T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yüksek Performanslı Hibrit Enerji Depolama Platformları için Akıllı Elektrot Malzemelerin Geliştirilmesi

Tahane ALOMEARE

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sinem ORTABOY SEZER

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 11.05.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Sinem ORTABOY SEZER(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Ünversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Elif ÇALIŞKAN SALİHİ
Marmara Üniversitesi
Eczacılık Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-35441 numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, FYL-35441 numaralı Yüksek Lisans Tez projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca verdiği değerli tavsiyeleri, sürekli desteği ve tezimin hazırlanmasında sunduğu katkıları nedeniyle danışmanım Sayın Doç. Dr. Sinem ORTABOY SEZER'e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Araştırma Laboratuvarını kullanma sürecinde yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Zeliha GÖKMEN'e, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Cemal ÖZEROĞLU'ya ve Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif TÜRKER ACAR'a en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek Lisans eğitimim süresince bana maddi ve manevi olarak desteklerinin yanı sıra gösterdikleri sabır ve anlayıştan dolayı aileme en derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamı mali olarak FYL-35441numaralı Yüksek Lisans Projesi ile destekleyen İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Birimi'ne teşekkür ederim.

Mayıs 2022 Tahane ALOMEARE

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **5**
2.1. KAPASİTÖRLER 5
Kapasitörlerin Tarihçesi 6
2.1.2. Kapasitörlerin Türleri 7
2.1.2.1. Elektrostatik Kapasitörler *8*
2.1.2.2. Elektrolitik Kapasitörler *8*
2.1.2.3. Elektrokimyasal Kapasitörler (Süperkapasitörler) *8*
2.2. SÜPER KAPASİTÖRLER 9
2.2.1. Süperkapasitörlerin Türleri 10
2.2.1.1. Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EÇTK) *11*
2.2.1.2. Pseudokapasitörler *15*
2.2.1.3. Hibrit Kapasitörler *16*
2.2.2. Süper Kapasitörlerin Kullanım Alanları 17
2.2.3. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri 18
2.2.3.1. Grafen, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit *19*
2.2.3.2. İletken Polimerler *21*
2.2.3.3. Metal Sülfürler *23*
2.3. İLETKEN POLİMER, METAL SÜLFÜR VE GRAFEN OKSİT İLE YAPILMIŞ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 24
2.4. ELEKTROKİMYASAL ANALİZ YÖNTEM VE TEKNİKLERİ 27
2.4.1. Çevrimsel Voltametri (CV) 27
2.4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Tekniği (GCD) 28

2.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 29
3. MALZEME VE YÖNTEM 31
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 31
3.2. ELEKTROT MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI 33
3.2.1. Hummer's Yöntemi ile GO Sentezi 34
3.2.2. Hidrotermal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri 35
3.2.3. Kimyasal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri 36
3.2.4. Elektrokimyasal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri 37
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE UYGULANAN YÖNTEMLER 38
3.2.1. Kullanılan Cihazlar 38
3.2.2 Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler 39
3.3.2.1. CV Tekniği 39
3.3.2.2. GCD Tekniği 39
3.3.2.3 EIS Tekniği 39
3.3. KULLANILAN DİĞER KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 39
3.3.1. Difüze Reflektans Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT): 40
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): 40
3.3.3. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS): 40
3.3.4. X-Işını Difraksiyonu Yöntemi: 41
3.4. HAZIRLANAN ELEKTROT MALZEMELERİ 41
3.4.1. Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Elektrotlar 42
3.4.1.1. MGN@CC Elektrodu 42
3.4.1.2. MGAmp@CC Elektrodu 42
3.4.1.3. PMGAmp@CC Elektrodu 43
3.4.1.4. PMGAcr@CC Elektrodu 43
3.4.1.5. PMGHema@CC Elektrodu 43
3.4.2. Kimyasal Yöntemle Hazırlanan Elektrotlar 43
3.4.2.1. P@MNG@CC Elektrodu 43
3.4.2.2. PMG@MNG@CC Elektrodu 44
3.4.2.3. PHMG@MNG@CC Elektrodu 44
4. BULGULAR 45
4.1. CC ELEKTRODUNUN YAPISAL KARAKTERİZASYONU 45
4.2. MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 46
4.2.1. MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 46

4.2.2. MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 48
4.3. MGAMP@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 51
4.3.1. MGAmp@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 51
4.3.2 MGAmp@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 52
4.4. PMGAMP@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 55
4.4.1. PMGAmp@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 55
4.4.2. PMGAmp@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 56
4.5. PMGACR@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 58
4.5.1. PMGAcr@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 58
4.5.2. PMGAcr@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 60
4.6. PMGHEMA@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 62
4.6.2. PMGHema@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 64
4.7. P@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 66
4.7.1. P@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 66
4.7.2. P@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 67
4.8. PMG@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 69
4.8.1. PMG@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 69
4.8.2. PMG@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları (11-N) 71
4.9. PHMG@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR 73
4.9.1. PHMG@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları 73
4.9.2. PHMG@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları 74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 77
KAYNAKLAR 82
ÖZGEÇMİŞ 92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması 2

Şekil 2.1: Kapasitörlerin genel yapısı ve bileşenleri.....5

Şekil 2.2: MAXWELL Technology firmasına ait bir kapasitör.....6

Şekil 2.3: Ticari olarak kullanılan çeşitli kapasitör türleri.....6

Şekil 2.4: Kapasitörlerin çeşitleri (Kado ve diğ., 2019).....8

Şekil 2.5: Ticari olarak satılan bazı süperkapasitörler 9

Şekil 2.6: Süperkapasitör yapısı **(İzgöl, 2017)**.....10

Şekil 2.7: Süperkapasitör türleri.....11

Şekil 2.8: Temel çift katman prensibiyle çalışan sistemde şarj-deşarj dengelerinin şematik gösterimi.....12

Şekil 2.9: Tek, çift ve çok duvarlı karbon nanotüp yapıları ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Yuan Y ve Chen J., 2016). 13

Şekil 2.10: Karbon aerojeller.....14

Şekil 2.11: Ragone Grafiği.....15

Şekil 2.12: Süperkapasitörlerin kullanım alanları ile ilgili kronolojik bir gösterim (Verma ve diğ. 2020).....17

Şekil 2.13: Süperkapasitörlerin elektrikli hibrit araç tasarımlarında kullanımı 18

Şekil 2.14: Grafit, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit in kimyasal yapısı.....20

Şekil 2.15: En çok kullanılan iletken polimerlerden olan PANI, PPy ve PTh in kimyasal yapıları.....22

Şekil 2.16: Metal sülfürlerin avantajları, dezavantajları ve iyileştirilebilir yönleri (Barik ve Ingole, 2020). 23

Şekil 2.17: MoS_2 ün a) 3 boyutlu kristal yapısı, b) farklı türdeki kafes yapıları 24

Şekil 2.18: Çevrimsel voltametri yöntemi ile elde edilen tipik bir voltamogram, b) CV yönteminde zamana karşı uygulanan potansiyel değişimi. 27

Şekil 2.19: Tipik bir GCD grafiği 29

Şekil 2.20: Tipik bir Nyquist eğrisi ve eşdeğer devre 30

Şekil 3.1: N,N'-metilen diakrilamidin açık formülü ve 3 boyutlu görünümü 31

Şekil 3.2: Polianilinin (PANI) sentezlenme aşamaları ve PANI nin 3 boyutlu molekül görüntüsü 32

Şekil 3.3: Nafionun açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü.....32

Şekil 3.4: 2-Hidroksietil metakrilatın (HEMA) açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü 32

Şekil 3.5: 2-Akrilamido-2-metilpropan sulfonik asidin açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü 33

Şekil 3.6: Hummer's Metodu ile GO sentezi aşamaları.....35

Şekil 3.7: Hummer's Metodu uygulanarak elde edilen grafen oksit ve öğütülmüş hali 35

Şekil 3.8: Elektrot malzemelerinin sentez aşamaları 36

Şekil 3.9: Kimyasal yöntemle elektrot sentez aşamaları.....37

Şekil 3.10: Elektrokimyasal yöntemle elektrot sentez aşamaları.....38

Şekil 4.1: Epoksi reçine ile kaplı CC elektrodun a) genel tarama ile alınmış b) C 1s ve c) O 1s orbitallerine ait XPS spektrumu.....45

Şekil 4.2: Epoksi reçine kaplı CC elektrodun DRIFT spektrumu.....46

Şekil 4.3: MGN@CC elektrodunun a) 20000 kat büyütme, b) 40000 kat büyütme ile alınan SEM görüntüleri 47

Şekil 4.4: MGN@CC elektrodunun DRIFT spektrumu 47

Şekil 4.5: MGN@CC elektroduna 0,5 mL, 1,0 mL ve 1,5 mL olacak şekilde farklı miktarda nafion katkısı ile elde edilen elektrotların a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları 48

Şekil 4.6: MGN@CC elektrodunun eşdeğer devre şeması.....49

Şekil 4.7: MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 49

Şekil 4.8: Asimetrik MGN@CC / G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 50

Şekil 4.9: MGAmp@CC elektrodunun SEM görüntüsü.....51

Şekil 4.10: MGAmp@CC elektrodunun DRIFT spektrumu 52

Şekil 4.11: MGAmp@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 53

Şekil 4.12: Asimetrik MGAmp@CC / G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 20000 şarj-deşarj çevrimi 54

Şekil 4.13: PMGAmp@CC elektrodunun a) DRIFT spektrumu, b) XRD spektrumu ve c) SEM görüntüsü.....55

Şekil 4.14: PMGAmp@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 56

Şekil 4.15: Asimetrik PMGAcr@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 57

Şekil 4.16: PMGAcr@CC elektrodunun a) PAcr@CC elektrodu ile karşılaştırmalı DRIFT spektrumları, b) XRD spektrumu.....58

Şekil 4.17: PMGAcr@CC elektrodunun karakterizasyonu için alınan a) PAcr@CC, b) PGAcr@CC ve c) PMGAcr@CC elektrotlarının 40 bin kat büyütülmüş SEM görüntüleri 59

Şekil 4.18: PMGAcr@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 60

Şekil 4.19: Asimetrik PMGAcr@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100 kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 61

Şekil 4.20: a) PMGHema@CC, b) PHema@CC ve c) PGHema@CC elektrotlarının SEM görüntüleri 62

Şekil 4.21: PMGHema@CC, PGHema@CC ve PHema@CC elektrotlarının DRIFT spektrumları.....63

Şekil 4.22: PMGHema@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 64

Şekil 4.23: Asimetrik PMGHema@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı) ve d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 110000 şarj-deşarj çevrimi 65

Şekil 4.24: P@MGN@CC elektrodunun 40 KX oranında büyütülmüş SEM görüntüsü 66

Şekil 4.25: P@MGN@CC ve PG@MNG@CC elektrotlarının DRIFT spektrumları.....67

Şekil 4.26: P@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 68

Şekil 4.27: Asimetrik P@MGN@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 69

Şekil 4.28: a) PMG@MGN@CC elektrodunun 40K X oranında büyütülmüş SEM görüntüsü 70

Şekil 4.29: PMG@MGN@CC elektrodunun a) DRIFT spektrumu ve b) XRD spektrumu 70

Şekil 4.30: PMG@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 71

Şekil 4.31: Asimetrik PMG@MGN@CC /G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 72

Şekil 4.32: PHMG@MGN@CC elektrodunun 40K X oranında büyütülmüş SEM görüntüsü 73

Şekil 4.33: PHMG@MGN@CC elektrodunun DRIFT spektrumu 74

Şekil 4.34: PHMG@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 75

Şekil 4.35: Asimetrik PHMG@MGN@CC /G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi 76

Şekil 5.1: Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin a) birim kütle, b) birim alan üzerine elde edilen Ragone eğrileri 77

Şekil 5.2: Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin genel Ragone eğrileri üzerinde karşılaştırılmaları 78

Şekil 5.3: Kimyasal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin a) birim kütle, b) birim alan üzerine elde edilen Ragone eğrileri 79

Şekil 5.4: Kimyasal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin genel Ragone eğrileri üzerinde karşılaştırılmaları 80

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1: Hidrotermal yöntemle hazırlanan elektrotların süperkapasitör protiplerinden elde edilen en düşük ve en yüksek enerji-güç yoğunlukları.....81

Tablo 5.2: Kimyasal yöntemle hazırlanan elektrotların süperkapasitör protiplerinden elde edilen en düşük ve en yüksek enerji-güç yoğunlukları..... 82

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

μ : mikro

ν : Tarama Hızı (mVs^{-1})

C : Kapasitans

F : Faraday Sabiti (96500 $Coulomb.mol^{-1}$)

N : Nafion

M : MoS_2

Kısaltmalar **Açıklama**

CV : Çevrimsel Voltametri

GCD : Galvanostatik şarj - deşarj

GO : Grafen oksit

RGO : İndirgenmiş grafen oksit

PK : Pseudokapasitör

ACR : N-N' metilen diakrilamid

HEMA : 2- Hidroksietil metakrilat

AMPS : 2-Akrilamido-2-Metilpropan

APS : Amonyum persülfat

EÇTK : Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitör

PANI : Polianilin

PPy : Polipirol

PTh : Politiyofen

AC : Alternatif akım

DC : Doğrusal akım

HK : Hibrit Kapasitör

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yüksek Performanslı Hibrit Enerji Depolama Platformları İçin Akıllı Elektrot Malzemelerin Geliştirilmesi

Tahane ALOMEARE

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Sinem ORTABOY SEZER

Süper kapasitörler, hızlı şarj kabiliyetleri, uzun çevrim ömürleri ve çevre dostu olmaları ile karakterize edilen alternatif enerji depolama sistemleridir. Bu enerji sistemlerini tasarlamak için verimli, ucuz, hedeflenen amaca yönelik, yüksek yüzey alanına sahip, ölçeklenebilir elektrotların geliştirilmesi, içinde bulunduğumuz dönemin en dikkat çekici konuları arasında yer almaktadır.

Bu tezde, lityum iyon piller, elektrokimyasal kapasitörler ve fotovoltaik piller gibi enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinde kullanılabilecek esnek, bükülebilir, yüksek elektrokimyasal performans gösteren, hafif elektrotlar sentezlenmiştir.

Tez kapsamında, tek aşamalı hidrotermal ve kimyasal biriktirme teknikleri ile sekiz farklı nanokompozit temelli tekstil elektrot üretilmiştir. Üretilen elektrotlar, her bir bileşenin sinerjik etkisi sayesinde, maksimum verim sağlamak için farklı katkılama ajanları içeren MoS_2, PANI, rGO üçlü kompozitler kullanılarak geliştirilmiştir.

Üretilen elektrotlar, yüzey morfolojileri, kimyasal yapıları ve bileşimleri aydınlatmak için XRD, DRIFT ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Üretilen elektrotların alansal ve spesifik kapasitansları, şarj-deşarj profilleri, döngüsel kararlılıkları ve empedans özellikleri elektrokimyasal tekniklerle analiz edilmiştir.

Hazırlanan süperkapasitörler, yüksek bir çalışma potansiyel aralığı (1.85 V - 2.35 V), dikkate değer bir enerji yoğunluğu (367 $Whkg^{-1}$ ile 74 $Whkg^{-1}$ arasında) ve son derece yüksek güç yoğunluğu (136 $kWkg^{-1}$ ve 5 $kWkg^{-1}$) sergilemiştir.

Ayrıca, her bir süper kapasitör 0,5 M Na_2SO_4 elektroliti içinde, 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan 10000 çevrim sonrasında %95'ten daha yüksek, mükemmel bir şarj/deşarj çevrim performansı göstermiştir.

Elektrokimyasal sonuçlar, üretilen elektrotların, yeni nesil giyilebilir elektronik teknolojisi için büyük uygulama potansiyeli sağlayan, yüksek çalışma potansiyeline ve mükemmel döngüsel kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Mayıs 2022, 110 sayfa.

Anahtar kelimeler: Enerji depolama, süperkapasitör, grafen oksit, sülfür, akıllı elektrot

SUMMARY

M.Sc. THESIS

Development of Smart Electrode Materials for High Performance Hybrid Energy Storage Platforms

Tahane ALOMEARE

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sinem ORTABOY SEZER

Supercapacitors are alternative energy storage systems that are characterized by fast charging ability, long cycle life, and environmental friendliness. To design these energy systems, the development of efficient, inexpensive, scalable electrodes with high surface area for the targeted purpose is among the most striking issues in the current period.

This thesis aims to synthesize flexible, bendable, light-weight electrodes, showing high electrochemical performances, that can be used in energy storage and conversion systems such as lithium-ion batteries, electrochemical capacitors, and photovoltaic batteries.

Within the scope of the thesis, eight different nanocomposite-based textile electrodes were produced by one-pot hydrothermal and electroless deposition techniques. The fabricated electrodes have been developed using MoS_2, PANI, rGO ternary composites containing different doping agents to obtain maximum benefits thanks to the synergistic effect of individual components.

The produced electrodes have been investigated by XRD, DRIFT, and SEM techniques to clarify the surface morphology, chemical structure, and composition. Areal and specific capacitances, charge-discharge profiles, cyclic stability, and impedance characteristics of produced electrodes have been analyzed by electrochemical techniques.

The prepared supercapacitors exhibit a high operational potential window (1.85 V - 2.35 V) remarkable energy density (between 367 $Whkg^{-1}$ and 74 $Whkg^{-1}$) and extremely high power density (136 $kWkg^{-1}$ and 5 $kWkg^{-1}$).

Furthermore, each supercapacitor showed an excellent charge/discharge cycling performance in 0.5 M Na_2SO_4 electrolyte at a scan rate of 2 Vs^{-1}, with capacitance retention higher than 95% after 10000 cycles.

The electrochemical results have shown that the produced electrodes have high operational potential and excellent cyclic stability which enable the great application potential for next-generation wearable electronics technology.

May 2022, 110 pages.

Keywords: Energy storage, supercapacitor, graphene oxide, sulfide, smart electrode

1. GİRİŞ

Çağımızda ileri teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji tüketiminde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Bu süreçte küresel enerji arzında artan bir eğilim olmasına rağmen, fosil yakıtın kullanım yüzdesi yenilenebilir enerji sistemlerinin yaygınlaşması nedeniyle giderek azalmaktadır. Örneğin, 1973 yılında enerji arzının yaklaşık % 87'si fosil yakıtlardan kaynaklanmakta iken, bu oran 2012 yılında % 82 olarak gerçekleşmiştir[1,2]. Ancak aynı yıllarda çevreye salınan CO_2 miktarı açısından bir değerlendirme yapmak gerekirse, dünya çapında 1973 yılında 16,633 milyon ton CO_2 salınımı meydana gelirken, 2012 yılında bu miktar 31,734 milyon ton ve 2019 yılında bu miktar 36 milyon tona kadar ulaşmıştır (Aneke ve Wang, 2016; Levin ve Lebling, 2019).

Açıkça görülebileceği gibi, küresel çevre sorunlarının büyük kısmı enerji üretimi sırasında doğaya salınmakta olan CO_2 emisyonundan kaynaklanmakta olup bu değerin azaltılması, gelecek yüzyılda karşılaşılacak en büyük çevresel problem olan küresel ısınma açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle, enerji üretiminde, fosil yakıtlarla rekabet edebilecek, çevre dostu ve daha etkin kullanım sağlanabilecek alternatif enerji kaynaklarının bulunması ve işlenmesine yönelik araştırmalar oldukça dikkat çekici düzeye ulaşmıştır (Breeze, 2018).

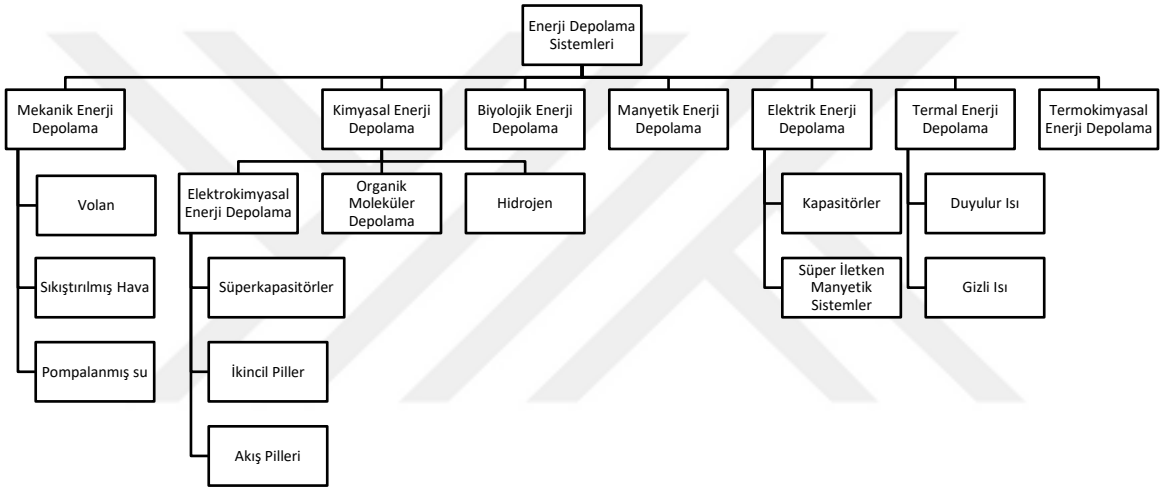
Rüzgar, güneş, su, dalga, biyokütle ve jeotermal kaynaklar, yenilenebilir enerji üretimi için kullanılan, çevreye hiçbir zararı olmayan doğal kaynaklardır. Fosil yakıtlar yerine bu doğal kaynakların işlenmesiyle elde edilen enerji üretim sistemleri gelecek nesil enerji talebinin karşılanması açısından büyük tercih sebebidir. Bu kaynaklar yardımıyla elde edilen sistemlerde, tek dezavantaj enerji kaynağın sürekli olmayışıdır. Örneğin, güneş enerjisinden yararlanarak üretilen enerji, bulutlu havalarda ya da akşam saatlerinde kesintiye uğramaktadır. Benzer durum rüzgar enerjisi için de geçerli olup bölgenin coğrafi konumu ve iklim değişimine bağlı olarak kesintisiz enerji eldesinde kısıtlamalara yol açmaktadır. Bu sebeple, yenilenebilir enerji

[1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2014, https://iea.blob.core.windows.net/assets/e6f58562-203e-474c-97a3-486f409aa7ff/WEO2014.pdf, ISBN: 978-92-64-20805-6

[2] International Energy Agency, World Energy Outlook 2012, https://iea.blob.core.windows.net/assets/ebe15dfb-30c8-42cf-8733-672b3500aed7/WEO2012_free.pdf, ISBN: 978-92-64-18084-0

kaynakları kullanılarak üretilen enerjinin depolanması ve gerektiğinde kullanılabilmesi açısından çeşitli depolama ünitelerinin geliştirilmesi ülkemizin öncelikli hedefleri arasında yer almaktadır[3].

Enerji depolama birimleri olarak en çok bilinen ve ticari olarak üretilen sistemler 7 ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar, Şekil 1.1 de görülebileceği gibi mekanik, kimyasal, biyolojik, manyetik, elektrik, termal ve termokimyasal enerji depolama üniteleridir[4] (Aneke ve Meihong, 2016; Taczi ve Szörenyi, 2016).



Şekil 1.1: Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması

Bu sistemler içerisinde elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine olan ilgi oldukça yüksek düzeyde olup özellikle elektriksel ve kimyasal enerjinin bir arada kullanımına ve bunların birbirine dönüşümüne olanak sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir. Bu sistemler içinde en çok uygulama alanına sahip depolama üniteleri piller ve elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler)dir.

Süper kapasitörler, yüksek özgül enerjiye ve yüksek enerji depolama etkinliğine sahip sistemlerdir. Çeşitli uygulamalarda, yüksek enerji elde etme potansiyeline sahip yakıt pillerine

[3] Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı, Strateji Ve Bütçe Başkanlığı, On Birinci Kalkınma Planı (2019-2023), Temmuz 2019.

[4] International Electrotechnical Commission: White Paper on Energy Storage, December 2011, http://www.iec.ch/whitepaper/pdf/iecWP-energystorage-LR-en.pdf.

ve pillere bir alternatif olarak görülmektedirler (Burheim, 2017). Süperkapasitörler diğer geleneksel kapasitörlere kıyasla yüksek enerji yoğunluğu, kısa şarj süreleri ve uzun ömürleri ile ideal enerji depolama sistemleridir. Süperkapasitörler yapısal olarak 3 ana başlık altında incelenmektedirler. Bunlar, psödokapasitörler (PK), elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler (EÇTK) ve hibrit kapasitörler (HK) dir. EÇTK elektrotları karbon ve karbon türevi maddeler kullanılarak hazırlanırken, PK elektrotları polimer, metal oksit/hidroksit ya da metallerin sülfür ve selenürlerini içeren malzemelerle hazırlanmaktadır (Lamberti, 2018; Zhang ve Huang, 2017). HK ler ise hem EÇTK hem de PK elektrotları kullanılarak elde edilen hibrit malzemelerdir (Yoon ve diğ, 2016).

Bu tezin amacı, lityum iyon piller, elektrokimyasal kapasitörler, fotovoltaik piller gibi enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde kullanılabilecek, yüksek elektrokimyasal performans gösteren esnek, bükülebilir; kıyafet, saat ve bileklik gibi giyilebilir platformlara entegre edilebilecek elektrot malzemeleri geliştirmek ve performanslarını değerlendirmektir. Bu amaç doğrultusunda, yüzeyi özel olarak dizayn edilmiş elektrot malzemeleri tek adımda ya da aşamalı olarak tasarlanmış ve bu malzemelerin süperkapasitör olarak kullanımları araştırılmıştır. Enerji depolama ünitelerinin büyük bir kısmını oluşturan sistemler piller ve süperkapasitörlerdir. Pillerin enerji yoğunlukları oldukça yüksek olup, özellikle Li-iyon piller günümüz elektronik cihazlarda sıkça karşımıza çıkmaktadır. Bu sistemlerin en büyük dezavantajları, zayıf elektron ve iyon taşınmasından kaynaklanan çeşitli direnç kayıpları nedeniyle, yüksek performans gereken durumlarda ısı oluşumuna ve dendrit oluşumuna neden olmasıdır. Bu durum maalesef ciddi güvenlik sorunlarına yol açmaktadır.

Bu tezde, süperkapasitör uygulamalarında, yüksek elektrokimyasal performansları nedeniyle sıklıkla kullanılan pseudokapasitif özelliklere sahip metal oksit ya da hidroksitlerini kullanmak yerine daha yüksek verim elde edilebilen metal sülfürler ve/veya iletken polimerler ve bunların türevlerinden sentezlenen elektrot malzemelerinin üretimine öncelik verilmiştir.

Elde edilecek süperkapasitör prototiplerinin enerji yoğunlukları ve güç performansları hesaplanmış ve elde edilen veriler ışığında bu cihazın hangi teknolojik ürünlerde enerji depolama amacıyla kullanılabileceği saptanmıştır. Hazırlanan elektrotların, elektrokimyasal olarak performanslarının incelenmesi sürecinde ve sonrasında yüzey analizi için SEM gibi yüksek kalitede görüntü elde edilmesine olanak sağlayan teknikler kullanılmıştır. Malzemelerin yapısal karakterizasyonları XPS, XRD, IR Spektroskopisi gibi yöntemlerden yararlanılarak

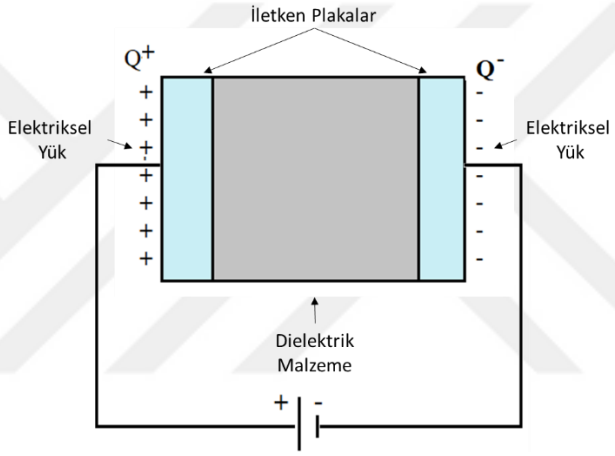
değerlendirilmiştir. Giyilebilir platformda kullanılabilecek performansa sahip bir şekilde hazırlanacak prototiplerin kimyasal olarak kararlılığı, şarj/deşarj oranı, kullanım ömrü, verimi, kapasitansı gibi bilgiler dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri gibi teknikler kullanılarak belirlenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Tezin bu kısmında, enerji depolama sistemlerinde güç performansı açısından en çok tercih edilen kapasitörler ve süperkapasitörlerle ilgili detaylı bilgilere yer verilmiştir.

2.1. KAPASİTÖRLER

Kapasitörler, iki iletken elektrot arasına yerleştirilen üniform yapıdaki dielektrik bir malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşan elektronik devre sistemi olarak tanımlanabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Kapasitörlerin genel yapısı ve bileşenleri

Kapasitörün iletken elektrotları, elektriği kolaylıkla iletebilen herhangi bir malzemeden yapılabilir. Kapasitörlerin verimini belirten ayırt edici özelliği sahip olduğu kapasitans değeridir ve enerji depolama gücünü ifade eden bir niceliktir (Halper ve Ellenbogen, 2006; Chu ve Braatz, 2002). SI birim sistemine göre kapasitansın birimi farad (F) olarak ifade edilir. Diğer bir deyişle, 1 coulombluk elektrik yüklendiğinde kutupları arasında 1 voltluk bir potansiyel farkı oluşan bir kondansatörün sığasıdır. 1 farad, 1 Coulomb/volt'a eşit olup nispeten yüksek bir sığa birimi olduğundan, genellikle ticari kullanılan kondansatörlerin sığaları mikrofarad birimi ile ölçülür.

Kapasitörün kapasitansı, aşağıdaki formülde belirtildiği gibi, ortak yüzey alanı ve dielektrik sabiti ile orantılı olup iki elektrot arasındaki mesafe ile ters orantılıdır.

$$C = \varepsilon . \frac{A}{D} \tag{2.1}$$

Ticari olarak piyasada mevcut farklı kapasitans değerlerine sahip çok sayıda kapasitör bulunmaktadır. Şimdiye kadar elde edilen en yüksek performanslı kapasitörlerden biri "MAXWELL Technology" firması tarafından üretilmiştir ve kapasitans değeri 2700F dır (Chongfu, 2006; Conway, 1999).



Şekil 2.2: MAXWELL Technology firmasına ait bir kapasitör[5]

Kondansatörler alternatif akım geçen devrelerde akıma karşı bir direnç gösterir ve buna kapasitif reaktans adı verilir. Kapasitif reaktans, aşağıdaki formülde gösterildiği gibi, alternatif akım gerilimin frekansı ile ters orantılıdır[6]. Kapasitörler, AC sinyallerinin geçişine kolaylıkla izin verirken DC sinyallerini bloklama özellikleri nedeniyle genellikle filtre devrelerinde kullanılırlar (Chu ve Braatz, 2002; Conway, 1999).

$$Z = \frac{1}{2\pi f c} \tag{2.2}$$

Kapasitörlerin Tarihçesi



Şekil 2.3: Ticari olarak kullanılan çeşitli kapasitör türleri[7]

[5] https://www.datasheet.directory/index.php?title=Special:PdfViewer&url=https%3A%2F%2Fdatasheet.iiic.cc%2Fdatasheets-1%2Fmaxwell_technologies%2FTC2700.

[6] Sanatsal Bilgi, 2019, Kapasitans ve kapasitif reaktans, http://www.sanatsalbilgi.com/DOKUMANLAR/18/kapasitans-ve-kapasitif-reaktans-1122.html, Ziyaret tarihi: 20.08.2021

[7] Gümüş, F., 2018, Kapasitör veya Kondansatör Nedir, https://www.muhendisbeyinler.net/kapasitor-veya-kondansator-nedir, [Ziyaret Tarihi: 20.10.2021]

Kapasitörlerin elde edilmesi 18. yüzyıla kadar dayanmaktadır. İlk olarak Musschenbroek adlı bilim adamı tarafından, içi ve dışı metalle kaplı cam bir şişe tasarlanarak, şişenin içi bir miktar suyla doldurulmuş ve şişenin ağzı hava ve sıvı geçirmeyecek şekilde mantarla kapatılmıştır. Mantarın ortasından geçen iletken bir tel bir tarafı dış kısımda diğer bir tarafı suyun içinde olacak şekilde sıkıca yerleştirilmiştir. Leiden şişesi olarak isimlendirilen bu şişe içindeki iletkene statik elektrik uygulandığında yük depolamakta ve ancak elektriği ileten başka bir malzeme temas ettiğinde yük boşalmaktaydı. Bu şişeler bilinen en eski kondansatörlerdir (Natarajan, 2019). Bu kondansatörlerin kapasitans değerlerinin birimi jar olarak kabul edilmiş olup bugün 1 nF kapasiteye tekabül etmektedir. Günümüze en yakın kapasitör üretimi, 1957 yılında Becker adlı bilim adamı tarafından ortaya atılan çift katmanlı dielektrik sistemidir. Bu icatla birlikte ilk enerji depolama yöntemlerinden birinin geliştirildiği kabul edilmektedir (Conway, 1999).

Günümüze daha yakın tarihlerde, elektrokimyasal kapasitörler, ince iki ayrı alüminyum folyo levhayı anot ve katot substratı olarak kullanılmak üzere yüzeyleri aktif karbon ile kaplanmış ve bir elektrolit sistemi içine batırılmış halde hazırlanmışlardır. Bu iki elektrot arasında ince gözenekli bir yalıtkan malzeme kullanılmış olup süperkapasitör adı ile ticari olarak 1971 yılında NEC (Nippon Electric Corporation) tarafından pazarlanmaya başlanmıştır (Endo ve diğ., 2001). 1978 yılı itibariyle Panasonic Firması tarafından altın Kapasitör ve ELNA firması tarafından "Dynacap" adında düşük güç yoğunluğuna sahip süperkapasitörler ticari olarak satılmaya başlanmıştır. İlk yüksek güç yoğunluklu çift tabaka kapasitör askeri uygulamalarda kullanılmak üzere Pinnacle Research Institute (PRI) tarafından 1982 yılında kullanıma sunulmuştur (Bullard ve diğ., 1998). Daha sonra Maxwell Laboratuvarları Ultra kapasitör Geliştirme Programı kapsamında Ar-Ge çalışmaları yürütmeye başlamıştır[8].

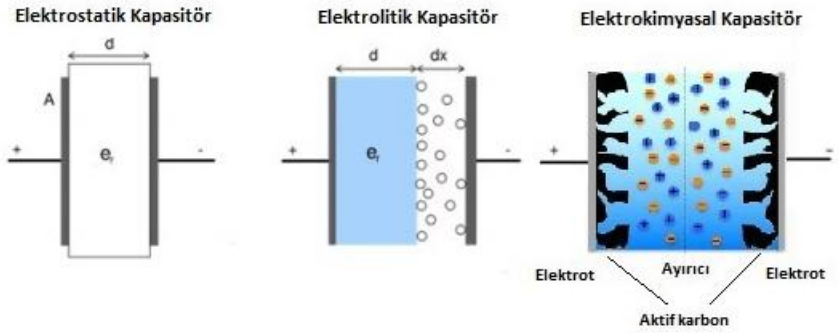
2.1.2. Kapasitörlerin Türleri

Kapasitörler, Şekil 2.4. te görülebileceği gibi, dizayn edilme şekillerine göre, elektrostatik, elektrolitik ve elektrokimyasal olmak üzere üç kısımda incelenmektedirler.

[8] International Energy Agency, 1999, https://iea.blob.core.windows.net/assets/ef52a2b9-2595-4474-bbcc-aea39925d15b/WorldEnergyOutlook1999-LookingatEnergySubsidiesGettingthePricesRight.pdf, ISBN 92-64-17140-1 – 1999.

2.1.2.1. Elektrostatik Kapasitörler

Genel olarak, birbirinden d uzaklığındaki iki iletken levha arasına yerleştirilen bir yalıtkan malzeme ile oluşturulan sistemlerdir (Şekil 2.4). Elektronların elektrik alan etkisiyle farklı kutuplara göç ederek depolanması prensibine dayanan enerji depolama sistemleridir. Bilinen en basit kapasitör sistemlerinden biridir (Balakrishnan ve Subramanian, 2014).



Şekil 2.4: Kapasitörlerin çeşitleri (Kado ve diğ., 2019)

2.1.2.2. Elektrolitik Kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler, pozitif elektrodu genellikle oksit tabakası ile kaplanmış metal bir levhadan oluşan, elektrolit olarak ise sıvı ya da jel malzemeler kullanılmak suretiyle hazırlanan bir kapasitör çeşitidir. Elektrolitik kapasitörler, seramik ya da film kapasitörlerle karşılaştırıldığında, ince dielektrik oksit tabakaları ve genişletilmiş aktif elektrot yüzeyleri nedeniyle daha yüksek kapasitans sağlamaktadırlar. En önemli çeşitleri alüminyum, tantalyum ve neobyum türevli elektrolitik kapasitörlerdir. Enerji yoğunluğu açısından, elektrostatik kapasitörlere göre 10 kat daha yüksek değere sahiptirler. En büyük dezavantajları ise diğer kapasitörlere göre daha fazla kaçak akım ve daha az çevrim ömrüne sahip olmalarıdır (Yu ve diğ., 2013).

Genel olarak bilgisayarlar, uçaklar, uzay araçları, otomobiller, monitörler ve diğer elektronikler için güç kaynağı olarak kullanılmaktadırlar (Jayalakshmi ve Balasubmanian, 2008).

