

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GRAFEN-METAL/METAL OKSİT-POLİANİLİN NANOKOMPOZİTLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL  
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

**Gülşah KURUÇAM**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2019**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gülşah KURUÇAM tarafından hazırlanan “**Grafen-Metal/Metal Oksit-Polianilin Nanokompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performanslarının Belirlenmesi**” adlı tez çalışması 05/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

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



### Jüri Üyeleri:

**Başkan:** Prof. Dr. İrfan AR  
Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı



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



**Üye** : Prof. Dr. Zeki AKTAŞ  
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Özlem YILDIRIM**  
**Enstitü Müdürü**

## ETİK

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

05.12.2019

  
Gülşah KURUÇAM

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### GRAFEN-METAL/METAL OKSİT-POLİANİLİN NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Gülşah KURUÇAM

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Tez çalışması kapsamında, grafen, gümüş, demir oksit ve polianilin içeren iki, üç ve dört (rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI, rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) bileşenli nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitler hidrotermal yöntem ve yerinde polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenmiştir. Elde edilen örnekler UV-vis, FTIR, SEM, EDX ve TEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Nanokompozitlerin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliklerinin belirlenebilmesi için elektrokimyasal karakterizasyonları CV, GŞD, EIS teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Karakteristik ve elektrokimyasal özelliklere bileşen oranlarının etkisi araştırılmıştır. CV ölçümlerine göre iki bileşenli örneklerden en yüksek spesifik kapasitans rGO1Fe2 (GO:Fe tuzu, 1:2, kütlece) nanokompozitinde 177,55 F/g bulunmuştur. rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin yapısına Ag eklendiğinde en yüksek spesifik kapasitans rGO1Ag1Fe2 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu, 1:1:2, kütlece) nanokompoziti için 328,65 F/g iken PANI'nin yapıya girmesiyle rGO1Ag1Fe6PANI4 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu: anilin, 1:1:6:4, kütlece) nanokompozitinde 830 F/g bulunmuştur. rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin 2 A/g akım yoğunluğunda ve 1000 döngü sonrası %75 kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Deneysel bulgular, dört bileşen arasındaki güçlü sinerjik etkiden dolayı en iyi elektrokimyasal performansa sahip örneğin rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompoziti olduğunu göstermiştir.

**Aralık 2019 98 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** Nanoteknoloji, nanoparçacıklar, nanokompozitler, grafen, metal oksit, polianilin, süperkapasitör, elektrokimya

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF GRAPHENE-METAL/METAL OXIDE-POLYANILINE NANOCOMPOSITES

Gülşah KURUÇAM

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

Supervisor: Prof. Dr. Nuray Yıldız

Two, three and four (rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI, rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) components containing graphene, silver, iron oxide and polyaniline nanocomposites were prepared within the scope of the thesis. Nanocomposites were synthesized by hydrothermal and in situ polymerization methods. The samples obtained were characterized by UV-vis, FTIR, SEM, EDX and TEM analyzes. In order to determine the usability of nanocomposites as electrode material in supercapacitors, electrochemical characterization was performed by CV, GCD, EIS techniques. The effect of component ratios on characteristic and electrochemical properties were investigated. According to CV measurements, the highest specific capacitance rGO1Fe2 (GO: Fe salt, 1: 2, by mass) nanocomposite was found to be 177.55 F/g. The highest specific capacitance when Ag is added to the structure of the rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite rGO1Ag1Fe2 (GO: AgNO<sub>3</sub>: Fe salt, 1: 1: 2, by mass) for the nanocomposite of 328.65 F/g while the PANI into the structure of rGO1Ag1Fe6PANI4 (GO: AgNO<sub>3</sub>: Fe salt: aniline, 1: 1: 6: 4, by mass) nanocomposite was found to be 830 F/g. The specific capacitances obtained from the GCD measurements are 11.52, 59.62 and 426 F/g, respectively. The rGO1Ag1Fe6PANI4 nanocomposite has a current density of 2 A/g and a 75% stability after 1000 cycles. Experimental findings showed that rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanocomposite has the best electrochemical performance due to the strong synergistic effect between the four components.

**December 2019, 98 pages**

**Key words:** Nanotechnology, Nanoparticles, Nanocomposites, Graphene, Metal oxide, Polyaniline, Supercapacitor, Electrochemistry

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarımda karşılaştığım sorunlarda yol gösterici fikirleriyle bana destek olan Sayın Araş. Gör. Zafer ÇIPLAK'a ve Sayın Araş. Gör. Dr. Ceren ATİLA DİNÇER'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), ihtiyacım olduğu her an benden yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencisi Seray TÜRKÖZ'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) son olarak yanımda olduklarını hep hissettiğim eşim Ali Onur KURUÇAM'a ve sevgili aileme en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Gülşah KURUÇAM  
Ankara, Aralık 2019

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK.....                                                               | i    |
| ÖZET.....                                                               | ii   |
| ABSTRACT .....                                                          | iii  |
| TEŞEKKÜR .....                                                          | iv   |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                    | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                   | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                 | xi   |
| 1. GİRİŞ .....                                                          | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                               | 2    |
| 2.1 Enerji Depolama Sistemleri .....                                    | 2    |
| 2.2 Kapasitörler .....                                                  | 4    |
| 2.3 Süperkapasitörler.....                                              | 5    |
| 2.3.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörü (EDLC).....                    | 6    |
| 2.3.2 Psedökapasitör (PC) .....                                         | 7    |
| 2.3.3 Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen parametreler ..... | 10   |
| 2.3.4 Elektrokimyasal analiz teknikleri.....                            | 11   |
| 2.4 Grafen .....                                                        | 13   |
| 2.4.1 Grafen üretim yöntemleri.....                                     | 15   |
| 2.5 İletken Polimerler.....                                             | 18   |
| 2.5.1 Polianilin .....                                                  | 21   |
| 2.5.2 Polianilin yapısı ve morfolojisi .....                            | 21   |
| 2.5.3 Polianilin sentezi.....                                           | 25   |
| 2.6 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitleri.....                        | 27   |
| 2.6.1 Grafen-polianilin nanokompozitleri.....                           | 28   |
| 2.7 Metaller .....                                                      | 29   |
| 2.7.1 Gümüş (Ag).....                                                   | 29   |
| 2.7.2 Altın (Au) .....                                                  | 31   |
| 2.8 Metal Oksitler .....                                                | 32   |
| 2.8.1 Metal oksitlerin sentezi .....                                    | 33   |
| 2.8.2 Metal oksitlerin kimyasal özellikleri .....                       | 35   |
| 2.8.3 Grafen-metal oksit nanokompozitleri .....                         | 35   |

|                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>                                                                                        | <b>37</b> |
| <b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                                                                         | <b>45</b> |
| 4.1 Materyal .....                                                                                                        | 45        |
| 4.2 Yöntem .....                                                                                                          | 45        |
| 4.2.1 Grafit oksitten grafen (rGO) eldesi .....                                                                           | 45        |
| 4.2.2 Grafen/demir oksit (rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) nanokompozitinin sentezi.....                              | 46        |
| 4.2.3 Grafen/gümüş/demir oksit (rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) nanokompozitlerinin sentezi ....                  | 47        |
| 4.2.4 Polianilin (PANI) sentezi .....                                                                                     | 48        |
| 4.2.5 Grafen/demir oksit/polianilin (rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI) nanokompozitlerinin sentezi.....           | 48        |
| 4.2.6 Grafen/gümüş/demir oksit/polianilin (rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI) nanokompozitlerinin sentezi ..... | 49        |
| 4.3 Karakterizasyon .....                                                                                                 | 50        |
| 4.3.1 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi .....                                                   | 50        |
| 4.3.2 UV-görünür bölge spektrofotometre analizi .....                                                                     | 50        |
| 4.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi .....                                                             | 50        |
| 4.3.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi .....                                                                   | 50        |
| 4.3.5 Termogravimetrik analiz (TGA) .....                                                                                 | 51        |
| 4.4 Elektrokimyasal Ölçümler .....                                                                                        | 51        |
| <b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>                                                                                       | <b>52</b> |
| 5.1 Grafit Oksitten Grafen Eldesi.....                                                                                    | 52        |
| 5.2 rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitlerinin Sentezi .....                                                  | 58        |
| 5.3 rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanokompozitlerinin Sentezi.....                                                | 65        |
| 5.4 Polianilin Sentezi .....                                                                                              | 68        |
| 5.5 rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI Nanokompozitlerinin Sentezi .....                                            | 70        |
| 5.6 rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI Nanokompozitlerinin Sentezi .....                                         | 73        |
| 5.7 Elektrokimyasal Analizler .....                                                                                       | 76        |
| <b>6. SONUÇ .....</b>                                                                                                     | <b>90</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                    | <b>94</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                     | <b>98</b> |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| C              | Kapasitans                            |
| C <sub>s</sub> | CV'den hesaplanan spesifik kapasitans |
| E              | Enerji yoğunluğu                      |
| Q              | Yük                                   |
| P              | Güç yoğunluğu                         |
| R              | Eşdeğer seri direnç                   |

### Kısaltmalar

|        |                                              |
|--------|----------------------------------------------|
| APS    | Amonyum persülfat                            |
| CV     | Döngüsel voltametri                          |
| CVD    | Kimyasal buhar biriktirme                    |
| DBSA   | Dodesil benzen sülfonik asit                 |
| EDLC   | Elektriksel çift tabaka                      |
| EIS    | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi      |
| FESEM  | Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu    |
| FT-IR  | Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi |
| GO     | Grafen oksit                                 |
| GŞD    | Galvanostatik şarjdeşarj                     |
| NMP    | N-Metil-2-Pirolidon                          |
| PANI   | Polianilin                                   |
| PC     | Pseudokapasitör                              |
| PVDF   | Polivinil Florür                             |
| rGO    | İndirgenmiş grafen oksit                     |
| SC     | GŞD'den hesaplanan kapasitans                |
| SEM    | Taramalı elektron mikroskopu                 |
| TEM    | Geçirimli elektron mikroskopu                |
| UV-vis | Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi     |
| XRD    | X ışınımı kırınımı                           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Jiang vd. 2016).....                                                                                                                                                                                         | 3  |
| Şekil 2.2 Kapasitörlerin sınıflandırılması (Chan ve Majid 2017).....                                                                                                                                                                                                           | 4  |
| Şekil 2.3 Geleneksel kapasitörler a) Elektrostatik kapasitör b) Alüminyum elektrolitik kapasitör (Chan ve Majid 2017).....                                                                                                                                                     | 5  |
| Şekil 2.4 Elektriksel çift tabaka kapasitörü (Chan ve Majid 2017) .....                                                                                                                                                                                                        | 7  |
| Şekil 2.5 Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları a) tek hücreli EDLC veya PC, b) katı elektrot ve sıvı elektrolit ara yüzeyindeki elektriksel çift tabaka (EDLC) oluşumu, c) EDLC oluşumu ve hızlı iyon redoks tepkimelerini gösteren psedokapasitör elektrot ..... | 9  |
| Şekil 2.6 Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen faktörler (Zhang ve Pan 2014) .....                                                                                                                                                                                   | 10 |
| Şekil 2.7 Grafen: a. fulleren, b. nanotüp, c. grafitin yapısı (Zhang vd. 2010) .....                                                                                                                                                                                           | 13 |
| Şekil 2.8 Grafen temelli kompozitler ve elektrokimyasal özellikleri (Fan vd. 2015).....                                                                                                                                                                                        | 14 |
| Şekil 2.9 SiC'ün ısıl bozunması yöntemi (Bedeloğlu ve Taş 2016) .....                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| Şekil 2.10 Grafen ve grafen oksidin yapısal görünüşleri (Bedeloğlu ve Taş 2016).....                                                                                                                                                                                           | 18 |
| Şekil 2.11 Nötral ve katkılı polipirol ve politiyofen (Huber 2003) .....                                                                                                                                                                                                       | 19 |
| Şekil 2.12 Nötral ve katkılı polianilin (Huber 2003) .....                                                                                                                                                                                                                     | 20 |
| Şekil 2.13 Lökoeemeraldin ve yükseltgen halleri (Huber 2003) .....                                                                                                                                                                                                             | 23 |
| Şekil 2.14 Anilinin oksidasyonu ve rezonans-stabilize radikal katyonu (Huber 2003).....                                                                                                                                                                                        | 26 |
| Şekil 4.1 rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitinin hidrotermal sentezi (Ullah vd. 2016).....                                                                                                                                                                        | 47 |
| Şekil 4.2 rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozit sentezi.....                                                                                                                                                                                                      | 48 |
| Şekil 5.1 a. Grafen oksit sulu dispersiyonu, b. Grafen sulu dispersiyonu .....                                                                                                                                                                                                 | 53 |
| Şekil 5.2 Farklı sürelerde, 95 <sup>0</sup> C'de glikoz ile indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumu .....                                                                                                                                                            | 54 |
| Şekil 5.3 Farklı sıcaklıklarda, 1 saat süreyle indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumu .....                                                                                                                                                                         | 55 |
| Şekil 5.4 Grafen oksit ve grafene (95 <sup>0</sup> C, 1 saat) ait FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                                                         | 56 |
| Şekil 5.5 rGO'ya ait (95 <sup>0</sup> C, 1 saat) a. SEM görüntüsü b. EDS spektrumu c. TEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                    | 57 |
| Şekil 5.6 GO ve rGO'ya (95 <sup>0</sup> C, 1 saat) ait TGA sonuçları.....                                                                                                                                                                                                      | 58 |
| Şekil 5.7 rGO1Fe <sub>2</sub> , rGO1Fe <sub>4</sub> , rGO1Fe <sub>6</sub> ve rGO1Fe <sub>9</sub> nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları .....                                                                                                                       | 59 |
| Şekil 5.8 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitlerinin FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                     | 60 |
| Şekil 5.9 rGO1Fe <sub>2</sub> nanokompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu .....                                                                                                                                                                                         | 61 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.10 rGO1Fe4 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu.....                                                                                                                                                                                                         | 62 |
| Şekil 5.11 rGO1Fe6 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu.....                                                                                                                                                                                                         | 63 |
| Şekil 5.12 rGO1Fe9 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu.....                                                                                                                                                                                                         | 64 |
| Şekil 5.13 GO1Fe6 nanokompozitinin TEM görüntüsü .....                                                                                                                                                                                                                          | 65 |
| Şekil 5.14 rGO1Ag1Fe2, rGO1Ag1Fe6, rGO1Ag1Fe8 nanokompozitlerine ait<br>a. UV-görünür bölge spektrumları b. FTIR spektrumları.....                                                                                                                                              | 66 |
| Şekil 5.15 GO1Ag1Fe6 nanokompozitine ait a. SEM görüntüleri b. EDS spektrumu...                                                                                                                                                                                                 | 67 |
| Şekil 5.16 Polianilinin UV-vis spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                  | 69 |
| Şekil 5.17 Polianilinin FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                    | 69 |
| Şekil 5.18 rGO1Fe16PANI8, rGO1Fe16PANI4 ve rGO1Fe8PANI4<br>nanokompozitlerinin UV-vis spektrumları.....                                                                                                                                                                         | 70 |
| Şekil 5.19 rGO1Fe16PANI8, rGO1Fe16PANI4 ve rGO1Fe8PANI4<br>nanokompozitlerinin FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                          | 71 |
| Şekil 5.20 rGO1Fe16PANI8 nanokompozitinin a. SEM görüntüsü b. EDS<br>spektrumu .....                                                                                                                                                                                            | 72 |
| Şekil 5.21 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8<br>nanokompozitlerinin UV-vis spektrumları.....                                                                                                                                                                  | 74 |
| Şekil 5.22 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8<br>nanokompozitlerinin FTIR spektrumları .....                                                                                                                                                                   | 74 |
| Şekil 5.23 rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin a. SEM görüntüleri b. TEM<br>görüntüleri .....                                                                                                                                                                                      | 75 |
| Şekil 5.24 5 mv/s tarama hızında rGO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitlerine<br>ait CV eğrileri .....                                                                                                                          | 77 |
| Şekil 5.25 rGO1Fe2 nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD eğrisi .....                                                                                                                                                                                                    | 78 |
| Şekil 5.26 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektroliti kullanılarak, -1,2 ve -0,2 V çalışma aralığında<br>gerçekleştirilen, 5 mv/s tarama hızındaki rGO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub><br>nanokompozitlerine ait CV eğrileri ..... | 78 |
| Şekil 5.27 rGO1Ag1Fe2 nanokompozitine ait 1 A/g'daki GŞD ölçümü .....                                                                                                                                                                                                           | 79 |
| Şekil 5.28 Polianilin a. 10 mv/s'deki CV eğrisi b. Farklı tarama hızlarındaki<br>CV eğrileri c. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları .....                                                                                                                        | 81 |
| Şekil 5.29 Polianilinin a. 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümü, b. Farklı<br>akım yoğunluklarındaki GŞD ölçümleri c. Farklı akım yoğunluklarında<br>spesifik kapasitansları.....                                                                                               | 82 |
| Şekil 5.30 Polianilinin Nyquist diyagramı .....                                                                                                                                                                                                                                 | 83 |
| Şekil 5.31 rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI nanokompozitlerinin 10 mv/s tarama hızındaki CV<br>ölçümleri.....                                                                                                                                                           | 84 |
| Şekil 5.32 rGO, PANI ve rGO1Fe6PANI4 nanokompozitine ait 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>10 mv/s tarama hızındaki CV eğrileri .....                                                                                                                                     | 84 |

