 127.

Patil, S.J., Dubal, D.P., Lee, D.W. 2020. Gold nanoparticles decorated rGO-$ZnCo_2O_4$ nanocomposite: A promising positive electrode for high performance hybride supercapacitors. Chemical Enginnering Journal, 379, 122211.

Pei, S., Cheng, H.-M. 2012. The reduction of graphene oxide. Carbon, 50, 3210-3228

Phiri, J., Gane, P. and Maloney, T.C. 2017. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. Material Science

Poonam, S., Sharma, K., Arora, A., Tripathi, S.K. 2019. Rewiev of Supercapacitors: Materials and devices. Journal of Energy Storage, 21, 801-825.

Pei, S., Cheng, H.-M. 2012. The reduction of graphene oxide. Carbon, 50, 3210-3228.

Qi, T., Jiang, J., Chen, H., Wan, H., Miao, L., Zhang, L. 2013. Synergistic effect of Fe_3O_4/reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitors with goog cycling life. Electrochimica Acta, 114, 674-680.

Qi, Z., Huang, S.i Younis, A., Dewei, C. and Li, S. 2016. Nanostructured Metal Oxides-Based Electrode in Supercapacitor Applications. Supercapacitor Design and Applications, 4, 67- 88.

Rafenia, M., Bigham, A., Tbrizi, S. A. H. 2018. Solvothermal Synthesis of Magnetic Spinel Ferrites. Journal of Medical Signals and Sensors, 8(2), 108-118.

Rao, C.N.R. 1989. Transition metal oxides. Annual Rewiev Physical of Chemistry, 40, 291-326.

Raut, A.S, Parker, C.B and Glass, J.T .2010. A method to obtain a Ragone plot for evaluation of carbon nanotube supercapacitor electrodes. Journal of Materials Research, 25, 1500-1506.

Saha, S., Jana, M., Samanta, P., Murnu, N.C., Kim, N.H., Kuila, T. and Lee, H. J. 2014. Hydrothermal synthesis of Fe_3O_4/RGO composites and investigation of electrochemical performances for energy storage applications. Royal Society of Chemistry, 4, 44777-44785.

Saldan, I., Dobrovetska, O., Sus, L., Makota, O., Pereviznyk, O., Kuntyi, O., Reshetnyak, O. 2017. Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials. Journal of Solid State Electrochemistry, 5, 3835- 3858).

Shaik, M.R., Alam, M.,Adil, S. F., Kuniyil, M., Al-Warthan, A., Siddiqui, M. R. H., Tahir, M. N., Labis, J. P., Khan, M. 2019. Solvothermal Preparation and Electrochemical Characterization of Cubic ZrO2 Nanoparticles/Highly Reduced Graphene (HRG) based Nanocomposites. Materials, 12, 711.

Sharma, P., Bhatti, T.S. 2010. A review on electrochemical double-layer supercapacitors. Energy Conversion and Managment, 51, 2910 -2912.

Shayeh Shabahi, J., Ehsani, A., Ganjali, M.R., Norouzi, P. and Jaleh, B. 2015. Conductive polymer/reduced graphene oxide/ Au nanoparticles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors. Applied Surface Science, 353, 594-599.

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S. 2011. Graphene based materials: Past, present and future. Progress in Material Science, 56, 1178-1271.

Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. 2010. Production, properties and potential of graphene. Carbon, 48, 2127-2150.

Song, M. and Cai, D. 2012. Graphene Functionalization: A Review. RSC Nanoscience & Nanotechnology, 26, 1-40.

Sun, Y., Wu, Q. and Shi, G. 2010. Graphene based new energy materials. Review Energy and Environmental Science, 4, 1113-1132.

Tran, M. H., Jeang, H. K. 2015. Synthesis and characterization of silver nanoparticles doped reduced graphene oxide. Chemical Physics Letters, 630, 80-85.

Vanitha, M., Keerthi, P. C., Balasubramanian. 2015. Ag nanocrystals anchored CeO_2/graphene nanocomposite for enhanced supercapacitor applications. Journal of Alloys and Compounds. 644, 534-544.

Wang, Q., Jiao, L., Du, H., Wang, Y., Yuan, H. 2014. Fe_3O_4 nanopartcles grown on grphene as advanced electrode materials for supercapacitors . Journal of Power Sources, 245, 101-106.

Wang, Z., Liu, C.-J. 2015. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective. Nano energy, 11, 277-293

Xu, B., Wu, F.i Chen, R., Cao, G., Chen, S., Wang, G., Yang, Y. 2006. Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors. Journal of Power Sources, 158, 773-778.

Yang, F., Ding, J., Liu, Y., Wang, Z., Cai, Q., Zhang, J. 2015. Fabrication of magnetic irregular hexagonal- Fe_3O_4 sheets/reduced graphene oxide composite for supercapacitors. Synthetic Metals, 209, 473-479.

Yan, Y., Wang, T., Li, X., Pang, H. and Xue, H. 2017. Noble metal-based materials in high-performance supercapacitors. Royal Society of Chemistry, 4, 33-51.

Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z. 2014. Recent Advanced in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. Advanced Energy Materials, 4, 1-43.

Yıldırım, N. 2017. Mikron alti boyutlarda küresel karbon partiküllerin sentezi ve süperkapasitör elektrotlarinda kullanimi.Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 11-15.

Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013(a). Hybride nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. Nano Energy, 2, 213-224.

Yu, S., Yin, Y. And Liu, J. 2013(b). Silver nanoparticles in the environment. Environmental Science: Processes and Impacts, 15, 78-92.

Zhang, J. And Zhao, X.S. 2012. On the Configuration of Supercapacitors for Maximing Electrochemical Performance. Chemsuschem, 5, 818- 841.

Zhang, J., Zhang, Z., Jio, Y., Yang, H., Li, Y., Zhang, J., Gao, P. 2019. The graphene/lanthanum oxide nanocomposites as electrode materials of supercapacitors. Journal of Power Sources, 419, 99-105.

Zhang, S., Pan, N. 2014. Supercapacitors Performance Evaluation. Advanced Energy Materials, 1-19.

Zhang, L.L., Zhao, X.S. 2009, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, Chemical Society Reviews, 38, 2520- 2531.

Zheng, L., Zhang, G., Zhang, M., Guo, S., Liu, Z.-H. 2012. Preparation and capacitance performance of Ag-graphene based nanocomposite. Journal of Power Sources, 201, 376-381.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seray AKIN

Doğum Yeri : Bandırma / BALIKESİR

Doğum Tarihi : 21.10.1990

Medeni Hali :Evli

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Düzce Arsal Anadolu Lisesi (2004-2008)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2014)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Aralık 2019)

Çalıştığı Kurumlar

1. Drosan İlaçları San. Tic. A.Ş. ve ARGE (Kalite Kontrol Uzman Yardımcısı, Haziran 2018)

Bildiri, Sunumlar

1. International Congress On Chemistry And Materials Science, 5-7 Ekim 2017, Ankara, (Sözlü Sunum)