2.1.2.3. Elektrokimyasal Kapasitörler (Süperkapasitörler)

Elektrokimyasal kapasitörler, elektrolitik ve elektrostatik kapasitörlerle karşılaştırıldığında ağırlıklı olarak karbon türevi malzemelerin kullanılması nedeniyle, daha yüksek bir yüzey alanına sahip elektrotlardan meydana gelmektedir. Bu nedenle, diğer sistemlere göre çok daha

fazla enerji depolama kapasitesi göstermektedirler. Bu tip kapasitörlerde genellikle kilo farad mertebelerinde kapasitans değerlerine ulaşmak mümkündür. Elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitörler ya da ultra kapasitörler olarak da bilinmektedir. Sistemi oluşturan kısımlar, çeşitli yüzey modifikasyolarıyla aktif yüzey alanları arttırılmış iki iletken elektrot ve sıvı, jel ya da katı fazlarda elektrolit içeren bir elektrokimyasal hücredir. Sistemde enerji depolanması, elektrolit içinde ve elektrodun yüzeyi arasında, iyon ve elektronların transferi üzerinden yürümektedir. Süperkapasitörlerle ilgili ayrıntılı bilgilere aşağıdaki bölümlerde değinilmektedir.

2.2. SÜPER KAPASİTÖRLER

Ultra kapasitör veya elektrikli çift katmanlı kapasitör (EÇTK) olarak da adlandırılan süper kapasitörler, geniş yüzey alanlı elektrotlar ve çok ince dielektrik malzemenin kombinasyonu ile elde edildiklerinden diğer kapasitörlerden çok daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptir ve daha fazla enerji depolayabilmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar, içindeki çok sayıda mikro ve nano boyuttaki gözeneklerle, elektrokimyasal yükün akışının artmasına sebep olur. Yüzey alanının yüksek olması aynı zamanda iyon ve elektronların çok küçük bir mesafe içerisinde transfer işlemlerine izin verir. Diğer bir deyişle, elektrolit ile bir elektrot arasında meydana gelen reaksiyonlarda iyonların alacağı yol kısalmış olur. Süperkapasitörler başlıca iki elektrot, bir elektrolit ve bir ayırıcıdan oluşmaktadırlar. Elektrolit, suda ya da organik çözücü ortamında çözünen pozitif ve negatif iyonların bir karışımıdır.



Şekil 2.5: Ticari olarak satılan bazı süperkapasitörler[9]

Genel olarak süperkapasitörlerde anot ve katot olarak görev yapan elektrotlar, yüklü iyonların hareketliliğine izin veren bir membran (ayırıcı) ile ayrılır. Membranlar, çok farklı çeşitte

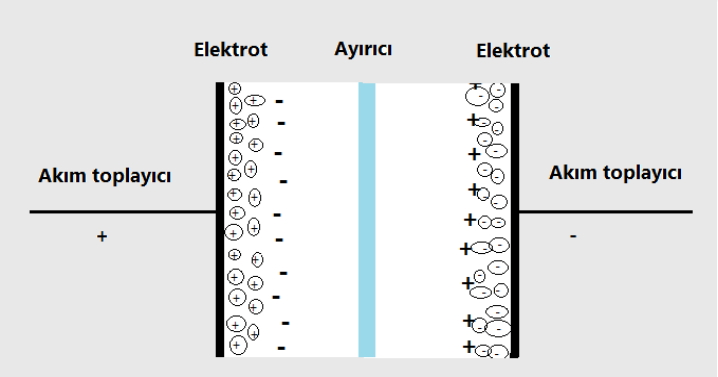
[9] https://tr.rsdelivers.com/es/product/wurth-elektronik/850617022001/wurth-elektronik-25f-supercapacitor-edlc-10-30-27v/1855125, Ziyaret Tarihi: 23.08.2021

maddelerden yararlanılarak hazırlanabilir ve genellikle katı ya da jel halde kullanılabilir. Süper kapasitörlerde, elektrik yükü depolama mekanizması, iletken yapıdaki elektrot ve elektrolitin arayüzeyinde gerçekleşir. Ara yüzeyde biriken yük, bir çift katman oluşmasına sebep olur. Katmanlardan biri yüklü elektrottan, diğeri ise elektrolitik iyonlardan kaynaklanmaktadır. Yük depolama süreci boyunca arayüzeyde elektron transferi gerçekleşmez ve yük ile enerjinin depolanması tamamen elektrostatik proseslerle yürütülür. Bu tür çift katmanın özgül kapasitansı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

$$C = \frac{\varepsilon A}{4\pi D} \tag{2.3}$$

Bu formülde, C kapasitansı, elektrot elektrolit yüzeyi arasındaki ortamın dielektrik sabitini, A yüzey alanını, D iki tabaka arasındaki mesafeyi tanımlamaktadır.

Süperkapasitör sistemlerinde, iyonların elektrot yüzeylerinden dışarı doğru ve elektrot yüzeylerine doğru hareketler gerçekleştiğinden enerji depolama işlemi oldukça hızlı olur. Bunların yanı sıra, süper kapasitörler, iyi bir kararlılığa, yüksek kullanım ömrüne sahip ve bakım gerektirmeyen cihazlardır (Joshi ve Sutrave, 2019).



Şekil 2.6: Süperkapasitör yapısı **(İzgöl, 2017)**

Süper kapasitörlerin verimi, yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit, geniş aktif yüzey alanına sahip ve elektriği iyi ileten elektrot malzemesi, düşük dielektrik sabitli ortam ve elektrotların arasında kısa mesafelerin olduğu sistemlerde daha yüksek olmaktadır (Wang ve diğ., 2012).

2.2.1. Süperkapasitörlerin Türleri

Süperkapasitörler, temel olarak üç ana başlık altında incelenmektedir. Daha çok karbon ve karbon türevi maddeleri içeren elektrotların yardımıyla hazırlanan süperkapasitörler

elektrokimyasal çift tabaka kapasitörler olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir tür ise pseudokapasitör olarak isimlendirilmekte olup iletken polimerler, metal oksit ve hidroksit yapılı malzemeler, metal kalkojenler ve metal organik kafes yapılar içeren sistemlerdir. Bu malzemelerin en önemli özelliği uygun redoks reaksiyonlarının etkisi ile enerji ve güç performanslarının arttırılmasına yöneliktir. Üçüncü kısım ise hibrit süperkapasitörler olarak adlandırlır ve bu enerji depolama sistemlerinde elektrotlardan biri karbon türevli EÇTK elektrotlarından diğeri ise pseudokapasitörlerde kullanılan elektrotlardan sağlanır. Bu sistemlerde hem elektrostatik hem de faradayik etkileşimlerin rolü büyük olduğundan, diğer iki süperkapasitör çeşidine göre daha yüksek performanslara ulaşılabilmektedir. Şekil 2.7 de süperkapasitör çeşitleri şema olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Süperkapasitör türleri

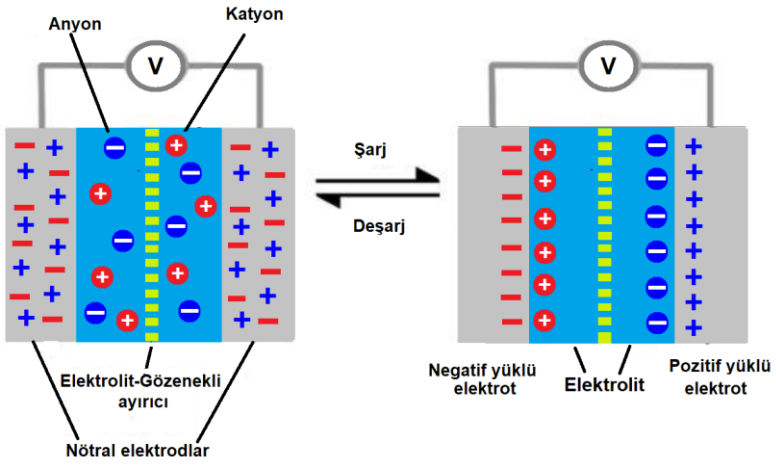
2.2.1.1. Elektrokimyasal Çift Tabaka Kapasitörler (EÇTK)

1950 yılında ABD'de alınan bir patentte, süper kapasitörün çalışma prensibinin ifade edildiği elektrokimyasal çift katman kavramı ilk kez önerilmiş olup bundan sonra, başlıca Helmholtz modeli, Graham modeli, Gouy-Chapman modeli ve Gouy-Chapman-Stein modelleri olmak üzere çeşitli modeller ortaya atılmıştır (Simon ve Gogotsi, 2008). Sistemde kullanılan elektrolite bağlı olarak çift tabaka kapasitansı çeşitli değerler alabilmektedir. Genellikle asidik be bazik elektrolitlerde, organik elektrolitlere nazaran daha yüksek spesifik kapasitanslara ulaşabilmek mümkün olmaktadır. Diğer bir taraftan organik elektrolit içeren sistemlerde

çalışma potansiyel aralığı sulu sistemlere göre daha yüksektir ve bu durum elde edilen enerjinin daha yüksek olmasına sebep olur. Bunun sebebi, aşağıdaki formülden de görülebileceği gibi, sistemden elde edilen enerjinin çalışma potansiyel aralığının karesi ile orantılı olmasından kaynaklanmaktadır.

$$E = ½ CV^2 \quad (2.4)$$

Elektrot elektrolite daldırıldığında, elektrot ve elektrolit arayüzünde ani olarak iki zıt yük oluşturulur. Bu zıt yükler, çift elektrik yükü katmanları olarak temsil edilir. Elektrodun yüzeyinde bir polariteye (pozitif / negatif) sahip bir yük katmanı ve elektrolit çözeltisinde zıt polariteye sahip başka bir yük katmanı oluşur. Bu iki yük katmanı, bir çözücü veya su molekülleri katmanıyla ayrılır. Zıt yükleri ayıran bu katman, bir dielektrik olarak çalışır. Bu moleküller, elektrot ve elektrolit arasındaki yük akışını engeller. Besleme elektrotlara uygun şekilde bağlandığında, çift katmanlı kapasitör şarj olmaya başlar. Bir elektrot bir elektrolite daldırıldığında, ya elektrolit iyonları elektrot yüzeyine adsorbe edilir ya da elektrot atomlarının elektrolit içinde çözülmesi gerçekleşir. Ancak bunlardan herhangi biri elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında bir yük ayrımı meydana getirir. Bu, şarj depolaması için kullanılabilen bir elektrokimyasal çift katman oluşturur. Uygulanan voltajı artırarak, depolanan şarj miktarı artırılabilir. Uygulanan voltajdaki artış, elektrot yüzeyine aşırı yükler yerleştirir ve elektrottan gelen zıt yüklü iyonları elektrotun yakınında düzenlenmeye zorlar. Güç kapatıldığında, yani elektron akışı sağlanmadığında, yük elektrot / elektrolit sınırında depolanır ve denge sağlanana kadar yük depolanmış olur. Süperkapasitörlerdeki şarj depolama mekanizması bu prensipler üzerinden yürümektedir.



Şekil 2.8: Temel çift katman prensibiyle çalışan sistemde şarj-deşarj dengelerinin şematik gösterimi

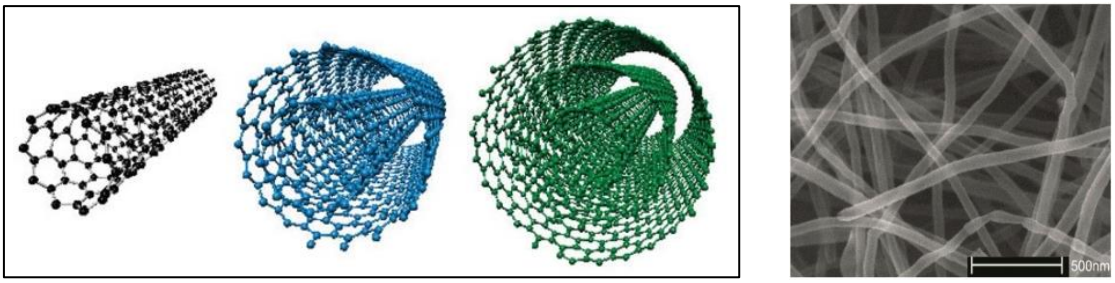
EÇTK ler için en çok kullanılan malzemeler karbon türevi malzemelerdir. Bu malzemeler en genel şekliyle 3 kısımda incelenebilir.

Aktif karbon ve türevleri:

- Oldukça ucuza temin edilebilmektedirler,
- Diğer karbon türevli malzemelere kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahiptirler
- Farklı boyutlarda mikropor mezopor ve makropor boyutlardaki gözeneklerden oluşmaktadırlar.
- Elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerin dizaynında bu aktif karbonların boşluk boyutları oldukça önem arz etmektedir ve süperkapasitör dizaynında özellikle bu boşluklar dikkate alınır.

Karbon Nanotüpler:

- Karbon nanotüplerin yapısında sürekli mezopor boşluklar mevcuttur.
- Aktif karbonlara nazaran yüzey alanları daha düşüktür.
- Mezopor ağ yapıları nedeniyle elektrolit iyonları kolaylıkla yapı içerisine difüze olabilir.
- Aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında düşük ESR verirler.
- Akım toplayıcı madde üzerinde doğrudan büyütülebilme imkanları vardır
- Genellikle silindirik yapıda olup tek duvarlı ya da çok duvarlı tipleri mevcuttur.

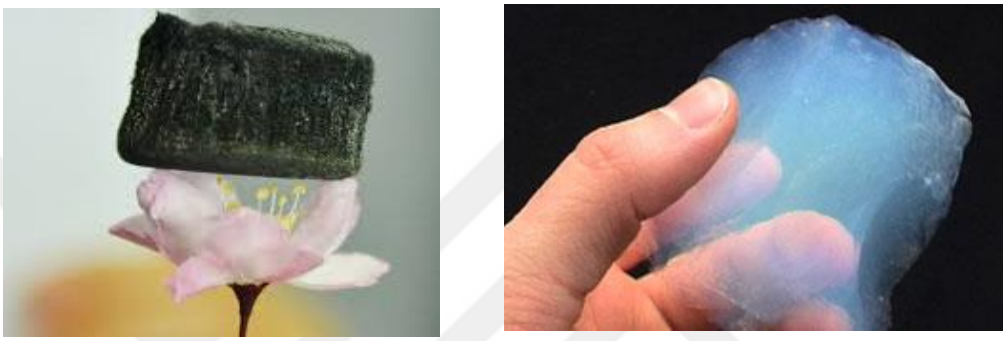


Şekil 2.9: Tek, çift ve çok duvarlı karbon nanotüp yapıları[10] ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (Yuan Y ve Chen J., 2016).

[10] Dume, I., Transport Properties Research Update, Scientists delve deeper into carbon nanotubes, https://physicsworld.com/a/scientists-delve-deeper-into-carbon-nanotubes/, 2013, [Ziyaret Tarihi: 25.10.2021]

Karbon Aerojeller:

- Serpiştirilmiş mezo gözeneklere sahip sürekli iletken karbon nanoparçacık ağına sahiptirler.
- Akım toplayıcı yüzeyine kimyasal olarak bağlanırlar.
- Ek bir bağlayıcı maddeye gerek duyulmaz
- Daha düşük bir ESR'ye sahiptirler.
- Oldukça hafif olmaları kullanım alanlarının çeşitlenmesine sebep olmaktadır.



Şekil 2.10: Karbon aerojeller[11,12]

Genel olarak ifade etmek gerekirse, karbon türevi malzemeler, düşük maliyetli, iyi elektrokimyasal kararlılığa ve iletkenliğe sahip olup iyi işleme kabiliyetine sahip yapılardır (Lu ve diğ., 2013). Bir elektrokimyasal kapasitörde birim voltaj başına depolanan yük miktarı, esas olarak elektrot boyutunun bir fonksiyonu olarak değişir. Çift katmanlardaki elektrostatik enerji depolanması, depolanan yükle göre doğru orantılıdır ve adsorbe edilen iyonların konsantrasyonu ile yakından ilişkilidir. Geleneksel kapasitörlerde yük elektronlar aracılığıyla aktarılır, ancak çift katmanlı kapasitörlerde kapasite, elektrolit içindeki iyonların sınırlı hareket hızı ve elektrotların dirençli gözenekli yapısı ile ilgilidir. Elektrot veya elektrolit içinde hiçbir kimyasal değişiklik olmadığından, elektrik çift katmanlarının şarj ve deşarj işlemleri sınırsız bir şekilde devam etmektedir[3,13].

---

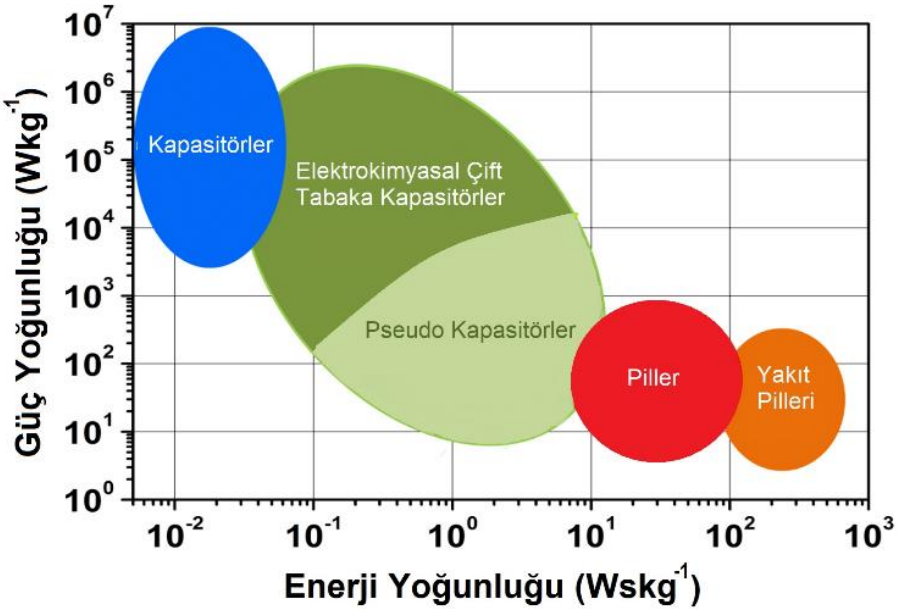
[11] Johnson, D., 2013, IEEE Spectrum, Carbon Aerogel Supersponge Could Soak Up Oil Spills, https://spectrum.ieee.org/carbon-aerogel-supersponge-could-soak-up-oil-spills, [Ziyaret Tarihi: 28.12.2021]

[12] Walder, R., 2014, Ingenia, HOW DOES THAT WORK?–AEROGELS, Aerogels, https://www.ingenia.org.uk/Ingenia/Issue-61/HOW-DOES-THAT-WORK-AEROGELS, [Ziyaret Tarihi: 28.12.2021]

[13] Wikipedia, The Free Encyclopedia, Wikimedia Foundation, Inc., Supercapacitor, https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor, [Ziyaret tarihi: 28.10.2021],

2.2.1.2. Pseudokapasitörler

EÇTK'den farklı olarak, bu yöntem tamamen hızlı ve geri dönüşümlü elektrokimyasal redoks reaksiyonlarına dayanır ve elektrotlar ile elektrolit iyonları arasındaki elektron yük aktarımı vasıtasıyla gerçekleşir. Sistem içindeki reaksiyonlar faradayik prosesler üzerinden yürümektedir ve EÇTK lerle karşılaştırıldığında birim alan başına 4 kat daha fazla yük transferi gerçekleşir. Ragone plot olarak adlandırılan, enerji depolama sistemlerinin, güç ve enerji yoğunluklarının karşılaştırıldığı grafikte PK ler, Şekil 2.11 den görülebileceği gibi, EÇTK ile piller arasında yer almaktadırlar.



Şekil 2.11: Ragone Grafiği

PK sistemlerde kullanılan elektrotlar aynı zamanda yük transfer elektrodları olarak da adlandırılır. Hızlı tersinir faradayik şarj aktarımı, EÇTK'lere göre enerji yoğunluğunda artışa neden olur. PK sistemlerde reaksiyonlarda, adsorbe/desorbe edilen iyon, elektrot atomlarıyla kimyasal reaksiyona girmez, çünkü yalnızca yük transferi vardır. Bu şekilde, pillerin aksine, daha yüksek kararlılığa sebep olan redoks reaksiyonları yüzeyde gerçekleştiğinden elektrotun sadece üst kısmı aktif olarak kullanılır. Faradayik özelliklerinden dolayı CV ve GCD eğrilerinin sırasıyla dikdörtgen ve üçgen şekilde olduğu gözlenir (Bhojane, P., 2022). Pseudokapasitörler, yapılarında kullanılan malzeme ve CV-GCD profillerine göre içsel ve dışsal pseudo kapasitörler olarak 2 kısımda incelenmektedirler. RuO_2, MnO_2 ve NbO_5 gibi malzemeler içeren içsel PK lerde,

a) Uygulanan potansiyel ve yük performansı arasında lineer ve pseudolineer bir ilişki
b) İdeale yakın elektrokimyasal reversibilite,
c) Yüzey kontrollü kinetik gözlenmektedir (Costentin ve diğ., 2017).

Dışsal PK ler hazırlanırken daha çok iletken polimerlerden ve Ni-Co, Mn-Co, vb. çift tabaka hidroksit gibi ikili geçiş metal içeren malzemelerden yararlanılmaktadır. Bu malzemeler, daha çok pil tipi elektrot materyalleri hazırlanmasında önem arz etmektedir.

Elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde depolanan elektrik yükü miktarı, uygulanan voltajla doğru orantılıdır. Böylece PK lerde kapasite aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$c = \frac{\partial(\Delta q)}{\partial(\Delta v)} \qquad (2.5)$$

Δq = Depolanan yük miktarı,

$\Delta\, v$ = Uygulanan voltaj farkı,

2.2.1.3. Hibrit Kapasitörler

Hibrit kapasitörler (HK), çift katmanlı kapasitörlerin ve pseudokapasitörlerin avantajlı yönlerini bir araya getiren cihazlar olup, çift katmanlı kapasitörlerden daha yüksek enerji ve PK lerden daha yüksek güç yoğunluğuna sahiplerdir. Hibrit elektrokimyasal kapasitörler, hızlı elektron ve iyon transferleri nedeniyle enerji depolaması sağlamak üzere mobil veya diğer elektronik cihazlara kolaylıkla entegre edilebilir. HK ler, pillerle birlikte entegre bir sistem olarak kullanılabilir. HK ler, mikroişlemcilerdeki turbo modları gibi uygulamalarda ani ve yüksek güç sağlama kapasitesine sahiptirler. Pillerin aksine, HK ler, hızlı bir şekilde şarj edilip boşaltılabilir olmalarına rağmen kullanım ömürleri boyunca büyük oranda bozulmazlar. Ayrıca pillerle karşılaştırıldığında HK ler, sıcaklığa daha az duyarlıdırlar (Muzaffar ve diğ., 2019)

EÇTK elektrotları karbon ve karbon türevi maddeler kullanılarak hazırlanırken, PK elektrotları polimer, metal oksit ya da metal sülfür ve kalkojen içeren malzemelerle hazırlanmaktadır. HK ler ise hem EÇTK hem de PK elektrotları kullanılarak hazırlanan hibrit bir sistem ile elde edilebilmektedir (Ortaboy ve diğ., 2017)

Elektrot konfigürasyonu dikkate alınarak yapılan sınıflandırmada, süperkapasitörler simetrik, asimetrik ve pil tipi süperkapasitör olarak üç farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Simetrik

süperkapasitörlerde her iki elektrot aynı malzemeden hazırlanırken, asimetrik süperkapasitörlerde farklı iki elektrot kullanılır. Pil tipi sistemlerde ise elektrotlardan biri için pil tipi elektrot diğeri ise süperkapasitör tipi elektrot kullanılır. Bu tür sistemler Li ve Na gibi metal iyonlarının şarj-deşarj işlemleri sırasında elektrodu oluşturan malzemelerin gözenekli nano ve mikro boyuttaki yapılarına nüfuz etmesi nedeniyle gerçekleşir.

Pil tipi hibrit süperkapasitörler, uzun ömürlü güç kaynakları için potansiyel adaylardır ve Ragone grafiğinde de görüldüğü gibi süper kapasitörler ve piller arasındaki boşluğu doldurabilirler. EÇTK lere göre çevrim ömürleri daha düşüktür ancak enerji ve güç yoğunluğu performansları diğer süperkapasitör sistemlerine göre oldukça yüksektir (Chu ve Braatz, 2002).

2.2.2. Süper Kapasitörlerin Kullanım Alanları

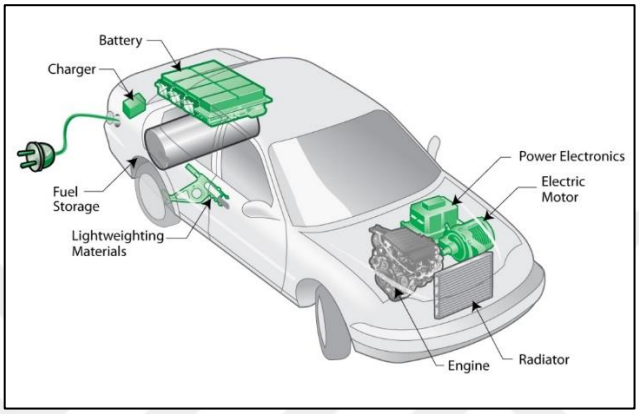
Verimli enerji depolama sistemleri ve temiz enerji alternatiflerine duyulan ihtiyaç, modern dünya için en vazgeçilmez unsurlardandır. Bu ihtiyacın, süper kapasitörler, piller, yakıt hücreleri ve diğer enerji depolama cihazları gibi enerji depolama cihazlarının uygulanmasıyla karşılanabileceği ve gelecek nesillerde yenilenebilir enerji sistemlerinin hayatımızın her alanında hizmete gireceği yadsınamaz bir gerçektir (Şekil 2.12) . Artan fosil yakıt kullanımı nedeniyle, CO_2 başta olmak üzere, atmosfere büyük miktarlarda sera gazlarının salınması, küresel ısınmaya doğrudan katkı sağladığı için, son yıllarda enerji depolama sistemlerinin araştırılmasına büyük emekler ve bütçeler ayrılmaktadır (Breeze 2018).



Şekil 2.12: Süperkapasitörlerin kullanım alanları ile ilgili kronolojik bir gösterim (Verma ve diğ. 2020)

Bu sistemlerle, şarj süresi saatlerden dakikalara düşmekte ve yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj süresi, uzun çevrim ömrü ve güvenli çalışma modu ile karakterize edilen telefonlar,

dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar, elektrikli cihazlar, askeri araçlar ve hızlı şarj elektronikleri gibi birçok elektroniğin imalatında hali hazırda kullanılmakta ve yeni cihaz tasarımlarında yoğun bir şekilde yer alması beklenmektedir. Özellikle son yıllarda elektrikle çalışan hibrit arabalarda, toplu taşıma araçlarında (Şekil 2.13), rüzgar ve güneş enerjisi elde edilen enerji üretim santrallerinde, medical cihazlar gibi ani güç gerektiren platformlarda süperkapasitörler yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.13: Süperkapasitörlerin elektrikli hibrit araç tasarımlarında kullanımı[14]

2.2.3. Süperkapasitör Elektrot Malzemeleri

Süperkapasitörlerin hazırlanması sürecinde, kullanım amacı gözetilerek, birçok malzemeden yararlanılması mümkündür. Anot ve katotları oluşturmak üzere, akım taşıyıcı olarak adlandırılan malzemeler üzerinde aktif yüzey alanları oluşturulmaktadır. Akım toplayıcı, süper kapasitörlerin elektrokimyasal performansında ve döngü kararlılığında önemli bir role sahiptir. Sistem üzerinde elektron akışını sağlar ve elektrot yüzeyindeki aktif malzemeyi destekler. Bir akım toplayıcının iletkenlik ve direnç parametreleri, bir süperkapasitörün güç yoğunluğu ve kapasitansı üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Akım toplayıcının yüksek elektriksel iletkenliği, yüksek mekanik mukavemeti/modülü, hafifliği, yüksek termal kararlılığı, yüksek elektrokimyasal kararlılığı ve düşük maliyeti olmalıdır (Verma ve diğ., 2020). Genel olarak, metal köpük ve metal folyolar bu nedenle tercih sebebidir. Süper kapasitörler esneklik sağlaması gereken ortamlarda kullanılacaksa, akım toplayıcı olarak genellikle karbon kumaşlar, lifler ve karbon türevli köpük malzemelerden yararlanılır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, indiyum kalay oksit (ITO) ve florla doplanmış kalay oksit (FTO) iletken camlar ve polietilen

[14] Richard, 2019, upsbatterycenter.com, Battery Technical, How Electric Car Battery Differences Matter, https://www.upsbatterycenter.com/blog/electric-car-battery-differences/, UPS Battery Center Ltd. [Ziyaret Tarihi: 25.11.2021]

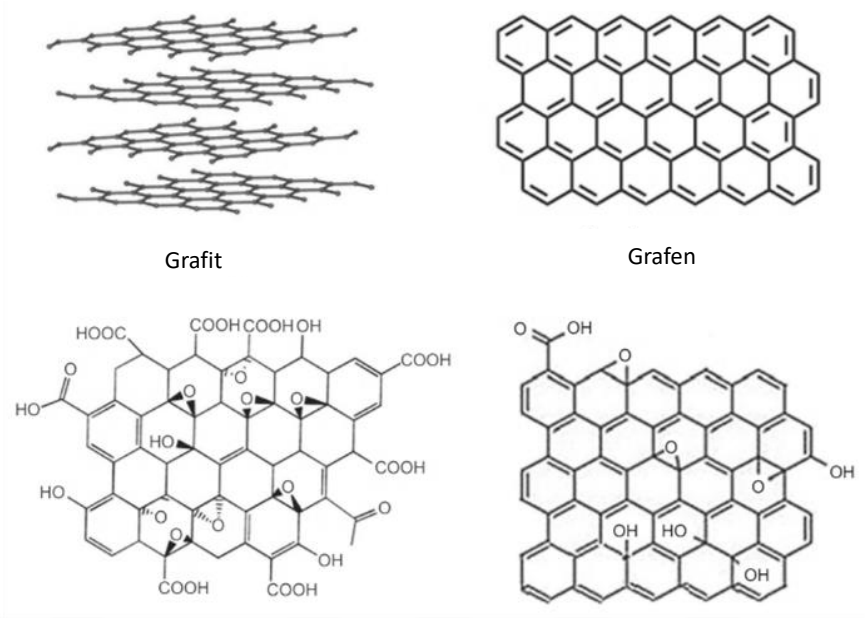
tereftalat (PET) üzerinde de malzemeler sentezlenerek süperkapasitör uygulamalarında kullanılmıştır (Yao ve diğ., 2017).

Süperkapasitörlerin tasarımında akım toplayıcı malzemenin seçilmesi ardından, aktif olarak iyon ve elektronların hareket edebilecekleri, istenen reaksiyonların gerçekleşeceği yüzeylerin hazırlanması gerekmektedir. Elektrot malzemelerinin seçimi ve bunların üretimi, süperkapasitörlerin kapasitif performansını arttırmada çok önemli bir rol oynar. Genellikle, termal kararlılık, yüksek korozyon direnci, yüksek elektriksel iletkenlik, uygun yüzey hidrofilikliği ve yeterli kimyasal kararlılık sağlamalıdır. Ayrıca düşük maliyetli, kolay elde edilebilir ve çevreye zararsız olmalıdırlar. Ayrıca, oluşturulan yapının gözenek boyutu dağılımı, gözenek şekli ve boyutları, seçilen elektrolit ile uyumu büyük önem taşımaktadır. (Kim ve diğ., 2015; Sevilla ve Mokaya, 2014). Örneğin, gözenek boyutları çok küçük ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip malzemeler yüksek kapasitans eldesine olanak verir. Aynı zamanda bu malzemelerin eşdeğer dirençleri yüksek olduğundan, güç performansları yeterince yüksek olmaz. Pik akımlarının yüksek olması istendiği durumlarda ise gözenek boyutlarının daha geniş olması avantaj sağlamaktadır (Miller, 1997). Diğer yandan, yüzeyin homojen ya da heterojen yapıda olması, porların etkin dağılımı, elektrolitin yapı içine nüfuz etmesini ve dolayısıyla iyon ve kütle aktarımını doğrudan etkilemektedir.

Bu kapsamda etkili malzemelerin hazırlanmasında birçok materyalden yararlanılabilmektedir. Bunlar arasında, başlıca grafen, grafen oksit, grafit oksit v.b. karbon türevli malzemeler, iletken özellikte polimerler, katkılama ajanları, metal oksitleri, sülfür ve selenürleri, metal alaşımları, metal kompleksleri, kopolimerler ve daha çok sayıda malzemenin çeşitli depolama ve kaplama yöntemleri kullanılarak sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Aşağıdaki kısımlarda, bu tezin hazırlanmasında kullanılan malzemeler hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

2.2.3.1. Grafen, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit, iki önemli grafen türevidir. Bu iki malzeme kimyasal bileşimlerindeki farklılıklardan dolayı farklı kimyasal ve yapısal özellikler gösterir. En belirgin farklılıkları elektriksel iletkenlik, hidrofilik davranış, mekanik dayanım ve dağılabilirlikleridir. Enerji depolama uygulamaları, sensörler, süperkapasitörler, güneş pilleri ve biyomedikal uygulamalarda farklı özellikte ve katkıda grafen türevleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.14: Grafit, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit in kimyasal yapısı

Elmas ve grafit gibi karbon allotropları, keşfedildikleri günden bu yana en önemli malzemeler arasında yer almıştır. Grafit, üst üste dizilmiş altıgen karbon kristal tabakalardan oluşur. Doğal yollardan oluşur ve doğal koşullar altında en kararlı karbon allotropudur. Grafit, 16. yüzyıldan itibaren birçok farklı amaç için kullanılmıştır; ancak en önemlisi, grafenin keşfedilmesinde rol almıştır. Grafen, altıgen kafes yapıda, tek atom kalınlığında bir karbon levha veya tek katmanlı grafit olarak tanımlanır. 2 boyutlu yönlenmeye sahip sp^2 hibridizasyonu ile gerçekleşir. Sıklıkla "mucize" malzeme olarak anılan grafen, günümüzde bilinen en ince, en hafif ve en mukavemetli malzemeler arasında yer almaktadır. Çekici özellikleri arasında güçlü elektrik iletkenliği (106 Scm^{-1}), güçlü termal iletkenlik (5000 $Wm^{-1}k^{-1}$), yüksek mekanik mukavemet (~ 40 N m^{-1}), yüksek elastisite modülü (1 TPa) , optik geçirgenlik (~% 97,7) ve geniş özgül yüzey alanı (~2600 m^2g^{-1}) bulunur.

Birçok yöntemle sentezlenme imkanı bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı, mikromekanik düzeyde tabakalara ayırma, epitaksiyal büyütme, kimyasal buhar biriktirme, CNT yapılarının açılması, elektrokimyasal biriktirme, kimyasal ve ark deşarj yöntemleri olarak sayılabilir. (Forounzadeh ve diğ., 2020). Ancak, büyük ölçeklerde bu malzemeyi sentezlemek zahmetli bir süreçtir. Bu nedenle, grafenin keşfi, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi türevlerinin keşfedilmesine yol açmıştır (Bai ve diğ., 2019).

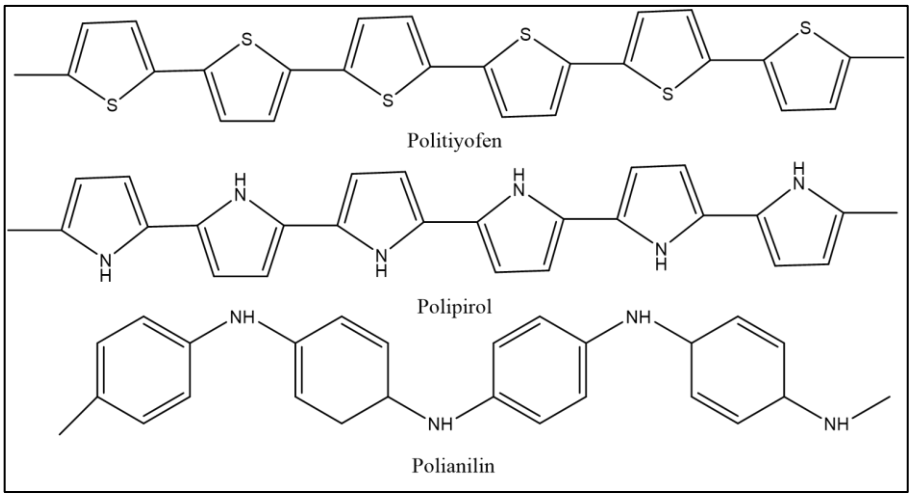
Grafen oksit (GO), genellikle saf grafitten yola çıkılarak kimyasal oksidasyon üzerinden elde edilmektedir. Hummer's metodu bu amaçla kullanılan en uygun yöntemlerden biridir. Grafen oksit, sentez yönetime bağlı olarak, yüzeyinde karboksil, hidroksil ve epoksit gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Yüzeyindeki bu fonksiyonel gruplar nedeniyle polar yapıda olup, hidrofilik özellikler göstermektedir (Sitko ve diğ., 2019).

İndirgenmiş grafen oksit (RGO), genellikle GO in kimyasal, elektrokimyasal ya da termal yollarla indirgenmesi üzerinden sentezlenmektedir. Yüksek iletkenlik, kimyasal kararlılık, defekt yapılar nedeniyle kimyasal olarak oldukça aktif yüzey sitelerine sahiptir (Ahammad ve diğ., 2019). Ölçeklendirilebilir olması, kolay işlem prosedürlerine sahip olması ve daha ucuza maledilebilmesi grafene göre daha büyük avantaj sergilemektedir. Bu malzemeler, kompozit malzemeleri iletken mürekkepler ve sensör üretimlerinde oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır.