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 5.33 rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümleri.....                                                      | 85 |
| Şekil 5.34 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin 10 mv/s tarama hızındaki CV ölçümleri .....                                            | 86 |
| Şekil 5.35 rGO1Ag1Fe6 ve rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitlerinin 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde 10 mv/s tarama hızında gerçekleştirilmiş CV ölçümleri..... | 86 |
| Şekil 5.36 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümleri.....                                           | 87 |
| Şekil 5.37 rGO1Ag1Fe6PANI4 örneğinin 2 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü sonrası kararlılığı .....                                                                         | 88 |
| Şekil 5.38 rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin ikili elektrot sistemindeki a. Farklı tarama hızlarındaki CV ölçümleri b. Farklı akım yoğunluklarında GŞD ölçümleri.....      | 90 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1 İncelenen bazı örneklerin CV eğrilerinden ve deşarj verilerinden elde edilen kapasitans değerleri (Mousa vd. 2017).....                                                                                                                            | 42 |
| Çizelge 5.1 GO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanokompozitlerine ait 5 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerinden elde edilen kapasitans değerleri.....                                                      | 77 |
| Çizelge 5.2 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektroliti kullanılarak -1,2 ve -0,2 V çalışma aralığında gerçekleştirilen rGO/Ag/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> örneklerine ait 5 mv/s tarama hızındaki CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri..... | 79 |

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda artan enerji ihtiyacı, bir yandan enerjiye olan bağımlılığı artırırken, diğer taraftan enerjinin depolanabilmesine olan zorunluluğu da daha net şekilde ortaya koymaktadır. Dünya nüfusunun ve yaşam standartlarının yükselmesine paralel olarak, enerji tüketimi de aynı oranda artmaktadır. Enerji talebindeki hızlı artışın karşılanması için, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması ve ihtiyacı karşılayacak en uygun dönüşümlerin geliştirilmesi yararlı olacaktır. Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömür, doğal gaz ve petrolden sağlanmaktadır. Ancak bu yakıtların rezervleri sınırlıdır ve artan enerji ihtiyacına bağlı olarak giderek tükenmektedirler. Alternatif enerji kaynaklarının da birçoğu doğa koşullarına son derece bağımlı durumdadır. Bu nedenle bu kaynaklar ile üretilen enerji sezonluk, günlük ve hatta anlık olarak bile büyük değişimler gösterebilmektedir. Enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerji depolama üniteleri oldukça büyük öneme sahiptirler. Enerjinin üretilmesi kadar enerjinin nasıl depolanabileceği, verimli kullanılması ve çevreye verdiği atık maddelerden kaynaklanan zararların en aza indirilmesi en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Enerji depolamada kullanılan süperkapasitörler, çevreci özellikleri, yüksek enerji ve güç yoğunluğu, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme özelliklerinden dolayı başta askeri amaçlar ve otomotiv endüstrisi olmak üzere birçok alanda uygulamaya sahiptir. Süperkapasitörler, enerji sorununa en büyük çözümlerden biri olmaya aday aygıtlardır. Şarj-deşarj verimliliği bataryalar kadar yüksektir (70-80%), bu oran yakıt hücrelerinde daha düşüktür (%50), en önemli özeliği ise defalarca doldurulup boşaltılabilmeleridir.

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre ikiye ayrılırlar. Katı-sıvı arayüzeyinde iyon adsorpsiyonu ile enerji depolayan kapasitöre elektriksel çift tabaka kapasitörü (EDLC) denir. EDLC’de kullanılan elektrot malzemeleri aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon temelli malzemelerdir. Elektrot ve elektrolit arayüzeyinde hızlı ve tersinir redoks reaksiyonları ile enerji depolayan kapasitöre pseudokapasitör (PC) denir. PC’de kullanılan elektrot malzemeleri metal oksitler, metal hidroksitler, metal sülfidler ve iletken polimerlerdir (Jiang vd. 2016).

## 2. KURAMSAL TEMELLER

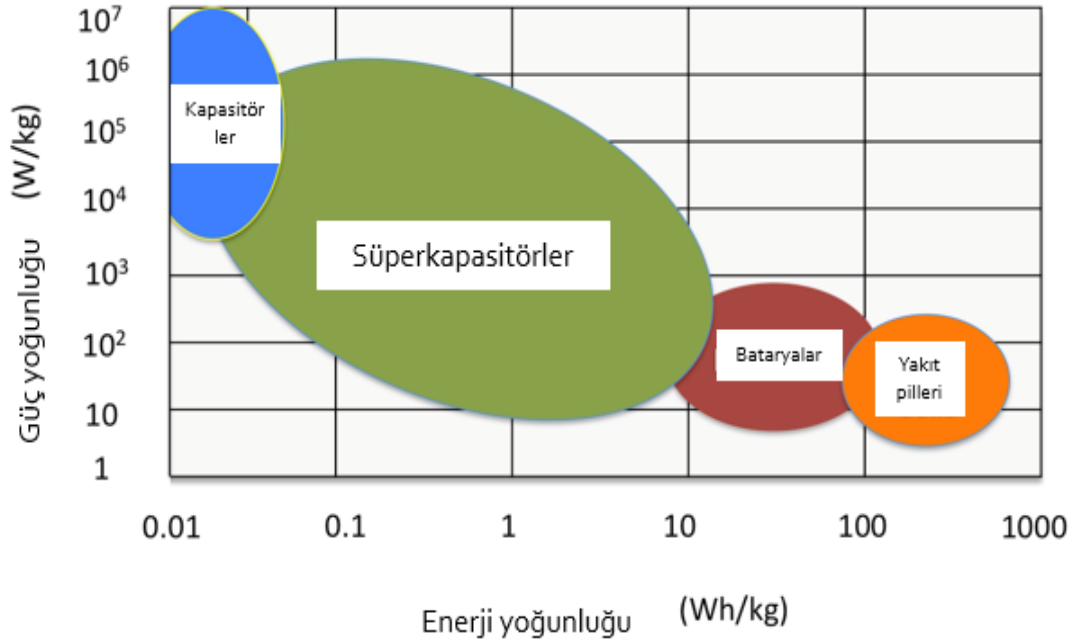
### 2.1 Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde artan nüfus ve sanayileşmenin etkisiyle enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla büyümektedir. Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömür, doğalgaz ve petrolden karşılanmaktadır. Sera gazlarının atmosfere uzun süre yayılması ve fosil yakıtların bir sonu olması yenilenebilir enerji kaynaklarına ve enerji üretimi, depolanması ve saklanması verilen önemi artırmaktadır (Zhang ve Pan 2014) .

Bu açıdan başta güneş ve rüzgar tabanlı sistemler olmak üzere alternatif ve yenilenebilir enerji sistemleri çevre dostu ve sürdürülebilir işletim sağladıklarından gelecek açısından önemli olarak değerlendirilen enerji kaynakları konumundadırlar. Ancak bunlar da doğa koşullarına son derece bağımlıdırlar. Rüzgar ve güneş kaynaklı yenilenebilir enerjinin kullanımında karşılaşılan engeller, kararlılık ve üretilen enerjinin kalitesidir. Enerji ihtiyacının her durumda başarı ile karşılanabilmesi için enerji depolama sistemleri oldukça büyük öneme sahiptirler. Başlıca enerji depolama sistemleri geleneksel kapasitörler, yakıt pilleri, bataryalar ve süperkapasitörlerdir (Jiang vd. 2016).

Elektrik enerjisi depolama sistemleri arasında bataryalar oldukça sık kullanılmaktadır ve bataryaların performansları üzerine çalışmalar hala devam etmektedir. Spesifik batarya kimyasına göre bataryalar şarj edilebilir ve şarj edilemez olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İki sistemde de elektrik anot ve katot arasındaki redoks tepkimelerine yani kimyasal enerjiye dayanmaktadır. Tekrar tekrar şarj edilebilir bataryalar için bu tepkimeler tersinirdir. Yirminci yüzyılın başlarında bataryalar günlük yaşamımızda sıkça kullanılan aygıtlardı. Bununla beraber bataryalar bazı eksikliklere sahiptirler: düşük güç yoğunluğu, ısı üretimi (bataryalardaki redoks tepkimeleri sonucunda joule ısı ve termokimyasal ısı açığa çıkmaktadır, bu ısı engellenmezse aşırı ısınmaya ve hatta yangına neden olmaktadır), sınırlı döngü ömrüdür (bataryaların döngü ömrü şarj/deşarj prosesi boyunca tam tersinir redoks tepkimelerinin eksikliğinden dolayı sınırlıdır). Bu eksikliklerden dolayı bataryalar enerji depolanması için tek başına çözüm sağlayamamaktadırlar.

Kapasitörler bataryalara benzeyen ancak farklı mekanizmaları kullanan enerji depolama aygıtlarıdır. Bataryalar kimyasal olarak enerjiyi depolarken, kapasitörler fiziksel olarak depolamaktadırlar. Bataryalarda nispeten yüksek miktarda enerji depolanmaktadır ancak ömürleri kısadır. Genel olarak, gelişmiş bir bataryanın ömrü birkaç bin döngüden fazla değildir. Kapasitörler, süperkapasitörler, bataryalar ve yakıt hücrelerine ait genel bir kıyaslama şekil 2.1’de verilmiştir. Grafikte yatay eksen yer alan enerji yoğunluğu enerjiyi depolama yeteneğidir, güç kaynağı olarak kullanım süresini belirler. Dikey eksendeki güç yoğunluğu ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilceğini ifade etmektedir (Jiang vd. 2016).



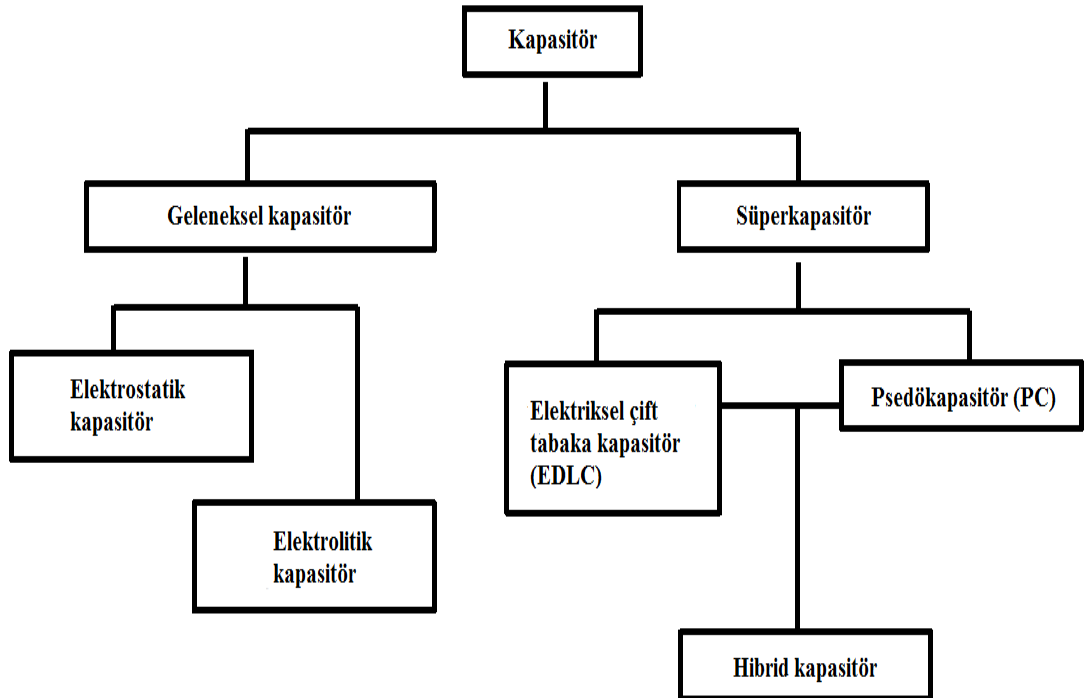
Şekil 2.1 Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği (Jiang vd. 2016)

Genellikle, bataryalar ve yakıt hücreleri birim kütle başına daha fazla enerji depolayabilmektedirler. Ancak kapasitörler daha hızlı şarj edilebilmekte ve deşarj olabilmektedirler. Elektrokimyasal kapasitör ya da ultrakapasitör olarak da bilinen süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasındaki boşluğu kapatan önemli bir konumdadır. Bataryaların başarısız olduğu bazı uygulamalarda süperkapasitörler kullanılabilmektedirler (örneğin rejeneratif frenleme). Ayrıca süperkapasitörler bataryalar için tamamlayıcı olarak kullanılabilmektedirler (hibrid

motor çalıştırma modülleri). Süperkapasitörler prensipte kapasitörlerle benzerdir ancak farklı yük depolama mekanizması kullanılmaktadır. Yükün direkt olarak dielektrik malzemeler içinde depolanması yerine, süperkapasitörler elektrolit iyonlarını kullanmakta ve elektriksel tabaka içinde yük depolamayı gerçekleştirmektedirler. Yüksek güç ve enerji performansı gösteren sağlam ve güvenli elektrik depolama aygıtlarının enerji depolama problemine çözüm getirmesi beklenmektedir (Zhang ve Pan 2014).