2.2.3.2. İletken Polimerler

Polimerler, kimyasal olarak yalıtkan malzemeler olmalarına rağmen, bazı polimer maddelerin içerdikleri konjuge yapıları nedeniyle iletkenliklerinin yüksek oldukları bilinmektedir. Bu malzemelerle hazırlanan süperkapasitör elektrotlar, iyi iletkenlik, esneklik, nispeten ucuz ve sentez kolaylığı gibi birçok avantaj sergilemektedir (Walton, 1990). İletken polimerlerden en çok kullanılanlar, Şekil 2.15. te görüldüğü gibi, polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve politiyofen (PTh) lerdir. Birçok araştırmacı bu malzemelerle hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performanslarını incelemişler ve bu özelliklerini geliştirmek için birçok sentez yöntemi deneyerek çeşitli katkılama malzemelerinden yararlanmışlardır. Bu yöntem uygulandığında kimyasal olarak indirgeme ve yükseltgeme sağlanarak, performansın iyileştirilmesi sağlanabilmektedir. Bu işlem genellikle *doping işlemi* ya da *doplama* olarak bilinmektedir. (Mehmet, S., 2005; Ryu ve diğ., 2002; Li ve diğ., 2008)

İletken polimerlerin ortak temel özellikleri, çift bağlı zincir şeklinde bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu yapıları sayesinde redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine olanak sağlamaktadırlar.



Şekil 2.15: En çok kullanılan iletken polimerlerden olan PANI, PPy ve PTh in kimyasal yapıları

Polianilin (PANI):

İletken polimer malzemeler içinde, elektrot hazırlanmasında, yüksek kapasitif etki göstermesi nedeiyle en çok tercih edilen polimer türüdür. Kolay sentezleme aşamaları, hafif, iletken ve ucuz olmaları en önemli avantajlarındandır. Diğer taraftan, elektrikseliletkenliğinin çeşitli formlara döüştürülerek ayarlanabilir olması, pH a karşı değişim göstermesi, ve reversibil katkılama yeteneği gibi gelişmiş özelliklere sahiptir. En önemli dezavantajı ise, uzun süreli ardışık şarj-deşarj işlemleri ardından, hızlı degredasyona uğramasıdır. Bu olumsuz yönünün giderilmesi için, enerji uygulamalarında, genellike karbon ve karbon türeli malzemelerle kompozit oluşturma yoluna gidilmektedir. Ya da yüzeyine çeşitli metal oksit ve karbon türevi malzemeler depolanmaktadır. Bu şekilde kapasitif etkisinin ve kararlılığının arttığını gösteren birçok çalışma yer almaktadır (Han ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2011).

Polipirol (PPy):

Diğer iletken polimerlere göre yüksek yoğunluğa sahip ve daha esnek yapıları nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Hızlı redoks reaksiyonlarına izin vermesi, yüksek elektriksel iletkenlik, ve basit sentez yöntemlerine sahip olması gibi özellikleri diğer iletken polimerlere göre daha avantajlı olmasına sebep olur. Daha çok biyokimyasal alanda kullanılan elektrot ve sensörlerin yapımında tercih edilen hidrojeller içerisinde katkı malzemesi olarak kullanmaktadırlar En önemli dezavantajları, uniform bir yapıda olmayıp, bu malzemelerle hazırlanan elektrotlarda daha heterojen yüzeyler elde edilmektedir (Huang ve diğ., 2016).

Politiyofen (PTh):

Bu iletken polimerler, hava ortamında yüksek kararlılığa sahip olup kolay doping işlemi yapılmasına olanak sağlamaktadırlar. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedirler. 3. pozisyonda fonksiyonel grup içermeleri çözünürlüklerini arttırmakta ve çeşitli bağlayıcıların (spacer) eklenmesi, elektrot malzemelerinde aktif olarak kullanılmalarının yolunu açmaktadır (Lu ve Zhou, 2011; Lee ve diğ., 1989).

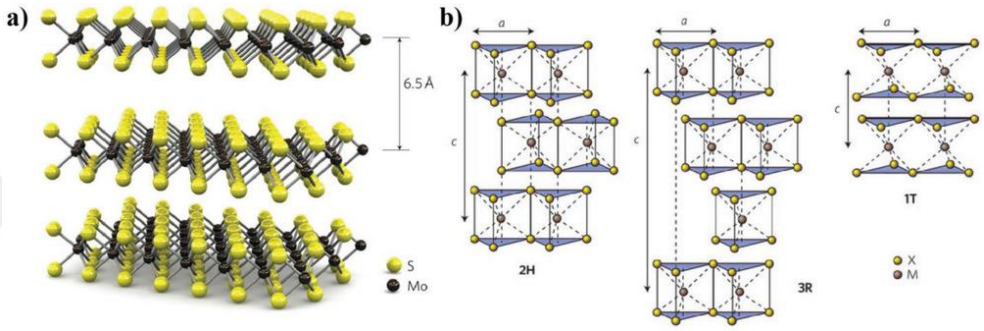
2.2.3.3. Metal Sülfürler

Özellikle geçiş metal oksitlerin süperkapasitör elektrotlarda, etkili redoks performansları nedeniyle tercih edildikleri ve çeşitli metal oksit / hidroksitleri içeren çok sayıda elektrot malzemelerinin, gerek saf haliyle gerekse kompozit yapılar oluşturmak suretiyle elektrokimyasal performanslarının, süperkapasitör ve pil sistemleri gibi çeşitli enerji depolama sistemleri üzerinde incelendiği bilinmektedir. Bu malzemelere alternatif olarak, metal oksitler yerine, 6A grubundaki oksijen ile periyodik cetvelin aynı grubunda yer alan selenyum ve kükürt elementleri kullanılarak hazırlanan geçiş metal sülfür ve selenürleri son yıllarda oldukça yoğun araştırma konusu haline gelmiştir (Hu ve diğ., 2017). Metal sülfürlerin temel avantajları, dezavantajları ve gelecekteki kullanımları açısından değerlendirmelerin yer aldığı bir görsel, Şekil 2.16 da sunulmuştur (Barik ve Ingole, 2020).



Şekil 2.16: Metal sülfürlerin avantajları, dezavantajları ve iyileştirilebilir yönleri (Barik ve Ingole, 2020).

Metal sülfürler içinde, Mo +2 ve +6 ya kadar değişen oksidasyon basamaklarına sahip olması nedeniyle, faradayik proseslere yüksek düzeyde katkıda bulunmaktadırlar ve bu özellikleri nedeniyle pseudokapasitörlerde elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadırlar. 2 boyutlu (2D) yapıya sahip olup S-Mo-S sandviç yapısı şeklinde, tabakaları arası yaklaşık 0,62 nm boyutundaki boşluklara sahip, Van der Waals kuvvetleri ile bağlı bir malzemedir. Yapısal olarak başlıca 1T-MoS_2, 2H- MoS_2 ve 3R-MoS_2 olmak üzere, hekzagonal, trigonal ve rombohedral gibi çeşitli kafes yapıları gösterirler (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: MoS_2 ün a) 3 boyutlu kristal yapısı, b) farklı türdeki kafes yapıları[15]

2.3. İLETKEN POLİMER, METAL SÜLFÜR VE GRAFEN OKSİT İLE YAPILMIŞ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polimerik nanokompozit malzemeler, çeşitli endüstrilerde yer aldığı gibi günlük hayatımızda da geniş uygulamalara sahiptir. Polimerlere nano boyutta dolgu maddelerinin eklenmesi, malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinde bir iyileştirmeye yol açar ve ilave edilen dolgu ya da katkı maddesine bağlı olarak istenen özelliklerin yapıya kazandırılmasını sağlamaktadır.

Genel olarak, kompozit malzemelerin özellikleri, dolgu maddesinin miktarına, özelliğine ve dağılımına ve ayrıca matris ve dolgu arasındaki mevcut arayüzey etkileşimine ve bu etkileşimin gerçekleştiği boyuta bağlı olmaktadır. Polimer nanokompozit malzemelerin üretiminde ilk olarak metal çift tabaka hidroksitlerin (LDH'ler) ve tabakalı yapıda silikatların çeşitli polimerik matrisler üzerindeki etkisi araştırılarak geliştirilmiştir. Son zamanlarda, grafen ve türevleri, bor nitrür, geçiş metal dikalkojenler (selenürler ve sülfürler) benzersiz özellikleri ve uygulamalardaki başarıları nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde ilk sırayı almayı

[15] Yadav, V., Roy, S., Singh, P., Khan, Z., Jaiswal, A., 2D MoS_2-Based Nanomaterials for Therapeutic, Bioimaging, and Biosensing Applications, Small 2019, 15, 1803706.

başarmışlardır. Bu kısımda, PANI, MoS_2, grafen ve türevlerini içeren malzemeler kullanılarak hazırlanmış süperkapasitör prototiplerine değinilecektir.

Wang ve diğ., (2021), bir süerkapasitör prototipi üzerinde yaptıkları çalışmada, elektrot malzemesi olarak PANI ve MoS_2 nanotabakalarından yararlanarak kompozit bir malzeme hazırlamışlar ve bu malzemeyi damlatma yöntemi ile iletken karbon kumaş üzerine modifiye etmişlerdir. Elde edilen malzemenin geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve yüksek pseudokapasitif etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda simetrik süperkapasitör hazırlanarak, elektrokimyasal performans değerlendirilmiştir. Spesifik kapasitansların, 0,2 Ag^{-1} den 4 Ag^{-1} a kadar uygulanan akımlar için 452,25 Fg^{-1} dan 355,5 Fg^{-1} değerine ulaştığı görülmüştür. Kontrol grubu olarak, sadece PANI ile hazırlanan elektroda göre 1,5 kat, sadece MoS_2 ile hazırlanan elektroda göre 7,5 kat daha fazla kapasitans elde edilmiştir. Simetrik süperkapasitör ile 10 Ag^{-1} yoğunluğunda gerçekleştirilen ardışık 1000 çevrim deneyi sonrası kapasite tutulumunun % 87 düzeyinde korunduğu belirlenmiştir.

Wang ve diğ., (2015) dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) ile katkılanmış yüksek iletkenliğe sahip MoS_2/PANI nanokompozitini sentezleyerek, MoS_2 içeriğinin artışıyla, iletkenlik, spesifik kapasitans ve termal kararlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, PANI makromoleküllerinin MoS_2 katmanlarına eklenmesinin, inorganik ve organik yapılar arasında elektron transfer işlemlerini kolaylaştırdığı belirtilmiştir. MoS_2/PANI-38 elektrodun 390 Fg^{-1} spesifik kapasitans gösterdiği ve 1000 çevrim sonrası verimin % 86 oranında korunduğu belirlenmiştir.

MoS_2, RGO ve PANI katkısı ile yaptıkları çalışmada Li ve diğ., (2016), 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda yapılan deneylerde 1224 Fg^{-1} değerine kadar kapasitans gözlemlemişlerdir. 3000 çevrim ömrü sonrasında verimin %82,5 oranında korunduğunu göstermişlerdir. Bu elektrot kullanılarak hazırladıkları simetrik süperkapasitör 1 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 160 Fg^{-1} kapasitans göstermiştir. Enerji ve güç performansları için elde edilen değerler sırasıyla, 22,3 W skg^{-1} ve 5,08 kW kg^{-1} olarak bulunmuştur.

Bir diğer çalışmada Wang ve diğ., (2016), PANI ve PPy den oluşan ikili polimer karışımına MoS_2 ilave ederek, pizza benzeri bir yapıya sahip nanomalzeme üretmişlerdir. Bu malzemenin spesifik kapasitansı, H_2SO_4 elektroliti varlığında yapılan deneylerde, 0,5 Ag^{-1} için 1273 Fg^{-1} gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Şarj deşarj döngüsü 3000 çevrime kadar izlenmiş ve

kapasitans tutulumunun %83 olduğu belirlenmiştir. Bu olağanüstü performans elektriksel iletkenliğin ve yüzey pürüzlülüğünün yüksek olmasına atfedilmiştir.

PANI, MoS_2 ve Fe_3O_4 karışımı ile hazırlanan hidrojel Hu ve diğ., (2020) tarafından yapısal olarak karakterize edilmiş ve 1,28 $emug^{-1}$ ve iletkenliğinin 2,052 × 10^{-3} Scm^{-1} olarak bulunduğu belirtilmiştir. Bu malzemeye % 170 gerilim uygulandığında mukavemetinin 140 kPa olduğu gözlenmiş olup komppozit hidrojelin termokimyasal kararlılığı ve mekanik özelliklerinin iyileştirildiği bildirilmiştir.

Huang ve diğ. (2015) hidrotermal yöntem kullanarak L-sistein üzerinden MoS_2 sentezi gerçekleştirmişler ve karbon aerojel ile kompozit hazırlayarak hibrit bir elektrot üretmişlerdir. Bu hibrit malzeme ile 2060 Fg^{-1} lık bir kapasitans elde edilmiş olup, 1500 çevrim sonrasında % 92 lik kapasitans tutulması gerçekleşmiştir.

Masikhwa ve diğ. (2017), MoS_2/grafen köpük kompozitini hazırlayarak 1A g^{-1} da 59 F g^{-1} lık bir kapasitans elde ederlerken, 2000 çevrim sonrası kapasitansın % 5 düştüğünü belirtmişlerdir.

Murugan ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada grafen ve MoS_2 kompozitlerini hidrotermal yöntemle sentezlemişler ve 10 mVs^{-1} tarama hızında 334 Fg^{-1}lık yüksek bir kapasite değerine ulaşmışlardır. Ancak kapasitans tutulumu 500 çevrim sonrası %90 a kadar gerilemiştir.

Sun ve diğ. (2017), grafen ile etrafı çevrilmiş CNT ve MoS_2 kompozitinden oluşan bir elektrot malzemesi hazırlamışlardır. Elektrot 1 Ag-1 akım yoğunluğunda 498 Fg^{-1} lık bir spesifik kapasitansı gösterirken, 10 Ag^{-1} akım yoğunluğu uygulandığında %56,5 performans oranı elde edilmiş olup, akım yoğunluğu 1 Ag^{-1} olarak uygulandığında, 10.000 şarj-deşarj çevrimi sonrası %94,3 oranında kararlılığını sürdürdüğü belirlenmiştir.

Yang ve diğ. (2015), MoS_2/grafen aerojel kompozitini hidrotermal indirgeme yöntemle üretmişler ve süperkapasitör aktif malzemesi olarak değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada 268 Fg^{-1} spesifik kapasitans elde edilmiş olup 15Ag^{-1} akım yoğunluğunda 1000 çevrim sonunda verimin sadece % 7 oranında azaldığı belirlenmiştir.

RGO ve SnS_2 karışımı hidrotermal yöntemle nanokompozit olarak sentezlenerek elde edilen elektrottan yüksek performanslı anot malzemesinin geliştirildiği çalışmada, 0,2 Ag^{-1} akım yoğunluğunda 630 mAsaat g^{-1} gibi yüksek bir spesifik kapasite bulunmuştur (Qu ve diğ, 2014).

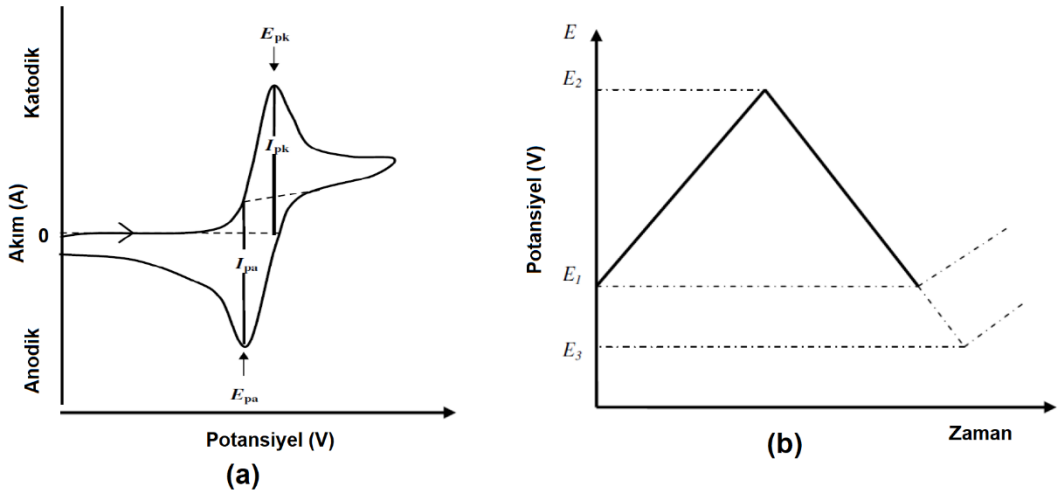
2.4. ELEKTROKİMYASAL ANALİZ YÖNTEM VE TEKNİKLERİ

Tezin kapsamı içinde gerçekleştirilen tüm deneylerde, elektrokimyasal teknik olarak, çevrimsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi yöntemlerden yararlanılmıştır. Yöntemler hakkında teorik bilgiler aşağıda sunulmaktadır.

2.4.1. Çevrimsel Voltametri (CV)

Çevrimsel voltametri, elektrokimyasal sistemlerde en çok kullanılan ve birçok avantaj sunan teknikler içinde ilk sırada yer almaktadır. Elektroanalitik sistemlerde yöntemlerin adlandırması yapılırken, genellikle uyarma sinyaline karşı alınan cevap dikkate alınmaktadır. Voltametri terim olarak volt ve amper kelimelerinin birleştirilmesinden türetilmiş olup uygulanan potansiyele karşı sistemin verdiği cevabın akım ya da akım yoğunluğu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Bu teknik yardımıyla, elektrot ve elektrolit arayüzeyi arasında gerçekleşen elektron, iyon transferleri, sistemin reversibilliği, reaksiyon hızı, çeşitli kinetik veriler, adsorpsiyon mekanizmaları, redoks reaksiyonları, polimerizasyon süreçleri tayin edilebilmektedir. Bunun yanı sıra kontrollü olarak bu parametrelerin elektrot yüzeyinde değiştirilebilmeleri mümkün olmaktadır.

ÇV'de tarama hızı en önemli parametredir ve tarama hızı değişimlerine karşı elde edilen pik akımlarının yüksekliği, ara yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer reaksiyonları ve bunlara eşlik eden kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi vermektedir. Tipik bir CV voltamogramı Şekil 2.17 de verilmiştir.



Şekil 2.18: Çevrimsel voltametri yöntemi ile elde edilen tipik bir voltamogram, b) CV yönteminde zamana karşı uygulanan potansiyel değişimi.

Şekilden de görülebileceği gibi, yöntemin esası, başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında önce artarak sonra tekrar aynı potansiyele geri dönmek suretiyle, sistemin akım olarak cevabının ölçülmesidir (Bard ve Faulkner, 2001). Bu şekilde, CV tekniği anodik ve katodik yönde gerçekleşen olayların, diğer bir ifadeyle yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği mekanizmaların ardışık olarak incelenmesine izin veren bir tekniktir. Bu tezde yapılacak olan deneylerde CV voltamogramlarının pozitif bölgesinde yer alan kısım anodik, negatif bölgesi katodik reaksiyonları ifade etmektedir.

GCD tekniği yardımıyla kapasitansın hesaplanmasında aşağıdaki formülden yararanılmaktadır.

$$C_{(CV)} = \frac{1}{\nu A} \frac{\int_{V1}^{V2} i(V)dV}{(V_2 - V_1)} \tag{2.6}$$

Burada, ν tarama hızı (Vs^{-1}), A elektrot yüzey alanı (cm^2), V_1 ve V_2 başlangış ve bitiş potansiyelleri (V), payda kalan $\int_{V1}^{V2} i(V)dV$ ifadesi ise CV voltamogramında çevrimler arasında kalan alanı ifade etmektedir. Bu parametreden yararlanılarak, enerji ve güç yoğunluğu hesaplamalarına geçilebilmektedir.

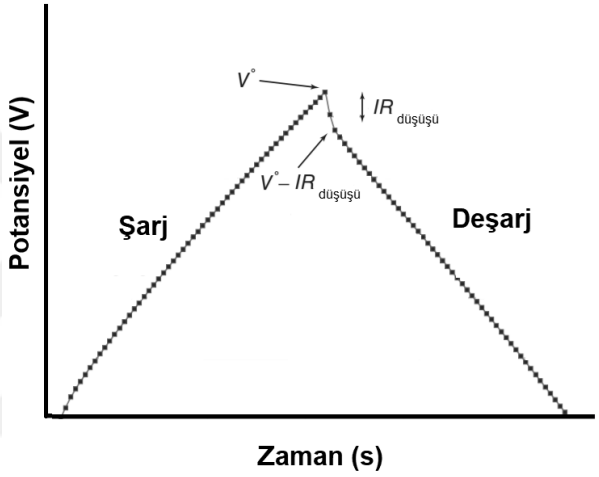
2.4.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Tekniği (GCD)

Bu yöntem, sabit akım uygulamak suretiyle sistemin verdiği cevabın potansiyel olarak zamana karşı ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Galvanostatik Şarj/Deşarj (GCD) testleri (Sabit Akım Şarj/Deşarj olarak da adlandırılır) genellikle elektrokimyasal kapasitörlerde (EC'ler) yer alan enerji depolama sistemlerini ve malzemelerini değerlendirmek için kullanılır. İncelenecek malzemeyi belirli potansiyel limit aralıkları dahilinde şarj etmek ve boşaltmak için, sabit pozitif ve negatif akımların uygulanması ve bu sürecin, birden çok döngü için tekrarlanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem yardımıyla, enerji depolam sistemlerinin verimi, kullanım ömrü, aktif potansiyel aralıkları, sistemin verdiği faradayik ve kapasitif yanıtlar hakkında ayrıntılı bilgiler elde etmek mümkündür (Stoller ve Ruoff, 2010). Şekil 2.18 de görüldüğü gibi GCD eğrilerinde diğer önemli bir parametre IR düşüşü olarak ifade edilen, deşarj işlemine geçiş sırasında aniden potansiyelde görülen düşmedir. Genellikle çözelti içindeki dirençten meydana gelmektedir. Kapasitans hesaplamalarında bu parametre dikkate alınmaktadır.

GCD tekniği yardımıyla kapasitansın hesaplanmasında aşağıdaki formülden yararanılmaktadır.

$$C_{(GCD)} = \frac{I\,\Delta t}{A\Delta V} = \frac{j}{dv/dt} \tag{2.6}$$

Burada, *I* uygulanan akım (A), A elektrodun yüzey alanı (cm^2), *Δt* deşarjın işleminin başlangıç ve bitiş süreleri arasındaki farkı (*s*), *ΔV* ifadesi ise başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasındaki farkı (V) ifade etmektedir. Bu parametreden yararlanılarak, enerji ve güç yoğunluğu hesaplamalarına geçilebilmektedir.

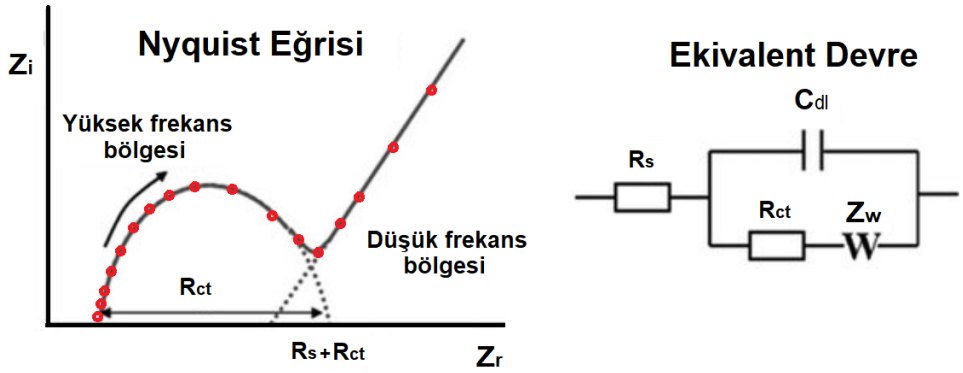


Şekil 2.19: Tipik bir GCD grafiği

2.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, süperkapasitör elektrodlarını ve cihazlarını araştırmak için yaygın olarak kullanılan diğer bir tekniktir. Bu teknik, geniş bir frekans aralığına sahip alternatif bir potansiyelin uygulanmasını ve ortaya çıkan akımın genliğini ve faz kaymasını ölçme prensibine dayanmaktadır. Empedans, dirençler, kapasitörler veya indüktörlerin birleşiminden oluşan bir ekivalent bir devre boyunca akım geçtiğinde sistem içindeki toplam dirence karşılık gelir. Elektrokimyasal yükseltgenme veya indirgenme proseslerinde ya da elektrot yüzeyine biriken türlerin varlığında elektrot ara yüzlerini ve biriken türlerin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için kullanılan deneysel bir metoddur (Barsoukov ve Macdonald, 2005). Deneysel EIS verileri, çözelti ve temas halinde bulunan katı yüzey(ler) arasında, eşdeğer devreler kullanılarak simule edilir. Böylece hesaplanmak istenen

çözelti direnci (R_s), çift tabaka kapasitansı (C_{dl}), yük transfer direnci (R_{ct}) ve Warburg empedansı (Z_w) gibi parametreler çok yaklaşık bir değerle bulunmuş olur. Şekil 2.19 da gösterilen ve Nyquist grafiği adı verilen, imgesel impedans ve reel empedans arasında çizilmiş olan bu grafikten, çözelti direnci, yük transfer direnci ve çift tabaka kapasitansı kolaylıkla hesaplanabilmektedir.



Şekil 2.20: Tipik bir Nyquist eğrisi ve eşdeğer devre

3. MALZEME VE YÖNTEM

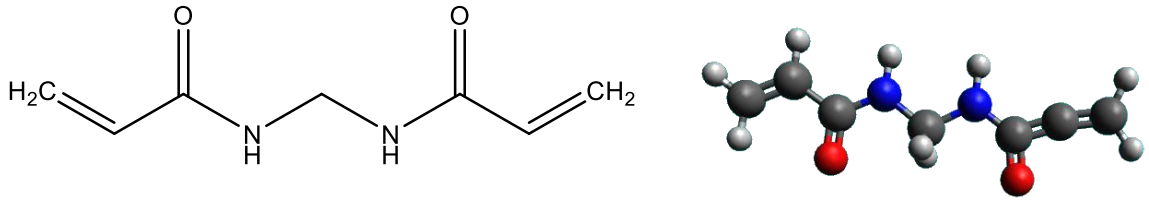
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

***Grafen Oksit*:**

Hummer's Metodu yardımıyla laboratuvar koşullarında sentezlendi. Metod kapsamında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda listelendi.

- **Grafit:** 100 µm boyutundan daha küçük tanecikler içeren toz formunda (Sigma-Aldrich) 2 şer g tartılarak sentezlerde kullanıldı.
- **Potasyum permanganat ($KMnO_4$)**: Molekül ağırlığı 158,03 g mol^{-1} olup, grafen oksit sentezleme aşamalarında 6 g alınarak doğrudan ilave edildi.
- **Sülfürik Asid (H_2SO_4):** % 98 lik derişik H_2SO_4 ten 50 mL alınarak GO sentezinde kullanıldı.
- **Nitrik Asit (HNO_3):** % 95 lik derişik HNO_3 ten 50 mL alınarak GO sentezinde kullanıldı.
- **Hidrojen Peroksit (H_2O_2) :** % 30 luk çözeltisinden 10 mL alınarak GO sentezinde kullanıldı.
- **Hidroklorik Asit (HCl)** : Yıkama çözeltisi olarak 5 mL derişik asitten alınarak GO sentezinde kullanıldı.
- **Sodium Nitrat ($NaNO_3$)**: 2 g tartılarak GO sentezinde kullanıldı.

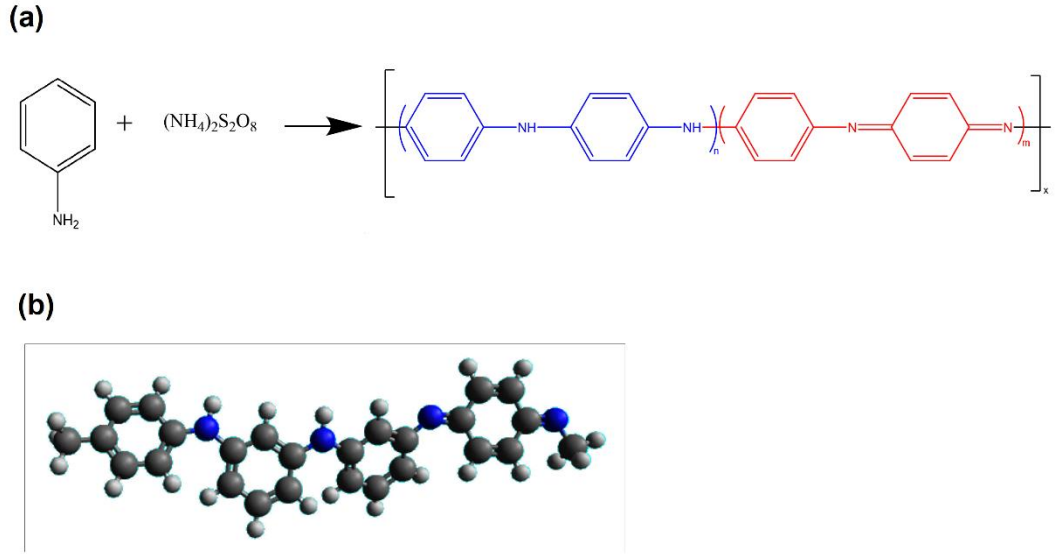
N,N'-metilendiakrilamid ($C_7H_{10}N_2O_2$): 1 M lık sulu çözeltiler hazırlandıktan sonra 1 er mL lik kısımlar halinde deneylerde kullanıldı.



Şekil 3.1: N,N'-metilen diakrilamidin açık formülü ve 3 boyutlu görünümü

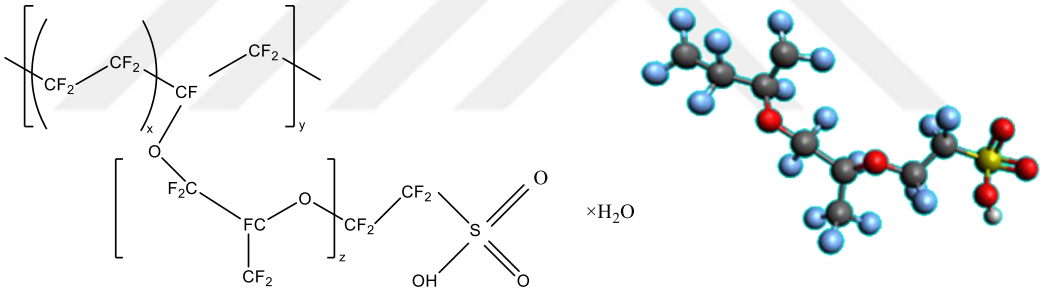
Anilin ($C_6H_5NH_2$): Deneylerde 1 mL alınarak toplam 25 mL lik çözelti hazırlandı

Ammonium peroksodisülfat (*APS;* $(NH_4)_2S_2O_8$): Deneylerde 1 M lık sulu çözeltileri kullanıldı. Polianilin sentezlenmesi aşamasında başlatıcı olarak kullanıldı.



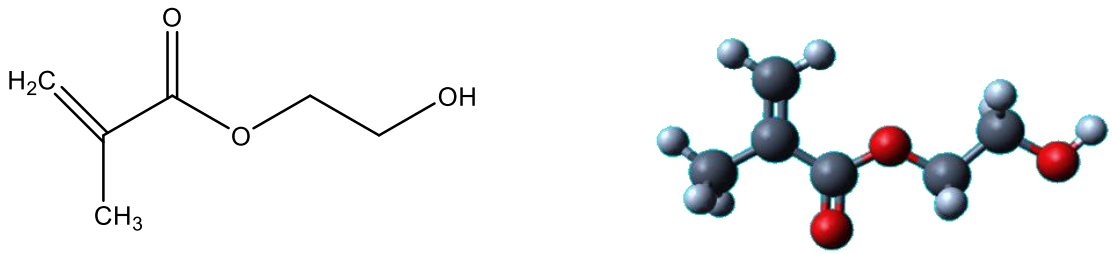
Şekil 3.2: Polianilinin (PANI) sentezlenme aşamaları ve PANI nin 3 boyutlu molekül görüntüsü

Nafion ($C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$): 1 mL % 15-20 lik sulu çözeltiler halinde deneylerde kullanıldı.



Şekil 3.3: Nafionun açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü

2-Hidroksietil Metakrilat (HEMA): Kapalı formülü $C_6H_{10}O_3$ olup molar kütlesi 130,14 $gmol^{-1}$ dür. 1 M lık sulu çözeltiler hazırlandıktan sonra 1 er mL lik kısımlar halinde deneylerde kullanıldı.

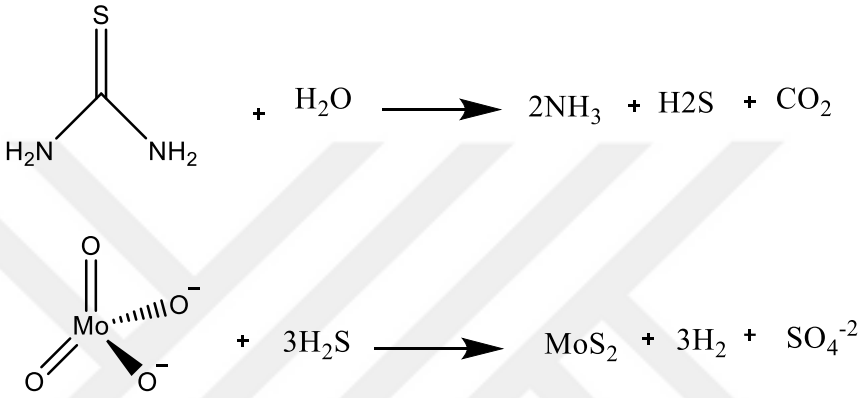


Şekil 3.4: 2-Hidroksietil metakrilatın (HEMA) açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü

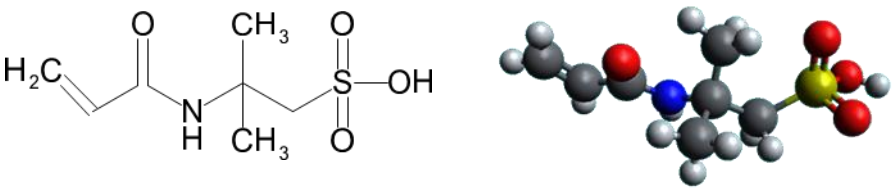
Çinko sülfat ($ZnSO_4$): 0,02 M lık taze stok çözeltiler hazırlanmış ve deneylerde seyreltilerek kullanıldı.

Tiyoüre (H_2NCSNH_2): 0,24 M lık taze stok çözeltiler hazırlanmış ve deneylerde seyreltilerek kullanıldı.

Sodium Molibdat ($Na_2MoO_4.2H_2O$): 0.08M lık taze stok çözeltiler hazırlanmış ve deneylerde seyreltilerek kullanıldı.



2-Akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit ($C_7H_{13}NO_4S$): 1 M lık sulu çözeltiler hazırlandıktan sonra 1 er mL lik kısımlar halinde deneylerde kullanıldı.



Şekil 3.5: 2-Akrilamido-2-metilpropan sulfonik asidin açık formülü ve 3 boyutlu molekül görüntüsü

3.2. ELEKTROT MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI

Elektrodu hazırlamak üzere akım toplayıcı olarak, atkı ve çözgüsü Karbon Fiber HT 3k 200 tex ipliğinden elde edilmiş "karbon kumaş" kullanıldı. Kumaşın teknik ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1 de verildı.

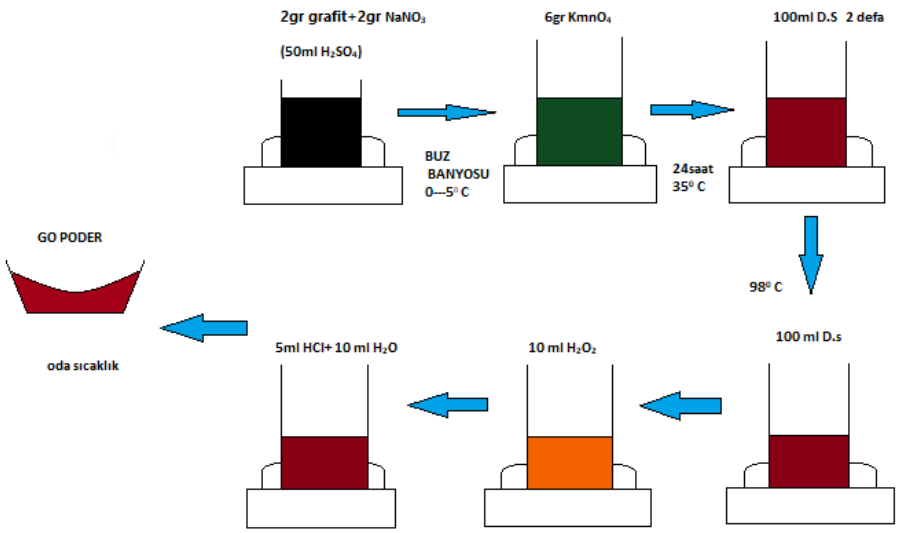
Tablo 3.1: Karbon Fiber Kumaşın Teknik ve Mekanik Özellikleri

Karbon Fiber Kumaşın Teknik ve Mekanik Özellikleri			
Dokuma tipi	Twill	Elastisite modülü	238 Gpa
Ağırlık	200 gm^{-2}	Kopmadaki birim boy değişim	% 1,7
Yoğunluk	1,76 g/cm3	Termal iletkenlik,	17 W/m
Elyaf çapı	7 μm	Termal genleşme katsayısı	-0,1
Çekme dayanımı	3950 MPa	Spesifik elektriksel direnç,	1,6 x 10^{-3} Wcm

Elektrotlardan istenen boyutlarda kesilerek 15 er dk. boyunca aseton, etanol ve destile su içinde ultrasonik banyoda temizlenme işlemine alındı. Elektrot liflerinin dağılmasını önlemek, mukavemeti arttırmak ve hazırlanacak superkapasitör prototiplerinde sızıntı ve buharlaşmayı önlemek için ince bir tabaka epoksi reçine ile kaplanarak vakum ortamında kurutuldu. Elde edilen karbon kumaşlardan 1×3 cm^2 lik boyutlarda parçalar kesilerek yukarıda belirtilen yıkama prosedürü uygulandı ve deneylerde bu parçalar kullanıldı.