## 2.2 Kapasitörler

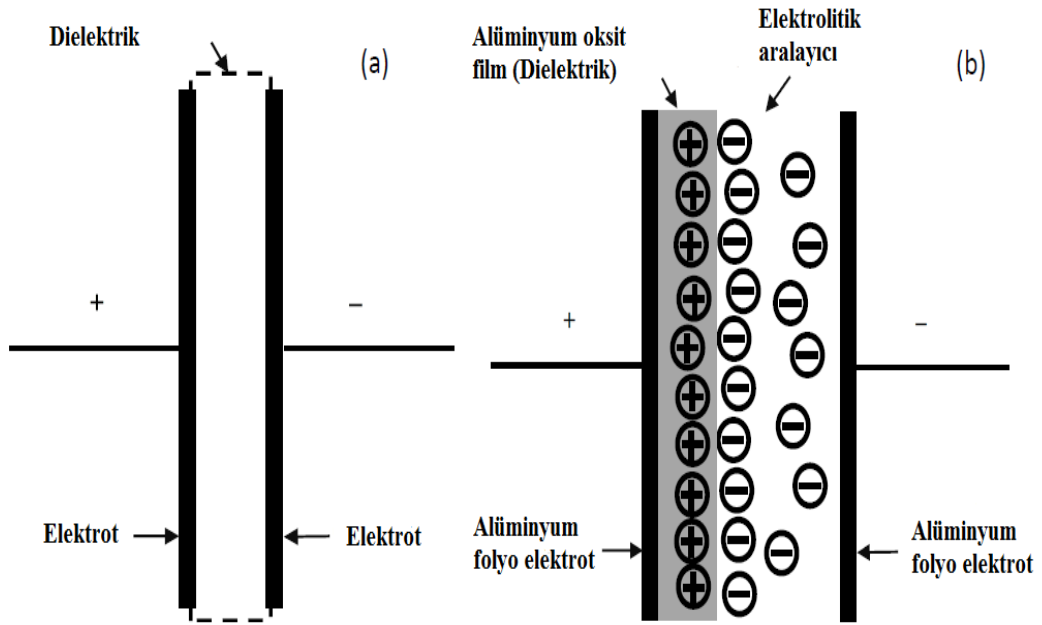
Kapasitörlerin sınıflandırılması şekil 2.2’de verilmiştir. Elektrostatik kapasitörler yükü en temel biçimde depolamaktadırlar. İletken elektrotlar arasındaki elektrik alanına yükleri biriktirip, tutmaktadırlar. İletken elektrotlar dielektrik bir malzeme veya yalıtkan bir malzeme ile ayrılmaktadırlar. Bir elektrostatik kapasitörün çalışma voltajı dielektrik malzemenin dayanımına bağlıdır.



Şekil 2.2 Kapasitörlerin sınıflandırılması (Chan ve Majid 2017)

Elektrolitik kapasitör elektrostatik kapasitör ile benzer hücre yapısına sahiptir. İkisi arasındaki fark elektrolitik kapasitörde elektrotlar arasında iletken elektrolit aralayıcısının bulunmasıdır.

Bir elektrolitik kapasitörün kapasitesi hücrenin içindeki elektrolite bağlıdır. Kullanılan malzemeye bağlı olarak iki tip elektrolitik kapasitör vardır. Bunlar alüminyum elektrolitik kapasitör ve tantal elektrolitik kapasitördür. Şekil 2.3’de elektrostatik kapasitör ve alüminyum elektrolitik kapasitöre ait şekilsel gösterim verilmiştir (Chan ve Majid 2017).



Şekil 2.3 Geleneksel kapasitörler a) Elektrostatik kapasitör b) Alüminyum elektrolitik kapasitör (Chan ve Majid 2017)

### 2.3 Süperkapasitörler

Ultrakapasitör ya da elektrokimyasal kapasitör olarak da bilinen süperkapasitörler üstün güç performansı, yüksek tersinirlik, uzun döngü ömrü, kolay işletim, elektronik cihazlara kolay uyum özelliklerini göstermektedirler. Basit yük depolama mekanizmalarından dolayı az termokimyasal ısı üretmektedirler. Bu nedenle

süperkapasitörlerin tüketici elektroniklerinde ve endüstrideki kullanımları artmaktadır (Zhang ve Pan 2014) .

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmalarına göre iki gruba ayrılmaktadırlar. Birincisi, elektrostatik depolama yapan elektriksel çift tabaka kapasitörüdür (EDLC). EDLC’de kapasitans elektrot/elektrolit arayüzeyine biriken yükten ileri gelmektedir. İkincisi ise yük depolama amacı ile yük transfer tepkimelerini kullanan psedökapasitörlerdir (Chan ve Majid 2017).

Son zamanlarda, süperkapasitör teknolojisi oldukça hızlı ilerleme göstermektedir. Özellikle nanomalzemeler gibi yeni elektrot malzemelerinin keşfedilmesi ve faradaik ve kapasitif elektrodu birleştiren yeni hibrit sistemlerin dizaynı ile süperkapasitörlerin performansları artmaktadır (Yu vd. 2012).

### **2.3.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörü (EDLC)**

Elektriksel çift tabaka kapasitörü için ilk model Helmholtz tarafından ortaya atılmıştır. Bu nedenle EDLC Helmholtz çift tabakası olarak da adlandırılmaktadır. Gouy-Chapman ve Gouy-Chapman-Stern modelleri ise EDLC yapısını daha detaylı ve gelişmiş bir şekilde açıklamaktadır.

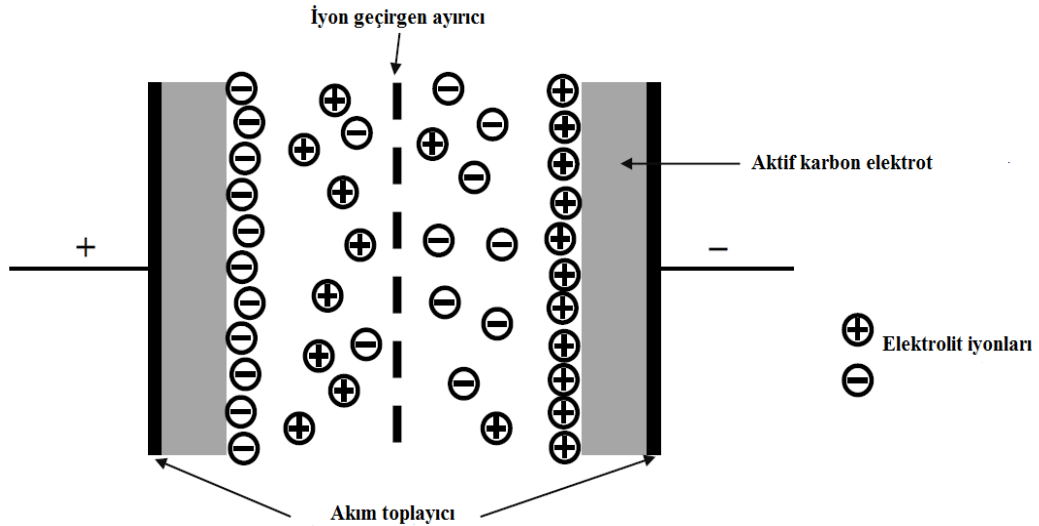
EDLC elektrot ve elektrolit arayüzeyinde oluşan iki tane yüklü tabaka ile yük depolamaktadır ve sonucunda oluşan potansiyele bağlı yük depolama kapasitesi, elektriksel çift tabaka kapasitansı olarak adlandırılmaktadır (Zhang ve Pan 2014).

EDLC yükü geleneksel kapasitörlere benzer bir şekilde depolamasına rağmen geleneksel kapasitörlerle karşılaştırıldığında daha fazla yük depolayabilmektedirler. Bunun nedeni elektriksel çift tabakadaki yük ayrımının çok düşük olması ve elektrodun yüzey alanının daha gelişmiş olmasıyla açıklanmaktadır (Chan ve Majid 2017).

Şekil 2.4’de gösterildiği gibi EDLC elektrik yükünü elektriksel çift tabaka içinde elektrot/elektrolit arayüzünde iyon adsorpsiyonu ile depolamaktadır. EDLC için kapasitans hesabı eşitlik 2.1’de verilmiştir. Burada  $\epsilon_r$  bağıl dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$  dielektrik sabiti, A elektrodun yüzey alanı, d elektrot ve elektrolit arasındaki kalınlıktır.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.1)$$

Yüksek yüzey alanı, düşük elektrik direnci, yüksek termal ve kimyasal stabilite özelliklerine sahip aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon temelli malzemeler EDLC için elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar (Wu vd. 2016).



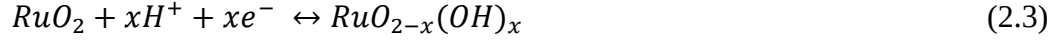
Şekil 2.4 Elektriksel çift tabaka kapasitörü (Chan ve Majid 2017)

### 2.3.2 Psedökapasitör (PC)

PC için yük depolama mekanizması metal oksitlerin ya da iletken polimerlerin hızlı ve tersinir redoks tepkimelerine dayanmaktadır. Psedökapasitans eşitlik 2.2 ile tanımlanabilir. Burada  $\Delta Q$  alınan yük miktarı,  $\Delta V$  ise potansiyel değişimidir.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} \quad (2.2)$$

Bu mekanizmaya  $RuO_2$ 'nin bir asidik çözelti içerisindeki tersinir faradaik tepkimesi (eşitlik 2.3) örnek gösterilebilir.



Şarj/deşarj prosesi boyunca, Ru'nun oksidasyon durumu alınan ya da verilen elektron miktarına bağlı olarak ( $0 \leq x \leq 2$ ), (II), (III), (IV) arasında değişmektedir.

Psedökapasitörler redoks tepkimelerine bağlı olarak, sadece elektrostatik adsorpsiyon etkisine dayanan elektriksel çift tabaka kapasitörüne göre daha yüksek spesifik kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bununla birlikte, psedökapasitörler düşük elektrik iletkenliği ve şarj/deşarj boyunca yapı şişmelerinden kaynaklanan düşük güç yoğunluğu ve düşük elektrokimyasal döngü stabilitesi dezavantajlarına sahiptirler.

İki tip kapasitör için, elektrokimyasal performansların değerlendirilmesi adına kapasitansın yanı sıra iki önemli terim daha vardır: enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P). Bu terimlerin maksimum değerleri eşitlik 2.4 ve 2.5 ile hesaplanabilmektedir. Burada C hücre kapasitansını, V çalışma voltajını ve R eşdeğer seri direnci (elektrot malzemesi direnci, elektrolit direnci ve elektrotlardaki iyonların difüzyon direncini içerir) ifade etmektedir.

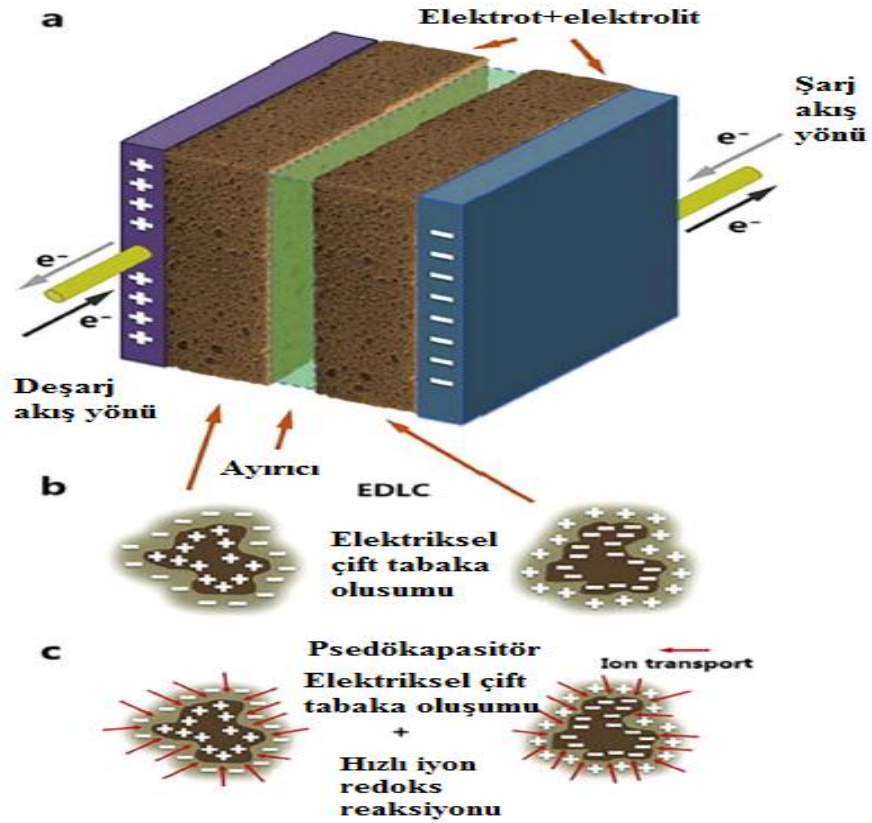
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.4)$$

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.5)$$

Eşitliklerde görüldüğü gibi C, V ve R değerleri süperkapasitörlerin performansını belirlenmesinde etkili terimlerdir. İyi bir performansa sahip süperkapasitör üretmek için yüksek spesifik kapasitans, yüksek çalışma voltajı ve düşük direnç gerekmektedir.

Şekil 2.5’de gösterildiği gibi EDLC yükü elektriksel çift tabaka içinde elektrot/elektrolit arayüzünde iyon adsorpsiyonu ile depolarken, psedökapasitörler yükü elektrot malzemesinin yüzeyinde hızlı ve tersinir redoks tepkimeleri ile depolamaktadırlar.

Metal oksitler (  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  gibi) ve iletken polimerler (polianilin, polipirrol, politiyofen gibi) psedökapasitörler için elektroaktif malzemelerdir (Wu vd. 2016).

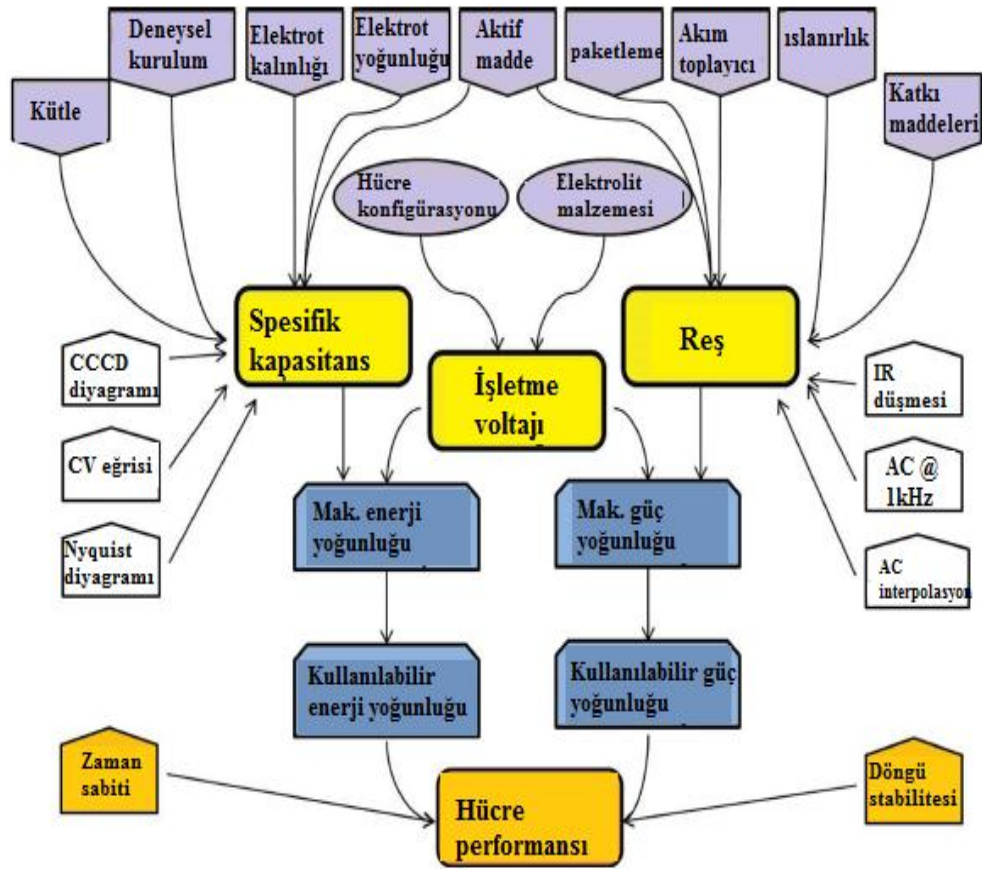


Şekil 2.5 Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları

a) tek hücreli EDLC veya PC, b) katı elektrot ve sıvı elektrolit ara yüzeyindeki elektriksel çift tabaka (EDLC) oluşumu, c) EDLC oluşumu ve hızlı iyon redoks tepkimelerini gösteren psedökapasitör elektrot

### 2.3.3 Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen parametreler

Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen çok sayıda parametre vardır ancak bunlardan en etkili olanları; hücre kapasitansı (C) , çalışma voltajı (V) ve eşdeğer seri direnç (Reş). Bu değerler süperkapasitörlerin enerji ve güç performanslarını incelemek için kullanılmaktadır ve ticari ürünler için uygun değerde olmaları yeterlidir. Bununla birlikte araştırma alanında daha gelişmiş imalat prosesleri ve yeni hücre dizaynları üzerinde çalışılmaktadır. Şekil 2.6’da süperkapasitör performansını etkileyen çok sayıda parametre verilmiştir (Zhang ve Pan 2014).



Şekil 2.6 Süperkapasitörlerin performanslarını etkileyen faktörler (Zhang ve Pan 2014)

### 2.3.4 Elektrokimyasal analiz teknikleri

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının incelenmesi için çeşitli cihazlar ve test teknikleri geliştirilmiştir. Döngüsel voltametri (CV), sabit akım şarj/deşarj (CCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri performans ölçümü için sıklıkla kullanılmaktadırlar. Bu teknikler üç ana parametreyi ölçmek için kullanılmaktadırlar: voltaj, akım ve süre. Kapasitans, eşdeğer seri direnç, çalışma voltajı, enerji ve güç performansı gibi diğer nicelikler bu üç parametreden elde edilebilmektedirler. Tüm ölçüm teknikleri kendine özel hedef parametrelere sahiptirler. Ayrıca, bu üç test tekniği ile elektrot ve elektrolit malzemeleri gibi süperkapasitör malzemeleri de incelenebilmektedirler (Zhang ve Pan 2014).

#### a) Döngüsel voltametri (CV)

CV testi ikili elektrot sisteminde pozitif ve negatif elektrot arasında doğrusal olarak değişen bir elektrik potansiyelini uygular. Üçlü elektrot sisteminde ise referans elektrot ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farka dayanmaktadır. Potansiyel değişim hızı tarama hızı olarak mV/s birimi ile belirlenmektedir  $v$  ile gösterilmektedir. Potansiyel değişim aralığına çalışma potansiyeli denmektedir. Veriler akıma (A) karşı potansiyel, ya da bazen akım ya da potansiyele karşı zaman olacak şekilde grafiğe geçirilmektedir.

EDLC ve PC tipleri için ayrı olan süperkapasitör malzemelerinin yük depolama mekanizmalarının incelenmesi için üçlü elektrot sistemi ile yapılan CV testi en uygun yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Test sonuçları ilk olarak CV eğrisinin şekli incelenerek analiz edilebilmektedir. EDLC ve PC malzemeleri için CV eğrisinin şekli dikdörtgene yakındır. Ancak bazı PC malzemeleri için belirgin redoks pikleri oldukça tersinir bir şekilde ortaya çıkabilmektedir. Süperkapasitör malzemelerinin spesifik kapasitansı ve enerji performansları CV eğrilerinin integrasyonu ile elde edilmektedir (Zhang ve Pan 2014).

#### b) Sabit akım şarj/deşarj (CCCD)

CCCD testi süperkapasitörlerin karakterizasyonunu sabit bir akım altında incelemek için kullanılan yöntemdir. Bu yöntem süperkapasitör cihazının ya da çalışma elektrodunun sabit bir akım seviyesinde tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri ile yürütülmektedir, zamana karşı potansiyel grafiğe geçirilmektedir. Uygun bir sabit akım seviyesinin seçilmesi CCCD testinden tutarlı ve karşılaştırılabilir veriler üretmek için kritik önem taşımaktadır.

CCCD testi süperkapasitör cihazlarının karakterizasyonunda en doğru yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Süperkapasitör cihazlarının üç ana parametresi kapasitans, çalışma voltajı ve eşdeğer seri direnç bu yöntem ile test edilebilmekte, güç ve enerji yoğunluğu gibi diğer parametreler bu üç ana parametre kullanılarak belirlenebilmektedir. CCCD testi aynı zamanda süperkapasitörlerin döngü kararlılığını incelemek için elverişlidir (Zhang ve Pan 2014) .

#### c) Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Dielektrik spektroskopik test olarak da bilinen elektrokimyasal empedans spektroskopisi bir güç hücresinin empedansını frekansın bir fonksiyonu olarak, sabit bir potansiyel üzerine bindirilen düşük genlikli bir alternatif voltaj uygulayarak ölçmektedir. Elde edilen veriler genellikle faz açısı ve frekans arasındaki hücre yanıtını göstermek üzere bir Bode grafiği çizilerek ifade edilmektedir. Nyquist diyagramı karmaşık bir düzlem üzerinde hücre empedanslarının sanal ve gerçek parçalarını göstermektedir.

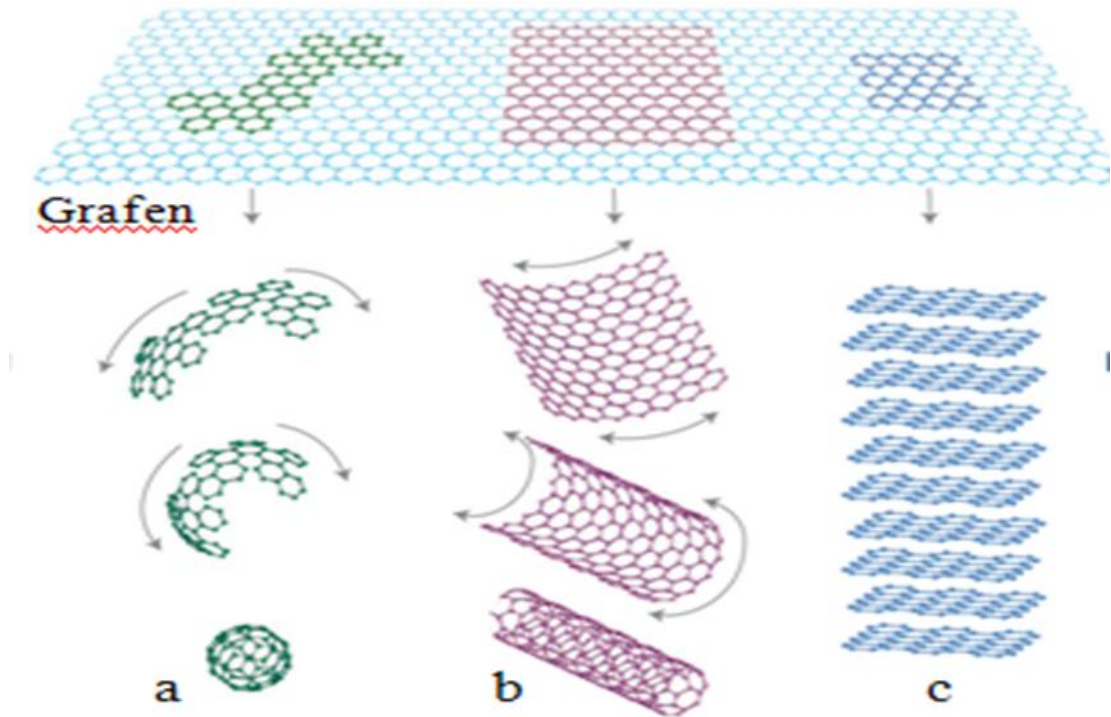
EIS, frekans cevabı ve empedansa ek olarak, yük transferi, kütle taşınımı ve yük depolama mekanizması özelliklerini incelemek ve kapasitans, enerji ve güç özelliklerini belirlemek için de kullanılmaktadır. Bir hücre sistemindeki yapı bileşenlerinin toplam empedansa katkısını incelemek için farklı devreler ve modeller geliştirilmiştir.

Süperkapasitör malzemelerinde empedans, spesifik kapasitans, yük transferi, kütle taşınımı ve yük depolama mekanizmalarını incelemek amacı ile EIS testi kullanılabilmektedir (Zhang ve Pan 2014).

## 2.4 Grafen

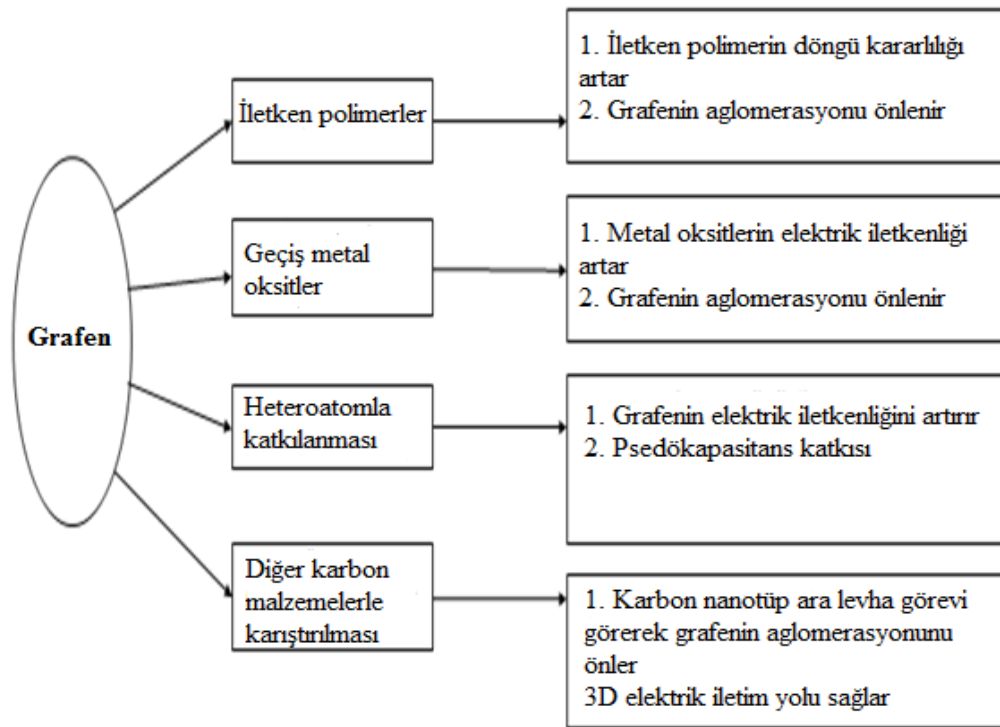
Grafit, karbonun doğada bulunan allotroplarından birisidir. Grafitte karbon atomları iki boyutlu düzlemde üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Grafen ise bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen isimdir. Grafen, Geim ve Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilmiştir. Bilim insanları bu buluşları ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüşlerdir (Ates 2016) .

Grafen, tek katmanlı karbon atomlarının iki boyutta sıralanmasıyla oluşmuş, karbon-karbon bağlarından oluşan bir bal peteği örgüsüne benzemektedir (Singh vd. 2011). Şekil 2.7'de grafen, fulleren, karbon nanotüp ve grafitin şematik gösterimi verilmiştir (Zhang vd. 2010).