3.2.1. Hummer's Yöntemi ile GO Sentezi

Bu sentez yöntemi uygulanırken Song ve diğ., (2014), Sun ve Fugetsu (2013), Chen ve diğ. (2013) tarafından yayınlanan makaleler dikkate alındı. Sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 2 g toz grafit, 2 g sodyum nitrat ($NaNO_3$), 50 mL % 98 sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edildi ve 2 saat karıştırıldı. Hazırlanan banyo içerisindeki karışıma 6 g potasyum permanganat ($KMnO_4$) yavaşça eklendi. Bu esnada ekleme işlemi süresince sıcaklığın 15 ^oC'nin altında olmasına dikkat edildi. Karışım buz banyosundan çıkartıldı. Bu işlemler esnasında karışım sıcaklığının 35 ^oC aralığında olmasına özen gösterildi ve 1 gün boyunca karışım bu şekilde bekletildi. Sentez işleminin ikinci aşamasında 100 mL deiyonize su karışım üzerine yavaş yavaş eklenip karıştırılmaya devam edildi. Bu esnada sıcaklık yükselmekte olup, bir kez daha 100 mL deiyonize su eklenip karıştırıldı. Ardından 10 mL hacimce % 3'lük H_2O_2 eklenip 2 saat boyunca karıştırıldı. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan kahverengiye dönüştüğü gözlendi. Daha sonra 5mL HCl ve 10 mL destile su karışımı hazırlanarak elde edilen çökelti yıkandı. Son aşamalarda ise karışım deiyonize su ile pH dengeye gelene kadar destile su ile yıkanarak filtrelendi. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme oda sıcaklığında 24 saat kurutuldu ve toz halinde GO elde edildi. Bu kısımda bahsedilen tüm işlem prosedürleri Şekil 3.6 da şema halinde gösterildi.



Şekil 3.6: Hummer's Metodu ile GO sentezi aşamaları

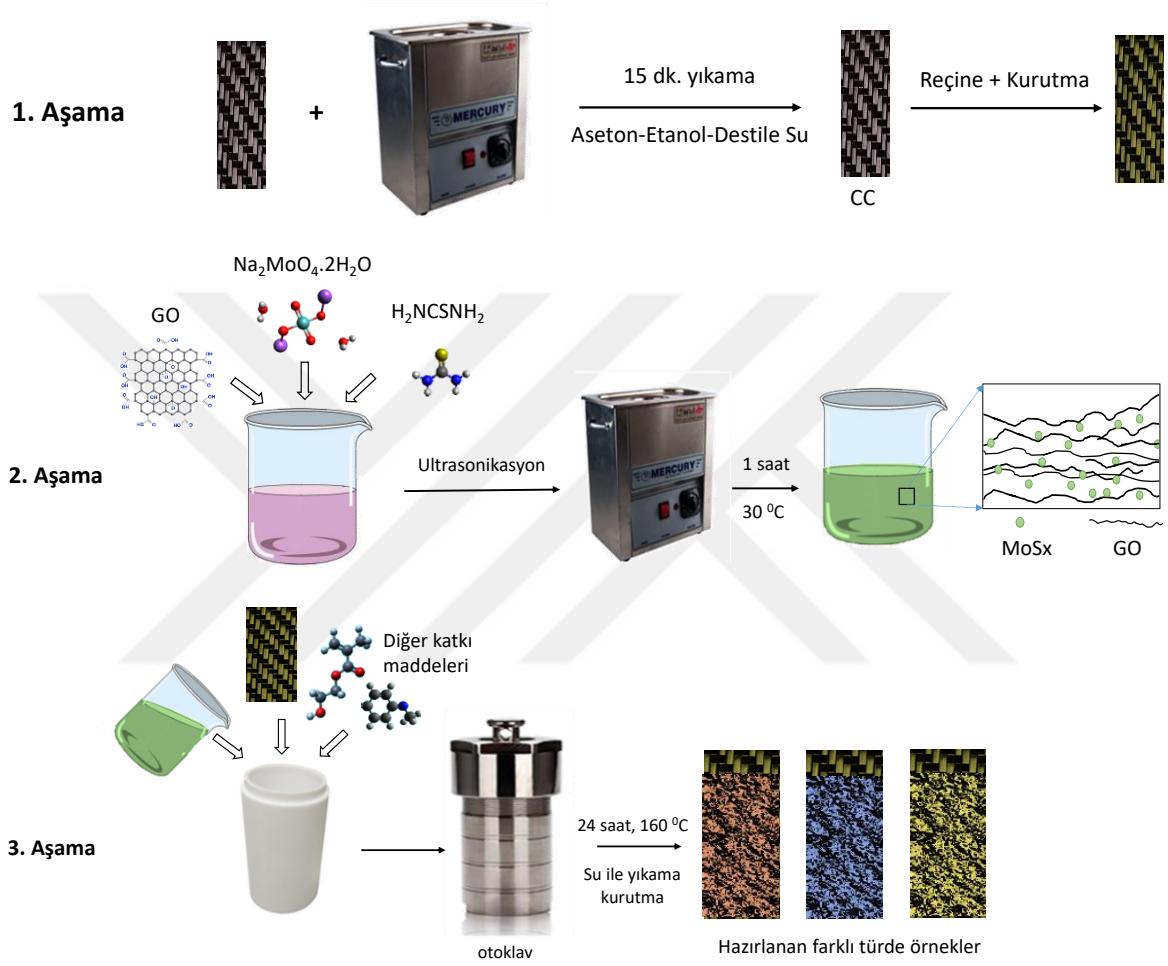


Şekil 3.7: Hummer's Metodu uygulanarak elde edilen grafen oksit ve öğütülmüş hali

3.2.2. Hidrotermal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri

Hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç ortamında, hazırlanmak istenen malzemelerin ön kimyasallarını içeren sulu bir çözelti varlığında yapılan sentez işlemi olarak ifade edilebilir. Bu amaçla, yüksek mukavemetli paslanmaz çelikten yapılmış otoklav hücresi olarak adlandırılan aletlerden yararlanılır. Bu aletlerin içinde, çalışılacak çözelti ve sıcaklığa dayanıklı olacak şekilde teflon ya da polipropilen malzemeden yapılmış silindirik bir kap yer almaktadır. Bu doğrultuda, sentezlenecek elektrot materyali ve bu elektrodun yüzeyini kaplamak için kullanılacak kimyasal malzemeleri içeren çözelti otoklav hücresine yerleştirilerek kapağı sıkıca kapatıldı. Bu kap otoklav hücresi içine yerleştirildikten sonra istenen sıcaklığa getirilmiş etüv içerisinde hidrotermal sentez gerçekleştirildi. Bu tez kapsamında yapılan deneyler boyunca, aksi belirtimedikçe, 160 ^{o}C de 24 saat boyunca hidrotermal sentez uygulandı. Daha sonra kendi

halinde soğumaya bırakılan otoklav hücresi açılarak elektrot çıkarıldı, su ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında kurutmaya alındı. Şekil 3.8 de elektrot malzemelerinin sentezlenme süreçleri aşamalı olarak gösterildi.

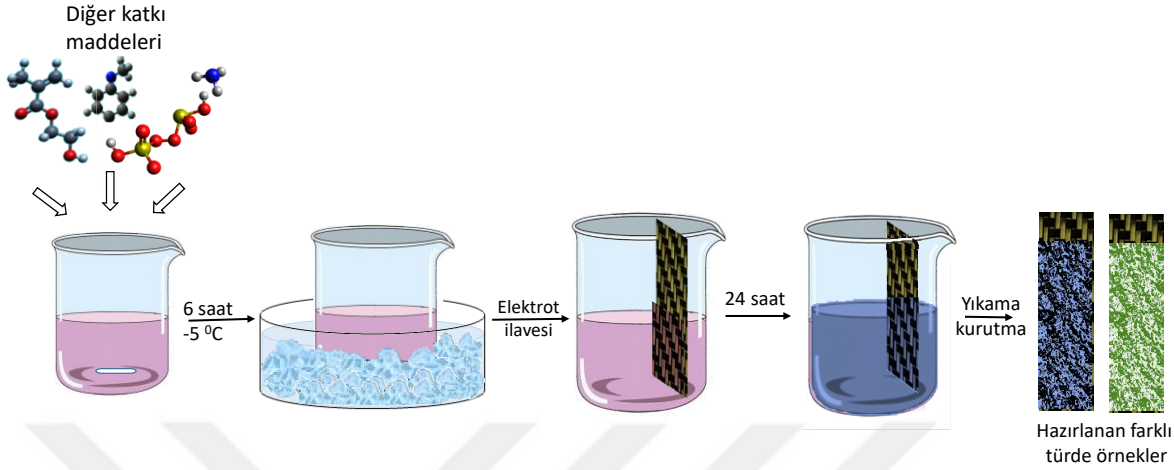


Şekil 3.8: Elektrot malzemelerinin sentez aşamaları

3.2.3. Kimyasal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri

Şekil 3.8 de belirtilen deneysel prosedürlerden 1. aşama sonunda elde edilen elektrotlar, Şekil 3.9'da verilen görselde belirtilen işlemlere tabi tutuldu. Özellikle PANI eldesinde, anilin monomeri ve amonyum perfsülfat (APS) muamelesi -5 derecede gerçekleştirilmek üzere buz banyosunda 4-6 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve polimer oluşumu sağlandı. Daha sonraki aşamada, bu çözelti kapaklı bir kaba alınarak, epoksi kaplı karbon kumaş elektrot

bu çözelti içerisine batırıldı. 24 saat boyunca oda sıcaklığında, elektrot bu çözelti içerisinde bırakıldı. Ertesi gün elektrot çözeltiden çıkarıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



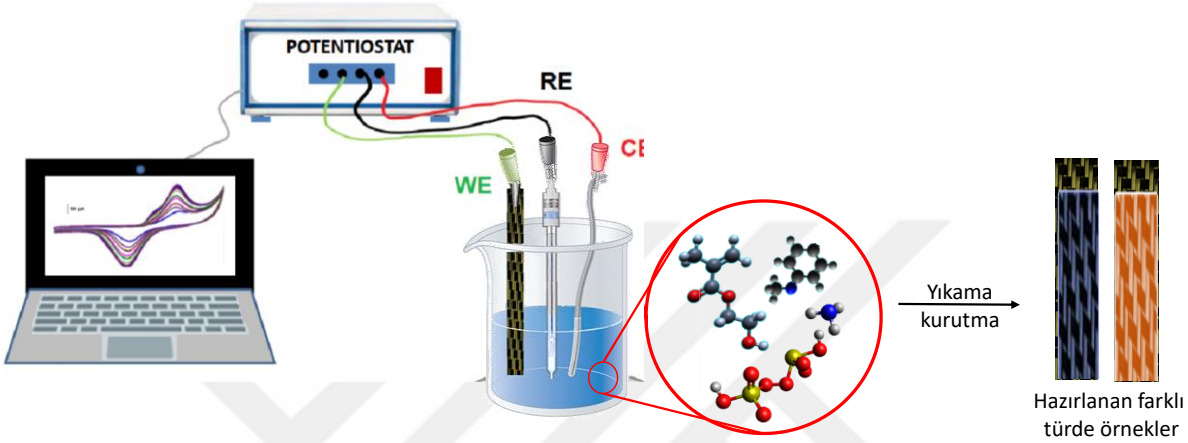
Şekil 3.9: Kimyasal yöntemle elektrot sentez aşamaları

3.2.4. Elektrokimyasal Yöntem ile Nanomalzeme Sentezleri

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektro-kimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır[16]. Günlük hayatımızda yüzeyi elektrokimyasal yöntemlerle kaplanmış pek çok ürün kullanılmaktadır. Takı, aksesuar ve saatlerde, gümüş ve altın kaplamalar, araba ve uçak parçalarında çok çeşitli uygulamalara yönelik elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulandığı görülmektedir[17]. Elektrokimyasal kaplama, günümüzde birçok endüstri kolu için gerekli bir prosestir. Özellikle elektrokimyasal kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerini diğer yöntemlerle elde etmek her zaman mümkün olamamaktadır. Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı direnç özellikleri nedeni ile daha çok tercih edilmekte olup, yüzey görüntüsünü güzelleştirmek ve iyileştirmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. (Baudrand, 1997; Hyner, 1984). Bu tarz metal kaplamaların dışında birçok amaç için elektrokimyasal yöntemlerden yararlanılmaktadır. Özellikle elektropolimerizasyon, kuantum noktalar, redoks reaksiyonları vasıtasıyla metal oksit/sülfür ve selenürleri, karbon ve grafen türevleri gibi birçok malzemeelektrokimyasal depolama yöntemleriyle çeşitli yüzeyler üzerine kaplanabilmektedir (Bhattacharyya, 2015).

[16] Metalik kaplamalar, Elektrolitik kaplamada kullanılan terimler ve tarifler, TSE, Nisan – 1992.
[17] Laçin, M.K., 2003, Elektrolitik kaplamanın günlük hayatımızdaki yeri , Yüzey İşlemler, 36(6), 4-6.

Bu tez kapsamında, elektrokimyasal yöntemle yapılan kaplama işlemlerinde 3 elektrot sistemi kullanılmış olup, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (3M KCl) ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) kullanıldı. Kullanılacak çözelti Şekil 3.8. deki prosedürlere göre hazırlandıktan sonra, 3. aşama olarak elektrokimyasal biriktirme işlemi gerçekleştirildi.



Şekil 3.10: Elektrokimyasal yöntemle elektrot sentez aşamaları[18]

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE UYGULANAN YÖNTEMLER

3.2.1. Kullanılan Cihazlar

- Ivium Vertex Potansiyostat/Galvanostat Sistemi
- Bruker Alpha Difüze Reflektans Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
- RADWAG Terazi
- Jenway 3040 Ion Analyzer pH-metre
- Millipore Direct Q3 Ultra saf su cihazı
- Andreas Hettich D72 Tuttingen Santrifüj
- Everest Ultrasonik banyo
- Protherm Etüv
- Otoklav (25 mL ve 50 mL)

[18] Ortaboy, S., 2021, Fundamentals of Nanoelectrochemistry, Balpetek Kulcu, D., (ed.) In Academic Studies in Science and Mathematics, Duvar Publishing, ISBN: 978-625-7502-59-7, 123-143.

- UV Shimadzu 1800 UV-Görünür Alan Spektrometresi

3.2.2 Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

3.3.2.1. CV Tekniği

CV Metodunun uygulandığı deneylerde potansiyostat cihazının "Standart Cyclic Voltammetry" modu kullanıldı. Deneylerde ilk olarak 100 mVs^{-1} tarama hızı kullanılarak çalışma elektrodunun uygun elektrolit şartlarında potansiyel aralığı optimize edildi. Her bir elektrot için uygun potansiyel aralıkları belirlendikten sonra, tarama hızı değişimlerinin elektrokimyasal davranışlara etkisini izlemek amacıyla 25 mVs^{-1} den 2 Vs^{-1} e kadar değişen tarama hızı değerleri uygulandı. Deneyler boyunca her bir CV ölçümü için 3 döngü alınarak veriler kaydedildi. Deneyde kullanılan diğer parametreler sabit tutuldu (E_{step}-10 mV; Denge süresi: 15 s; Akım Aralığı: 100 nA-100 mA).

3.3.2.2. GCD Tekniği

Galvanostatik şarj-deşarj metodu seçiminde cihazın, transient yöntemleri içerisinden "Mixed Mode" seçildi. Elektrot performansına bağlı olarak 0,5 mA ile 40 mA akım değerleri aralığında, her bir elektrodun optimum potansiyel aralıkları kullanılarak kronopotansiyogramlar alındı. Her bir deney için 3 ardışık döngü alındı. Diğer tüm parametreler deney boyunca sabit tutuldu. (Amplitüd:10 mV; Frekans 1000 Hz; maksimum potansiyel aralığı: 4 V; denge süresi: 15 s; akım aralığı: 100 nA-100 mA)

3.3.2.3 EIS Tekniği

Elektrokimyasal empedans deneyleri gerçekleştirilirken cihazın "sabit potansiyel" modu seçildi. Deneyler 0,1 Hz ile 100 kHz frekans aralığında, 10 mV amplitüd değeri uygulanarak gerçekleştirildi. Deneyler boyunca akım aralığı için otomatik mod seçilmiş ve aralıkları 100 nA-100 mA olarak ayarlandı.

3.3. KULLANILAN DİĞER KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Elektrokimyasal yöntemlerin dışında sentezlenen malzeme ve elektrot yüzeylerinin ileri teknikler kullanılarak karakterize edilmesi için aşağıdaki yöntemler kullanıldı.

3.3.1. Difüze Reflektans Infrared Fourier Transform Spektroskopisi (DRIFT):

DRIFT Spektrumları Fiziksel Kimya Anabilim Dalı Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında elde edildi. Analizler Bruker Alpha marka üniversal örnekleme modülü ve toz örneklerde A 528/D modülü ile kombine edilen DRIFT spektrometre ile gerçekleştirildi. Elde edilen bütün spektrumlar için, örnek ve referans ölçümlerinde 100 tarama alınmış olup, 4 cm^{-1} çözünürlükle analizler yapıldı. Elektrot yüzeylerinde hazırlanmış olan ince filmler doğrudan cihaz üzerine yerleştirilerek analizleri gerçekleştirildi. Toz örnekler için, kurutulmuş KBr içinde %2 lik örnek karışımları hazırlanarak 3mm derinliğinde, 6 mm çapındaki hücreler içerisine alındı. Cihaz ölçüm alırken referans spektrumları örnek spektrumlarından çıkarılarak düzeltme yapılacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametrelerinde, atmosferik CO_2 ve nemden kaynaklanan hataların düzeltilmesi için gerekli ayarlamalar sağlandı. Cihazdan elde edilen veriler OPUS 6.5 (Bruker Optics, Inc.) yazılımı ile kontrol edildi.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Numunelerin morfolojik, topografik ve kristalografik yapıları hakkında bilgi elde etmek için SEM (Scanning Electron Microscopy) mikroskobu kullanıldı. Yanı sıra tane sınırları, kompozitlerin homojen karışıp karışılmadığı ve porların dolup dolmadığı hakkında bilgi elde etme amacıyla bu mikroskoptan yararlanıldı. Numunelerin SEM görüntüleri Quanta FEI 200 instrument cihazı ile alındı. Analizler Yıldız Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

3.3.3. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS):

X-Ray fotoelektron spektroskopisi veya (kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılmaktadır) katı materyallerin yüzeyleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metod, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. Yüzeyde yer alan kimyasal malzemelerin oksidasyon düzeylerini ve yüzeydeki elementlerin birbirine göre oranlarının bulunması istendiğinde bu yöntem oldukça kullanışlıdır. Bu tez kapsamında elde edilen XPS verileri, Ege Üniversitesi Merkezi Araştırma Test ve Analiz Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (EGE-MATAL)'de gerçekleştirildi. Deneylerde, X-Ray kaynağı olarak Monokromatik Al Kα kullanılmış ve X-Ray nokta boyutu 30-400 µm dir. 60 x 60 mm örnek üzerinde analizler yapılmış olup 100-

4000eV enerji aralığında Ar iyon tabancası kullanılmıştır. Vakum ortamı oluşturmak üzere 2x 220L/s turbo moleküler pompa kullanılmıştır[19].

3.3.4. X-Işını Difraksiyonu Yöntemi:

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesini sağlayan hasarsız bir analiz yöntemidir. Toz numunelere uygulanan X-ışını difraksiyonu sonucu kristal yapısının yanısıra, tane boyutu ve tercihli yönlenme gibi özellikler belirlenebilir. Bu tez kapsamında XRD Analizleri, Üniversitemiz Proje Teknoloji Ofisi Merkez Laboratuvarı (MERLAB)'da gerçekleştirildi. Deneylerde 200 Vac 3q 20 A/50 Hz güç kapasitesine sahip yüksek sıcaklık fırın üniteleri kullanılmıştır. X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M 100) sahip olan cihazda monokromatize X-Işını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör kullanılmaktadır[20].

3.4. HAZIRLANAN ELEKTROT MALZEMELERİ

Elektrot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemler, malzemeler, hazırlanma aşamaları ve elde edilen malzemelerin adlandırılmaları aşağıdaki tabloda verildi.

Tablo 3.1: Elektrot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemler, elde edilen malzemelerin adlandırılmaları

Elektrot Adı	Elektrot	Yöntem	Na_2MoO_4 $.2H_2O$	Tiyoüre	GO	Aniline	APS	Nafion	AMPS	ACR	HEMA
MNG@CC	CC	Hidrotermal	✓	✓	✓			✓			
MGAmp@CC	CC	Hidrotermal	✓	✓	✓				✓		
P@MGAmp@CC	CC	Hidrotermal	✓	✓	✓	✓	✓		✓		
PMGAcr@CC	CC	Hidrotermal	✓	✓	✓	✓	✓			✓	
PMGHema@CC	CC	Hidrotermal	✓	✓	✓	✓	✓				✓
P @CC	CC	Kimyasal				✓	✓				
P@MNG@CC	MGN@CC	Kimyasal				✓	✓				
PMG@CC	CC	Kimyasal	✓	✓	✓	✓	✓				
PMG@ MNG@CC	MGN@CC	Kimyasal	✓	✓	✓	✓	✓				
PH @CC	CC	Kimyasal				✓	✓				
PH@MNG@CC	MGN@CC	Kimyasal				✓	✓				
PHMG@CC	CC	Kimyasal	✓	✓	✓	✓	✓				
PHMG@ MNG@CC	MGN@CC	Kimyasal	✓	✓	✓	✓	✓				

P= PANI, M= MoS_2 G= Grafen oksit, Amp= AMPS, Hema= HEMA, Acr=N,N'-metilendiakrilamid, H= HCl, N= Nafion, CC= Epoksi ile kaplı karbon kumaş

[19] https://egematal.ege.edu.tr/files/egematal/icerik/XPS.pdf
[20]https://merlab.istanbulc.edu.tr/tr/content/enstrumental-analiz/x-isinlari-toz-difraktometresi-(xrd-powder)#6B0052006C00490078005500510004A007700490030003100

3.4.1. Hidrotermal Yöntemle Hazırlanan Elektrotlar

Hidrotermal yöntemle hazırlanan elektrotlarda, Şekil 3.8 de verilen işlem prosedürleri izlendi. Bu kapsamda aşağıdaki elektrot malzemeleri hazırlandı.

3.4.1.1. MGN@CC Elektrodu

Bu elektrodun hazırlanmasında, 0,01 g $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0,01 g tiyoüre sulu ortamda karıştırıldı ve Hummer's metodu ile sentezlenen GO in sulu çözeltisinden 5 mL ilave edilerek üzerine 0,5 mL nafion eklendi, ardından çözelti ultrasonik banyoda iyice karıştırılarak destile su ile 25 mL ye tamamlandı. Bu çözelti 25 mL lik otoklav hücresine alındı ve otoklav hücresinin çapına uygun olacak şekilde kesilen karbon kumaş (CC) da bu karışım içerisine konduktan sonra 24 saat boyunca 160 ^oC de yüksek sıcaklık ve basınç altında nanokompozit malzemenin CC üzerinde biriktirilmesi sağlandı. Bu süre sonunda otoklavdan çıkarılan elektrotlar, destile su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutma işlemine geçildi. Bu elektrot üzerine nafionun etkisini izlemek için, 1 mL ve 1,5 mL nafion içeren elektrotlar sentezlendi ve elektrotların performansları elektrokimyasal olarak incelendi.

3.4.1.2. MGAmp@CC Elektrodu

Bu elektrodun hazırlanmasında, 0,01 g $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0,01 g tiyoüre sulu ortamda karıştırıldı ve Hummer's metodu ile sentezlenen GO ten 20 mg ilave edilerek üzerine 0,01 M 1 mL AMPS ve 0,01 M APS içerecek şekilde toplam 25 mL lik çözelti hazırlanarak diğer karışım üzerine eklendi ve çözelti ultrasonik banyoda iyice karıştırıldı. Uygun boyutta kesilen karbon kumaş (CC) da bu karışım içerisine konduktan sonra 24 saat boyunca 160 ^oC de yüksek sıcaklık ve basınç altında nanokompozit malzemenin CC üzerinde biriktirilmesi sağlandı. Bu süre sonunda daha önceki yöntemde olduğu gibi yıkama ve kurutma işlemine geçildi. Karşılaştırma olması amacıyla, anilin ve APS ilave edilmeden de elektrot sentezlendi ve elde edilen elektrot MGAmp@CC olarak adlandırıldı.

3.4.1.3. PMGAmp@CC Elektrodu

PMGAmp@CC elektrodunun hazırlanması bir önceki elektrot ile aynı olup sadece reaksiyon öncesi 0,5 mL anilin monomeri ilave edilerek PANI oluşturulması sağlandı. Toplam çözelti hacmi 25 mL de sabit tutuldu. 24 saat boyunca 160 ^{o}C de yüksek sıcaklık ve basınç altında nanokompozit malzemenin CC üzerinde biriktirilmesi sağlandı. Elektrod yıkama ve kurutma adımlarından sonra kurutuldu. Elde edilen elektrot PMGAmp@CC olarak adlandırıldı.

3.4.1.4. PMGAcr@CC Elektrodu

PMGAcr@CC elektrodu için tek aşamada hidrotermal yöntemle sentez yapıldı. Bu amaçla,
Bir önceki elektrot sentezinde olduğu gibi, 0,01 g $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0,01 g tiyoüre, 20 mg GO, 0,5 mL anilin, 0,1 M 1 mL ACR ve 0.01 M APS içerecek şekilde toplam 25 mL lik çözelti hazırlandı. İstenen boyutta kesilen karbon kumaş (CC) da bu karışım içerisine konduktan sonra 24 saat boyunca 160 ^{o}C de yüksek sıcaklık ve basınç altında nanokompozit malzemenin biriktirilmesi sağlandı. Bu süre sonunda yıkama ve kurutma işlemine geçildi.

3.4.1.5. PMGHema@CC Elektrodu

Bu elektrot sentezi bir önceki PMGAcr@CC elektrodu ile aynı sistematik adımlar izlenerek sentezlendi. Sadece ACR yerine aynı miktarda 0,1 M 0.04 mL HEMA ilave edilerek elektrot hidrotermal yöntemle sentezlendi. Bu elektrot PMGHema@CC olarak adlandırıldı.

3.4.2. Kimyasal Yöntemle Hazırlanan Elektrotlar

3.4.2.1. P@MNG@CC Elektrodu

Bu elektrotların sentezinde hidrotermal yöntemle sentezlenen MGN@CC elektrodu substrat olarak kullanıldı. Sonuçların karşılaştırılabilmesi için hidrotermal işlem görmemiş sadece epoksi kaplı CC elektrodu kullanılarak da üretildi. P@MGN@CC elektrodunun sentezlenmesi için MGN@CC elektrodu 1 mL anilin monomeri ve 11,4 g APS içeren çözeltiler kullanılarak buz banyosunda karıştırmak suretiyle hazırlanan PANI çözeltisi içine batırıldı ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Aynı işlem sadece CC kullanılarak da gerçekleştirildi ve elde edilen elektrot P@CC olarak adlandırıldı.

3.4.2.2. PMG@MGN@CC Elektrodu

PMG@MGN@CC elektrodu, bir önceki sentezde görüldüğü gibi MGN@CC elektrodu üzerinde MoS_2, GO ve PANI den oluşan nanokompozit malzemeden yararlanarak hazırlandı. Bu amaçla, 0,01 g $Na_2MoO_4.2H_2O$, 0,01 g tiyoüre sulu ortamda karıştırılmış ve sentezlenen GO in sulu çözeltisinden 5 mL ilave edilerek üzerine 1 mL anilin ve 11,4 g APS eklenerek kimyasal yöntemde esas alınan Şekil 3.9 da verilen prosedürlere göre sentez işlemi gerçekleştirildi. Karşılaştırma yapmak üzere sadece CC ile de aynı işlemler gerçekleştirilerek elektrot sentezlendi ve PMG@CC olarak isimlendirildi.

3.4.2.3. PHMG@MGN@CC Elektrodu

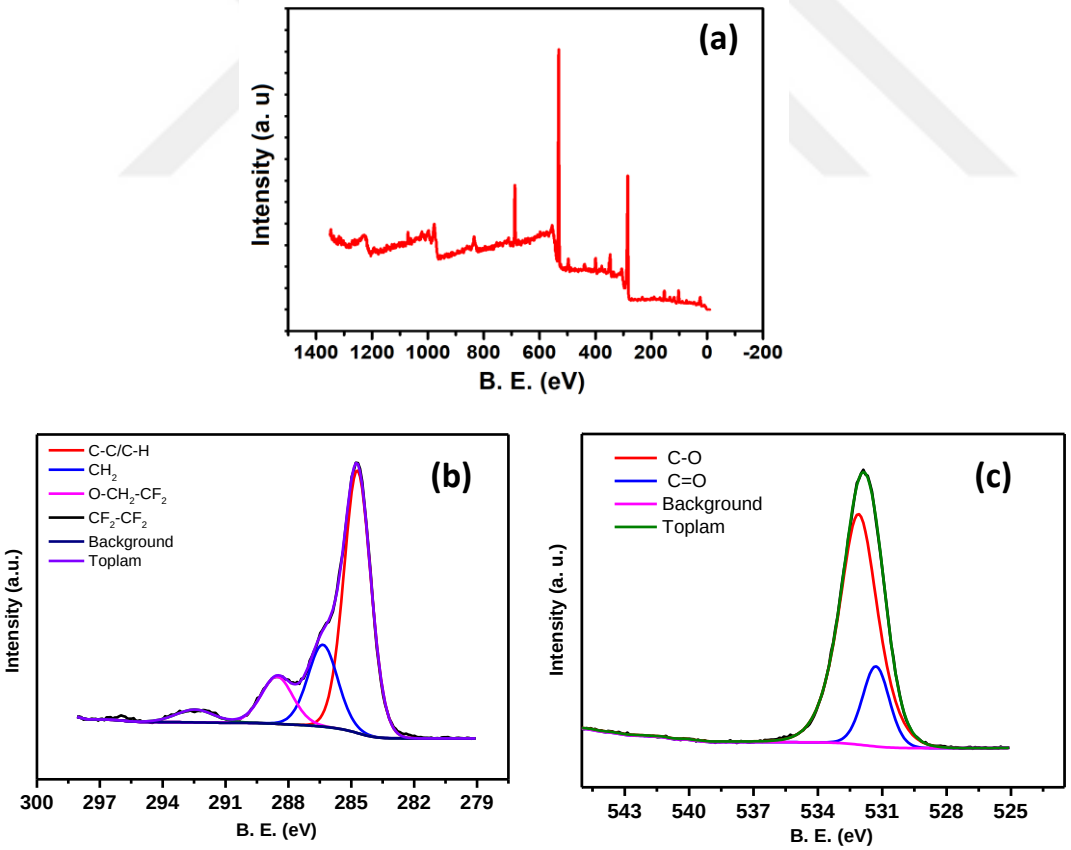
PMG@MGN@CC elektrodu ile arasındaki fark bu elektrodun HCl içerisinde hazırlanmasıdır. HCl varlığında PANI, asitli formu olan emeraldin tuzuna dönüşmekte olduğundan, elektrot performansına asit etkisini incelemek amacıyla bu elektrot sentezlendi. Bu amaçla, yukarıdaki deney prosedürleri aynı şekilde uygulandı sadece çözelti hazırlama aşamasında 7,7 mL HCl ilave edilerek PHMG@MGN@CC elektrodu elde edildi. Karşılaştırma yapmak üzere CC elektrot ile de aynı prosedürler izlenerek PHMG@CC adı verilen elektrot geliştirildi.

4. BULGULAR

Bu bölümde, geliştirilen elektrotların, DRIFT, BET, SEM ve XPS teknikleri kullanılarak yapısal karakterizasyonları incelendi. Elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları aşamasında 3 elektrotlu sistem kullanılarak elektrot performansları ve 2 elektrot sistemi kullanılarak süperkapasitör performansları değerlendirildi. Aksis belirtilmedikçe, elektrokimyasal deneyler boyunca destek elektrolit olarak 0,5 M Na_2SO_4 kullanılmış olup, CV deneylerinde 25 mVs^{-1} den 2 Vs^{-1} tarama hızları aralığında çalışıldı. GCD deneylerinde ise 1 $mAcm^{-2}$ ve 10 $mAcm^{-2}$ aralığındaki akım yoğunlukları uygulandı.

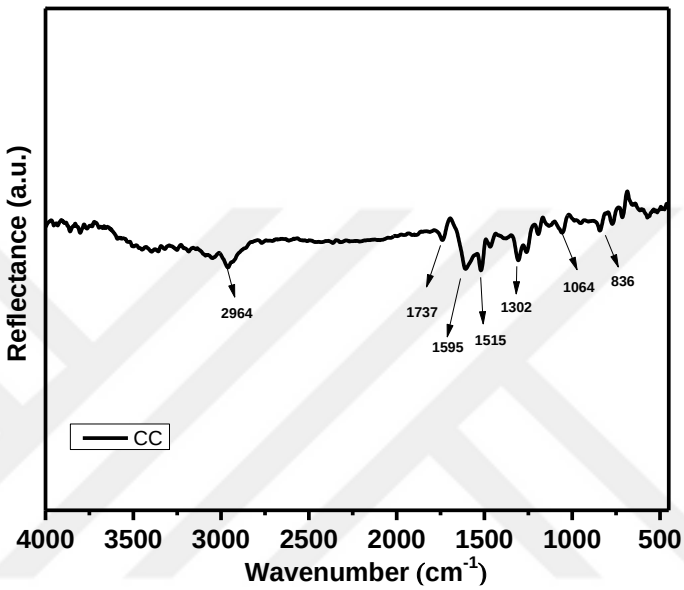
4.1. CC ELEKTRODUNUN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Epoksi reçine kaplı CC elektrotların XPS analizinden elde edilen grafikler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Epoksi reçine ile kaplı CC elektrodun a) genel tarama ile alınmış b) C 1s ve c) O 1s orbitallerine ait XPS spektrumu

Şekil 4.1 de verilen spektrumlar değerlendirildiğinde C ve O elementlerinin yüzeydeki yoğunluğu dikkat çekmekte olup bu spektrumlar üzerinde yapılan analizler b ve c grafiklerinde ayrıntılı olarak gösterildi. Bu grafikler yüzeyde çoğunlukla C-OH, C=O, C-C, C-H ve az miktarda C-F bağlarının olduğunu göstermektedir. XPS analizi haricinde yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplarla ilgili bilgi sahibi olabilmek için DRIFT spektrumlarına başvuruldu (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Epoksi reçine kaplı CC elektrodun DRIFT spektrumu

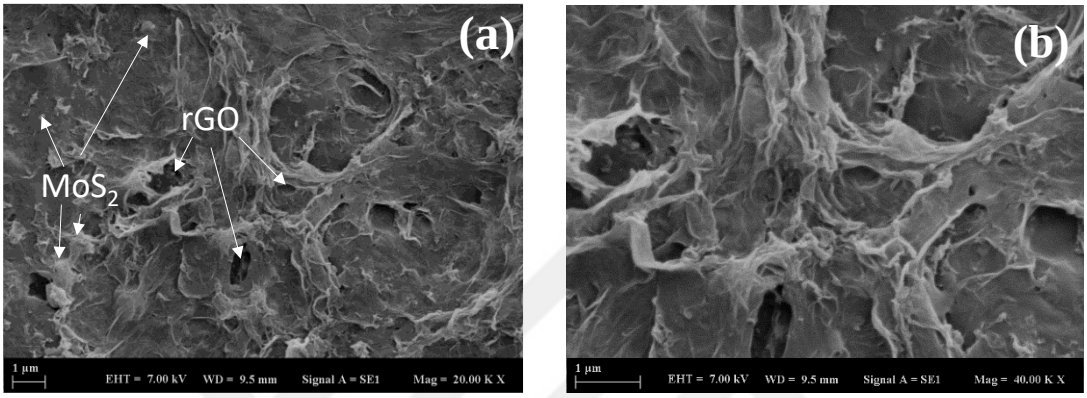
Şekil 4.2 den görüldüğü gibi, 2964 cm^{-1}, 1737 cm^{-1}, 1595 cm^{-1}, 1302 cm^{-1}, 1064 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 569 cm^{-1} dalgasayısında pikler görüldü. Bu pikler yüzeye kaplanan epoksi reçine içindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmakta olup, sırasıyla $–CH_3$ ve $–CH_2$ gibi gruplardaki C-H asimetrik gerilme, aromatik yapı içindeki C-C gerilme, asimetrik $–CH_2$ deformasyon, asimetrik aromatik C-O gerilme, simetrik C-O gerilme, epoksit halka ve C_6H_4- yapısına bağlı fonksiyonel grup titreşimlerine uymaktadır (Maity ve diğ. 2008).