Şekil 2.7 Grafen: a. fulleren, b. nanotüp, c. grafitin yapısı (Zhang vd. 2010)

Grafende bulunan elektronlar kütsüz, göreceli parçacıklar gibi davranmaktadırlar. Yüksek elektron hareketliliği, yüksek termal iletkenlik ve üstün mekanik özelliklere sahip olan grafenin elektrik, mekanik, termal ve optik alanlardaki sıradışı özellikleri bilim adamlarının ilgisini çekmektedir (Singh vd. 2011). Ancak, grafenin elektrokimyasal performansı teorik beklentiden oldukça uzaktır. Çünkü tabakalar arasındaki güçlü van der Waals kuvveti nedeniyle komşu tabakalar arasında birbirlerini çekme eğilimi oldukça yüksektir (aglomerasyon). Bu durum yüksek spesifik yüzey alanının ve spesifik kapasitansın azalmasına neden olmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla grafenin iletken polimerler (polianilin, polipirol vb.), geçiş metal oksitleri (NiO, RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vb.) ve diğer karbon temelli nanomalzemeler (aktif karbon, karbon nanotüp vb.) gibi fonksiyonel malzemelerle kompozitinin hazırlanması başlıca kullanılan yöntemdir. Literatür çalışmaları grafen temelli nanokompozitlerin yalnızca grafenin aglomerasyonunu önlemediğini, aynı zamanda elektriksel çift tabaka kapasitörünün spesifik kapasitansını ve dolayısıyla elektrodun toplam spesifik kapasitansını artırdığını göstermektedir. Şekil 2.8’de grafen temelli kompozitler ve elektrokimyasal özellikleri verilmiştir (Fan vd. 2015).



Şekil 2.8 Grafen temelli kompozitler ve elektrokimyasal özellikleri (Fan vd. 2015)

### 2.4.1 Grafen üretim yöntemleri

Grafen sentezinde kullanılan yöntemler yukarıdan aşağı (top-down) ve aşağıdan yukarı (bottom-up) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Yukarıdan aşağı yöntemler:

- Mekanik katman kaldırma
- Grafen oksidin kimyasal olarak indirgenmesi

Aşağıdan yukarı yöntemler:

- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)
- Silisyum karbürün ısı olarak bozunması

#### a) Mekanik katman kaldırma yöntemi

Grafit, grafen tabakalarının van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak bir arada bulunduğu bir yapıdır. Bu nedenle yüksek saflıktaki grafit tabakaları arasındaki bağların kırılmasıyla grafen elde edilebilmektedir. Mekanik katman kaldırma yönteminde bu zayıf bağların kırılıp grafen tabakalarının üretilmesi için mekanik veya kimyasal enerji kullanılmaktadır. Bu konuyla ilgili yapılan ilk çalışma Viculis ve arkadaşlarına aittir. Viculis ve arkadaşları (2003) grafit ve potasyumu karıştırarak potasyum atomlarının grafen tabakalarının arasında bulunduğu bir malzeme sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu malzeme ile etanolü karıştırdıktan sonra potasyum ile etanol arasında gerçekleşen tepkime sonucunda grafen tabakalarının birbirlerinden ayrıldığını gözlemlemişlerdir (Choi vd. 2010).

2004 yılında Novoselov ve arkadaşları pirolitik grafen ve yapışkan bant kullanarak grafitin bant yardımıyla ayrılmasını ve tekrar tekrar bu işlemi uygulayarak birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır. Ancak, bu yöntem grafen tabakalarının

üretilmesi için laboratuvar ölçekli kolay bir yöntem olmasına karşın, büyük ölçekte grafen üretmek için uygun bir yöntem değildir (Obraztsov 2009).

#### b) Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi yüksek kaliteli ve tek katmanlı grafen üretimi için uygun bir yöntemdir. Ancak CVD yönteminde kullanılan cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre daha maliyetlidirler.

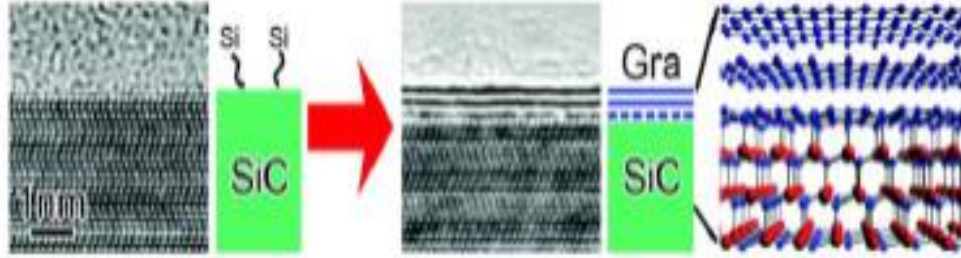
Grafen filmleri CVD yöntemiyle ilk olarak 2006 yılında Somoni ve arkadaşları tarafından nikel üzerinde biriktirilmiştir. Bu çalışma grafen sentezi için yeni bir yöntem önderlik etmiştir. Sonrasında bu yöntem ile biriktirme işlemi nikel, paladyum, iridyum ve bakır gibi geçiş metalleri üzerinde gerçekleştirilmiştir (Singh vd. 2011). CVD yöntemi genel olarak geçiş metalleri üzerinde buhar fazındaki karbon atomlarının biriktirilmesi ve sonrasında indirgeyici bir ajan ile yüzeyden alınması esasına dayanmaktadır. Karbon kaynağı düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlardır. Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Böylece epitaksiyel büyütme sağlanmaktadır (De Arco vd. 2009).

#### c) Silisyum karbürün (SiC) ısıl bozunması yöntemi

SiC'ün ısıl bozunması yönteminde büyütme koşullarına bağlı olarak SiC tabakası 1150-2000<sup>0</sup>C arasında bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Isıtma sonrası silisyum desorpsiyonu görülmektedir ve geriye kalan karbonlar bir araya gelerek grafeni oluşturmaktadırlar. Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan yeni katmanlar ilk katmanların altında oluşmaktadırlar ve çok katmanlı grafen elde edilebilmektedir.

Bu sistemdeki dezavantaj, sistemin kendinden sınırlı olmasıdır. İlk grafen katmanları oluşuktan sonra desorbe olan Si kaçış yolu bulamazsa tabakadan uzaklaşamayabilmektedir. Bu da büyümenin sona ermesi anlamına gelmektedir. Şekil

2.9 ‘da SiC ısıl bozunması yönteminin şekilsel gösterimi verilmektedir (Bedeloğlu ve Taş 2016).



Şekil 2.9 SiC’ün ısıl bozunması yöntemi (Bedeloğlu ve Taş 2016)

#### d) Grafen oksidin indirgenmesi yöntemi

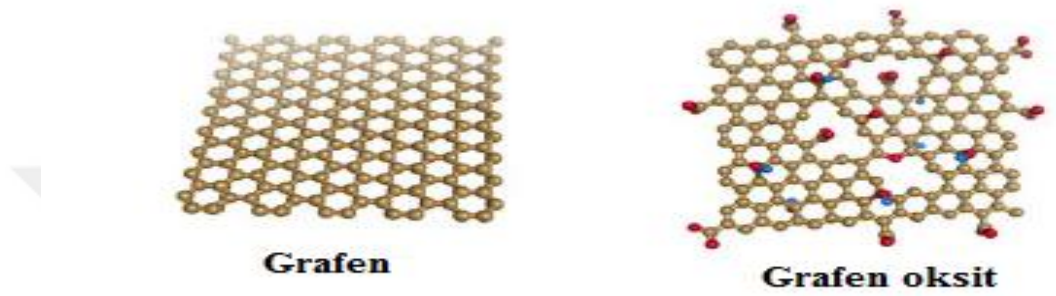
Grafen oksidin indirgenmesi yöntemi oksijen içeren grupların indirgenmesi olarak tanımlanabilir. Grafen oksit temel olarak üç yöntemle indirgenebilmektedir: termal tavlama yöntemi, kimyasal indirgeme yöntemi ve çok adımlı indirgeme yöntemi (Arco vd. 2009). Grafitin grafene kimyasal olarak dönüşümü sık kullanılan bir yöntemdir ve çok miktarda grafen tabakaları elde edebilmek için kullanılabilir.

Grafit oksit (GO), sülfirik asit, nitrik asit, potasyum permanganat gibi oksidantlar kullanılarak grafitin oksitlenmesi ile elde edilmektedir. Bu oksitlenme Hummer metoduna dayanmaktadır. Grafit ile karşılaştırıldığında grafit oksit karbon temel düzleminde  $sp^3$  hibritleşmesi yapan hidroksil ve epoksi gruplarını ve  $sp^2$  hibritleşmesi yapan karbonil ve karboksil gruplarını içermektedir. Bu nedenle grafit oksit hidrofiliktir ve suda çabuk dağılmaktadır (Bedeloğlu ve Taş 2016).

Grafit oksit ve grafen oksit benzer kimyasal özellikler (fonksiyonel yüzey grupları gibi) gösterebilir de yapıları farklıdır. Grafen oksit tek katmanlı bir malzemedir ve grafit oksidin tabakalarına ayrılmasıyla elde edilmektedir.

Grafen oksidin kimyasal indirgenmesi hidrazin, sodyum bor hidrür gibi indirgeyici ajanlarla gerçekleştirilmektedir. Hidrazin hidrat diğer güçlü indirgeyicilerle

karşılaştırıldığında su ile tepkimeye girmez ve ince tabakalı grafen filmlerini elde etmek için en iyi indirgeyici olarak bilinmektedir. İndirgeme prosesinde kahverengi renkli grafen oksit dispersiyonu siyah renge dönüşmektedir. İndirgenmiş grafen oksit hidrofobik yapısından dolayı stabilizör kullanılmadığında aglomere olmaya yatkındır (Singh vd. 2011). Şekil 2.10'da grafen oksit ve grafenin yapısal görünümü verilmiştir (Bedeloğlu ve Taş 2016).



Şekil 2.10 Grafen ve grafen oksidin yapısal görünümü (Bedeloğlu ve Taş 2016)

Grafenin kimyasal olarak indirgenmesinin iki temel avantajı bulunmaktadır. İlki ucuz grafit oksit hammaddesinin kullanılarak düşük maliyetli ve yüksek verimli üretimin sağlanması, ikincisi ise üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle kararlı çözeltiler hazırlanabilmesidir (Bedeloğlu ve Taş 2016).

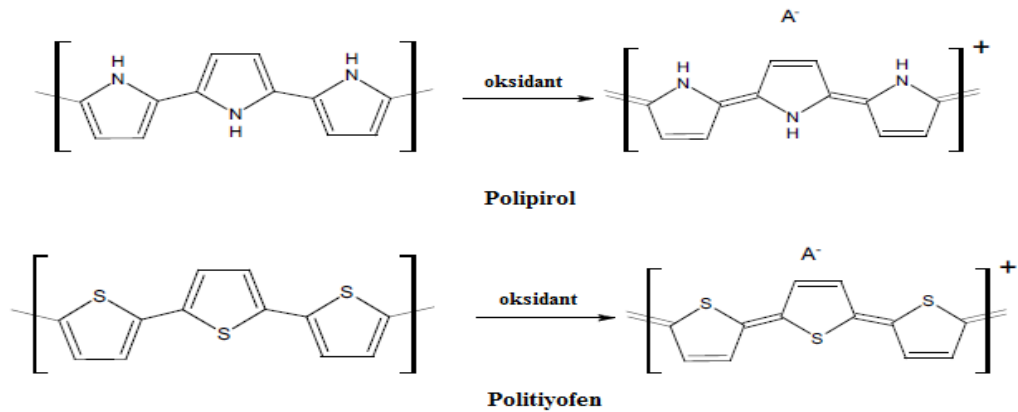
Son yıllarda, grafenin kimyasal olarak indirgenmesinde kullanılan zararlı kimyasallar nedeniyle açığa çıkan toksik gazlardan dolayı grafenin biyosentez yoluyla üretimi çalışmaları artmaktadır. Biyosentezde indirgeyici olarak kullanılan bitki özütleri, C vitamini ve bazı mikroorganizmalar kimyasal indirgeyicilere göre daha az zararlı ve daha güvenlidir (Khanam ve Hasan 2019).

## 2.5 İletken Polimerler

İletken polimerler, polimer zincirinin omurgasının yalnızca p orbitallerinin örtüşmesiyle oluşan ve uzun bir  $\pi$ -konjuge sistemi içeren polimerlerdir. İletken polimerler çok sayıda delokalize  $\pi$  elektronlarına sahiptirler. Bununla birlikte, iletken polimerlerin değerlik

bandı ile iletkenlik bandı arasında oldukça büyük bir bant aralığı (1 ev'den daha büyük) bulunmaktadır. Bu nedenle iletken polimerler yarı iletken olarak kabul edilmektedirler. Bu polimerlerin tamamen iletken hale getirilmesi için katkılanmaları (elektron sayısının değiştirilmesi) gerekmektedir. Polimerleri katkılama, bant boşluğu içinde var olan ve  $\pi$  elektronları için enerjik olarak ulaşılabilir olan yeni durumlar oluşturmakta ve iletkenlikte önemli artışlara neden olmaktadır. Katkılı polimerlerin iletkenlikleri nötral polimerlerin iletkenliklerinden çok daha fazla olabilmektedir. İletken polimerlere değişken seviyelerde katkı yapılabilirdiğinden katkı seviyesine göre değişen bir iletkenlik vardır. Polimerlerin elektriksel özelliklerini ayarlayabilmek iletken polimerlerin çok yönlülüğünü ortaya koymaktadır.

Kimyasal, elektrokimyasal, foto-katkılama ve redoks olmayan katkılama gibi konjuge polimerlere uygulamak için bilinen bir takım yöntemler bulunmaktadır. En yaygın katkılama yöntemi oksidatif katkılama olarak bilinmektedir. Oksidatif katkılama,  $\pi$  elektronlarının konjuge  $\pi$  sisteminden kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyon yoluyla uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem p-katkılama olarak bilinmektedir ve pozitif yüklü bir polimer omurgasının oluşmasını sağlamaktadır. Karşılıklı iyonlar kolombik etkileşimler tarafından tutulmaktadır. Şekil 2.11'de nötral ve katkılı polipirol ve politiyofen için yapısal gösterim verilmiştir (Huber 2003).

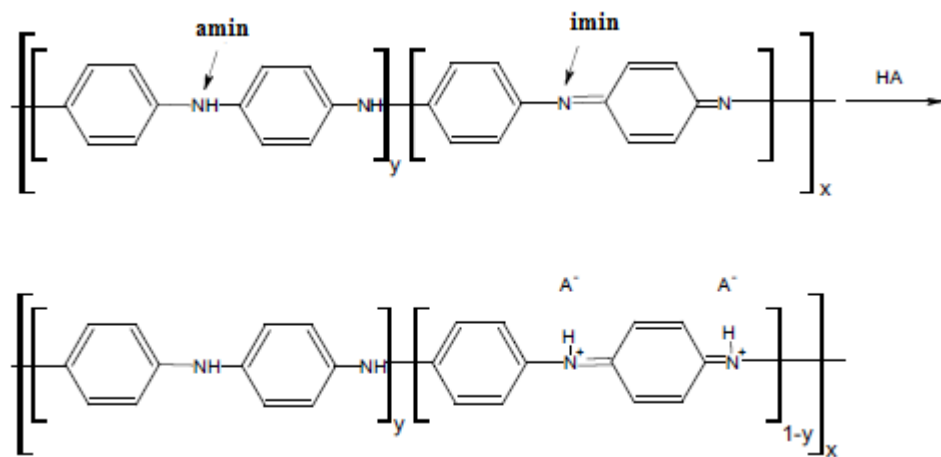


Şekil 2.11 Nötral ve katkılı polipirol ve politiyofen (Huber 2003)

P-tipi iletken polimerlerde katkı (doping) seviyesi genel olarak polimer birimi başına 1 katkı maddesinin altındadır (0,3-0,5). Yani, her katkı seviyesi başına 2-3 monomer birimi gelmektedir (Snook vd. 2011).

N-katkılama olarak bilinen başka bir katkılama yöntemi elektronları  $\pi$  sistemine enjekte ederek  $\pi$  elektronlarının sayısını artırmakta ve negatif yüklü bir polimer üretmektedir. Ancak bu tür katkılama stabil olmayan bir katkılı polimer ile sonuçlanmaktadır. Genellikle oksidatif katkılama işlemi polimerizasyon ile eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu nedenle katkılı polimerler, monomer başlatma materyalinden tek adımda sentezlenebilmektedir.

Polianilin için de oksidatif katkılama uygulanabilmektedir ancak katkılı polianilin üretmek için asit-katkılama (proton-katkılama) yöntemi daha yaygındır. Bu yöntemde omurga zincirindeki  $\pi$  elektronlarının sayısı değişmemektedir. Oksidatif katkılama işleminde olduğu gibi katkılanmış polianilin tek basamakta üretilebilmektedir. Asitin varlığı azot atomlarının protonlanmasına neden olmaktadır. Protonlanmadan sonra, polimer zinciri pozitif yüklenmektedir. Protonlanma derecesi polimerin oksidasyon durumuna ve asit çözeltisinin pH'ına bağlıdır. İmin ve amin azot atomlarının sayısı polianilinin oksidasyon durumuna bağlıdır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Nötral ve katkılı polianilin (Huber 2003)

İmin bölgeleri amin bölgelerine göre daha bazik olduğu için daha kolay protonlanmaktadır. Asetik asit gibi zayıf asitler yüksek derişimlerde olsalar bile imin bölgelerini protonlamak için yeterince güçlü değildirler. Nötral polianilin  $10^{-10}$  S/cm düzeyinde iletkenlik gösterirken asit katkılanması iletkenlikte 10 kat artış sağlayabilmektedir (Huber 2003).

Süperkapasitörler için en çok kullanılan polimerler polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve polietilendioksitiyofen (PEDOT)'dir (Snook vd. 2011).

### **2.5.1 Polianilin**

Polianilin süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı için bir çok istenilen özeliğe sahiptir; yüksek elektroaktivite, yüksek katkı seviyesi (0,5), mükemmel kararlılık ve yüksek spesifik kapasitans. Ayrıca, iyi bir çevresel kararlılık, kontrol edilebilir elektriksel iletkenlik, kolay ve düşük maliyetli üretim özelliklerine sahiptir. Polianilinin en büyük dezavantajı uygun bir şekilde şarj/deşarj olabilmesi için bir protona ihtiyaç duymasıdır. Bu nedenle şarj/deşarj esnasında asidik bir çözelti, protik bir solvent veya protik bir iyonik sıvı gerekmektedir (Snook vd. 2011).

### **2.5.2 Polianilinin yapısı ve morfolojisi**

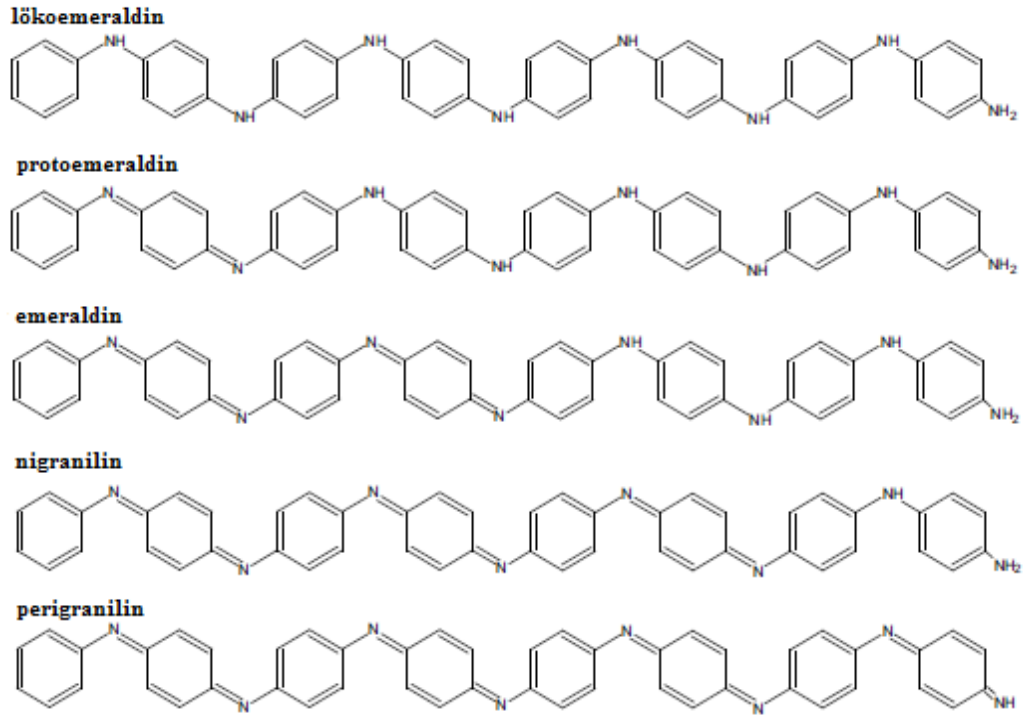
Polimer yapılar dört grupta incelenmektedirler. Birincil yapı atomlar arasındaki bağlantıyı tanımlamaktadır. İkincil yapı omurga bükümü gibi kısa mesafeli (en yakın tekrar birimleri) etkileşimlere dayalı üç boyutlu şekli tanımlamaktadır. Üçüncül yapı zincir içi ya da zincir halinde olabilen (sert çubuk, bükülgen halka, rasgele halka vb.) uzun sıralı etkileşimlere bağlı olarak polimer zincirinin konformasyon olarak da adlandırılan şeklini ifade etmektedir. Dördüncü yapı ise polimerleri dereceleri bakımından kristal, yarı kristal ve amorf olarak tanımlamak için kullanılmaktadır.

Polimerler için morfoloji, genel olarak üç boyutlu zincir yapısını ve zincirler arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Ayrıca, morfoloji polimer parçacıklarının fiziksel görünümünü (küre, küp, lif vb.) de tanımlamaktadır (Huber 2003).

a) Birincil yapı

Polianilin'in birincil yapısı, bir asırdan uzun süredir ilgi çekmektedir ve birincil yapının tepkime koşullarına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Anilin birimlerinin baştan-kuyruğa para bağlanmasıyla polianilin oluşmaktadır. Meta ve orto bağlanma da mümkündür ancak uygun tepkime koşulları altında en aza indirgenmektedir.

Tepkime koşulları, monomer birimlerinin bağlanmasını etkilemeye ek olarak oksitlenme durumunu da etkilemektedir. Bu durum, benzenoid ( $y$ ) ve kinoid ( $1-y$ ) birimlerinin sayısı ile belirlenmektedir (Şekil 2.12). Bir oktamer anilin örneği göz önüne alınırsa, olası beş tane oksidasyon durumu vardır (Şekil 2.13). Lökoeemeraldin olarak bilinen tamamen indirgenmiş oksidasyon durumu sadece benzenoid birimlerini içermektedir ( $y=1$ ); protoemeraldin oksidasyon durumu bir kinoid birimi, en kararlı olan emeraldin durumu iki kinoid birimi, nigranilin üç kinoid birimi ve tamamen oksitlenmiş perigranilin ( $y=0$ ) dört kinoid birimi içermektedir. Polianilin'in genel yapısı, tekrar birimlerinin eşit sayıda benzenoid ve kinoid birimlerine sahip olduğu emeraldin halidir ( $y=0,5$ ) (Huber 2003).



Şekil 2.13 L koemeraldin ve yükseltgen halleri (Huber 2003)

#### b) İkincil yapı

İkincil yapıda konjuge  $\pi$  sistemleri genellikle düzlemseldir. Polianilinin molekül yapısının sterik engel (kom  u halkalar üzerindeki hidrojen atomları ile kar  it iyonlar arasında olu  an itici g  ) nedeniyle hafifçe b k lm   bir omurgaya sahip oldu  u görülmektedir. Bu büküm ile, üst üste gelme derecesi azaltılmakla birlikte konjugasyon devam ettirilmektedir (Huber 2003).

#### c)     nc l ve dördüncül yapı

Bir polimerin morfolojisi son derece önemlidir     n  polimer özelikleri morfolojiye oldukça ba ımlıdırlar. Morfoloji, oksidasyon durumu, doping (katkılama) yöntemi, doping derecesi, dopantın (katkı maddesi) yapısı,     c , çapraz bağlanma derecesi, herhangi bir başka katkı maddesi varlığı ve miktarı da dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. Bunların arasında morfoloji en çok katkı maddesinin (dopant) yapısına bağlıdır. Katkı maddesi, oldukça iletken bir polimer üretmenin yanı sıra polimerin     nmesi ve plastik leştirilebilmesi gibi bir takım başka işlevleri de yerine getirebilmekte, ayrıca polimerizasyon için bir şablon görevi de görmektedir.

Katkı maddeleri polimer yapısından uzaklaştırılmasının iletkenlik üzerindeki etkisine göre birincil veya ikincil katkı maddeleri olarak sınıflandırılabilirler. Örneğin protonik asidin asit katkılı polianilinden çıkarılması, iletken olmayan polimerik yapının oluşması ile sonuçlanmaktadır. M-kresol ve N-metil prolidon (NMP) gibi bazı çözücüler, polianilin zincirleri ile kuvvetli bir şekilde etkileşime girmekte ve olumlu konformasyonel değişimler meydana getirmektedirler. Bu değişiklikler çözücü uzaklaştırıldıktan sonra bile kalmaktadır. Bu ikincil katkılama olarak bilinmektedir ve morfolojiyi etkin bir biçimde değiştirerek iletkenlikte iki kat artışı sağlayabilmektedir.

Anilinin oksidatif polimerizasyonunda kullanılan en yaygın asitlerden birisi hidroklorik asit (HCl)'dir. Bu yöntem kolaylıkla temin edilebilen başlangıç materyallerini kullanmaktadır ve oldukça iletken katkılı polimer üretebilmektedir. Bununla birlikte klorür iyonunun yüksek hareketliliğinden dolayı dirençsiz, çözünmez, çevreye karşı kararlı olmayan bir ürün elde edilmektedir. 1993 yılında, CaO, Smith ve Heeger tarafından kafur sülfonik asit (CSA) ve dodesil benzen sülfonik asit (DBSA) gibi işlevselleştirilmiş katkı maddeleri kullanılarak daha kolay bir üretim metodu geliştirilmiştir.

Son zamanlarda araştırmacılar, organik birimin polar olmayan ya da zayıf polar çözücülerle uyumluluğu nedeniyle DBSA ve CSA katkı maddeleri üzerinde yoğunlaşmışlardır. Çözünürlük geliştirmelerine ek olarak katkı maddelerinin yapısı zincir içi etkileşimleri kesintiye uğratmakta ve böylece uzun polimer halkaları oluşturmaktadır. DBSA gibi bazı katkı maddeleri ağır kendiliğinden yerleşmesini kolaylaştıran yüzey aktif madde özeliği sergilemektedir.

Bu karşı iyon kaynaklı üretimin keşfedilmesinden bu yana, daha kararlı, daha çözünür (dolayısıyla daha kolay üretim) ve daha iletken polianilin üretmek için organik asitler (sülfonik, karboksilik vb.) gibi işlevselleştirilmiş katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Polianilinin kristallik derecesi ve iletkenliği üzerinde morfoloji önemli bir etkiye sahiptir. Genellikle yüksek kristallik derecesi istenir ve kristallığı artırmak için bir takım yöntemler geliştirilmiştir. Emeraldin bazına kuvvetli asitler içinde çözücü olmayan bir

madde eklenmesiyle yüksek kristallik derecesine sahip asit katkı polianilin elde edilebilmektedir. Tepkime çözeltisine plastikleştirici ya da katkı maddesi eklenmesiyle ise polimerin çözünürlüğü, esnekliği ve şekil değiştirilebilirliği artırılabilir.

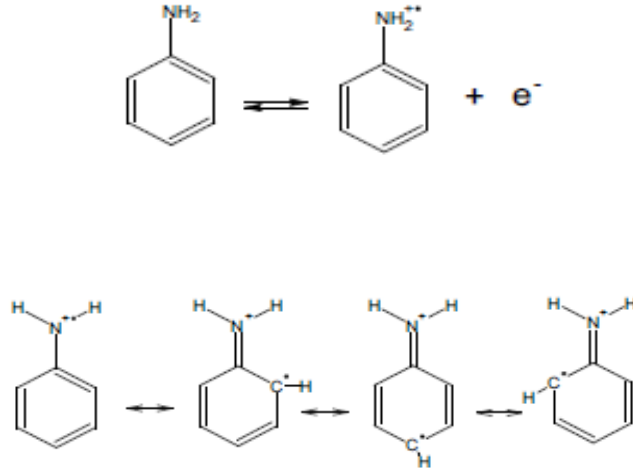
Artan zincir hareketliliği polimerik zincirlerin birbirine bağlanmasını kolaylaştırmakta ve sonuçta kristallliği artırmaktadır. Katkı maddelerinin miktarı ve yapısı sadece kristalinite derecesini değil aynı zamanda kristalin bölgelerin boyutunu da etkilemektedir. Katkı maddesinin etkisi derişime bağlıdır ve bazı durumlarda yüksek derişimde katkı maddesi antiplastikleşme yöntemlerinden birisi olabilmektedir.