4.2. MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

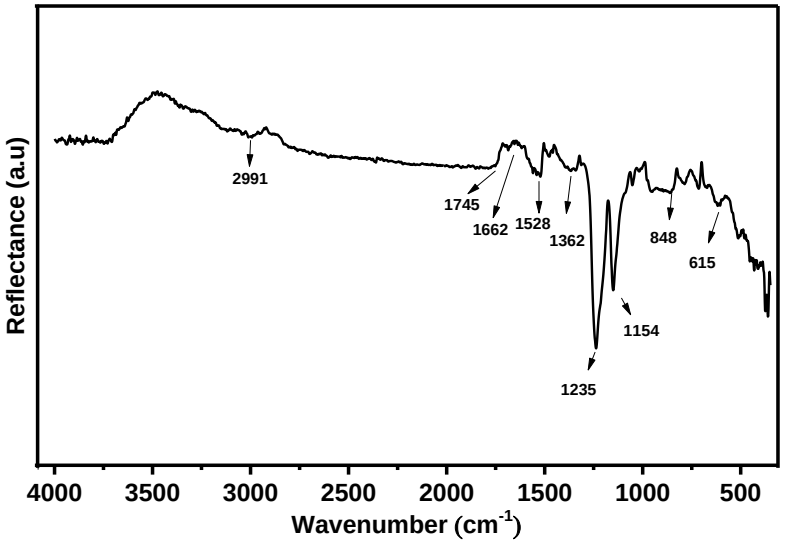
4.2.1. MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

MGN@CC elektrodunun morfolojik olarak değerlendirilmesi taramalı elektron spektroskopisi (SEM) kullanılarak incelendi. Şekil 4.3'teki SEM görüntüleri, elde edilen MoS_2/Nafion/rGO

kompozitinin içinde MoS_2 yapıları daha çok küresel yapıda olup yaklaşık boyutları 50 – 300 nm arasında yer almaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde elde edilen malzemenin morfolojik yapısında de MoS_2 nanopartiküllerinin seyrek dağılmış halde indirgenmiş rGO ve nafion tabakaları arasında yer aldığı görülmektedir. Ortalama boyutları 100 nm civarındadır. rGO tabakaları daha çok buruşuk yüzeyler halinde görülürken açık renkli dağılmış kısımlar ise nafionu belirtmektedir (Aragaw ve diğ., 2013).



Şekil 4.3: MGN@CC elektrodunun a) 20000 kat büyütme, b) 40000 kat büyütme ile alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.4: MGN@CC elektrodunun DRIFT spektrumu

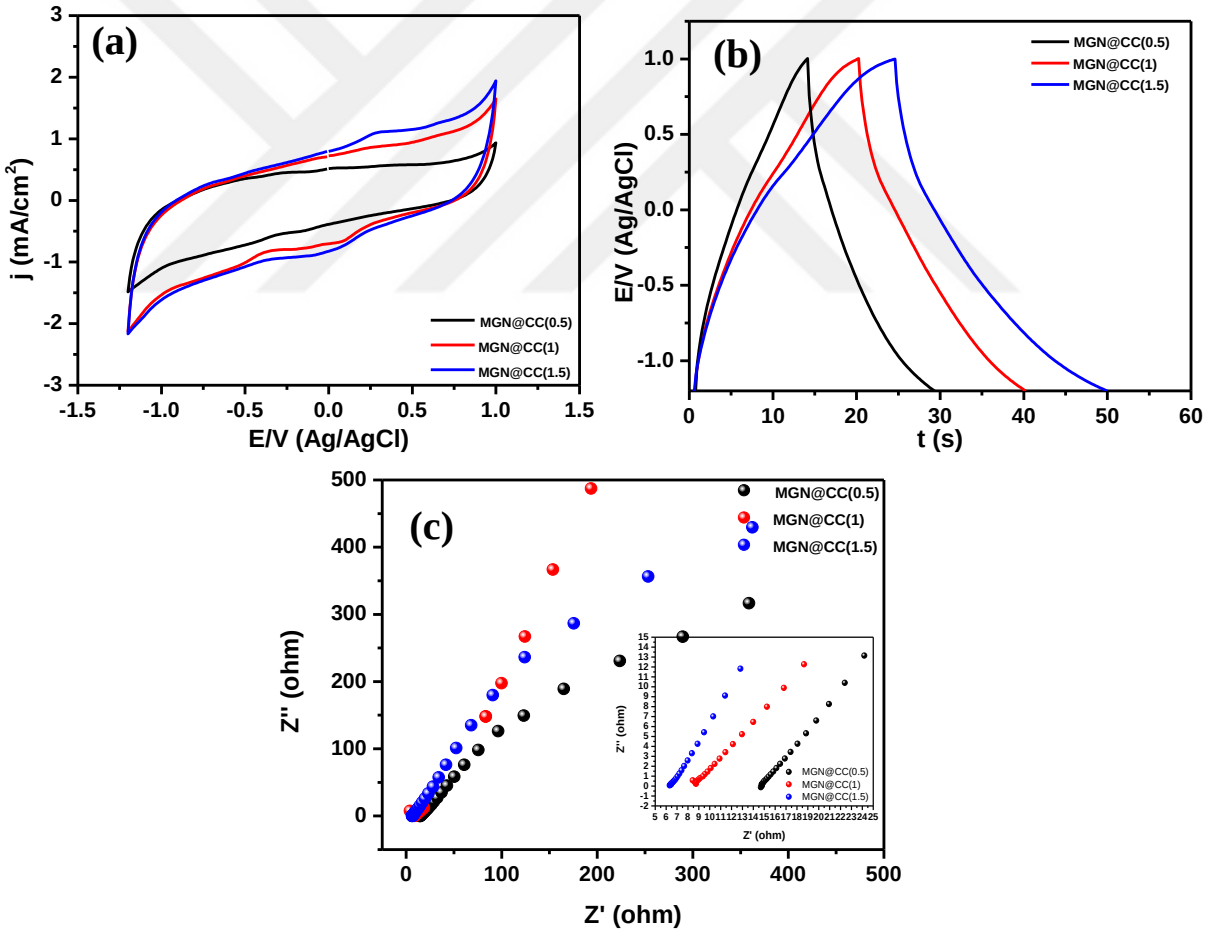
Şekil 4.4'te görülen DRIFT spektrumunda, 450-1000 cm^{-1} arasında kalan bölgede özellikle görülen bandlar Mo-S titreşimlerine atfedildi. 1154 cm^{-1}, 1235 cm^{-1}, 1362 cm^{-1}, 1528 cm^{-1}, 1662 cm^{-1} ve 1745 cm^{-1} de oldukça belirgin pikler gözlendi. Bu piklerin, rGO yüzeyinde yer alan, sırasıyla, -C-O (alkoksil), -C-OH, -C=O (karboksil), -C=C, ve –OH gruplarına ait olduğu

düşünülmektedir (Zou ve diğ. 2019). Öte yandan, kompozit yapı içinde yer alan Nafionun fonksiyonel grupları dikkate alındığında –CF_2- grubunun simetrik ve asimetrik titreşimlerinin 1154 cm^{-1} ve 1235 cm^{-1} bölgesinde yer aldığı bilinmektedir. 2800-3800 cm^{-1} bölgesi rGO yapısından kaynaklanan geniş bir band göstermiştir.

4.2.2. MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

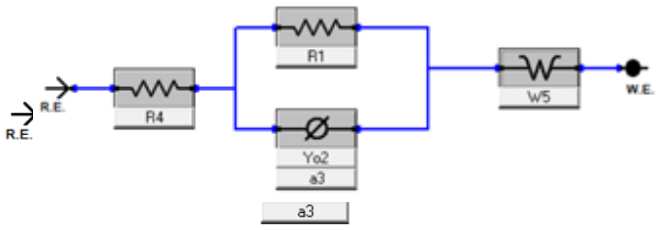
- ***Elektrot Performansı***

MoS_2, GO ve nafion varlığında hazırlanan bu elektrodun elektrokimyasal performansını izlemek amacıyla ilk olarak 3 elektrotlu sistem uygulandı.



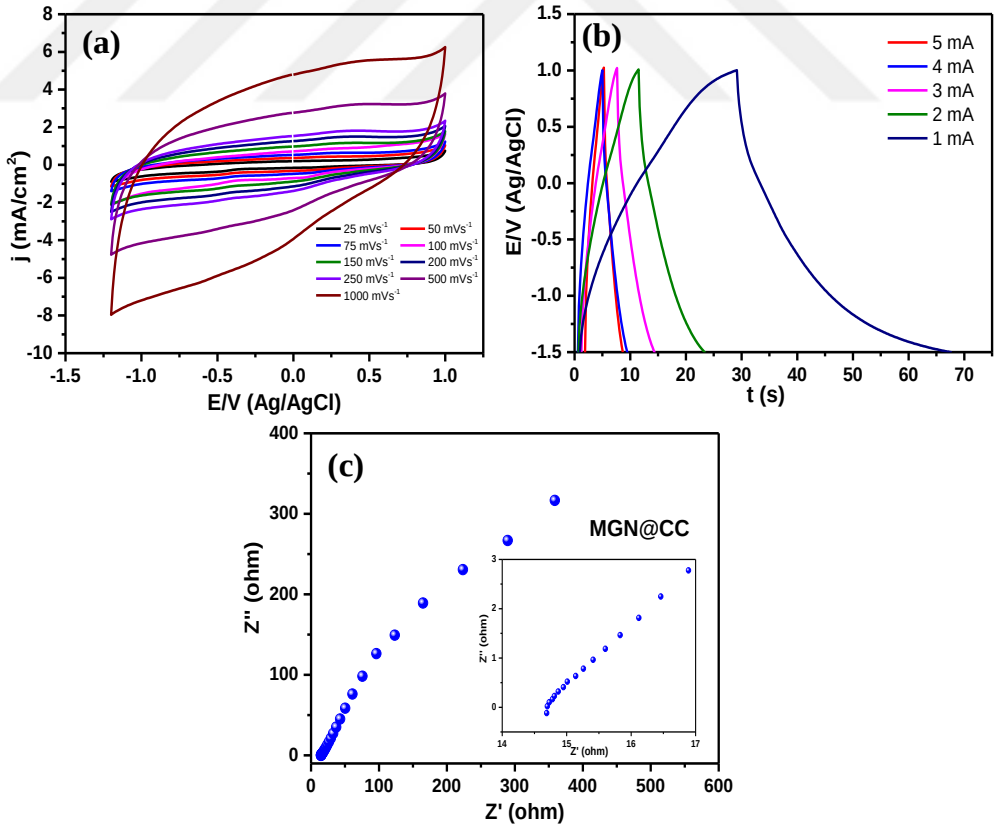
Şekil 4.5: MGN@CC elektroduna 0,5 mL, 1,0 mL ve 1,5 mL olacak şekilde farklı miktarda nafion katkısı ile elde edilen elektrotların a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları

Elektrot hazırlanması aşamasında nafionun etkisini belirlemek üzere yapılan deneyler Şekil 4.5 te gösterildi. Bu deneyler için -1,2 V ile +1,0 V arasında CV deneyleri ve GCD deneyleri yapıldı. Çözelti direnci, yük transfer direnci ve sistemin uyduğu eşdeğer devrenin belirlenmesi için empedans spektrumu 0,1 Hz ile 100 kHz frekans aralıklarında kaydedildi. Bu deneyde Amplitüt değeri 10 mV olarak uygulandı. Cihaz yazılımı üzerinden yapılan hesaplamalara göre, sistemin uyduğu eşdeğer devre Şekil 4.6'da gösterildi.



Şekil 4.6: MGN@CC elektrodunun eşdeğer devre şeması

Şekil 4.5 değerlendirildiğinde, 1,0 mL ve 1,5 mL nafion ilavesinde büyük bir değişim gözlenmedi. Ancak 0,5 mL ilave edilen elektrodun performansı diğerlerine göre oldukça düşük bulundu.



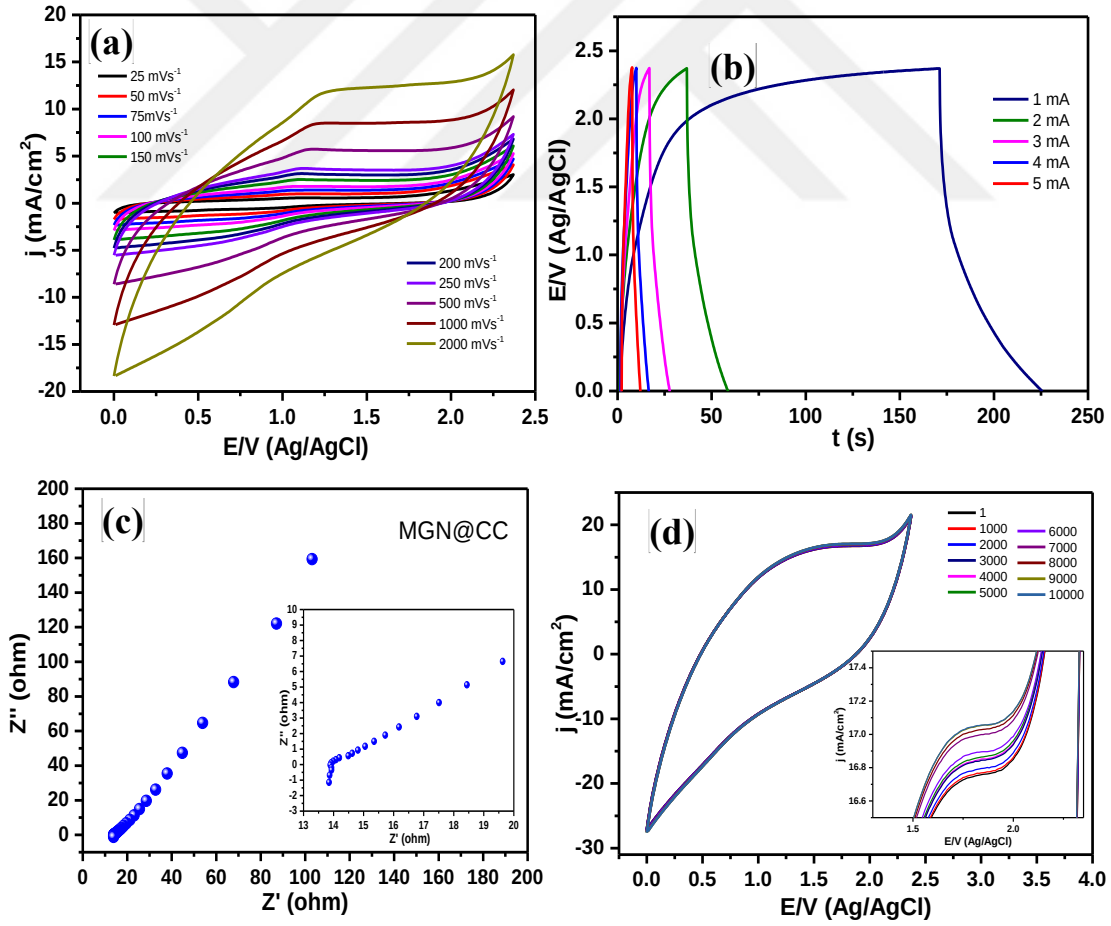
Şekil 4.7: MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

Bu nedenle, bundan sonra yapılacak deneylere 1,0 mL Nafion ilavesiyle devam edildi. Bu elektrot kullanılarak 3 elektrotlu sistemle yapılan CV, GCD ve EIS deneyleri Şekil 4.7' de verildi.

Şekil 4.7 de elde edilen grafiklerin verilerinden yararlanarak, MGN@CC elektrodunun enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,14 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,054 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 5,6 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 176,3 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 14,7 ohm olduğunu gösterdi.

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, MGN@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreleri hesaplandı. Elde edilen grafikler Şekil 4.8'de verildi.



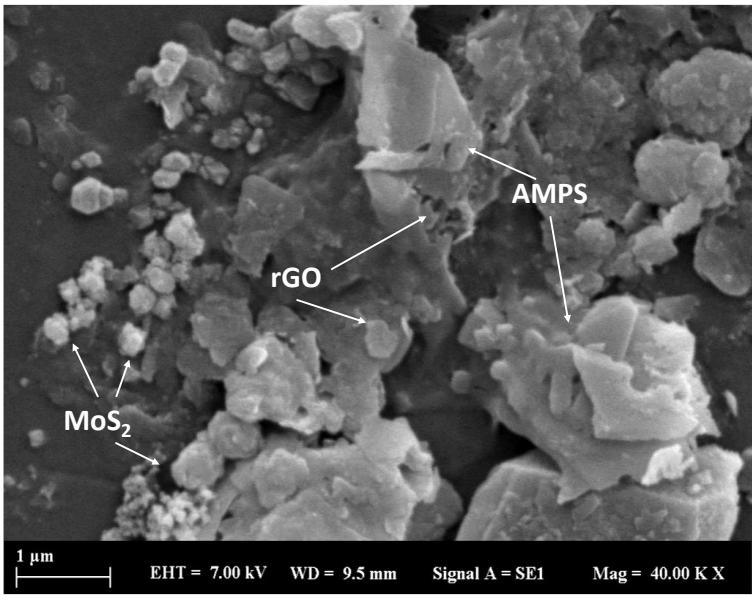
Şekil 4.8: Asimetrik MGN@CC / G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,28 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,05 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 10,54 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 149,66 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 13,8 ohm olduğunu gösterdi. Yapılan ardışık 10000 CV çevrimi sonucunda süperkapasitör veriminin başlangıç seviyesine göre % 1.1 oranında artış gösterdiği belirlendi.

4.3. MGAmp@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

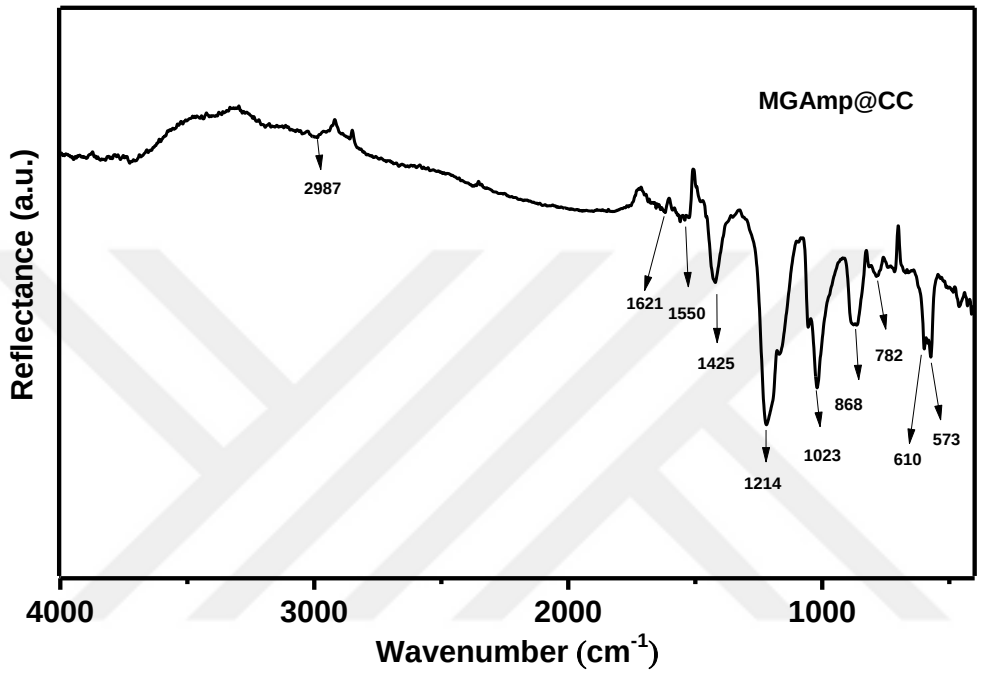
4.3.1. MGAmp@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

MGAmp@CC elektrodunun yüzey morfolojisini belirlemek üzere alınan SEM görüntüsü Şekil 4.9 da, fonksiyonel grupları hakkında bilgi almak için yapılan DRIFT spektrumu Şekil 4.10 da verildi. Yapı içinde MoS_2 taneciklerinin küresel yapıda ortalama 100-200 nm çapında olduğu görüldü. İndirgenmiş GO yapılarının daha çok tabakalara ayrılmış olduğu ve çoğunlukla AMPS ile etkileşim halinde olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 4.9: MGAmp@CC elektrodunun SEM görüntüsü

Şekil 4. 10 da verilen DRIFT spektrumlarında, 1621 cm^{-1}, 1550 cm^{-1} de görülen pikler sekonder amid grubundaki C=O gerilme titreşimlerine, 1425 cm^{-1} akrilat grubundaki C=O gerilme titreşimlerine, 1214 cm^{-1} C-O gerilme titreşimlerine uymakta olup, 1023 cm^{-1} de görülen pik C-O düzlem içi eğilme titreşimine atfedildi (Du ve diğ., 2020). 1000 cm^{-1} den daha düşük bölgede (parmak izi) görülen pikler MoS_2 ün Mo-S titreşimlerine aittir (Jiang ve diğ., 2021)

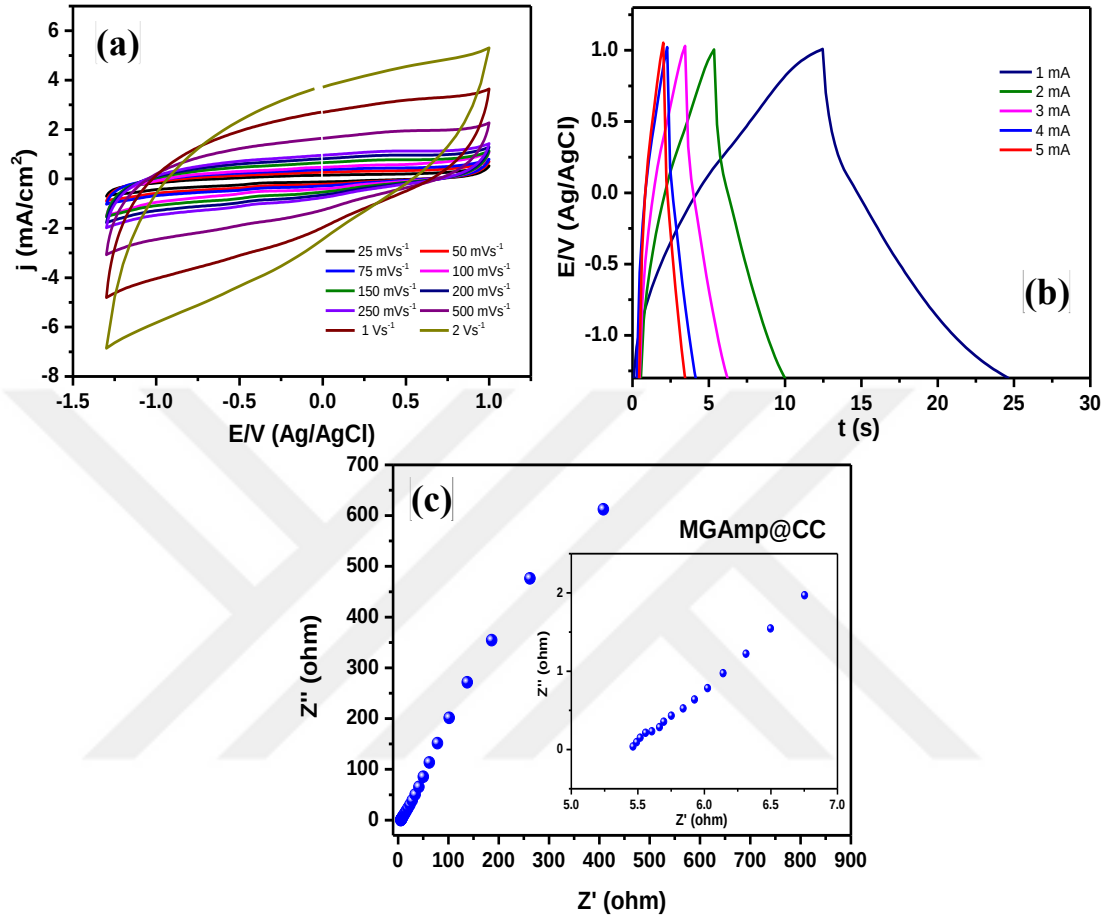


Şekil 4.10: MGAmp@CC elektrodunun DRIFT spektrumu

4.3.2 MGAmp@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrot Performansı***

MoS_2, GO ve AMPS varlığında hidrotermal yöntemle hazırlanan bu elektrodun elektrokimyasal performansı için -1,3 V ile +1,0 V arasında CV deneyleri ve GCD deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4. 11, MGAmp@CC elektrodunun farklı tarama hızlarında alınan CV voltamogramlarını, 1- 5 mA akım değerleri uygulanarak alınan GCD eğrilerini ve 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında kaydedilen empedans spektrumlarını göstermektedir.



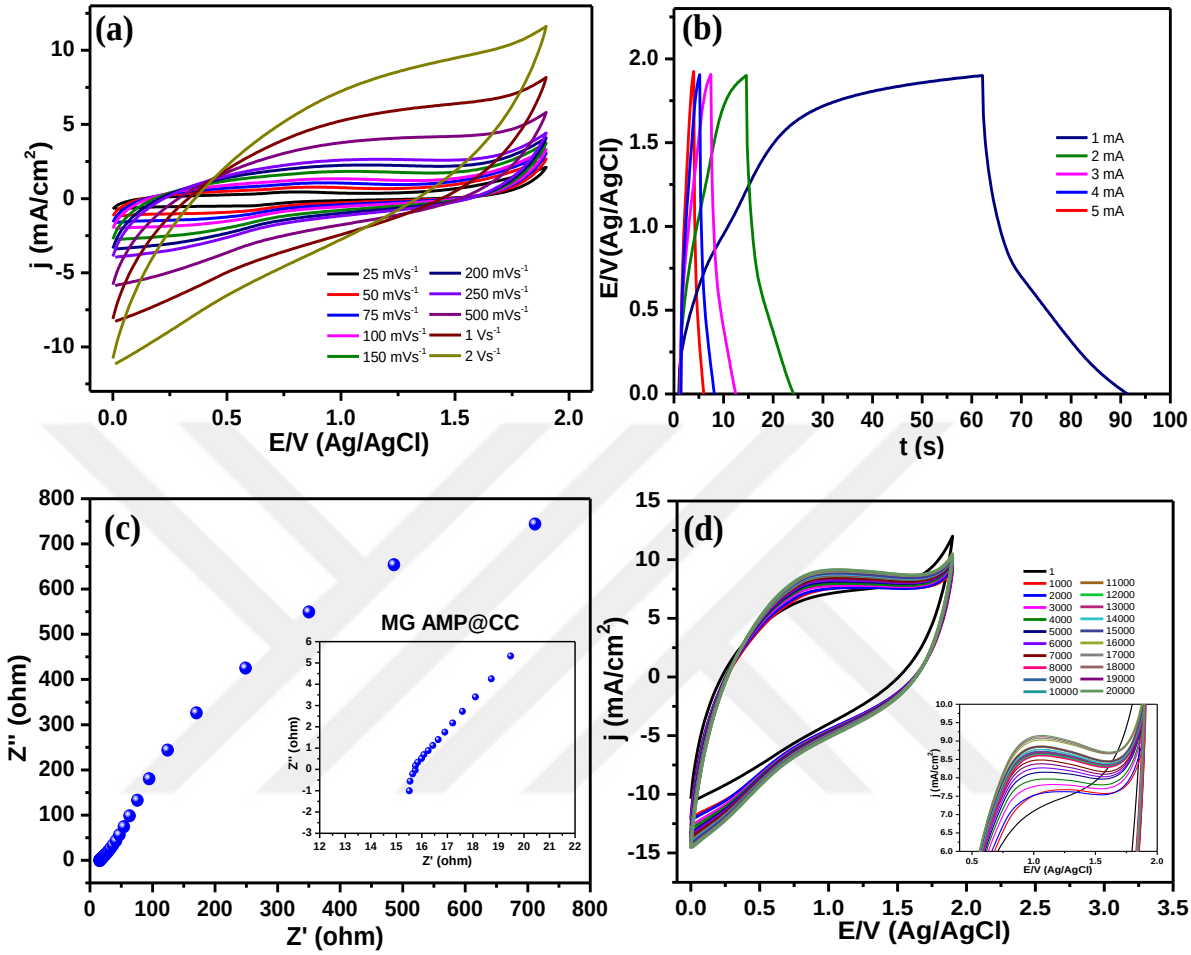
Şekil 4.11: MGAmp@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

Bu elektrodun verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,074 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,019 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 2,89 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 57,91 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 5,4 ohm olduğunu gösterdi.

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, MGAmp@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Destek elektrolit ve diğer deneysel parametreler önceki deneylerle aynı tutuldu. Elde

edilen grafiklerden yapılan hesaplamalar doğrultusunda, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreler ile elektrodun çevrim ömrü hesaplandı.



Şekil 4.12: Asimetrik MGAmp@CC / G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 20000 şarj-deşarj çevrimi

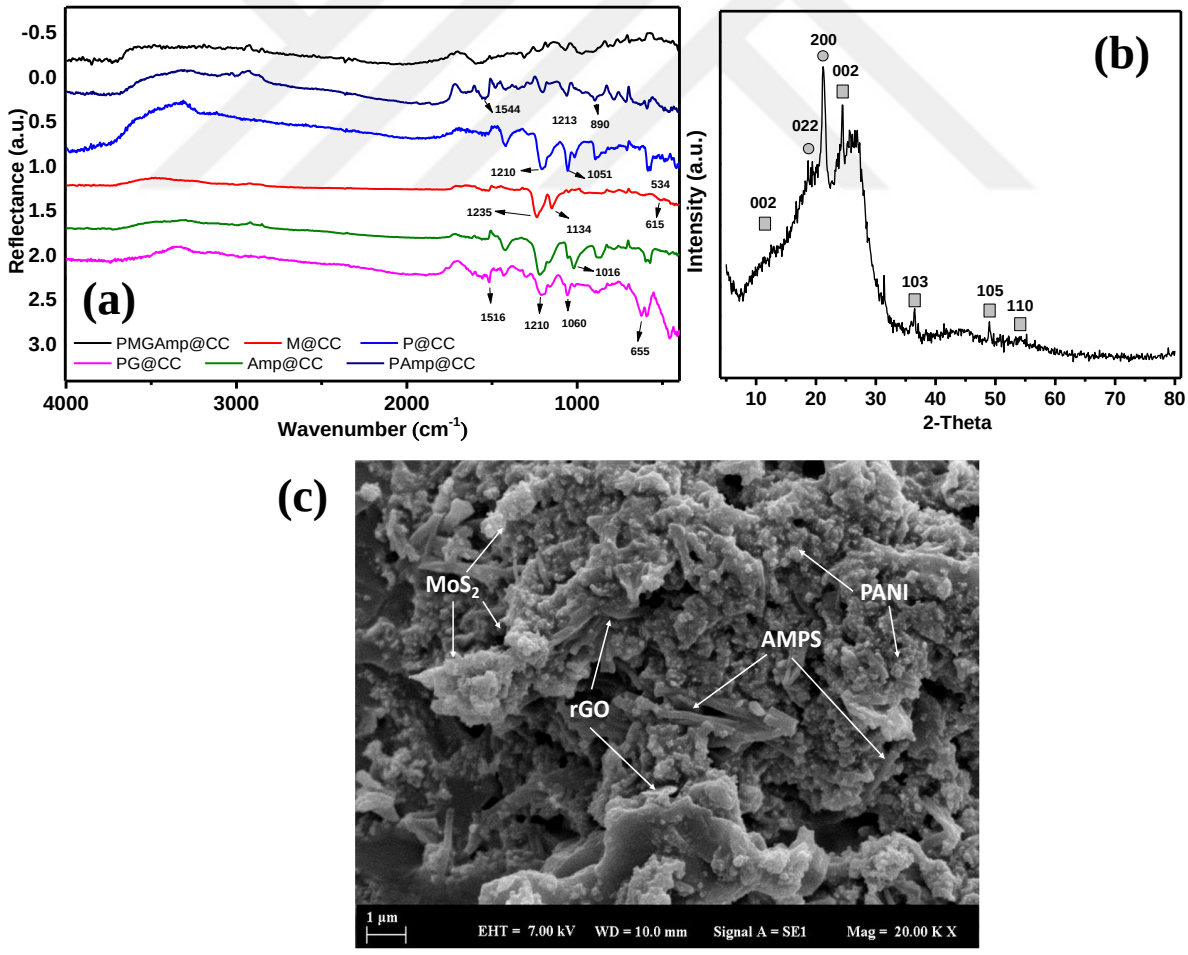
Buna verilere göre, süperkapasitör prototipinin enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,124 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,019 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 5,88 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 71,23 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 5,2 ohm olduğunu gösterdi. Yapılan ardışık 20000 CV çevrimi sonucunda süperkapasitör veriminin başlangıç seviyesine göre % 20 oranında artış gösterdiği belirlendi.

4.4. PMGAMP@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.4.1. PMGAmp@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

Bu elektrodun karakterizasyonunda, XRD, SEM ve DRIFT analizleri kullanıldı. Şekil 4.13a'da verilen grafiklerden görüldüğü gibi, bu grafikte PMGAmp@CC hazırlanmasında kullanılan PANI, MOS_2, rGO ve AMPS içeren elektrotlar ve bunların ikili türevleri ile elde edilen elektrotların DRIFT spektrumları karşılaştırıldı.

Şekil 13.b PMGAmp@CC elektrodunun XRD spektrumunu göstermektedir. 2Θ açısı 10-30 aralığında oldukça geniş bir pik gözlenmiş olup bu pik indirgenmiş GO ve çoğunlukla amorf bir yapıya sahip olan PANI ve akım toplayıcı olarak kullanılan karbon kumaştan kaynaklanmaktadır. Grafikte, nanokompozit içinde yer alan MoS_2 e ait spesifik pikler kare sembolü ile gösterilirken, PANI pikleri daire sembolü kullanılarak işaretlendi (Gopakumar ve diğ. 2018; Bao ve diğ. 2019; Saha ve diğ. 2019).



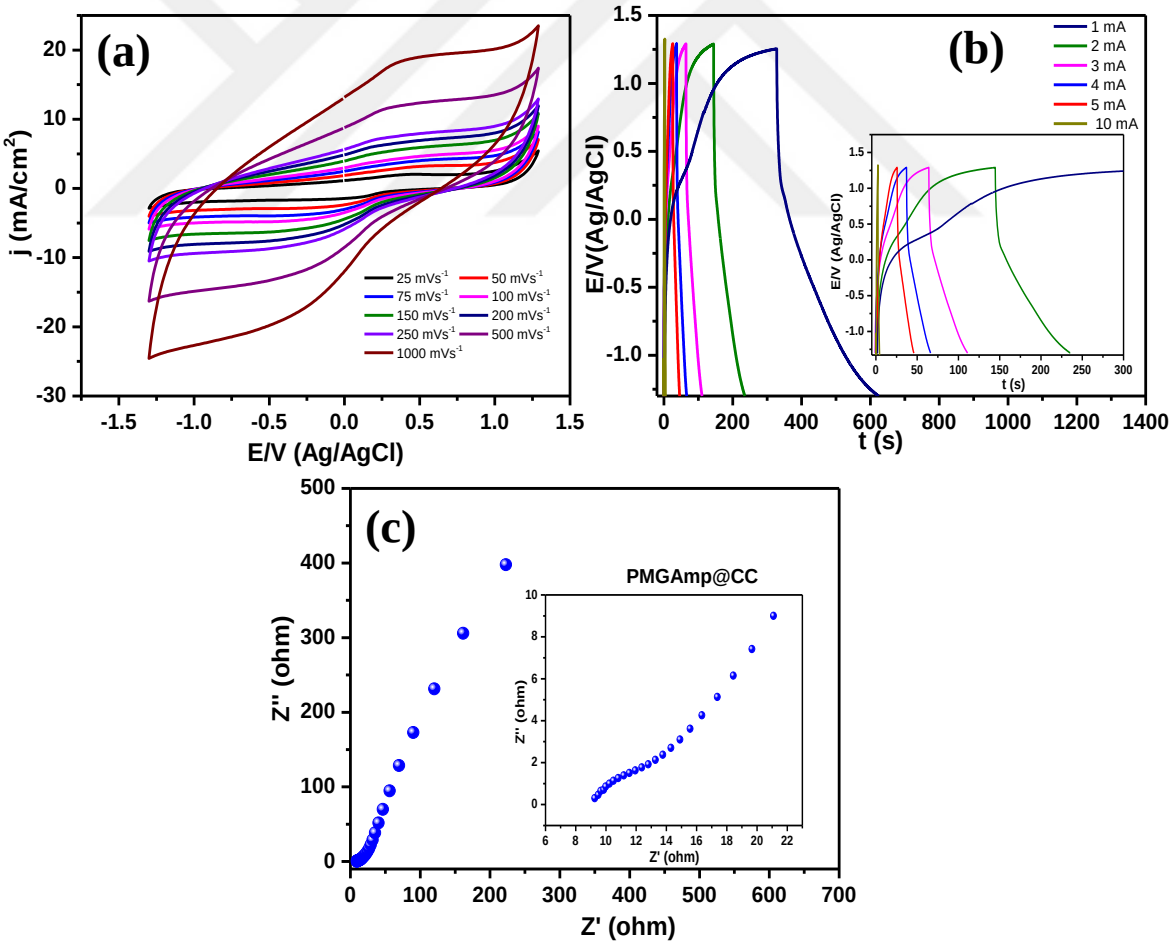
Şekil 4.13: PMGAmp@CC elektrodunun a) DRIFT spektrumu, b) XRD spektrumu ve c) SEM görüntüsü

Şekil 4.13c de verilen SEM görüntülerinde oldukça yoğun bir morfoloji dikkat çekmektedir. Nanokompozit yapısı içinde, PANI 10 nm den küçük partiküller halinde yer alırken, AMPS varlığında tübüler oluşumlar gözlendi. MoS_2 belirgin biçimde açık renkli ve pürüzlü bir görünüme sahip olup kompozit içerisinde gelişi güzel bir dağılıma sahiptir. rGO nun tabakalı yapısının, kompozit malzeme içerisine difüzlenmiş olduğu belirlendi.

4.4.2. PMGAmp@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrot Performansı***

MoSx, GO ve AMPS ve PANI varlığında hazırlanan bu elektrodun elektrokimyasal performansını izlemek amacıyla potansiyel aralığı -1,3 V ile +1,29 V olarak belirlendi ve CV karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen grafikler Şekil 4.14'te gösterildi.