Sentez anında uygun polimer morfolojisinin sağlanmasına ek olarak, sentez sonrasında morfolojisini düzenlemek için tasarlanmış birkaç yöntem vardır. Filmlerin esnetilmiş yönelimi, liflerin eğrilmesi ve yığın tozun yüksek sıcaklıklarda karıştırılması yöntemleri sentez sonrası morfolojinin geliştirilmesi yöntemlerine örnek verilebilir. Bunlara ek olarak bazı katkı maddeleri de viskoelastikliği artırmaktadırlar (Huber 2003).

### **2.5.3 Polianilin sentezi**

Polianilin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem, polimerizasyon ve katkılamanın aynı anda meydana geldiği, elektrokimyasal veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilen oksidatif polimerizasyon yöntemidir. Elektrokimyasal yöntem, kimyasal yöntemden daha düşük verimlidir. Kimyasal yöntem büyük ölçekli üretime daha uygundur. Anilinin polimerize edilmesi için, çoğunlukla çözelti içinde gerçekleştirilen ve tek fazlı sentez veya çift fazlı sentez olarak sınıflandırılan çok sayıda kimyasal yöntem kullanılmaktadır.

Polimerizasyon mekanizmasında ilk adım anilinin oksidasyonudur ve sonucunda rezonans-stabilize radikal katyon oluşmaktadır (Şekil 2.14). Radikal katyon oldukça reaktif bir türdür ve aşırı miktarda bulunan, dimerik bir radikal katyon üreten başka bir anilin monomerine hızlı bir şekilde hücum etmektedir.



Şekil 2.14 Anilinin oksidasyonu ve rezonans-stabilize radikal katyonu (Huber 2003)

Uygun tepkime koşulları altında ( $0 < \text{pH} < 2$ , uygun oksidant:monomer oranı, ve seyreltik reaktant derişimi) zincir büyümesi ve oksidasyon aynı anda meydana gelmektedir. Eğer pH sıfırın altında olursa kuyruk-kuyruk bağlanması meydana gelmekte ve tehlikeli bir madde olan benzidin oluşmaktadır. Oksidant:monomer oranı birden küçük olmalıdır. Eğer birden büyük olursa ürün emeraldinin ötesine oksitlenmekte ve bozunmaktadır. Düşük reaktant derişimleri ise radikal katyonların anilinyum ile tepkimeye girmesini sağlayacaktır (Huber 2003).

#### a) Tek fazlı sentez yöntemi

Tek fazlı sentezler genellikle sulu asidik çözeltilerde, bir oksidant çözeltisinin monomer çözeltisine eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Çoğu durumda, tepkime üzerinde kontrol sağlanması için monomer ve oksidant çözeltileri oldukça seyreltikdir. Sentezler oda sıcaklığından  $-70^\circ\text{C}$ 'ye kadar çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Anilinin oksidatif polimerizasyonu oldukça kolay ve yüksek verimli olsa da, polimerizasyon hızının kontrolü ve yan tepkime oluşumu problemleri vardır. Tepkimede, polidispersiteyi etkileyen ve molekül ağırlık dağılımının göstergesi olan bir takım faktörler bulunmaktadır. Sıcaklık, reaktant derişimi ve oksidant:monomer oranı

bu faktörlerden en önemlileri, oksidant ekleme hızı, başlatıcı varlığı ve pH ise daha az etkili olanlarıdır.

b) Çift fazlı sentez yöntemi

Çift fazlı sentez yönteminde reaktif maddeler organik ve sulu olmak üzere farklı çözelti fazlarında bulunmaktadır. Çift fazlı sentez sonucu elde edilen ürünler düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu nedenle bu yöntem çok kullanılmamaktadır. Dispersiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu, mikroemülsiyon polimerizasyonu ve ters emülsiyon polimerizasyonu gibi birkaç çift fazlı sentez yöntemi polianilin sentezinde kullanılmaktadır (Huber 2003).

## 2.6 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitleri

İletken polimerler yüksek spesifik kapasitans, düşük band boşluğu, uygun morfoloji, hızlı şarj/deşarj kinetiği ve düşük maliyet özellikleri ile yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretimi için uygun bir malzemedir. Bununla birlikte; iletken polimerler, pratik uygulamalarını büyük ölçüde engelleyen, şarj/deşarj sırasında polimer zincirlerinin şişme ve büzülmesinden kaynaklanan düşük döngü ömrü dezavantajına sahiptirler.

Bu dezavantajın üstesinden gelmek için grafen-iletken polimer nanokompozitlerinin sentezine yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Grafenin yüksek iletkenlik, uzun döngü ömrü ve kararlı fizikokimyasal özellikleri ile kompozit iletkenliği ve kompozitin döngü ömrü geliştirilebilmektedir. İletken polimerler psedokapasitans özeliği sağlamakla birlikte hidrofilik yapısından dolayı grafen ile elektrolit arasındaki ıslanırılığı artırmaktadır. Benzersiz iki boyutlu yapıya sahip olan grafen elektrokimyasal çift tabaka kapasitansını sağlamakla birlikte büyük ölçüde tersinir psedokapasitansı sağlayan iletken polimerlerin elektrokimyasal tepkimelerini kolaylaştırmak için etkili bir alt tabaka işlevi görmektedir (Fan vd. 2015).

### 2.6.1 Grafen-polianilin nanokompozitleri

Polianilin, yüksek kapasitans, iyi çevresel kararlılık, yüksek esneklik, çoklu redoks durumu, asit temelli şarj/deşarj kimyası, düşük maliyet ve kolay sentez özellikleri ile iletken polimerler arasında üzerinde en çok çalışılan polimerdir. Ancak, elektrolit iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyonundan kaynaklanan şişme ve büzülme nedeniyle ardışık şarj/deşarj prosesleri sırasında yapısal bozulma meydana gelmektedir. Aynı zamanda, nispeten düşük iletkenlikleri süperkapasitörlerdeki pratik uygulamalarını büyük ölçüde kısıtlayan, zayıf bir performans ve döngü ömrü ile sonuçlanmaktadır. Grafenin polianilin ile birleştirilmesi polianilinin stabilitesini ve iletkenliğini artırmakla birlikte, kapasitans performansını da büyük ölçüde artırdığı bilinmektedir.

Yerinde polimerizasyon, kovalent ve kovalent olmayan bağ etkileşimi, şablon tekniği ve üç boyutlu yapı gibi yöntemlerle grafen-polianilin nanokompozitleri üretilmektedir.

İlk yapılan çalışmalarda, grafen-polianilin kompozitleri fiziksel karıştırma yöntemiyle elde edilmiş ancak grafen ve polianilin arasındaki zayıf etkileşimden dolayı spesifik kapasitansın oldukça düşük olduğu görülmüştür. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda grafenin alt tabaka olarak kullanılmasıyla anilin monomeri ve grafen süspansiyonu varlığında grafen-polianilin kompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmaktadır. Polianilin nanoparçacıkları, homojen olarak grafen tabakalarının üzerinde büyütülmekte ve komşu grafen tabakalarının aglomere olmasını önlemek için aralayıcı olarak görev yapmaktadır. Bununla birlikte grafen tabakalarının her iki tarafı da polianilin ile kaplanmış olduğundan, grafen tabakaları birbiriyle doğrudan temas halinde olmadığından kompozitler arasında etkili iletken ağlar oluşturmak için uygun değildir. Grafen tabakaları arasındaki kısmi aglomerasyon difüzyonu engellemekte ve ulaşılabilir yüzey alanını azaltmaktadır ve bu nedenle spesifik kapasitans düşmektedir. Kapasitansı artırmaya yönelik çalışmalar halen devam etmektedir (Fan vd. 2015).

## 2.7 Metaller

Süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri karbon temelli malzemeler (grafen, aktif karbon, karbon nanotüp vb.), geçiş metal oksitleri, iletken polimerler ve bu malzemelerden oluşan kompozitlerdir. Bu malzemelerle birlikte, iyi iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılık özellikleri nedeni ile soy metaller üzerinde, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanımlarına yönelik kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Soy metaller genellikle platin grubunu (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin), gümüşü ve altını içermektedir.

Metal nanoparçacıklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri yığın halinden farklıdır. Termal ve elektrik iletkenliği özellikleri serbest elektronlarının yer değiştirmesiyle ortaya çıkmaktadır. Yüksek yüzey alanı:hacim oranına sahip olmalarından dolayı çok sayıda aktif bölgeye sahiptirler. Metal nanoparçacıklarının boyut ve şekil kontrolü gelişmiş reaktivite özeliği sağlamaktadır. Bununla birlikte, yüksek yüzey enerjisi ve geniş yüzey alanlarının sonucu olarak termodinamik kararlılıkları düşüktür.

Soy metaller yüksek iletkenlikleri ile, psedökapasitörlerin akım toplayıcılara yükseltgenme/indirgenmesinden kaynaklanan elektronların etkili bir şekilde taşınmasını kolaylaştırabilmektedirler. Bununla birlikte soy metallerin azlığı ve yüksek maliyeti nedeniyle, diğer bol bulunan ucuz malzemelerle birleştirilmesi, özelliklerini en iyi şekilde kullanmak ve tüketimini en aza indirmek için en çekici yollardan biri olarak kabul edilmektedir (Yan vd. 2017).

### 2.7.1 Gümüş (Ag)

Gümüş soy metaller arasında en yüksek iletkenliğe sahip metaldir. Ag, elektrot ve akım toplayıcılar arasında nano ölçekli elektrik temaslarına yol açmaktadır. Gözenekli gümüş, özellikle enerji depolama, yüzey-geliştirilmiş Raman saçılması (SERS) ve kataliz gibi uygulamalar için en önemli malzemelerden birisidir. Soy metaller arasında Ag, daha düşük maliyetlidir, bu nedenle daha çekicidir. Son zamanlarda gümüş

nanoparçacıkları (AgNP), lityum-iyon piller ve süperkapasitörler için elektrot malzemelerinde iletken katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Yan vd. 2017).

a) Gümüş-metal oksit kompozitleri

Elektrolitik biriktirme, katodik indirgeme ve hidrotermal/solvotermal yöntemler gibi süperkapasitörler için gümüş-metal oksit kompozitlerinin hazırlanmasında birçok yöntem bulunmaktadır. Literatürde, mangan oksit, nikel oksit, bakır oksit, kobalt oksit ve demir oksit gibi metal oksitler üzerinde tek tek elektrot malzemesi olarak olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte bu metal oksitler spesifik kapasitans ve döngü kararlılığı üzerinde negatif bir etkiye sahip olan düşük elektrik iletkenliği özeliğine sahiptir. Bu nedenle metal oksitlerin gümüşle birleştirilmesiyle, istenilen sinerjik özelliklerin ve işlevselliklerin artırılması sağlanarak, daha iyi kapasitans performansı içeren kompozit malzemelerin elde edilmesi mümkündür (Yan vd. 2017).

b) Gümüş-karbon temelli malzeme kompozitleri

Geniş yüzey alanı, iyi elektriksel iletkenlik ve döngü kararlılığı, kolay hazırlanışı avantajlarından dolayı karbon malzemeler elektrot malzemesi olarak yaygın kullanılmaktadırlar. Karbon temelli malzemeler ve soy metallerden oluşan kompozitler psedökapasitif davranış göstermezler ancak elektrokimyasal çift tabaka kapasitansını artırmaları beklenmektedir. Yeni bir karbon temelli malzeme türü olarak grafen, yüksek özgül yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği ve iyi mekanik özellikleri ile karbon nanotüplerden daha cazip düşük maliyetli bir alternatif malzeme haline gelmiştir (Yan vd. 2017).

c) Gümüş-iletken polimer kompozitleri

Son zamanlarda, bir başka önemli psedökapasitif malzeme olarak polimer temelli kompozitlerin ve bunların süperkapasitörlerde uygulamalarının yürütülmesi aktif olarak incelenmektedir. İletken polimerler arasında polianilin basit yapı, küçük enerji boşluğu ve yüksek elektrik iletkenliği avantajlarına sahiptir ve enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılan PANI/Ag kompozitleri, PANI aracılığıyla etkin yük transferine aracılık edebilecek yüksek derecede elektrik ileten Ag malzemesi göz önünde bulundurularak araştırmaya değer bir konudur (Yan vd. 2017).

### **2.7.2 Altın (Au)**

Altın gümüşe benzer olarak süperkapasitörler için elektrot malzemesi sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek iletkenliği, kararlılığı ve esnekliği ile altının elektrotlara dahil edilmesi elektrodun spesifik kapasitansını artırabilmektedir. Au nanoparçacıklarının rolü sadece elektriksel iletkenliği geliştirmek değil aynı zamanda yapısal kararlılığı artırmaktır. Au, yakıt hücreleri, elektroanaliz ve süperkapasitörler dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Au değerli ve nadir bulunan bir metal olduğundan, yüksek derecede aktif Au temelli malzemelerin hazırlanmasına ilişkin artan bir talep bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar, Au'nun metal oksitler, karbon temelli malzemeler ve polimerlerle birleştirilmesinin bu hedefe ulaşmanın en etkin yolu olduğunu kanıtlamaktadır (Yan vd. 2017).

#### **a) Altın-metal oksit kompozitleri**

Redoks aktif geçiş metal oksitlerinin iletken bir metal tabaka ile kaplanması, metal oksit esaslı elektrotların elektrik iletkenliğini iyileştirmek için etkin bir yaklaşımdır ve bu da süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarını büyük ölçüde artırabilmektedir. Mükemmel iletkenlik gösteren yüksek yoğunluklu nano gözenekli altın, üstün performans sağlayan yüksek elektrik/iyonik iletkenlik ve üstün kütle taşınımı gerçekleştirerek süperkapasitör performansının artırılabilmesini sağlamaktadır (Yan vd. 2017).

#### **b) Altın-karbon temelli malzeme kompozitleri**

Grafen, yüksek iletkenliği, yüksek yüzey alanı, esnekliği ve mükemmel mekanik özellikleri ile süperkapasitörler için mükemmel bir elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Grafenin Au nanoparçacıkları ile birleştirilmesi süperkapasitörler için çevre dostu ve düşük maliyetli bir elektrot malzemesi oluşturmaktadır. Bu elektrot

malzemesi süperkapasitör performansını büyük ölçüde geliştirebilmektedir (Yan vd. 2017).

c) Altın-iletken polimer kompozitleri

PANI, kolay sentez, yüksek kararlılık ve iyi iletkenlik özellikleri ile süperkapasitörler için potansiyel uygulamalara sahip, en ümit verici iletken polimerlerden birisidir. Literatür çalışmaları, PANI- Au kompozitlerinin süperkapasitörlerin performanslarını etkin bir biçimde artırdığını göstermektedir (Yan vd. 2017).