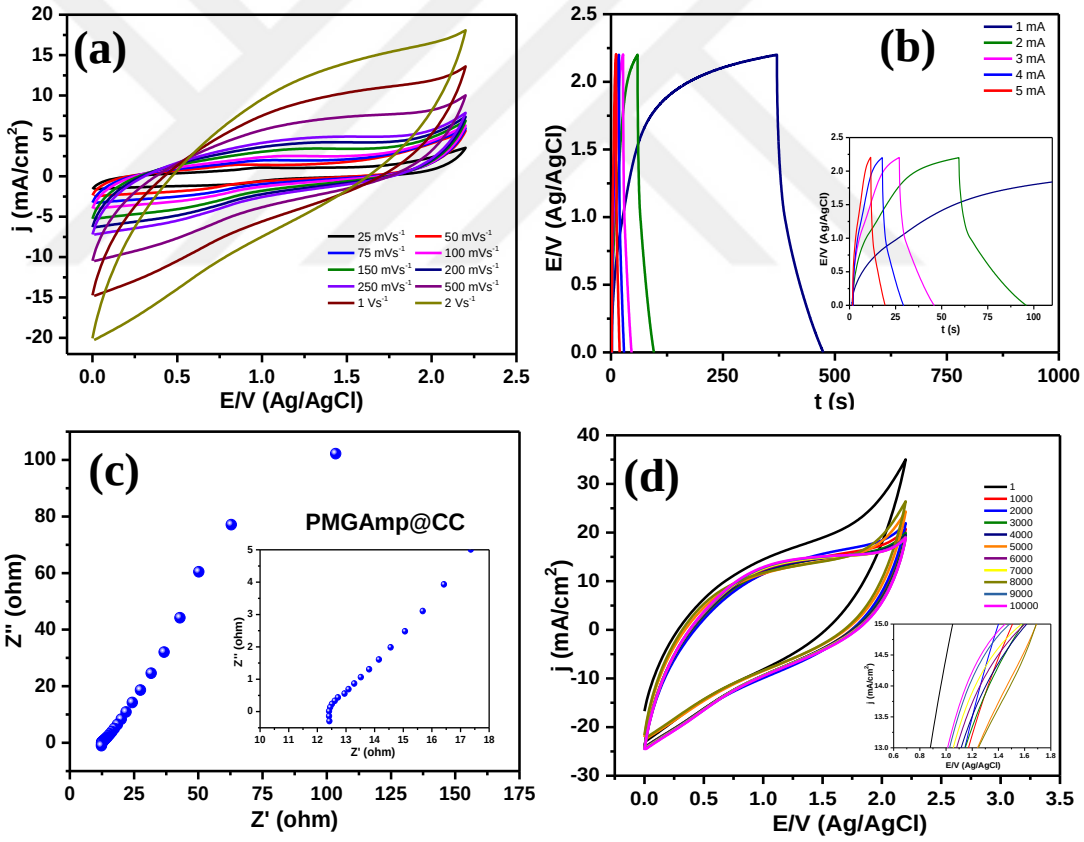


Şekil 4.14: PMGAmp@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

Bu elektrodun elektrokimyasal verilerinden yararlanarak yapılan hesaplamalarda, enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} olarak uygulanan en düşük tarama hızı için 0,76 $Wsaat.m^{-2}$ ve 1 Vs^{-1} için 0,18 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 26,42 Wm^{-2} ve 1 Vs^{-1} için 255,84 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 9,1 ohm olduğunu gösterdi.

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, PMGAmp@CC ve grafit elektrot kullanılarak süperkapasitör prototipi hazırlanan bu aşamada elde edilen grafikler Şekil 4.15'te verildi. Ayrıca süperkapasitör kararlılık performansını değerlendirmek amacıyla 2 Vs^{-1} tarama hızında 10000 CV çevrimi alındı ve çevrim sonundaki kapasitans tutulumu hesaplandı.



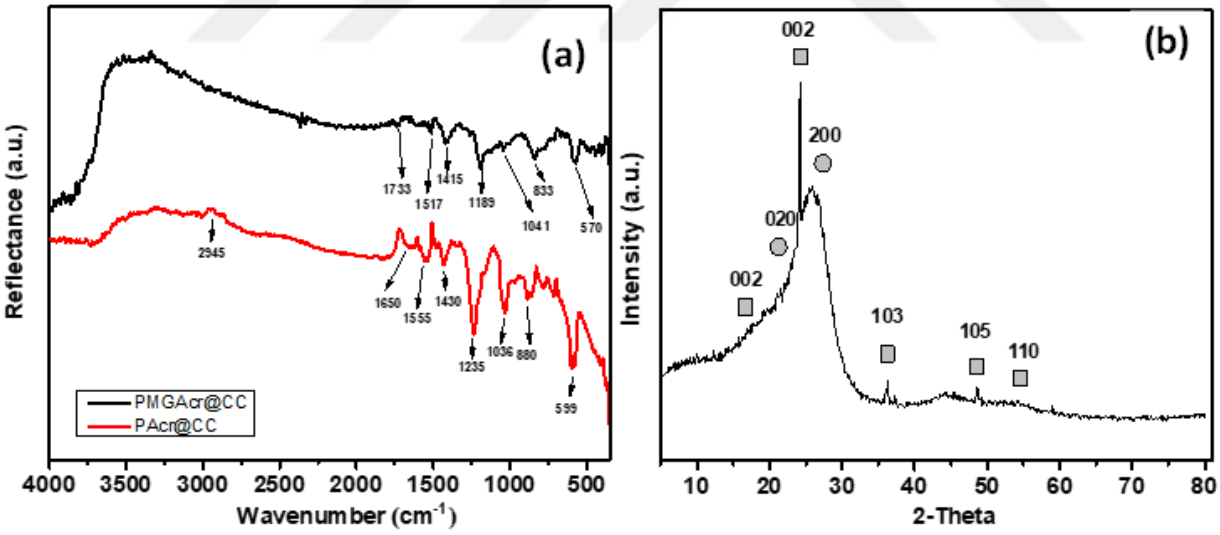
Şekil 4.15: Asimetrik PMGAcr@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

Buna göre, süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,37 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0.044 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 15,02 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 143,01 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 12,4 ohm olduğunu gösterdi. Yapılan ardışık 10000 CV deneyi sonucunda süperkapasitör veriminin % 97,3 düzeyinde korunduğu belirlendi.

4.5. PMGACR@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.5.1. PMGAcr@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

Bu elektrodun karakterizasyonunda, XRD, SEM ve DRIFT analizleri kullanıldı. Şekil 4.16a grafiğinde PMGAcr@CC sadece PANI ve Acr içerecek şekilde hazırlanan PAcr@CC elektrodu ile karşılaştırıldı. rGO ve MoS2 içeren elektrodun pikleri değerlendirildiğinde, parmak izi bölgesinde MoS_2 ya ait spesifik pikler 483 cm^{-1} ve 639 cm^{-1} de görüldü (Lalithambika ve diğ., 2019). 1206 cm^{-1} C-O gerilme, 1056 cm^{-1} C-N gerilme ve 1644 cm^{-1} de görülen pik C=C titreşimine atfedilmiş olup, PANI yapısındaki karakteristik kinonoid ve benzenoid halkalarındaki titreşimlere karşılık gelmektedir.



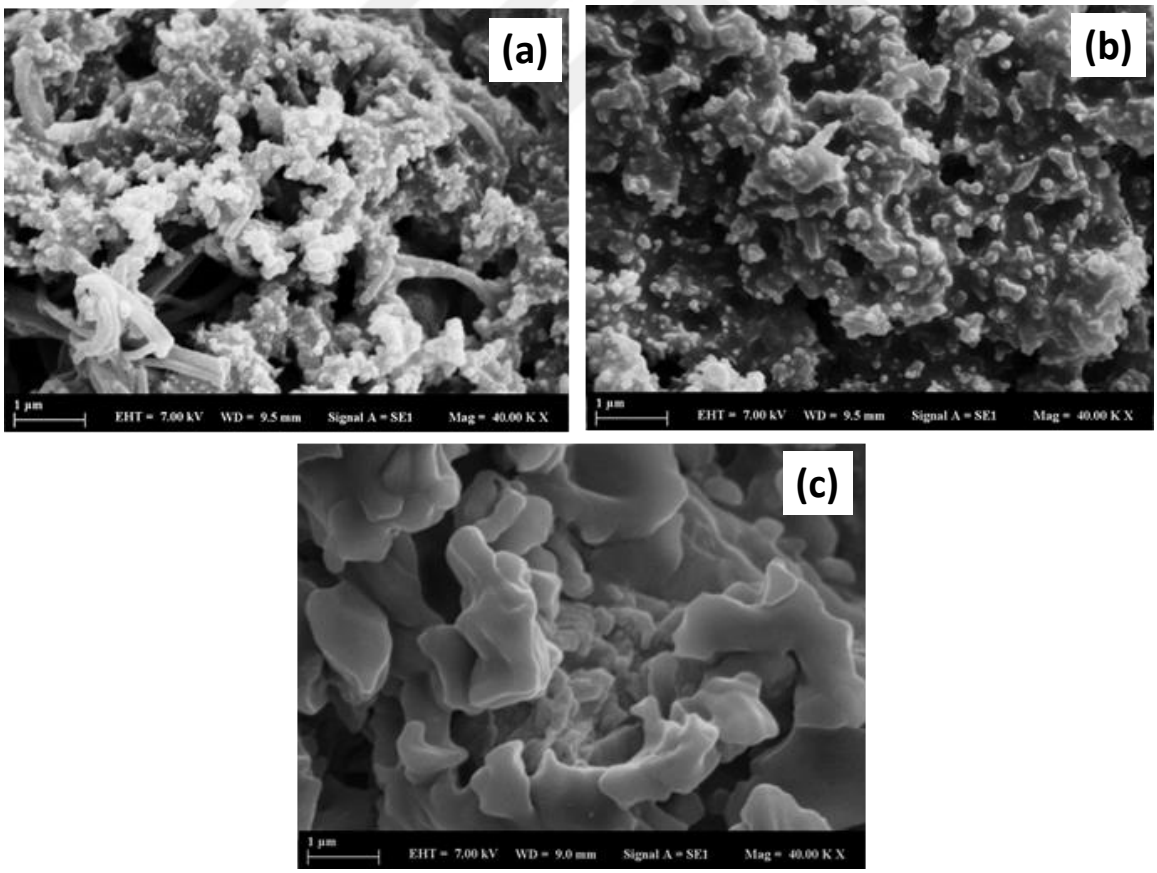
Şekil 4.16: PMGAcr@CC elektrodunun a) PAcr@CC elektrodu ile karşılaştırmalı DRIFT spektrumları, b) XRD spektrumu

PAcr@CC elektrodunda görülen piklerin MoS_2 ve rGO kompoziti içeren yapıda daha büyük dalgasayılarına doğru kayması, π-π etkileşimlerinin ve rGO-MoS_2 ile PANI-Acr arasında

hidrojen bağının oluşumunun etkili olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2011).

Şekil 4.16b, PMGAcr@CC elektrodunun karakteristik XRD piklerini göstermektedir. 2Θ açısı 10-30 aralığında gözlenen geniş pik amorf yapıdaki rGO, PANI ve substrat olarak kullanılan epoksi ile kaplı karbon kumaştan kaynaklanmaktadır. Nanokompozit içinde yer alan MoS_2 e ait spesifik pikler kare sembolü ile gösterilirken, PANI pikleri daire sembolü kullanılarak işaretlendi (Gopakumar ve diğ. 2018; Bao ve diğ. 2019; Saha ve diğ. 2019).

Şekil 4.17 de PMGAcr@CC elektrodun morfolojik yapısı üzerine kompozit malzemelerin oluşturulmasında kullanılan MoS_2 ve rGO nun etkisini izleyebilmek için sadece PANI-Acr ve sadece PANI-Acr-rGO elektrotlar hazırlanarak SEM görüntüleri alındı. MOS_2 ve rGO içermeyen elektrodun daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve 300 nm - 1 μm uzunluğunda PANI nanotüpleri oluştuğu belirlendi. Acr yapısı bu kompozit içerisinde nanoparçacıklar olarak yer alırken boyutları 10 nm ile 300 nm arasında değişim gösterdiği belirlendi.



Şekil 4.17: PMGAcr@CC elektrodunun karakterizasyonu için alınan a) PAcr@CC, b) PGAcr@CC ve c) PMGAcr@CC elektrotlarının 40 bin kat büyütülmüş SEM görüntüleri

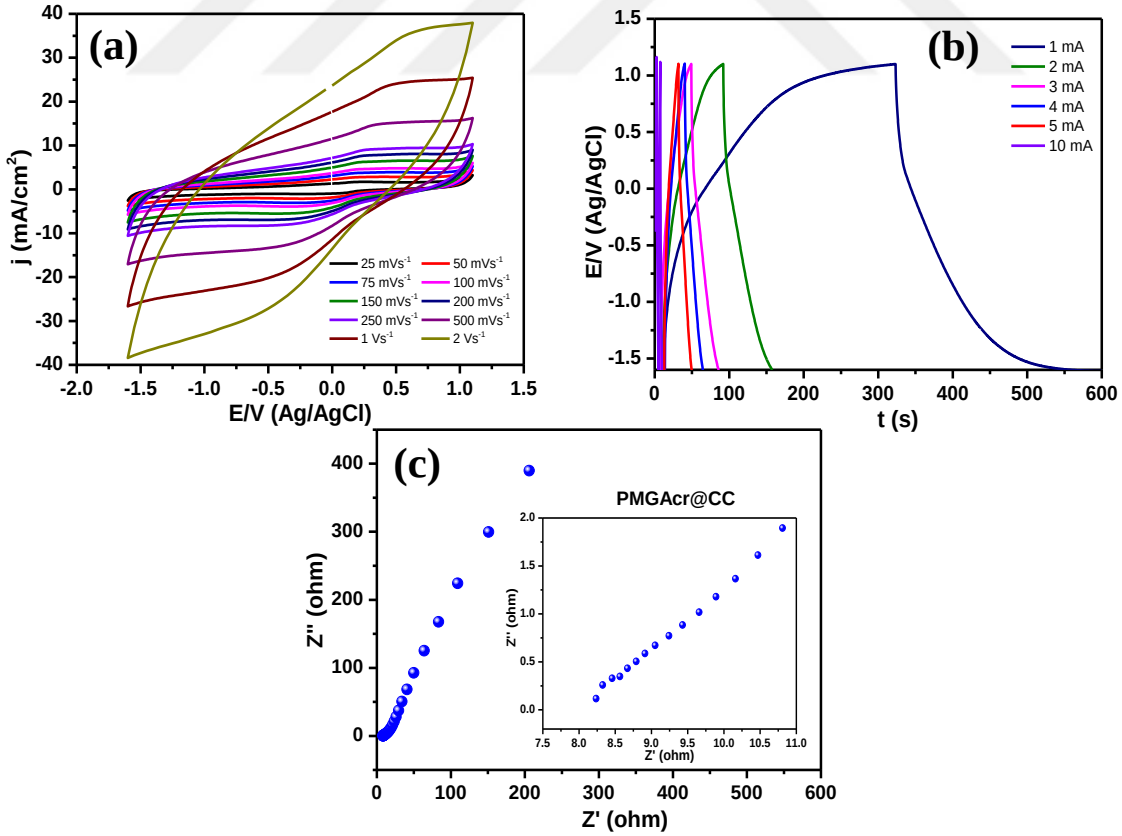
Şekil 4.17 b de kompozit yapısına rGO katılımı ile boşlukların nispeten kapandığı, parçacık boyutları ve çaplarının arttığı gözlemlendi. Şekil 4.17c de PGAcr içeren kompozit yapısına MoS_2 katılımı ile tabakalı ve daha yoğun bir yüzey meydana geldiği görüldü.

4.5.2. PMGAcr@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrot Performansı***

MoS_2, GO, ACR ve PANI varlığında hazırlanan bu elektrodun elektrokimyasal performansları için optimum potansiyel aralıklarının -1,65 V ile +1,2 V arasında olduğu belirlendi. Hazırlanan PMGAcr@CC elektrodunun elektrokimyasal performansını belirlemek üzere yapılan deneyler Şekil 4.18 de gösterildi.

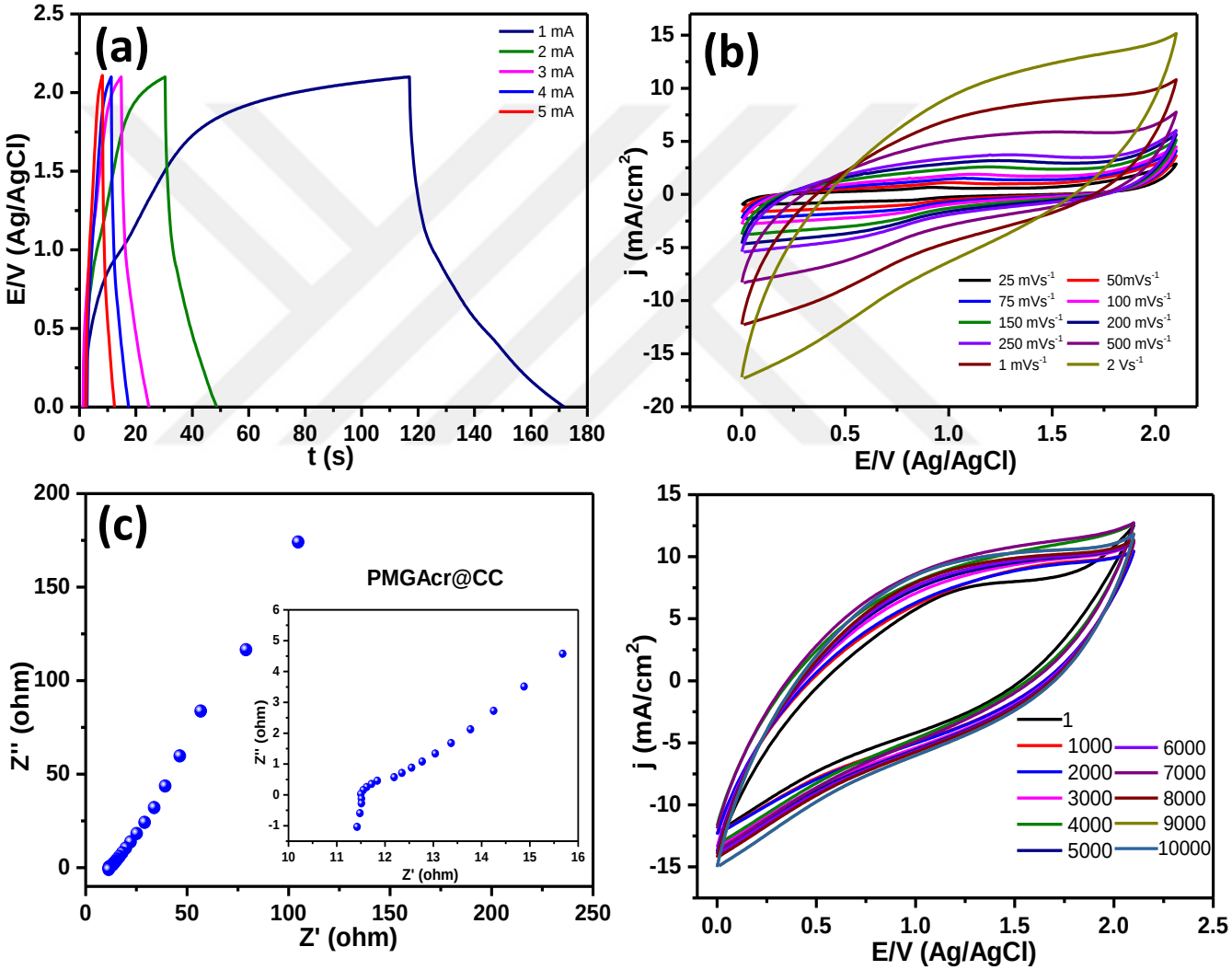
Bu elektrodun 3 elektrotlu sistemle elde edilen verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,652 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,153 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 21,75 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 407,96 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 8,1 ohm olduğunu gösterdi.



Şekil 4.18: PMGAcr@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, PMGAcr@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreleri hesaplandı. Ayrıca süperkapasitörün çevrim ömrünü değerlendirmek amacıyla 2 Vs^{-1} tarama hızında 10000 CV çevrimi alınarak kapasitans değişiminden elektrokimyasal performans değerlendirildi. Elde edilen grafikler Şekil 4.19'da verildi.

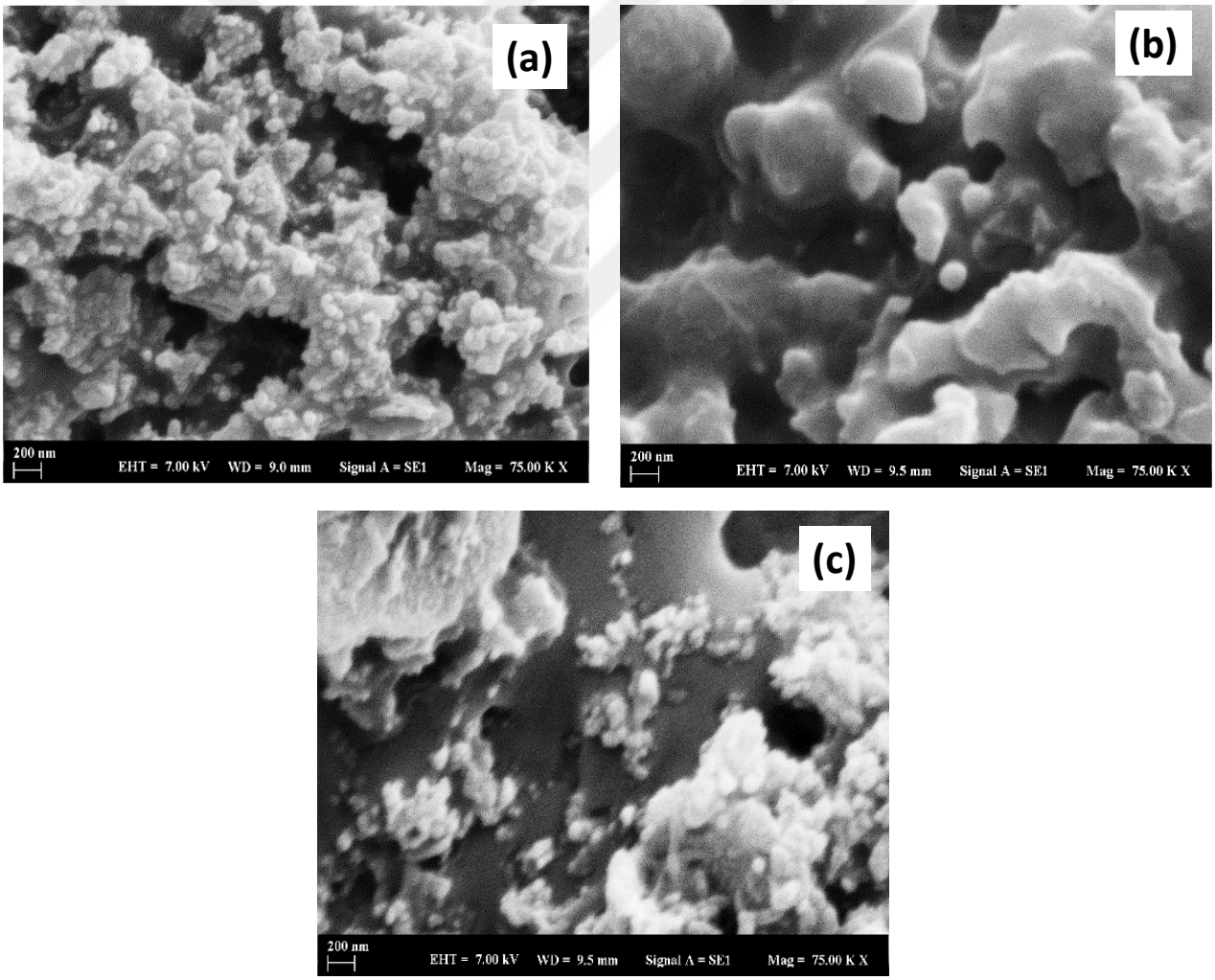


Şekil 4.19: Asimetrik PMGAcr@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100 kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,21 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,04 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 9,20 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 125,35 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 11,5 ohm olduğunu gösterdi. Yapılan ardışık 10000 CV deneyi sonucunda süperkapasitör veriminin % 21,2 oranında arttığı belirlendi. Bu artış PANI polimerik yapısının çevrim sonunda şişme davranışı göstermesine atfedildi.

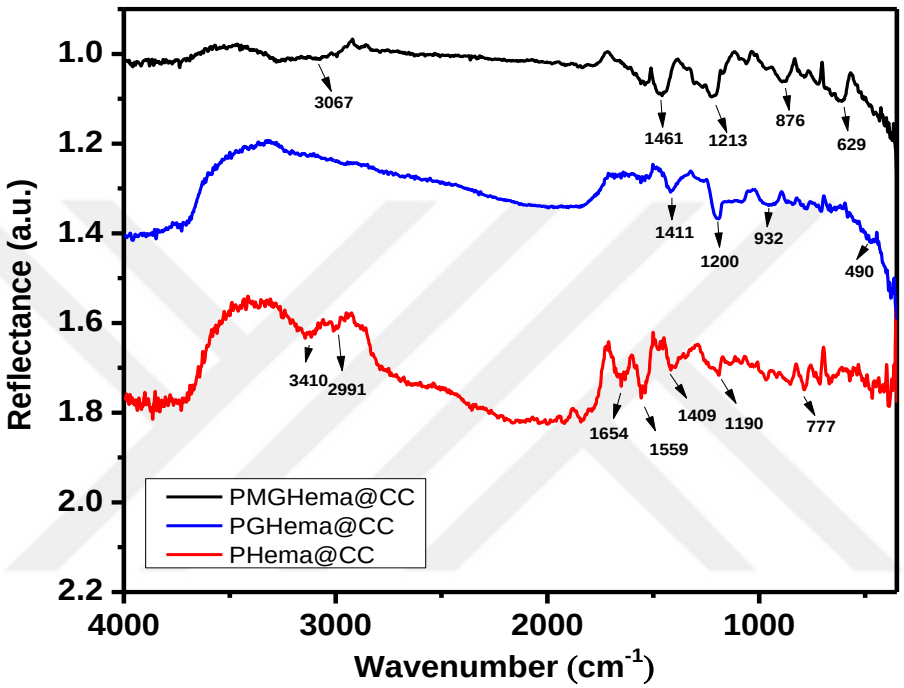
4.6. PMGHEMA@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.6.1. PMGHema@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları



Şekil 4.20: a) PMGHema@CC, b) PHema@CC ve c) PGHema@CC elektrotlarının SEM görüntüleri

Şekil 4.20'den görülebileceği gibi, PMGHema@CC elektrodunun morfolojik yapısını karakterize etmek üzere, rGO ve MoS_2 içermeyen nanokompozit formülasyonlarından yararlanarak da CC üzerine hidrotermal kaplama işlemi gerçekleştirildi. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar ile PMGHema@CC elektrodu karşılaştırıldığında, rGO varlığında daha küresel ve pürüzlü taneciklerin oluştuğu, PANI ve HEMA ortamında yüzey pürüzlülüğünün daha az olduğu ve HEMA etkisiyle yüzeyin boşluksuz bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

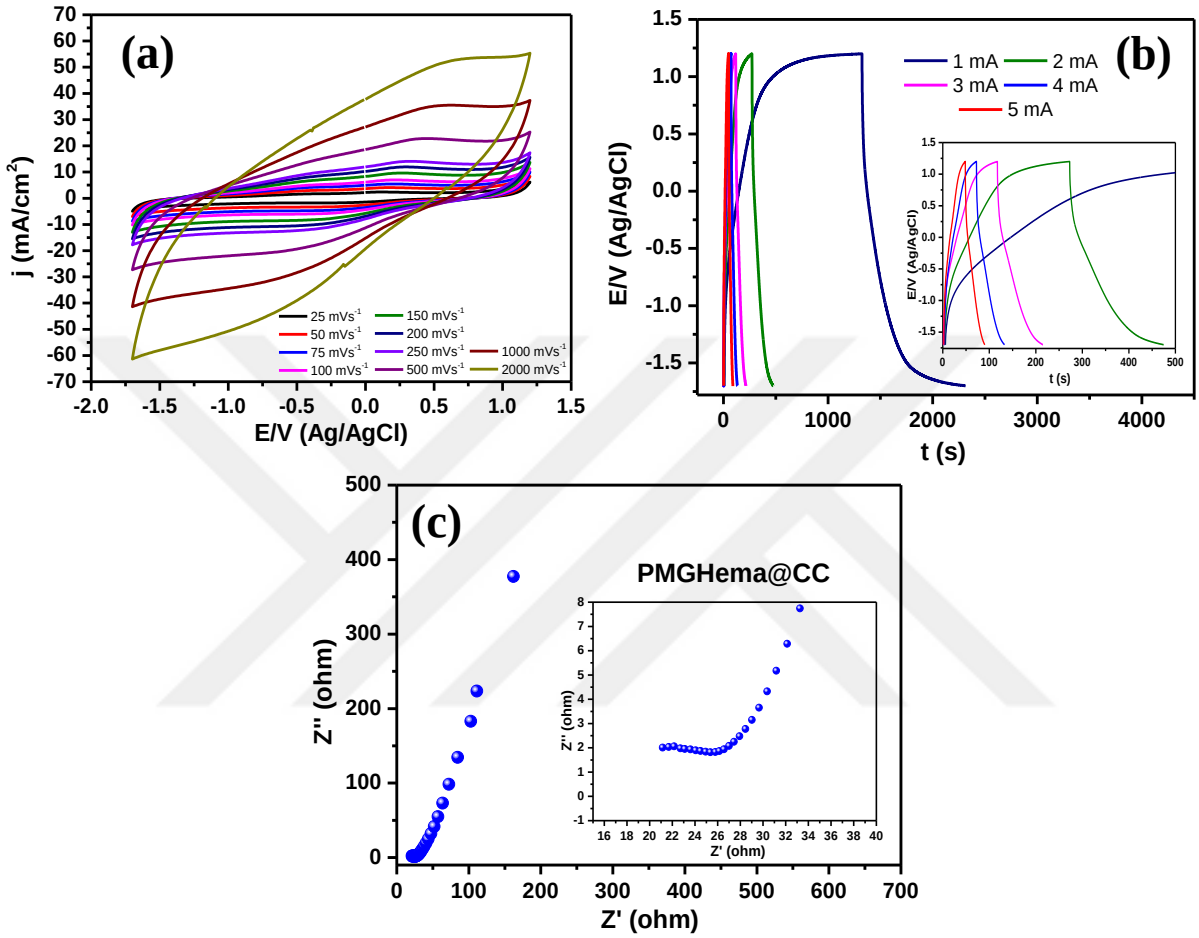


Şekil 4.21: PMGHema@CC, PGHema@CC ve PHema@CC elektrotlarının DRIFT spektrumları

PHema@CC elektrodunun IR spektrumunda 1559 ve 1654 cm^{-1} de görülen C=O titreşimlerine karşılık gelen HEMA nın karakteristik pikleri izlendi. 3410 ve 2991 cm^{-1} de görülen gerilme titreşimlerine ait geniş pikler HEMA nın –OH fonksiyonel grubuna ait olup PMGHema@CC elektrodunda bu piklerin şiddetinde azalma gözlendi. 1409 cm^{-1} ve 1190 cm^{-1} de görülen C-O-C eğilme ve C-C gerilme titreşimlerinin kompozit yapıya GO ve MoS_2 - GO katılımının ardından yüksek frekanslı bölgeye doğru kaydığı görüldü. Piklerde görülen bu kayma hidrojen bağlarıyla rGO ve MoS_2 üzerinden bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir (Zhang ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2011; Oyarce ve diğ., 2020).

4.6.2. PMGHema@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrokimyasal Performans***



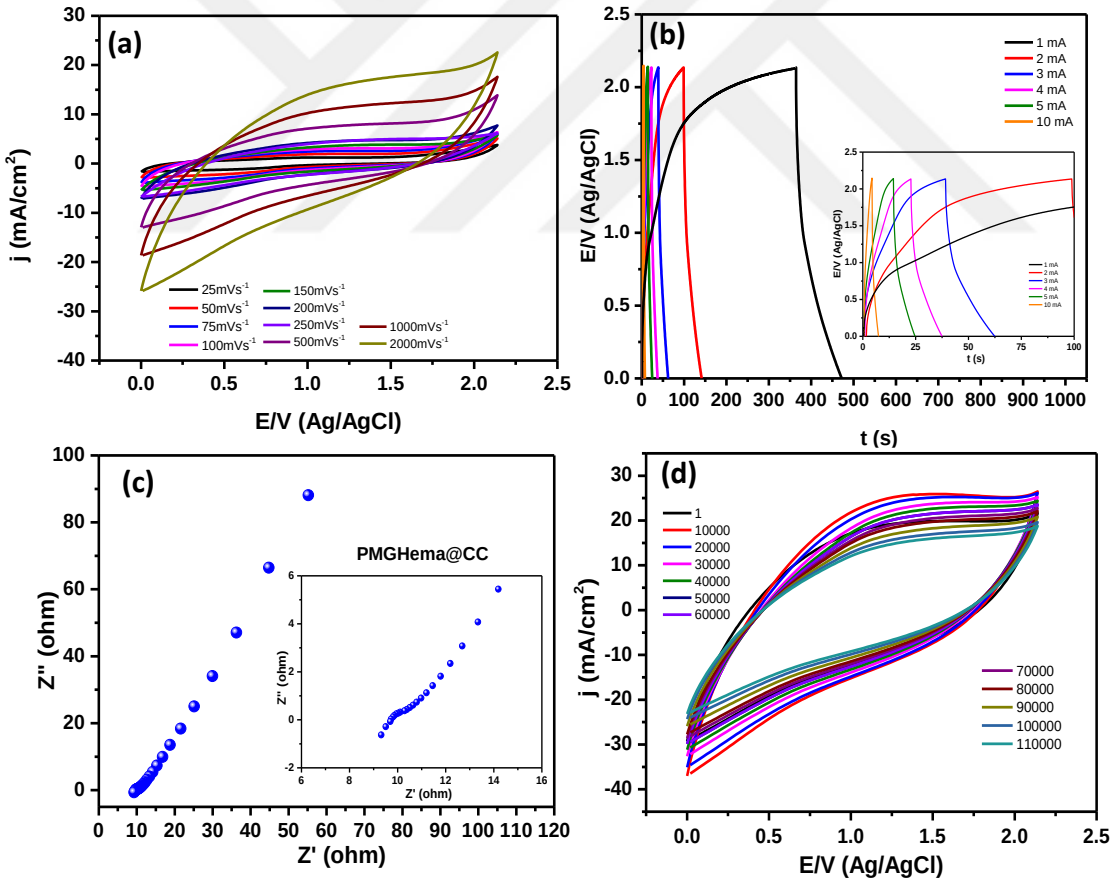
Şekil 4.22: PMGHema@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

MoS_2, GO, HEMA ve PANI varlığında hazırlanan bu elektrodun elektrokimyasal performansını izlemek amacıyla ilk olarak 3 elektrotlu sistem uygulandı. Destek elektrolit olarak 0,5 M Na_2SO_4 çözeltisinden yararlanıldı. Elektrot hazırlanması aşamasında HEMA etkisini belirlemek üzere yapılan deneyler Şekil 4.21 de gösterildi. Bu deneyler için -1,7 V ile +1,2 V arasında CV deneyleri ve GCD deneyleri gerçekleştirildi (Şekil 4.22).

Hazırlanan bu elektrodun enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 1,28 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,28 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 39,84 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 685,65 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 21 ohm olduğu belirlendi.

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, PMGHema@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreleri hesaplandı. Ayrıca süperkapasitör performansını değerlendirmek amacıyla 2 Vs^{-1} tarama hızında 10000 CV çevrimi alınarak kapasitans değişiminden elektrokimyasal performans değerlendirildi. Elde edilen grafikler Şekil 4.23'te verildi.



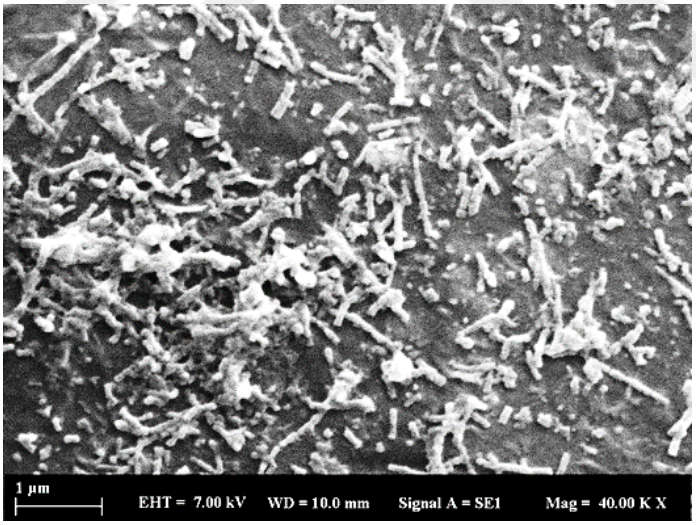
Şekil 4.23: Asimetrik PMGHema@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumları (0,1 Hz – 100kHz aralığı) ve d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 110000 şarj-deşarj çevrimi

Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,89 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,073 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 30,06 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 197,33 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametreleri çözelti direncinin 9,4 ohm olduğu belirlendi. Yapılan ardışık 10000 CV deneyi sonucunda süperkapasitör veriminin % 95 düzeyinde korunduğu görülmüş olup, 50000 çevrim sonrası % 88 oranında ve 110000 çevrim sonunda % 62 oranında verimin korunduğu belirlendi.

4.7. P@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.7.1. P@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

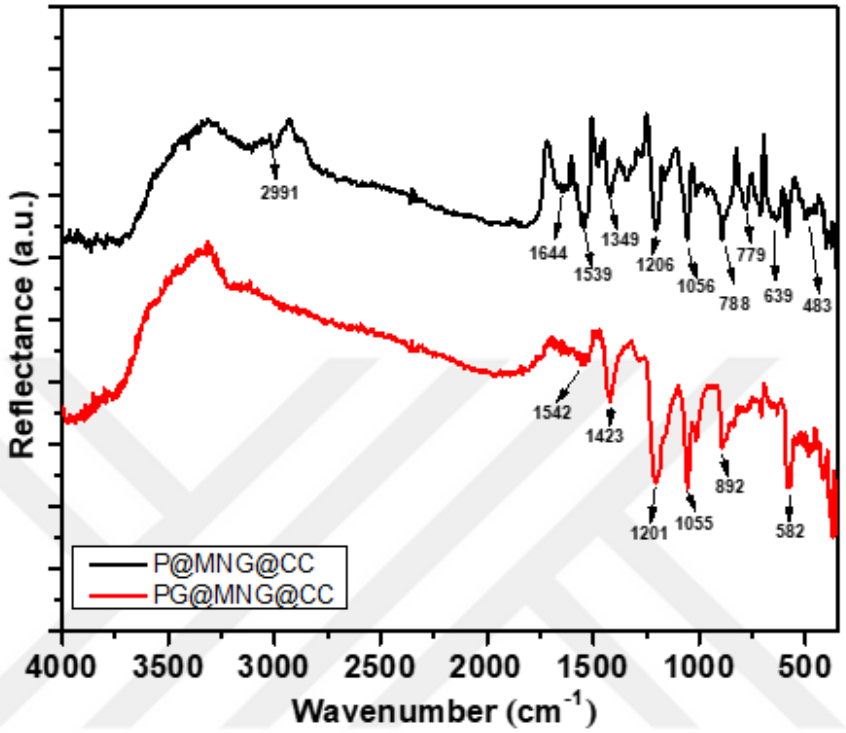
Bu kısımda elde edilen elektrotlar, kimyasal yöntem kullanılarak sentezlendi. Bu elektrodun karakterizasyonlarında SEM, DRIFT, tekniklerinden yararlanılmış olup Şekil 4.24'te sunuldu. SEM görüntüsü değerlendirildiğinde MGN@CC elektrodu üzerinde 15 nm çapında ve ortalama 50-200 nm uzunluğunda PANI nanotüplerinin varlığı oldukça dikkat çekmektedir. Akım toplayıcı olarak görev alan MGN@CC elektrodu PANI için yoğun bir alt tabaka oluşturmuştur.



Şekil 4.24: P@MGN@CC elektrodunun 40 KX oranında büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekil 4.25 te verilen spektrumlarda, 1206 cm^{-1} C-O gerilme, 1056 cm^{-1} C-N gerilme ve 1644 cm^{-1} de görülen pik C=C titreşimine ait olup, PANI yapısındaki karakteristik kinonoid ve benzenoid halkalarındaki titreşimlere karşılık gelmektedir. PG içeren elektrotta görülen piklerin diğer elektrotta daha büyük dalgasayılarına doğru kayması, π-π etkileşimlerinin ve rGO-MoS_2

ile PANI arasında hidrojen bağının oluşumunun etkili olduğunu göstermektedir (Zhang ve diğ., 2017; Li ve diğ., 2011).



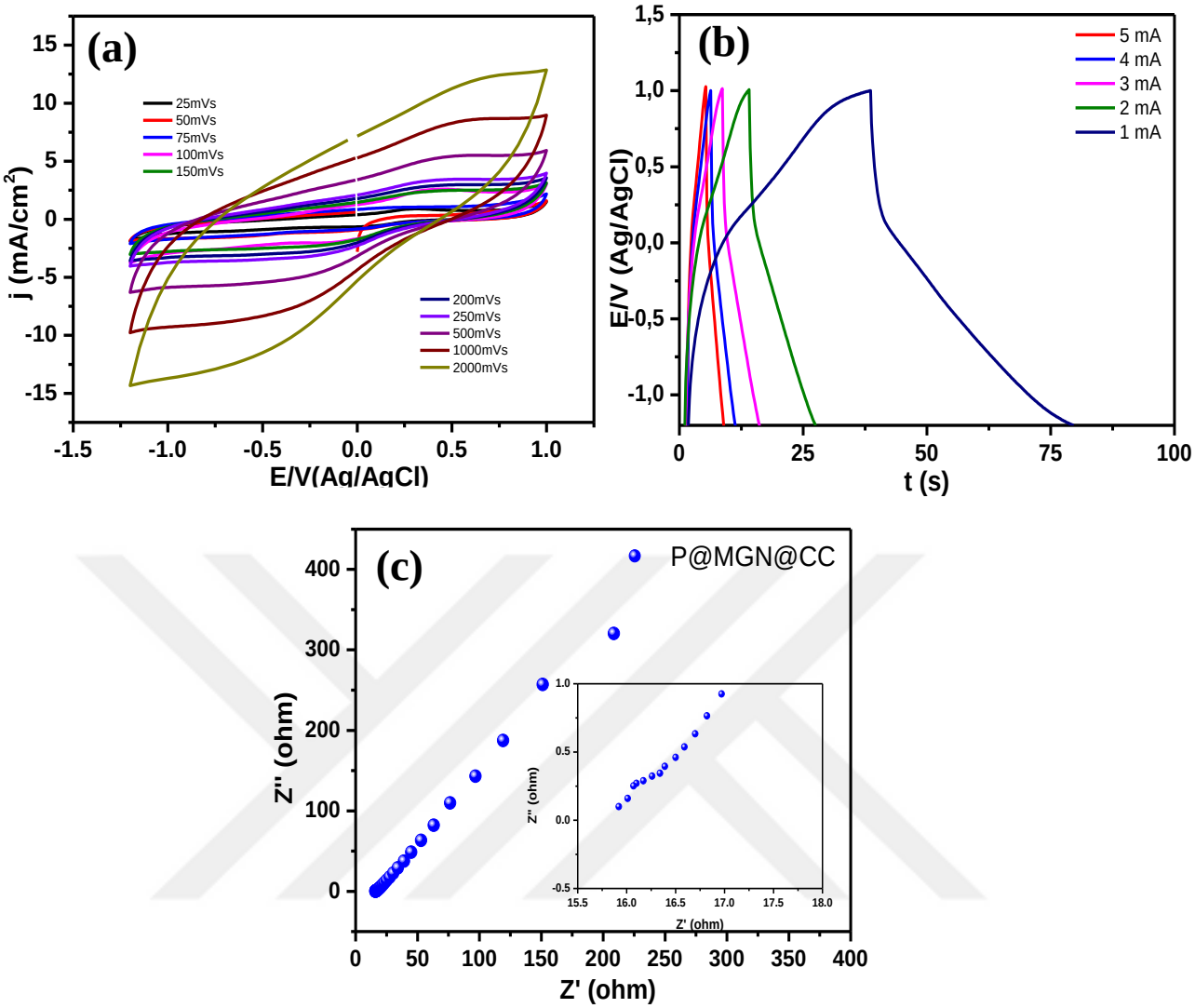
Şekil 4.25: P@MGN@CC ve PG@MNG@CC elektrotlarının DRIFT spektrumları

4.7.2. P@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrokimyasal Performans***

Bu elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonlarından, optimum potansiyel aralıklarının -1,4 V ile 1.0 V olduğu belirlendi**.**

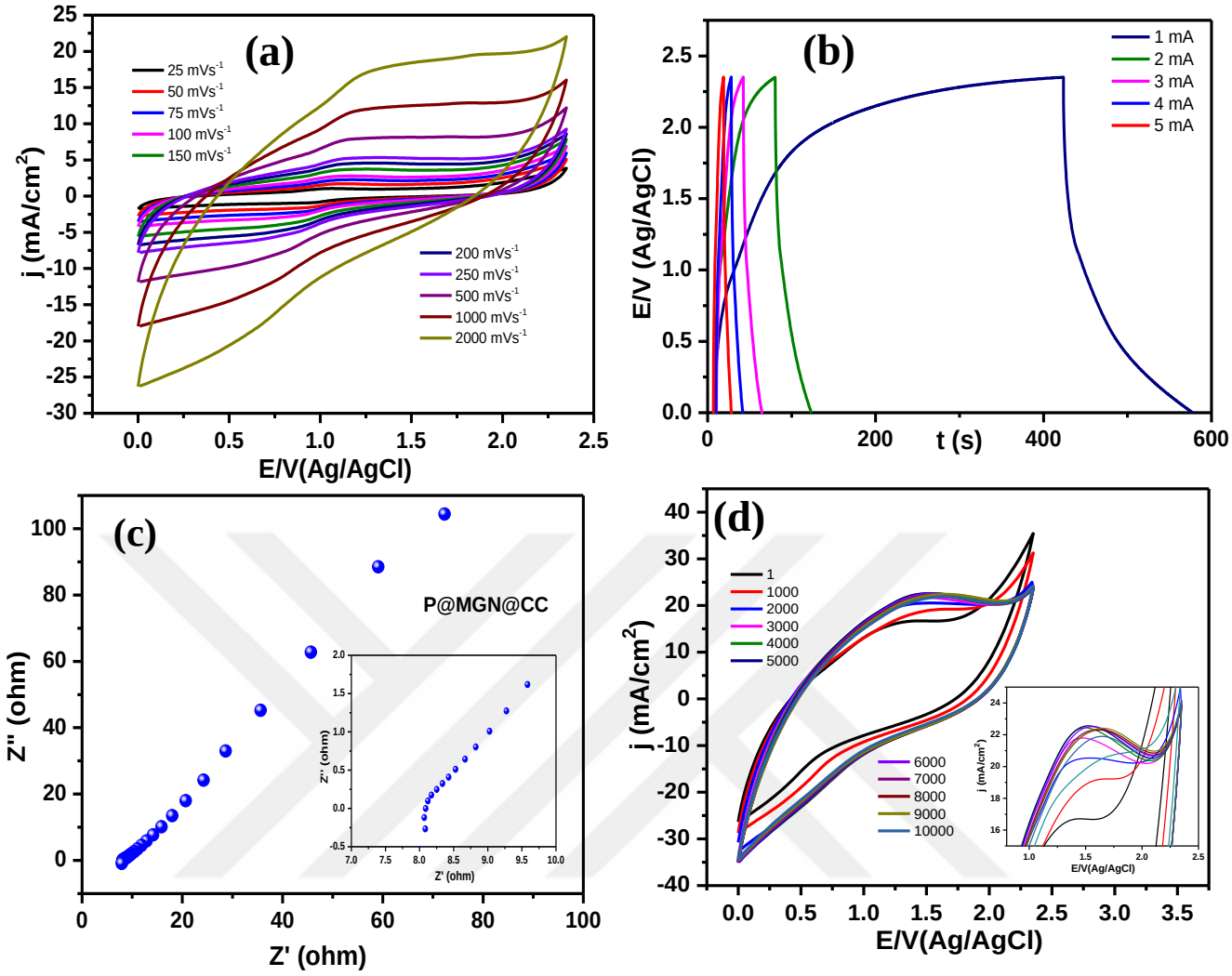
Yapılan elektrokimyasal deneylerin sonucunda elde edilen ve Şekil 4.26' da verilen grafiklerin değerlendirilmesinden P@MGN@CC elektrodun enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,33 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,05 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 13,67 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 163,83 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametreleri ile deneyde kullanılan çözelti direncinin 15,8 ohm olduğu belirlendi.



Şekil 4.26: P@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 mAcm^{-2} akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, P@MGN@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreleri hesaplandı. Elde edilen grafikler Şekil 4.27'de verildi. Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,41 Wsaat.m^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 0,074 Wsaat.m^{-2} olarak bulundu. Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 15,70 Wm^{-2} ve 2 Vs^{-1} için 225,64 Wm^{-2} olarak hesaplandı. EIS deney parametrelerinden, çözelti direncinin 8,2 ohm olduğu belirlendi. 10000 CV çevrimi alındıktan sonra, verimi başlangıç kapasitansına göre % 99,8 oranında korunduğu görüldü.

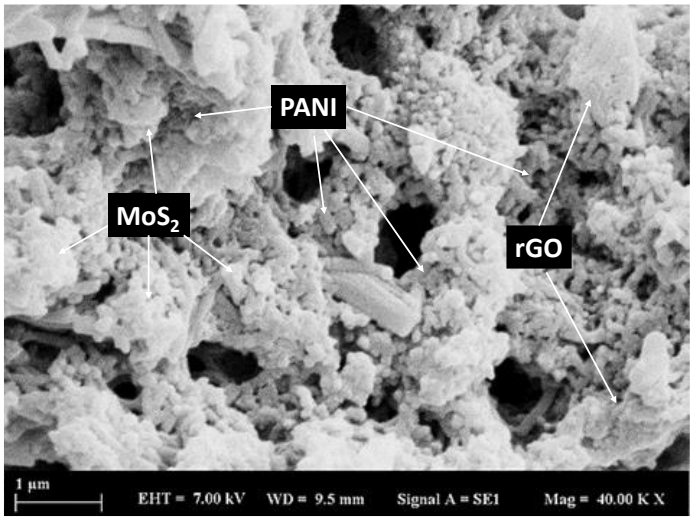


Şekil 4.27: Asimetrik P@MGN@CC/G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

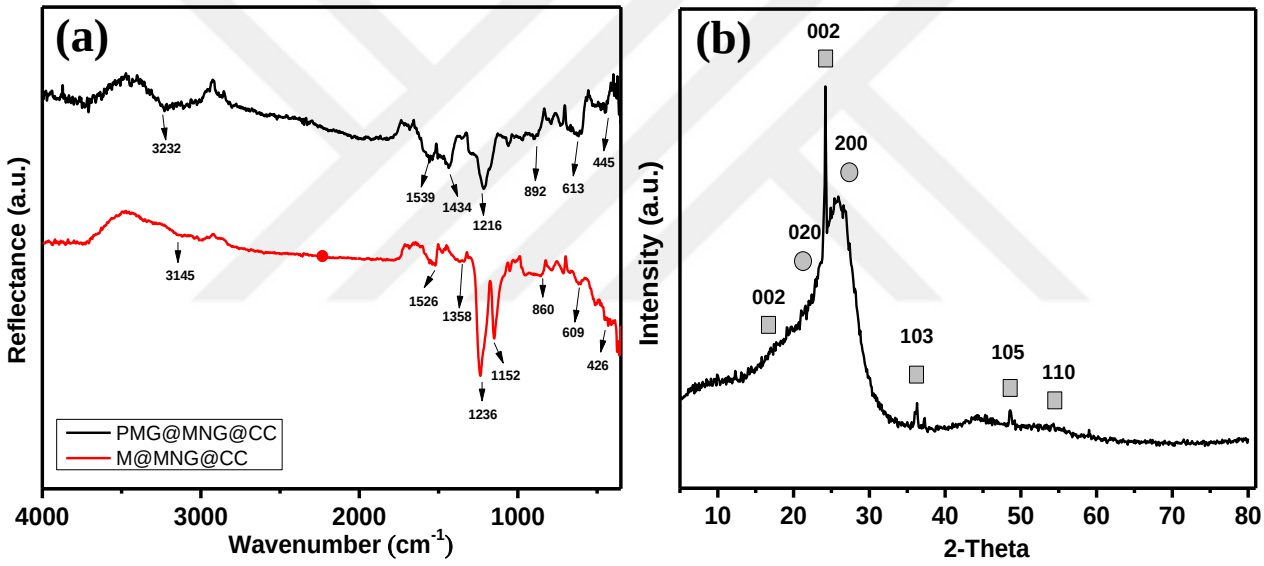
4.8. PMG@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

4.8.1. PMG@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

PMG@MGN@CC elektrodunun morfolojik yapısı SEM tekniği kullanılarak değerlendirildi (Şekil 4.28). Bir önceki kısımda verilen P@MGN@CC elektrodu ile karşılaştırıldığında yüzeyin daha pürüzlü olduğu görüldü. PANI varlığından kaynaklanan nanotüplerin oluşumları, rGO varlığından kaynaklanan tabakalı yapıların ve MoS_2 varlığı nedeniyle oluşan küresel yapıların ayrıntılı bir şekilde izlenebildiği bir yüzey meydana geldiği belirlendi.



Şekil 4.28: a) PMG@MGN@CC elektrodunun 40K X oranında büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.29: PMG@MGN@CC elektrodunun a) DRIFT spektrumu ve b) XRD spektrumu

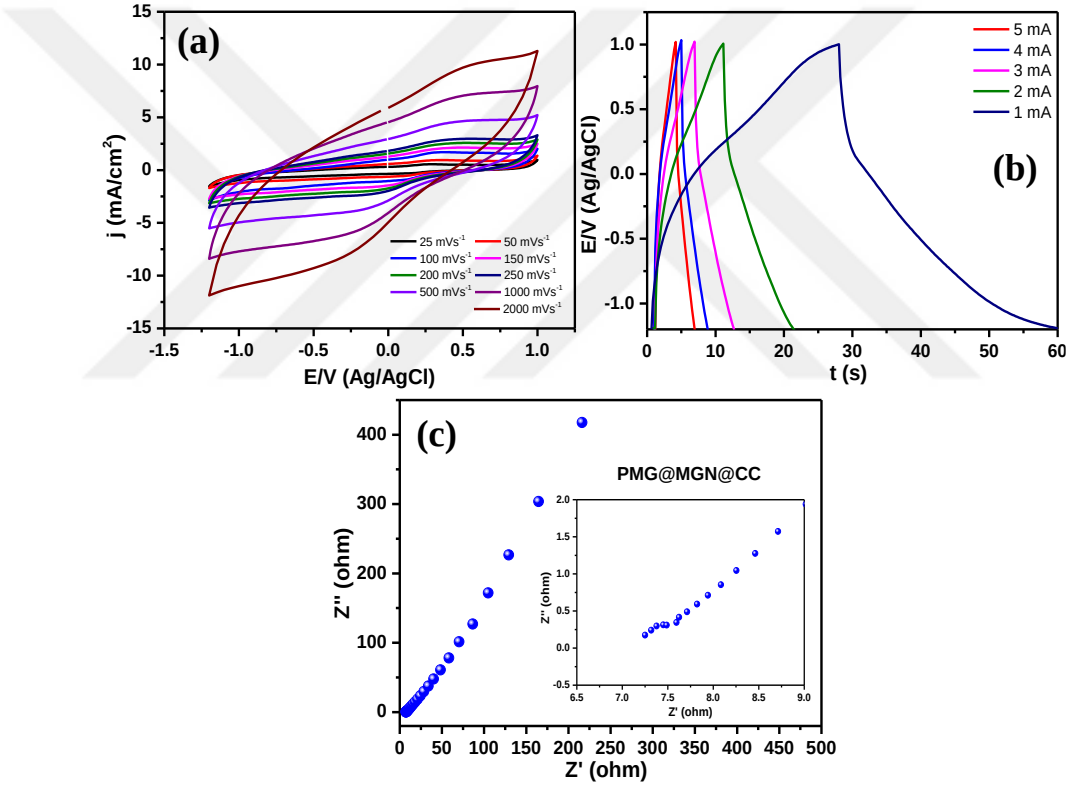
Şekil 4.29a' da görülen DRIFT spektrumlarında, genellikle 1000 cm^{-1} den düşük parmak izi bölgesi Mo-S titreşimlerine, 600-900 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler Mo-O titreşimlerine ve 1216 cm^{-1} de kaydedilen pik C-O gerilme titreşimine atfedildi. Sadece MoS_2 içeren elektrot spektrumunda yüzeyde oluşan MoS_2 tabakası çok ince olduğundan, elektrodun alt tabakasında kalan MGN kompozitine ait spektrumlar gözlendi. 1152 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1} de görülen pikler nafionun $–CF_2$- simetrik ve asimetrik titreşimleri ile uyumlu bulundu. 1216 cm^{-1} de gözlenen pik C-O titreşimleri ve 3232 cm^{-1} de görülen geniş pikin N-H titreşimleri bölgesinde yer aldığı görüldü.

Şekil 4.29b'de verilen XRD spektrumunda, kare sembol ile belirtilen pikler MoS_2, yuvarlak sembol ile gösterilen pikler rGO dan kaynaklanmakta olup literatür ile uyumlu sonuçlar gösterdi. Özellikle 20-30 2Θ değerinde gözlenen geniş pikler amorf yapıdaki karbon, grafit türevlerini ve amorf PANI polimerik yapısını ifade etmektedir.

4.8.2. PMG@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları (11-N)

- ***Elektrokimyasal Performans***

Bu elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonlarından, optimum potansiyel aralıklarının -1,25 V ile 1,0 V olduğu belirlendi**.**



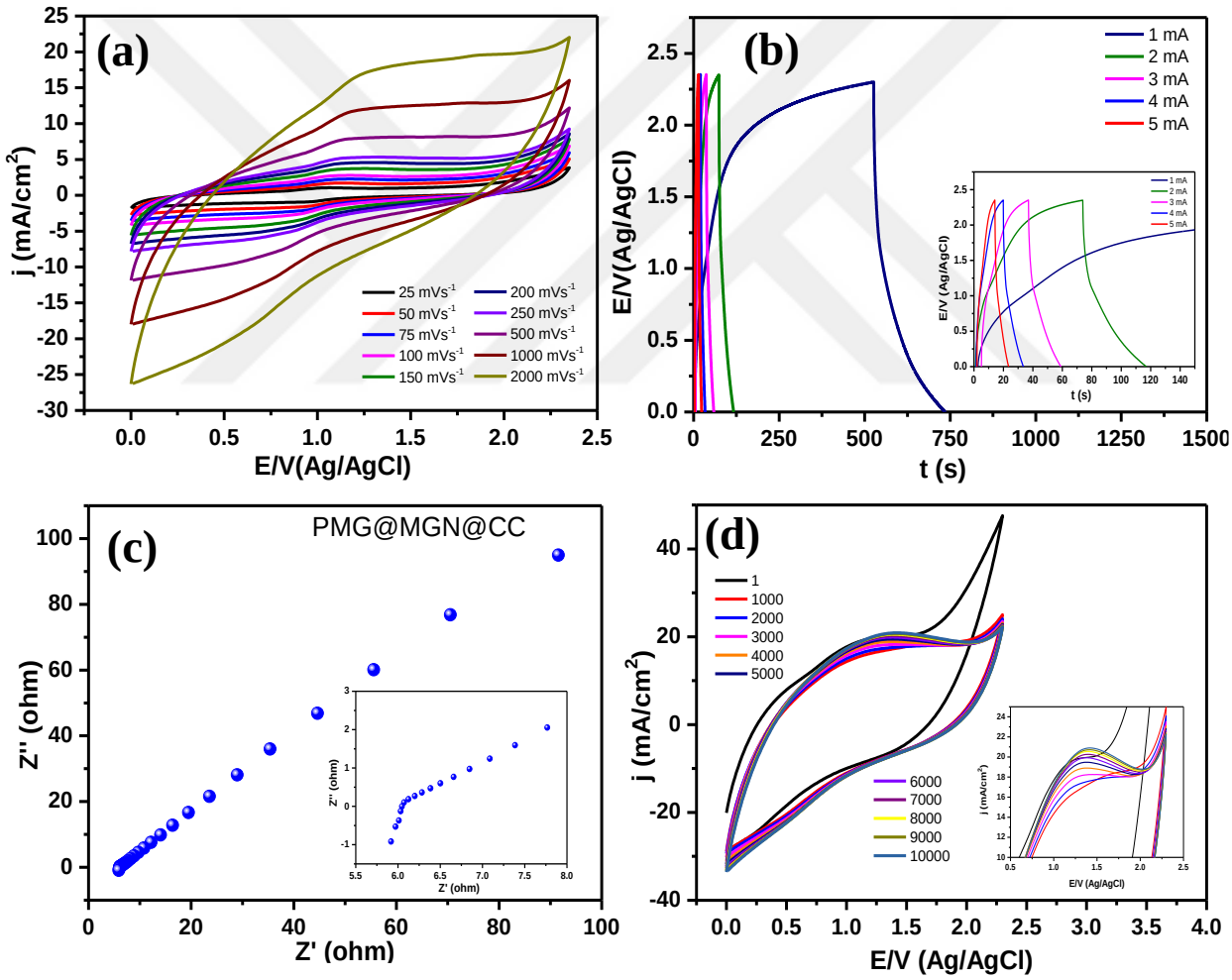
Şekil 4.30: PMG@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

Şekil 4.30' da verilen elektrokimyasal deneylerin sonucunda, bu elektrodun enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,23 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,04 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulundu.

Buna karşılık güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 9,42 Wm^{-2} ve 1 Vs^{-1} için 137,75 Wm^{-2} bulundu. EIS deney parametrelerinden yararlanılarak, çözelti direncinin 7,2 ohm olduğunu belirlendi.

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, PMG@MGN@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu parametreleri hesaplandı. Ayrıca süperkapasitör performansını değerlendirmek amacıyla 2 Vs^{-1} tarama hızında 10000 CV çevrimi alınarak kapasitans değişiminden elektrokimyasal performans değerlendirildi. Elde edilen grafikler Şekil 4.31'de verildi.



Şekil 4.31: Asimetrik PMG@MGN@CC /G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

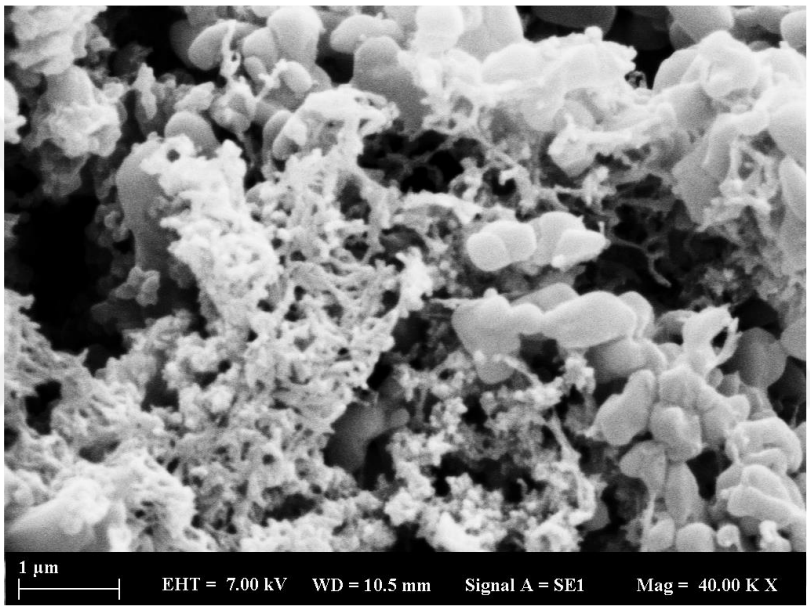
Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,44 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,06 $Wsaat.m^{-2}$ olarak hesaplanırken, buna karşın güç

yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 17,27 Wm^{-2} ve 1 Vs^{-1} için 170,40 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametrelerinden, çözelti direncinin 5,8 ohm olduğu gözlendi. Yapılan ardışık 10000 CV deneyi sonucunda süperkapasitör veriminin % 100,4 düzeyinde korunduğu belirlendi.

4.9. PHMG@MGN@CC ELEKTRODU İLE ELDE EDİLEN BULGULAR

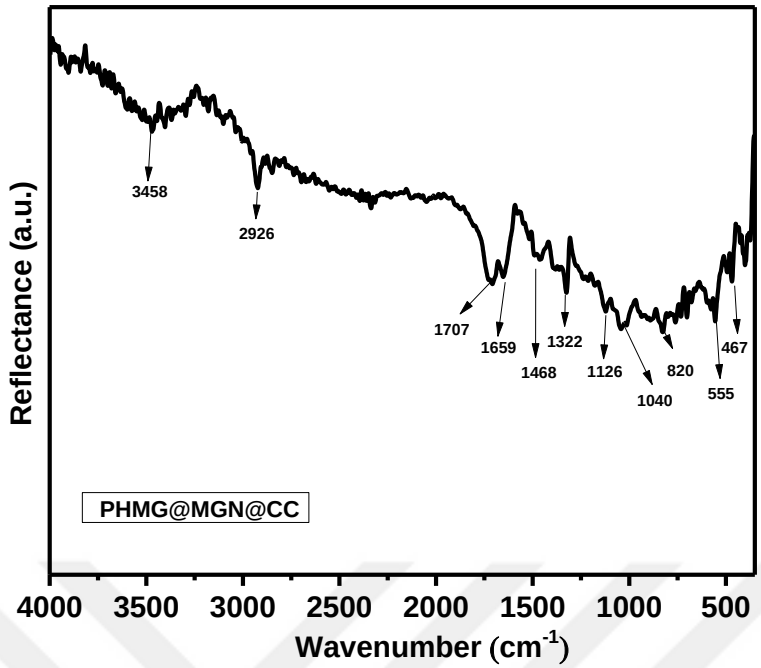
4.9.1. PHMG@MGN@CC Elektrodunun Yapısal Karakterizasyonları

PHMG@MGN@CC elektrodunun morfolojik yapısı SEM tekniği kullanılarak değerlendirildi (Şekil 4.32).



Şekil 4.32: PHMG@MGN@CC elektrodunun 40K X oranında büyütülmüş SEM görüntüsü

Şekil 4.32 incelendiğinde ve yüzeydeki morfolojik yapılanmalar bir önceki PMG@MGN@CC elektrodu ile karşılaştırıldığında, HCl in dopant olarak nanokompozit yapıya katılması ile 150-600 nmboyutarında silindirik yapıda taneciklerin oluşumu ve kompozit içinde gelişigüzel dağılmış süngerimsi yapıların oluştuğu dikkat çekmektedir. İki elektrot arasında asitlik oranlarının fazla olması, PANI in protonlanmış türevlerinden biri olan emeraldin oluşumunu desteklemektedir. Literatür araştırmalarından elde edilen bulgular bu verilerle uyum içindedir (Song ve diğ. 2019).



Şekil 4.33: PHMG@MGN@CC elektrodunun DRIFT spektrumu

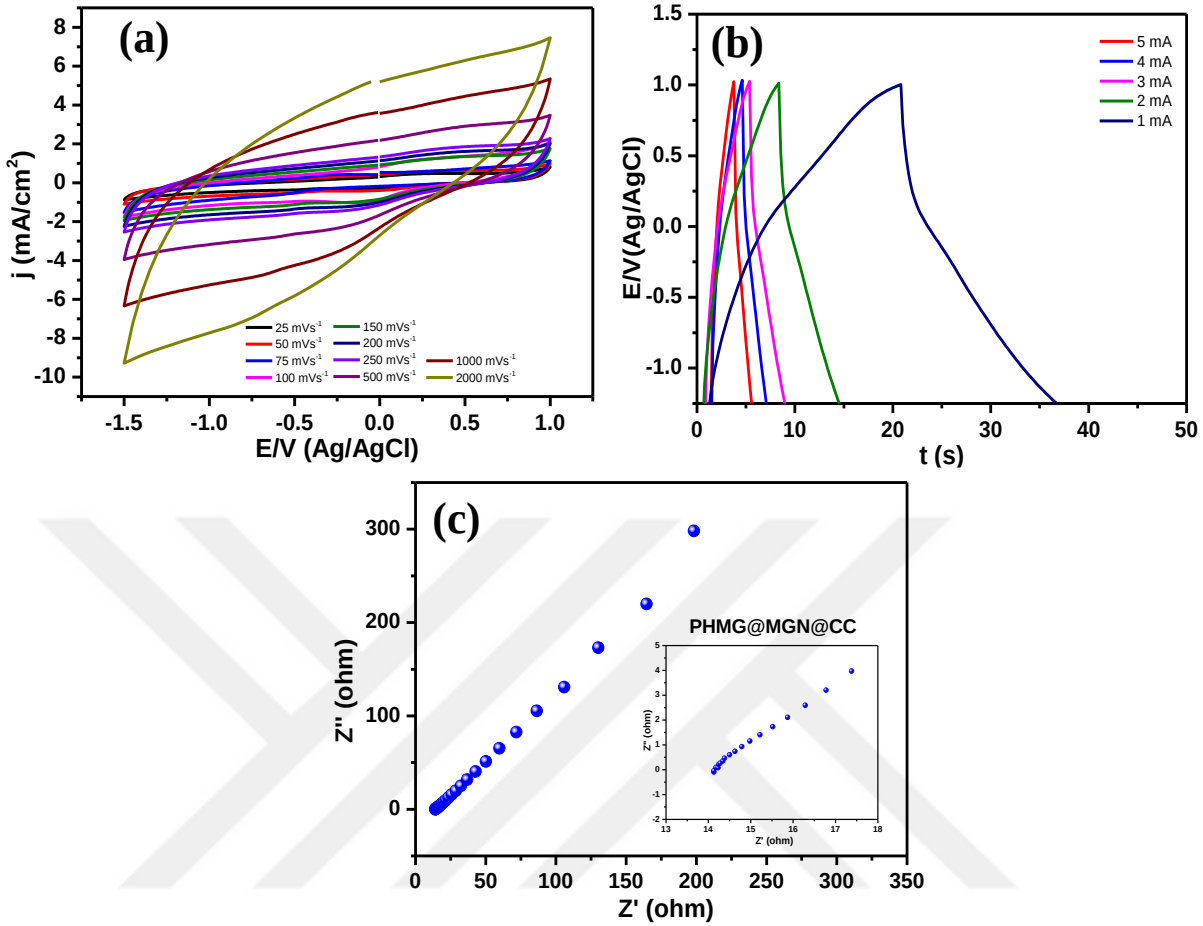
Şekil 4.33 te görülen DRIFT spektrumunda, 1000 cm^{-1} den düşük parmak izi bölgesi Mo-S titreşimlerine, 1126 cm^{-1} C=N gerilme, 1322 cm-1 aromatik C=C gerilme titreşimine ait, C 1468 cm^{-1} C-O-C eğilme ve 1707 cm-1 ile 1659 cm^{-1} de görülen pikler N-H titreşimlerine ait olup literatür ile elde edilen verilerin uyum içinde olduğu görüldü. Asit içermeyen PMG@MGN@CC elektrodunun IR spektrumları ile karşılaştırıldığında bu elektrotta hidrojen bağları oluşumu nedeniyle maviye kayma gözlemlendi.

4.9.2. PHMG@MGN@CC Elektrodunun Elektrokimyasal Karakterizasyonları ve Süperkapasitör Uygulamaları

- ***Elektrokimyasal Performans***

Bu elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonlarından, optimum potansiyel aralıklarının -1,4 V ile 1,0 V olduğu belirlendi**.**

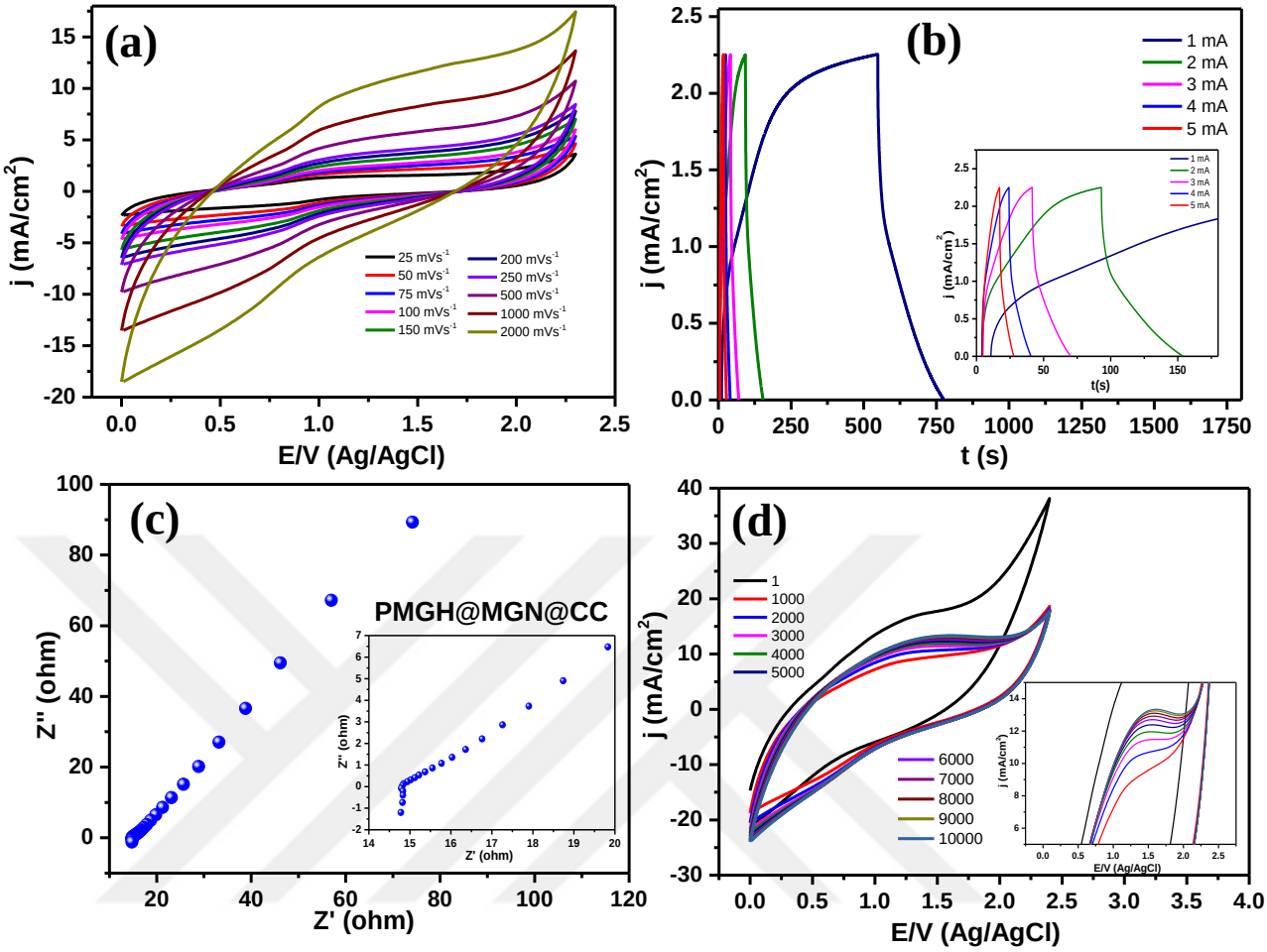
Şekil 4.34'te verilen elektrokimyasal deneylerin sonucunda, bu elektrodun enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 2,24 $Wsaat.m^{-2}$ ve 2 Vs^{-1} için 0,39 $Wsaat.m^{-2}$ olarak bulunurken, güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 8,06 Wm^{-2} ve 1 Vs^{-1} için 113,51 Wm^{-2} olarak hesaplandı. EIS deney parametrelerinden, çözelti direncinin 7,2 ohm olduğu görüldü.



Şekil 4.34: PHMG@MGN@CC elektrodunun a) tarama hızı değişimlerini gösteren CV voltamogramları, b) 1-5 $mAcm^{-2}$ akım uygulanarak elde edilen GCD eğrileri, c) 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları

- ***Süperkapasitör Performansı***

Asimetrik süperkapasitör oluşturmak üzere, PHMG@MGN@CC elektroda karşı grafit elektrot kullanıldı. Elde edilen verilerden yararlanarak süperkapasitörün enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi parametreleri hesaplandı. Ayrıca süperkapasitör performansını değerlendirmek amacıyla 2 Vs^{-1} tarama hızında 10000 CV çevrimi alınarak kapasitans değişiminden elektrokimyasal performans değerlendirildi. Elde edilen grafikler Şekil 4.35'te sunuldu.



Şekil 4.35: Asimetrik PHMG@MGN@CC /G süperkapasitör prototipi ile alınan, a) CV voltamogramları, b) GCD eğrileri, c) EIS spektrumu (0,1 Hz – 100kHz aralığı), d) 2 Vs^{-1} tarama hızında alınan ardışık 10000 şarj-deşarj çevrimi

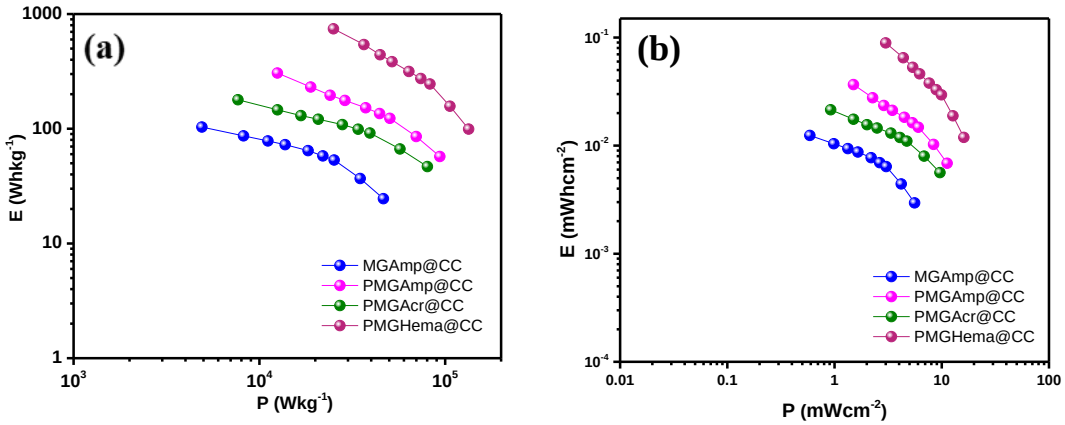
Bu süperkapasitör prototipinin verilerinden yararlanarak enerji yoğunluğu 25 mVs^{-1} tarama hızı için 0,43 $Wsaat.m^{-2}$ ve 1 Vs^{-1} için 0,082 $Wsaat.m^{-2}$ olarak hesaplanırken, güç yoğunlukları 25 mVs^{-1} için 16,29 Wm^{-2} ve 1 Vs^{-1} için 122,90 Wm^{-2} olarak bulundu. EIS deney parametrelerinden, çözelti direncinin 8,2 ohm olduğu belirlendi. Yapılan ardışık 10000 CV deneyi sonucunda süperkapasitör veriminin % 117 düzeyinde arttığı belirlendi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

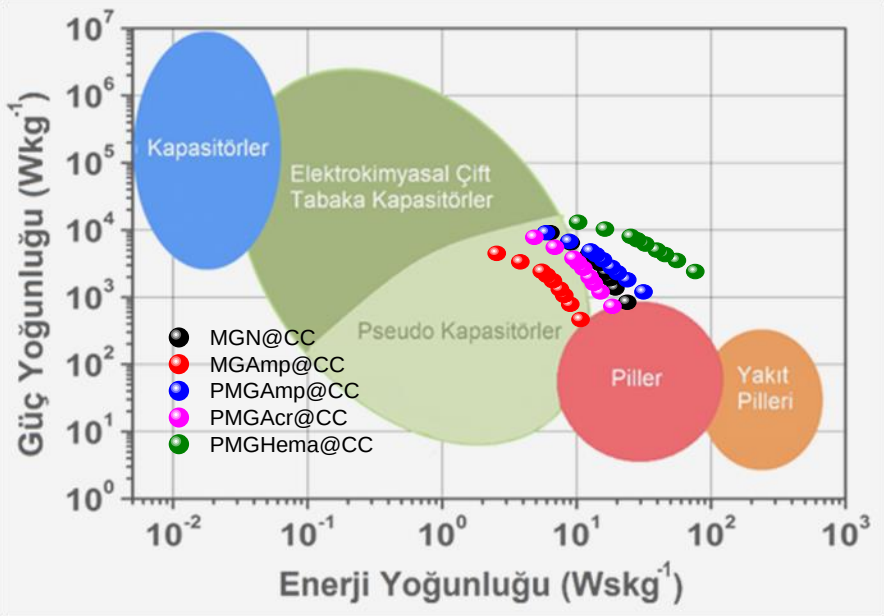
Bu çalışmada epoksi reçine ile kaplanmış karbon kumaşlar (CC) kullanılarak yüzeylerine hidrotermal ve kimyasal işlemler uygulanmak suretiyle PANI, rGO ve MoS_2 başta olmak üzere, HEMA, ACR ve AMPS gibi çeşitli katkılama malzemelerini içeren nanokompozit yapılar modifiye edildi. Elde edilen elektrotların morfolojik ve kimyasal yapıları XRD, SEM, XPS ve DRIFT gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılarak tayin edildi. Elektrokimyasal açıdan 3 elektrotlu sistem kullanılarak elektrotların performansı izlenmiş olup bu aşamada çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve empedans tekniklerinden yararlanıldı. Elektrotların pozitif ya da negatif elektrot olarak kullanımlarının belirlendiği bu kısımdan sonra asimetrik süperkapasitör prototipleri hazırlanarak performansları elektrokimyasal açıdan değerlendirildi. Bu deneylerde incelenen elektrot ile grafit levhadan oluşan bir süperkapasitör sistemi hazırlandı ve bu sistemlerin elektrokimyasal performansları incelendi. Her bir elektrokimyasal deney sonrası elde edilen bulgulardan hareketle, hem elektrodun hem de asimetrik süperkapasitörün enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, kullanım ömrü ve kararlılığı gibi parametreler belirlendi.

Elde edilen tüm veriler doğrultusunda asimetrik süperkapasitör sistemlerinden alınan performanslar enerji ve güç yoğunluğu açısından değerlendirildi ve bir karşılaştırma yapılabilmesi için aşağıda verilen Ragone eğrileri üzerinde gösterildi.

Birim kütle ve birim alan üzerinden yapılan hesaplamalardan elde edilen Ragone plotları ve genel Ragone plotlarıyla karşılaştırma grafiği sırasıyla Şekil 5.1a,1b ve Şekil 5.2'de sunulmuştur.



Şekil 5.1: Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin a) birim kütle, b) birim alan üzerine elde edilen Ragone eğrileri



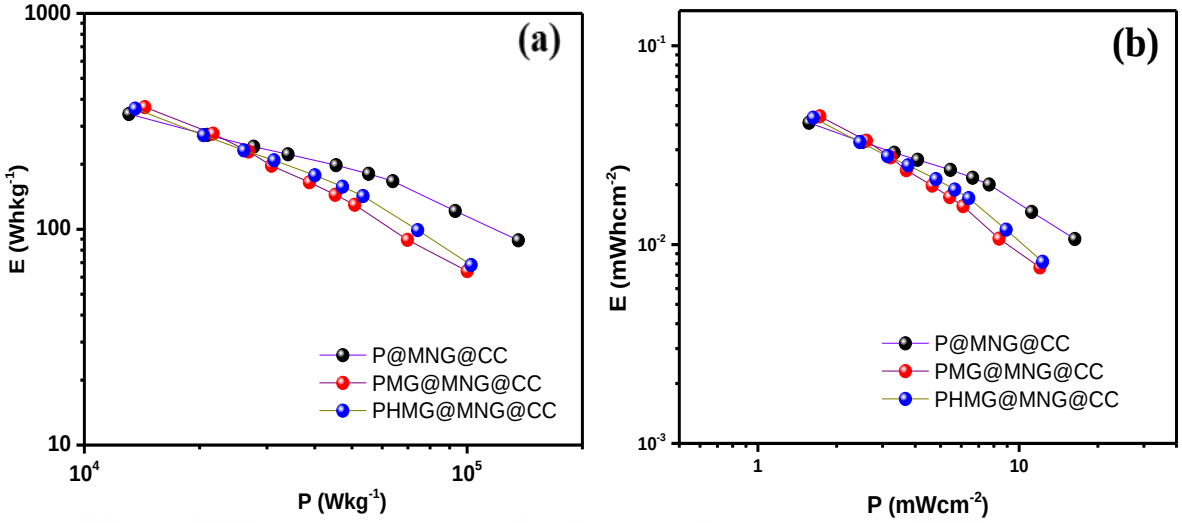
Şekil 5.2: Hidrotermal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin genel Ragone eğrileri üzerinde karşılaştırılmaları

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' den açık bir şekilde görülebileceği gibi, MGAmp@CC elektrodu ile PMGAmp@CC karşılaştırıldığında, iletken polimer PANI katkısıyla enerji ve güç performanslarının başarılı bir şekilde arttırıldığı görüldü. PANI içeren sistemlerde katkılama ajanı olarak HEMA ve ACR kullanıldığında ise en yüksek verimin HEMA içeren süperkapasitör tarafından sağlandığı belirlendi. Buna göre, en düşük ve en yüksek tarama hızlarında elde edilen enerji ve güç yoğunlukları Tablo 5.1 de verildi.

Tablo 5.1: Hidrotermal yöntemle hazırlanan elektrotların süperkapasitör protiplerinden elde edilen en düşük ve en yüksek enerji-güç yoğunlukları

Elektrot	**En yüksek Enerji Yoğunluğu ($Wsaatkg^{-1}$)**	**En düşük Enerji Yoğunluğu ($Wsaatkg^{-1}$)**	**En yüksek Güç Yoğunluğu ($kWkg^{-1}$)**	**En düşük Güç Yoğunluğu ($kWkg^{-1}$)**
MGN@CC	231,3	61,8	93,9	8,8
PMGN@CC	103,5	24,6	46,5	4,9
PMGAmp@CC	305,9	57,3	9,36	15,1
PMGAcr@CC	179,1	46,8	80,2	7,7
PMGHema@CC	74,3	99,3	133,9	25,2

Tablodaki veriler dikkate alındığında, en yüksek performansın PMGHema@CC elektrodu ile sağlanırken, en düşük performansın PMGN@CC elektrodu ile elde edildiği görüldü.



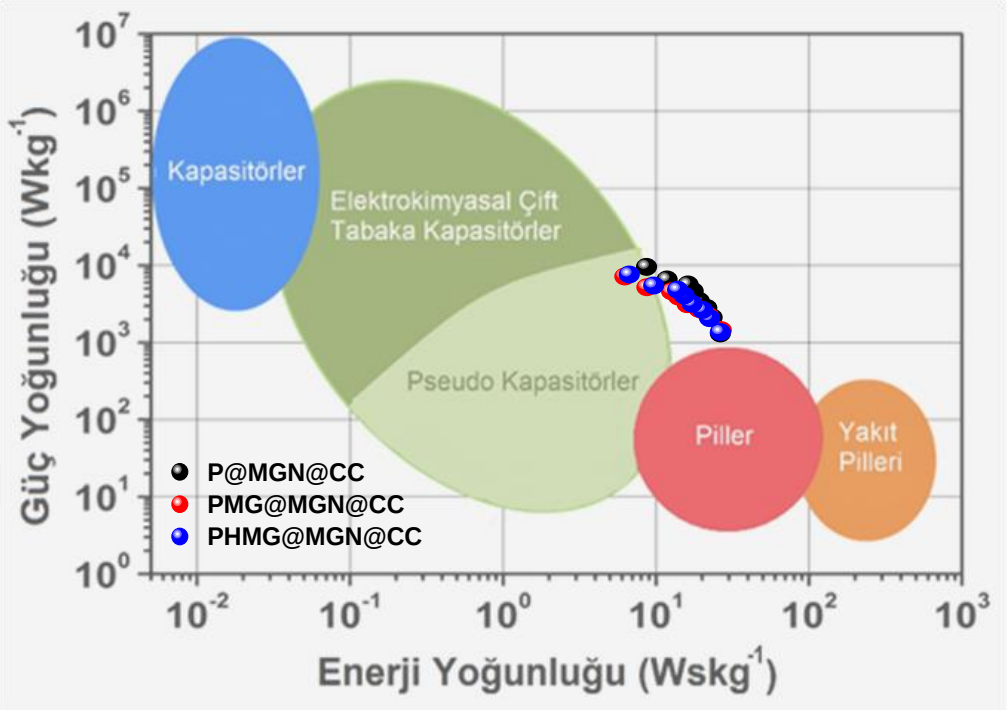
Şekil 5.3: Kimyasal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin a) birim kütle, b) birim alan üzerine elde edilen Ragone eğrileri

Elektrotların sentezinde hidrotermal yöntemin yanı sıra kimyasal yöntemlerden de yararlanılmış olup bu elektrotların elektrokimyasal performanslarının incelenmesinden sonra hazırlanan süperkapasitör örnekleri için Ragone plotları çizildi. Şekil 5.3 a ve 3b'de, sırasıyla birim kütle ve birim alan üzerine elde edilen Ragone plotları gösterildi.

Elde edilen veriler doğrultusunda, sadece PANI ile kaplanmış MNG@CC elektrodu ile PMG ve PHMG ile kaplı MNG@CC elektrodları karşılaştırıldığında, sadece PANI varlığında enerji performansının düşük tarama hızlarında (25 mVs^{-1}) diğer elektrotlara göre daha az enerji yoğunluğu gösterdiği (341 $Whkg^{-1}$), ancak yüksek tarama hızları (2Vs^{-1}) uygulandığında diğer tüm elektrotlardan daha yüksek enerji yoğunluğu (88,8 $Whkg^{-1}$) performansı sergilediği görüldü. Buna karşın, düşük tarama hızlarında, PMG içeren elektrot en yüksek enerji verimine ulaşırken (367,8 $Whkg^{-1}$), güç yoğunluğunun 14,4 $kWkg^{-1}$ değerine ulaştığı gözlemlendi. Ancak tarama hızının artmasıyla hem enerji hem de güç yoğunluklarının diğer elektrotlara göre daha düşük kaldığı tespit edildi. Elektrodun hazırlanması aşamasında ortamın asitliği arttırıldığında ise enerji ve güç performanslarının arttığı belirlendi. Bu durum, elektrot yüzeyinde PANI nin asidik formu olan emeraldin yapısının oluşumu ile açıklandı.

Kimyasal yöntemle elde edilen elektrotların süperkapasitör verileri ile genel Ragone plot karşılaştırma grafikleri Şekil 5.4 te verilmiş olup süperkapasitörlerin yer aldığı enerji ve güç

yoğunluklarına göre, bu çalışmada elde edilen prototiplerin daha yüksek performans sergilediği belirlendi.



Şekil 5.4: Kimyasal yöntemle sentezlenen elektrotlardan üretilen asimetrik süperkapasitörlerin genel Ragone eğrileri üzerinde karşılaştırılmaları

Öte yandan elde edilen süperkapasitörlerin kararlılıklarını belirlemek üzere, 2 Vs^{-1} tarama hızı uygulanarak ardışık CV çevrimlerinden yararlanıldı. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, hidrotermal yöntemlerle sentezlenen elektrotlarla hazırlanan PMGAmp@CC/G, PMGAcr@CC/G ve PMGHema@CC/G asimetrik süperkapasitörlerin döngü kararlılıkları belirlendi. PMGAmp@CC/Gr için 10000 çevrim sonunda % 25 artış gözlenmiş olup, bu artış deney süresince PANI yapısı içinde olası şişme davranışlarına atfedildi. PMGAcr@CC/Gr asimetrik süperkapasitörü için yapılan deneylerde 10000 çevrim sonunda kapasitansın % 21,2 oranında artış gösterdiği belirlendi. PMGHema@CC/G süperkapasitörü için ise oldukça yüksek 100000 çevrim sayısına kadar ulaşıldı ve kapasitansın % 5 oranında azaldığı belirlendi. PMGHema@CC/Gr ile oldukça fazla çevrim sayısına ulaşıldığı gibi, enerji ve güç performansları açısından da diğer tüm çalışılan süperkapasitör sistemleri içinde en yüksek performansa sahip olduğu belirlendi. Burada, PANI ile HEMA arasında gerçekleştiği düşünülen kopolimer yapısı nedeniyle sinerjik etkinin oluştuğu söylenebilir.

Benzer açıdan değerlendirildiğinde, kimyasal yöntemlerden yararlanarak sentezlenen P@MGN@CC, PMG@MGN@CC ve PHMG@MGN@CC elektrotları ile hazırlanan

asimetrik süperkapasitörlerde de oldukça yüksek çevrim kararlılığı elde edildi. P@MGN@CC/G için 10000 çevrim sonunda verimin % 99,7 oranında tutulduğu, PMG@MGN@CC/G için 10000 çevrim sonunda verimin % 100,4 oranında arttığı ve PHMG@MGN@CC/G için 10000 çevrim sonunda verimin % 117 oranında arttığı gözlendi. Bu sonuçlar, PANI üzerine rGO ve MoS_2 ilavesi ile daha dayanıklı bir yüzey oluşturulduğunu gösterdi. Bu kompozit yapıya HCI ilave edilerek hazırlanan elektrotta elektrokimyasal çevrimin daha kararlı olduğu, PANI nin protonlanmış türevi olan emeraldin yapısının oluşmasıyla süperkapasitörün kullanım ömrünün arttığı gözlemlendi.

Kimyasal yöntemle elde edilen elektrotların süperkapasitör prototiplerinden hesaplanan enerji ve güç yoğunluğu verileri Tablo 5.2 de sunuldu.

Tablo 5. 2: Kimyasal yöntemle hazırlanan elektrotların süperkapasitör protiplerinden elde edilen en düşük ve en yüksek enerji-güç yoğunlukları

Elektrot	**En yüksek Enerji Yoğunluğu ($Wsaatkg^{-1}$)**	**En düşük Enerji Yoğunluğu ($Wsaatkg^{-1}$)**	**En yüksek Güç Yoğunluğu ($kWkg^{-1}$)**	**En düşük Güç Yoğunluğu ($kWkg^{-1}$)**
P@MGN@CC	341,5	88,8	136,1	13,2
PMG@MGN@CC	367,7	63,9	100,0	14,4
PHMG@MGN@CC	362,1	68,3	102,4	13,6

Enerji yoğunlukları açısından değerlendirildiğinde, kimyasal yöntemle hazırlanan elektrotlar, hidrotermal yöntemlere göre hazırlanan elektrotlara göre enerji ve güç yoğunlukları açısından daha yüksek performans sergilediği belirlendi.

Elektrokimyasal çalışmalardan elde edilen bulgularda optimum çalışma potansiyel aralığının 1 V tan yüksek olduğu görüldü. Denklem 2.4'te verildiği gibi, enerji yoğunluğu çalışma potansiyelinin karesi ile doğru orantılı olarak artış gösterdiğinden, elektrotların güç ve performans yoğunlukları, bu elektrotların sadece süperkapasitör olarak değil aynı zamanda pil uygulamalarında da kullanılabileceğini gösterdi.

KAYNAKLAR

Ahammad A.J.S., Islam, T., Hasan, Md. M, 2019, Chapter 12 - *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomedical Applications*, In: Nurunnabi, Md., McCarthy, J.R., (ed.) Micro and Nano Technologies, Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials, Elsevier, 2019, ISBN 9780128158890, 249-282.

Alpayım, A. B., 2014, *Grafin Bazlı Süperkapasitörlerin Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.

Aneke, M., Meihong Wang, M., 2016, Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review, *Applied Energy*, 179, 350–377.

Aragaw, B., Su, W.-N., Rick, J., Hwang, B. J., 2013, Highly efficient synthesis of reduced graphene oxide–Nafion nanocomposites with strong coupling for enhanced proton and electron conduction, *RSC Advances*, 3, 23212.

Arslan, A., *Bazı iletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları*, 2012, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Ana Bilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

Bai, R.G., Muthoosamy, K., Manickam, S., Hilal-Alnaqbi, A., 2019, Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering, *International Journal of Nanomedicine*, 14, 5753-5783.

Balakrishnan, A., Subramanian, K.R.V., 2014, *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. 1st ed., CRC Press., Taylor & Francis Group, Florida, ISBN 9781138072671.

Bao, J., Zeng, X.F., Huang, X.J., Chen, R.-K., Wang J.-X., Zhang L.-L., Chen, J.-F., 2019, Three-dimensional MoS_2/rGO nanocomposites with homogeneous network structure for supercapacitor electrodes, *J Mater Sci.*, 54, 14845–14858.

Bard, A.L., Faulkner, L., *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons 2001.

Barik, R., Ingole, P.P., 2020, Challenges and prospects of metal sulfide materials for supercapacitors, *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 327-334.

Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., 2005, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Edition, Wiley Interscience Publication, New Jersey http://dx.doi.org/10.1002/0471716243.

Baudrand, D., 1997, Günümüzün önde gel en teknolojilerinden birisi haline gelen eski bir sanat, elektrolitik kaplama, *Yüzey İşlemler*, 1(1), 32–34.

Bhattacharyya, B., 2015, *Chapter 6 - Design and Developments of Microtools*, Bhattacharyya, B., (ed.), In Micro and Nano Technologies, Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology, William Andrew Publishing, 101-122, ISBN 9780323327374.

Bhojane, P., 2022, Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding, *Journal of Energy Storage*, 45, 103654.

Breeze, P., *Chapter 1 - An Introduction to Energy Storage Technologies*, in Power System Energy Storage Technologies, Academic Press, 2018, 1–11.

Bullard, G.L., Sierra-Alcazar, H.B., Lee, H.L., Morris, J.L., 1998, Operating principles of the ultracapacitor, *IEEE Transactions on Magnetics*, 25, 1, 102-106.

Burheim, O. S., *Chapter 1 - Energy Storage*, in Engineering Energy Storage, Academic Press, 2017, pp. 1–14.

Chen J., Yao B., Li C., Shi G., 2013, An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, 64, 225–229.

Choi, N.-S., Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y.-K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J. and Bruce, P.G., 2012, *Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors*. Angew. Chem. Int. Ed., 51, 9994-10024.

Chongfu, Z., 2006, *Carbon Nanotube Based Electrochemical Supercapacitors*, Georgia Institute of Technology, Doctor of Philosophy, School of Polymer, Textile and Fiber Engineering, Georgia Institute of Technology, USA, 1-194.

Chu, A., Braatz, P., 2002, Comparison of commercial supercapacitors and highpower lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles I. Initial characterization, *Journal of Power Sources*, 112 (1), 236-246.

Conway, B.E., 1999, Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic / Plenum, USA, ISBN 978-1-4757-3060-9, 1-685.

Costentin, C., Porter, T.R., Sav´eant, J.M., 2017, How do Pseudocapacitors store energy? Theoretical analysis and experimental illustration, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 8649–8658.

Du, W., Slaný, M., Wang, X., Chen, G., Zhang, Ji., 2020, The Inhibition Property and Mechanism of a Novel Low Molecular Weight Zwitterionic Copolymer for Improving Wellbore Stability, *Polymers*,12 (3), 708.

Endo, M., Takeda, T., Kim, Y.J., Koshiba, K. & Ishii, K., 2001, High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbon, *Carbon Science*, 1, 117-128.

Erdinç, O., Uzunoğlu, M., Vural, B., 2012, Hibrit Alternatif Enerji Sistemlerinde Kullanılan Enerji Depolama Üniteleri. *Elektrik Mühendisliği Bölümü Yıldız Teknik Üniversitesi*, 116-121,

Forounzadeh, P., Kumaravel, V., Pillai, C., 2020, Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances, *Catalysys*, 10 (969), 1-72.

Gopakumar, D. A., Pai, A.R., Pottathara, Y. B., Pasquini, D., Carlos de Morais, L., Luke, M., Kalarikkal, N., Grohens, Y., Thomas, S., 2018, ACS Applied Materials & Interfaces, 10 (23), 20032-20043.

Halper, M.S., Ellenbogen J.C., 2006, Supercapacitors: A Brief Overview. *MITRE*, 1-34.

Han, G., Liu, Y., Zhang, L., Kan, E., Zhang, S., Tang, J., Tang,W., 2015, MnO_2 Nanorods Intercalating Graphene Oxide/Polyaniline Ternary Composites for Robust High-Performance Supercapacitors, *Scientific Reports*, 4, 4824.

Hu, Z., Liu, Q., Chou, S.-L., Dou, S.-X., 2017, Advances and Challenges in Metal Sulfides/Selenides for Next-Generation Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Advanced Materials*, 29, 1700606, 1-24.

Hu, L., Xu, K., Nonflammable electrolyte enhances battery safety, 2014, *Proc. Natl. Acad. Sci*. U. S. A., 111, 9, 3205–3206.

Hu, H., Zhong, X., Yang, S., Fu. H., 2020, Tough and stretchable Fe_3O_4/MoS_2/PAni composite hydrogels with conductive and magnetic properties, *Composites Part B*, 182, 107623.

Huang, K.J., Wang, L., Zhang, J.Z., Xing, K., 2015, Synthesis of molybdenum disulfide/carbon aerogel composites for supercapacitors electrode material application, *J. Electroanal. Chem*., 752, 33–40.

Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Yan Huang, Y., Zhi, C., 2016, Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy*, 22, 422-438.

Hyner, J., 1984, *Design for plating, Electroplating Engineering Handbook*, 4th Edition, Edited by J. Durney L., Van Nostrand Reinhold, New York, 50 – 57.

İzgöl, K., 2017, *Kondansator (Kapasitör) nedir? Ne işe Yarar, Çeşitleri*, https://maker.robotistan.com/kondansator-nedir/, [Ziyaret Tarihi: 28.10.2021]

Jayalakshmi, M., Balasubramanian K., 2008, Simple capacitors to supercapacitors - An overview, *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1196-1217.

Jiang, Y., Wang, J., Wu, J., Zhang, Y., 2021, Preparation of high-performance natural rubber/carbon black/molybdenum disulfide composite by using the premixure of epoxidized natural rubber and cysteine-modified molybdenum disulfide, *Polymer Bulletin*, 78, 1213-1230.

Joshi, P.S, Sutrave D.S, 2019, Supercapacitor: Basics and Overview, *Journal of Information and Computational Science*, 9, (12), 609-625.

Kado, Y., Soneda, Y., Hatori, H., Kodama, M., 2019, Advanced carbon electrode for electrochemical capacitors, *J Solid State Electrochem*., 23, 1061–1081.

Kim, B.K., Sy, S., Yu, A., Zhang, J., 2015, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion*, Handbook of Clean Energy Systems, John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/9781118991978.hces112

Kotz, R., Carlen, M., 2000, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 45, 2483-2498.

Lalithambika, K., Shanmugapriya, K., Subramanian, S., 2019, Photocatalytic activity of MoS2 nanoparticles: an experimental and DFT analysis, *Applied Physics A.* 125 (12).

Lamberti, A., 2018, Materials Science in Semiconductor Processing Flexible supercapacitor electrodes based on MoS_2 -intercalated rGO membranes on Ti mesh, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 73, 106–110.

Lee, K.-S., Samoc, M., Prasad, P.N., 1989, *Chapter 16 - Polymers for Photonic Applications*, Allen, G., Bevington, J.C., (ed.), Comprehensive Polymer Science and Supplements, Pergamon, ISBN 9780080967011, 407-447.

Levin, K., Lebling, K., 2019, *World Resources Institute, Air Quality, CO2 Emissions Climb to an All-Time High (Again) in 2019: 6 Takeaways from the Latest Climate Data,* https://www.wri.org/insights/co2-emissions-climb-all-time-high-again-2019-6-takeaways-latest-climate-data, [Ziyaret Tarihi:3 Aralık 2019] December 3, 2019.

Li, D., Huang, J.X., Kaner, R.B., 2008, Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications, *Acc. Chem. Res*., 42, 135–145.

Li, J., Xie, H., Li, Y., Liu, J., Li, Z., 2011, Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers, composites as electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196, 10775–10781.

Li, R., Liu, G., Gu, F., Wang, Z., Song, Y., Wang, J., 2011, In Situ Polymerization of Aniline on Acrylamide Grafted Cotton, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 1126–1132.

Li, X., Zhang, C., Xin, S., Yang, Z., Li, Y., Zhang, D., Yao, P., 2016, Facile synthesis of MoS_2/reduced graphene oxide@ polyaniline for high-performance supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 21373–21380.

Lu, P., Xue, D., Yang, H., Liu, Y., 2013, Supercapacitor and Nanoscale Research Towards Electrochemical Energy Storage, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4, 1, 2-26.

Lu, Q., Zhou, Y., 2011, Synthesis of mesoporous polythiophene/MnO2 nanocomposite and its enhanced pseudocapacitive properties, *Journal of Power Sources*, 196, (8), 4088-4094.

Maity, P., Kasisomayajula, S.V., Parameswaran, V., Basu, S., Gupta, N., 2008, Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites due to Pre-processesd Nanometric Alumina Fillers, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (1), 63-72.

Masikhwa, T.M., Madito, M.J., Bello, A., Dangbegnon J. K., Manyala, N., 2017, High performance asymmetric supercapacitor based on molybdenum disulphide/graphene foam and activated carbon from expanded graphite, *J. Colloid Interface Sci.*, 488, 155–165.

Mehmet, S., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1-525, 2005.

Miller, J.M., 1997, Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 309.

Murugan, M., Kumar, R.M., Alsalme, A., Alghamdi, A., Jayavel, R., 2017, Synthesis and Property Studies of Molybdenum Disulfide Modified Reduced Graphene Oxide (MoS_2 -rGO) Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17, 5469–5474.

Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K., Thirumalai, J., 2019, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123-145.

Natarajan R., 2019, *Power System Capacitors*, Rashid, M.H., In: Power System Capacitors, ISBN 9780367393168 Published September 16, 2019 by CRC Press ISBN-13: 978-0367393168, 1 – 3.

Oyarce, E., Del C. Pizarro, G., Oyarzún, D. P., Zúñiga, C., Sánchez, J., 2020, Hydrogels Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate: Synthesis, Characterization and Hydration Capacity, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 65 (1), 4682-4685.

Ortaboy, S., Alper, J.M.,Rossi, F., Bertoni, G., Salviati G., Carraro C., Maboudian, R., 2017, MnOx-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 10 (6), 1505-1516.

Qu, B., Ma, C., Ji, G, Xu, C., Xu, J., Meng, Y.S., Wang, T., Lee, J.Y., 2014, Layered SnS_2-reduced graphene oxide composite - a high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material, *Adv. Mater.*, 26 (23), 3854-3859.

Ryu, K.S., Kim, K.M., Park, N.G., Park, Y.J., Chang, S.H., 2002, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J. Power Sources*, 103, 305–309.

Saha, S., Chaudhary, N., Mittal, H. et al. Inorganic–organic nanohybrid of MoS2-PANI for advanced photocatalytic application, *Int. Nano Lett.*, 9, 127–139 (2019).

Sevilla, M., Mokaya, R., 2014, Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogenstorage, *Energy Environ. Sci.*, 7, 1250–1280.

Shang, T.; Xu, Y.; Li, P.; Han, J.; Wu, Z.; Tao, Y.; Yang, Q.-H., 2020, A bio-derived sheet-like porous carbon with thin-layer pore walls for ultrahigh-power supercapacitors, *Nano Energy*, 70, 104531.

Shao, Y., El-Kady, M.F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., Kaner, R.B., 2018, Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors, *Chem Rev.*, 118 (18), 9233-9280.

Simon, P., Gogotsi, Y., 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7, 845-854.

Sitko, R., Zawisza B., Malicka E., 2019, *Graphene and Derivatives, Sample Handling*, Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), In: Paul Worsfold, I., Poole, C., Townshend, A., Miro, M., (ed.), Academic Press, 2019, ISBN 9780081019849, 340-343.

Song, H., Zhang, J., Song, P., Xiong, Y., 2019, Maize-like ionic liquid@polyaniline nanocomposites for high performance supercapacitor, e-Polymers, 19 (1), 313-322.

Song J., Wang X. and Chang C.T., 2014, Preparation and characterization of graphene oxide, *Journal of Nanomaterials*, 276143, 1-6.

Stoller, M.D., Ruoff, R.S., 2010, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, *Energ Environ Sci.*, 3, 1294-1301.

Sun, L., Fugetsu, B., 2013, Massive production of graphene oxide from expanded graphite, *Materials Letters*, 109:207–210.

Sun, T., Liu, X., Li, Z., Ma, L., Wang J., Yang, S., 2017, Graphene-wrapped CNT@MoS2 hierarchical structure: synthesis, characterization and electrochemical application in supercapacitors, *New J. Chem.*, 41, 7142–7150.

Táczi, I., Szörényi, G., 2016, *ERRA Overview of the Energy Storage Possibilities to Support the Electrical Power System*, Research Paper to assist the ERRA Licensing and Competition Committee, https://erranet.org/wp-content/uploads/2016/09/Research_Paper_Energy_Storage_final_2016_eng.pdf, [Ziyaret Tarihi: 25 Aralık 2021]

Verma K.D., Sinha P., Banerjee S., Kar K.K. (2020) *Characteristics of Current Collector Materials for Supercapacitors*, In: Kar K. (eds) Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I. Springer Series in Materials Science, vol 300. Springer, Cham.

Walton, D.J., 1990, Electrically Conducting Polymers, *Materials & Design*, 11, 142-152, 1990.

Wang, G., Zhang, L., J. Zhang, J., 2012, A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 41, 797-828.

Wang, J., Wu, Z., Hu, K., Chen, X., Yin, H., 2015, High conductivity graphene-like MoS_2/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor, *J. Alloys Compd.*, 619, 38-43.

Wang, K., Li, L., Liu, Y., Zhang, C., Liu, T., 2016, Constructing a "Pizza-Like" MoS_2 /Polypyrrole/Polyaniline Ternary Architecture with High Energy Density and Superior Cycling Stability for Supercapacitors, *Adv. Mater. Interfaces*, 3, 1600665.

Wang, Y., Lv, X., Zou, S., Xiaoyun Lin, X., Ni,Y., 2021, MoS_2/polyaniline/functionalized carbon cloth electrode materials for excellent supercapacitor performance, *RSC Advances*, 11, 10941.

Yadav, V., Roy, S., Singh, P., Khan, Z., Jaiswal, A., 2019, 2D MoS_2-Based Nanomaterials for Therapeutic, Bioimaging, and Biosensing Applications, *Small*, 15, 1803706.

Yang, M.H., Jeong, J.M., Huh, Y.S., Choi, B.J., 2015, High-performance supercapacitor based on three-dimensional MoS_2/graphene aerogel composites, *Compos. Sci. Technol.*, 121, 123–128.

Yoon, Y., Lee, K., Lee, H., 2016, Low-dimensional carbon and MXene-based electrochemical capacitor electrodes, *Nanotechnology*, 27, 17.

Yuan, Y., Chen, J., 2016, Nano-Welding of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Silica Surface by Laser Irradiation, *Nanomaterials*, 6 (3), 36.

Yu A., Chabot V., Zhang J., 2013, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications,* CRC Press., Taylor & Francis Group, Florida, ISBN:978-1-4398-6989-5, 12-13.

Yao, P., Xie, S., Ye, M., Yu, R., Liu, Q., Yan, D., Cai, W., Guo, W., Liu, X.Y., 2017, Smart electrochromic supercapacitors based on highly stable transparent conductive graphene/CuS network electrodes. *RSC Advances*, 7 (46), 29088-29095.

Zhang, Y., Liu, J., Zhang, Y., Liu, J., Duan, Y., 2017, Facile synthesis of hierarchical nanocomposites of aligned polyaniline nanorods on reduced graphene oxide nanosheets for microwave absorbing materials, *RSC Advances*, 7, 54031-54038.

Zhang W. J., Huang, K. J., 2017, A review of recent progress in molybdenum disulfide-based supercapacitors and batteries, *Inorg. Chem. Front.*, 4, 10, 1602–1620.

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang L., Zhang, J., 2015, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (21), 7431-7920.

Zou L., Qu, R., Gao, H., Guan, X., Qi, X., Liu, C., Zhang, Z., Lei, X., 2019, MoS_2/RGO hybrids prepared by a hydrothermal route as a highly efficient catalytic for sonocatalytic degradation of methylene blue, *Results in Physics*, 14, 102458.

EKLER