## 2.8 Metal Oksitler

Metal oksitler, kimya, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında çok önemli rol oynamaktadırlar. Metal elementleri çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilmektedir. Bu oksit bileşikleri iletken, yarı iletken ya da yalıtkan karakterleri gösterebilen elektronik yapıya sahip çok sayıda yapısal geometriyi beraberinde getirmektedir. Oksitler, mikroelektronik devreler, sensörler, piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri, korozyona karşı yüzeylerin pasivasyonu için kaplamalar ve katalizörler gibi teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Oksit nanoparçacıkları, sınırlı boyutları ve yüksek yoğunluklu köşe veya kenar yüzey alanları nedeniyle benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilmektedirler. Parçacık boyutu herhangi bir malzemede üç temel özeliği etkilemektedir.

Birincisi, yapısal özellikler, yani kafes simetrisi ve hücre parametreleridir. Yığın malzemelerde düşük bir kararlılığa sahip olan fazlar, nanoyapılarda çok kararlı hale gelebilmektedir. Bu yapısal olay  $TiO_2$ ,  $VO_x$ ,  $Al_2O_3$  ve  $MoO_x$  oksitlerinde tespit edilmiştir. Örneğin  $Al_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $CeO_2$  ve  $Y_2O_3$  nanoparçacıklarında, hücre parametrelerindeki değişikliklerle ilişkili boyut kaynaklı yapısal bozulmalar gözlenmektedir. Parçacık büyüklüğü azaldıkça, artan sayıdaki yüzey ve arayüzey atomları gerilme ve eş zamanlı yapısal bozulmalar oluşturmaktadır.

Boyutun ikinci önemli etkisi, oksidin elektronik özellikleri ile ilgilidir. Herhangi bir malzemede nanoyapı kuantum boyutu ve hapsedme etkilerini üretmektedir. Oksitler üzerinde incelenen kuantum hapsinin genel elektronik etkileri, eksiton seviyelerinin ve optik bant açıklığının enerji kayması ile ilgili olduğunu göstermektedir.

Yapısal ve elektronik özellikler katıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini yönlendirmektedir, üçüncü grup özellikleri boyuttan etkilenen basit bir sınıflandırmadır. Yığın hallerde birçok oksidin geniş bant boşlukları ve düşük reaktivitesi vardır. Oksit parçacığının ortalama büyüklüğündeki bir düşüş, iletkenlik ve kimyasal tepkimede güçlü etki ile bant boşluğu büyüklüğünü değiştirmektedir (Garcia ve Rodriguez 2007).

Demir oksit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), diğer metal oksitlere göre psedökapasitörler için daha çok istenen bir malzemedir. Çünkü oldukça geniş bir çalışma potansiyeline (-1.2-0.25) ve yüksek teorik kapasitansa sahiptir, CV’de tek başına redoks davranışı göstermektedir. Ayrıca doğada fazla miktarda bulunmaktadır, ekonomiktir ve toksisitesi azdır. Bu özellikleri  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ’ün elektrot malzemesi olarak uygun bir kullanıma sahip olmasını sağlamaktadır (Mondal vd. 2017).

### **2.8.1 Metal oksitlerin sentezi**

Metal oksit nanopartiküllerinin sentezi için yapılan çalışmaların geliştirilmesi güncel bir sorundur ve sentez yöntemleri temel olarak dönüşümlerin sıvı-katı ya da gaz-katı yapısına bağlı olarak iki ana grupta toplanabilmektedir. Sıvı-katı dönüşümler morfolojik özellikleri belirli ‘kimyasal’ değişim ile kontrol etmek için genellikle en yaygın kullanılan yöntemdir ve genellikle aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımı kullanılmaktadır. Bunların arasında geniş kullanım alanları olan bazı özel yöntemler geliştirilmiştir:

#### **a) Birlikte çöktürme yöntemi**

Bu yöntem, bir baz yardımıyla okso-hidroksit formunu çöktürmek için bir tuz başlatıcısını (klorür, nitrat vb.) su veya başka bir çözücü içinde çözmeyi içermektedir.

Metal oksitlerde büyüklük ve kimyasal homojenliğin kontrolü oldukça zordur. Bununla birlikte, yüzey aktif maddeler ve sonokimyasal yöntemler ürünlerdeki katının morfolojik özelliklerinin optimize edilmesi için yeni ve uygulanabilir alternatifler olarak ortaya çıkmaktadır.

b) Sol-jel yöntemi

Sol-jel yönteminde, bir başlatıcının hidrolizi ile metal oksitler elde edilmektedir. Moleküllerin su vermek üzere kondensasyonu, bir metal hidroksit ağının oluşmasına yol açmakta; hidroksil grupları kondensasyon ile polimerizasyona uğramakta ve yoğun gözenekli bir jel oluşturmaktadır. Uygun kurutma ve kalsinasyonlar ile ultra gözenekli oksitler elde edilmektedir.

c) Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyon veya miseller emülsiyon yöntemi su, yüzey aktif madde ve yağ içeren bir üçlü karışımdan oluşan yöntemdir. Sudaki metal başlatıcıları sulu damlacıklar içerisinde okso-hidroksitler olarak çöküp, yüzey aktif madde-hidroksit teması ile sınırlı boyutta mono disperslenmiş malzemeleri oluşturmaktadır.

d) Solvotermal yöntem ve hidrotermal yöntem

Bu yöntemde metal karışımları inert bir atmosferde kaynatılarak veya basınç yardımıyla otoklav kullanılarak termal olarak ayrıştırılmaktadır. Partikül büyüklüğünün kontrol edilmesi ve aglomerasyonu önlemek için tepkime ortamına genellikle uygun bir yüzey aktif madde eklenmektedir. Solvotermal yöntemde çözücü olarak organik çözücüler kullanılmaktadır.

Hidrotermal yöntemde solvotermal yöntemde olduğu gibi yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılmakla birlikte tek farkı çözücü ortamının su olmasıdır (Garcia ve Rodriguez 2007).

### 2.8.2 Metal oksitlerin kimyasal özellikleri

Metal oksitler adsorpsiyon ve kataliz uygulamalarında redoks ve asit/baz özelliklerinden dolayı kullanılmaktadırlar. Metal oksitlerin adsorbent ve katalizör olarak uygulamaları için gerekli olan üç temel özellik; yüzey atomlarının düzen ortamı, redoks özellikleri ve yüzey tabakalarındaki oksidasyon durumudur. Redoks ve asit/baz özellikleri birbiriyle ilişkilidir ve iki özellik arasındaki bağıntının bulunmasına ilişkin literatürde çok fazla girişim bulunmaktadır. Basit bir sınıflandırmada, değerlik yörüngesinde sadece s ve p elektronlarına sahip olan oksitler asit/baz katalizi için daha etkili olma eğilimindedirler, d ve f dış elektronlarına sahip olanlarsa daha geniş kullanım alanına sahiptirler.

Belirli koşullardaki katı, oksijen anyonları vererek ve gaz fazından oksijen alarak eş zamanlı olarak indirgeme ve reoksidasyona uğramakta ve redoks katalizörü olarak adlandırılmaktadır. Bu proses mikroskobik tersinirlik ve dinamik işletim gerektirmektedir. Yaygın olarak kabul gören mekanizma Mars van Krevelen tarafından geliştirilmiştir. Bu mekanizmada, redoks sistemlerinin elektronları ve yüksek oksijen kafesi hareketliliğini yönetmek için yüksek elektron iletim katyonları gerekmektedir.

Ayrıca, birçok oksit asit/baz özeliği göstermektedir. Oksit malzemeler, Bronsted ve Lewis asit/baz bölgelerini içerebilmektedir. Bronsted asit (A) ve baz (B) etkileşimleri,  $HA+B=A^-+HB^+$  olacak şekilde proton değişimini içermektedir. Lewis  $(B:)+A=^dB\rightarrow B^{d+}$  ile gösterildiği gibi asit-baz etkileşimini ölçmek için farklı bir yaklaşım önermiştir (Garcia ve Rodriguez 2007).

### 2.8.3 Grafen-metal oksit nanokompozitleri

İletken polimerlerin yanı sıra metal oksitler ( $RuO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $CoS$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_3O_4$  gibi) psedokapasitif kapasitörler için başka bir aktif elektrot malzemesidir. Bununla birlikte metal oksitlerin zayıf iletkenlik ve düşük işletim voltajı dezavantajları süperkapasitörlerin güç ve enerji yoğunluklarını büyük ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca, metal oksitlerin aglomere olmaya eğilimleri ve düşük döngü kararlılıkları onların daha

ileri uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Ancak, grafen-metal oksit kompozitleri ile yüksek kapasitans değerlerine ulaşmak mümkündür.

Grafen-metal oksit kompozitlerinin yük depolama mekanizması grafen-iletken polimer kompozitlerine benzemektedir. İlk olarak, grafen, metal oksit parçacıklarına dayanak noktası olması için geniş yüzeyler sağlamaktadır. İkincisi, grafen yük taşınım yollarını desteklemek için oldukça iletken bir matris görevi görmektedir. Üçüncüsü, grafen yüzeyinde biriken metal oksitler grafenin aglomerasyonunu önlemektedirler. Dördüncüsü, grafen şarj/deşarj işlemi sırasında aktif bileşenlerin mekanik bozulmasını kısıtlamaktadır, böylece grafen eşsiz yapısal ve mekanik özellikleri ile gelişmiş bir kararlılık sağlamaktadır.

Sonuç olarak, grafen-metal oksit kompozitleri her iki bileşenin eksikliklerini azaltmakla birlikte psedökapasitif ve elektrokimyasal çift tabaka performanslarının sinerjik etkilerini de bir araya getirebilmektedir (Fan vd. 2015).

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Grafen, metal, metal oksit ve iletken polimerden oluşan ikili ve üçlü nanokompozitleri temel alan süperkapasitör uygulamaları ile ilgili son yıllarda süreli yayınlarda yer alan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Rakhi vd. (2011), Süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere, metal oksit nanoparçacıklarını kimyasal olarak grafen (rGO) nanolevhaları üzerinde ( $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{RuO}_2/\text{rGO}$ ) elde etmeyi amaçlamışlardır. İkili kompozitin yapısal özelliklerini X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizleriyle, elektrokimyasal özelliklerini ise döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (CCCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle incelemişlerdir. rGO ve  $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{RuO}_2/\text{rGO}$  kompozitlerinin 20 mV/s'de kapasitanslarını sırasıyla 150, 195, 235 ve 365 F/g olarak bulmuşlardır. İkili kompozitlerin kapasitanslarının saf grafene göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Saf grafene ve ikili kompozitlere ait şarj/deşarj eğrilerlerinden belirlenen IR düşüşünün küçük olması bu elektrotların düşük iç dirence sahip olduğunu göstermiştir. 10 mA'da rGO'in kapasitansını 153 F/g,  $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{rGO}$  ve  $\text{RuO}_2/\text{rGO}$  kompozitlerinin kapasitanslarını sırasıyla 205, 245, 385 F/g olarak saptamışlardır. Grafen ve ikili kompozitlere ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi diyagramı incelenmiştir. Yüksek frekans bölgesi elektrot malzemesinin direncini göstermektedir, düşük frekans bölgesindeki çizginin doğrusal olması ideal kapasitör davranışdır ve elektrottaki iyon difüzyonunu göstermektedir. rGO,  $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{rGO}$  ve  $\text{RuO}_2/\text{rGO}$ 'ya ait eşdeğer seri dirençleri 2.50, 1.96, 1.53 ve 1  $\Omega$  olarak bulmuşlardır.

Shi vd. (2011), Solvothermal yöntemle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıklarını grafen tabakaları üzerinde sentezlemeyi başarmışlardır. Kütlece farklı oranlarda elde ettikleri  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  kompozitlerinin elektrokimyasal ölçümlerini gerçekleştirmişler ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  nanokompozitinin saf grafen ya da saf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu bulmuşlardır. Yaptıkları ölçümler sonucunda  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{rGO}=2.8$  kütle oranına sahip olan ikili kompozitin 5 A/g'da 480 F/g olan en yüksek spesifik

kapasitansa sahip olduğunu saptamışlardır. Bu kompozitin enerji yoğunluğunu 67 Wh/kg, güç yoğunluğunu 5506 W/kg olarak belirlemişlerdir.

Feng vd. (2011), Grafen/polianilin kompozitini elektrokimyasal sentez yöntemiyle elde etmeyi amaçlamışlardır. Kompozitin karakterizasyonunu SEM, TEM, XPS, FTIR, UV-Vis analizleriyle gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler ikili kompozit yapısının oluştuğunu göstermiştir. Kompozitin elektrokimyasal özelliklerini ise döngüsel voltametri (CV) ve galvonastatik şarj-deşarj analizleriyle incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda ikili kompozit yapısının yüksek spesifik kapasitansa (640 F/g), yüksek yüzey alanına, yüksek iletkenliğe, hızlı redoks özelliklerine ve uzun döngü ömrüne (1000 döngü sonrası %90 kararlılık) sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu özellikler ikili kompozit yapısının süperkapasitörler için uygun bir elektrot malzemesi olduğunu göstermiştir.

Sawangphruk vd. (2013), Grafen, polianilin (PANI) ve Ag nanoparçacıklarını (AgNP) içeren hibrit malzemesinin üretilmesini ve karbon fiber kağıtla (CFP) kaplanarak süperkapasitör uygulamalarında kullanılmasını amaçlamışlardır. Hibrit malzemenin üretilmesinde grafen oksit ve Ag iyonlarının oksitleyici olarak kullanılmasıyla anilin monomerlerinin polianiline dönüşümü sağlanmıştır. Kompozitin morfolojik ve yapısal özelliklerini SEM, TEM ve FTIR analizleriyle incelemişlerdir. TEM görüntülerinden gümüş nanoparçacıklarının yalnızca PANI kümelerinin üzerinde gözlemlendiği, grafen nanolevhaları üzerinde ise görülmediği belirlenmiştir. Bu durum  $\text{AgNO}_3$  ve GO'nin birlikte oksitleyici olduğunu doğrulamış, birbirleriyle tepkimeye girmediklerini göstermiştir. Üçlü kompozit yapının elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla CV ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde hazırlanan elektrotların -0,4-1,2 V tarama aralığındaki CV ölçümlerini incelediklerinde 5 mV/s 'de AgNP-PANI-grafen/CFP'ye ait spesifik kapasitansı 700 F/g olarak belirlemişlerdir. Tarama hızı ile kompozitlerin spesifik kapasitanslarındaki değişimi incelediklerinde, tarama hızı arttıkça spesifik kapasitansın azaldığını gözlemişlerdir. Bunun nedeni yüksek tarama hızında elektrolit yalnızca dış yüzeye uzanabilmesi ancak düşük tarama hızında elektrolitin dip gözeneklere girmek için yeterli süreyi bulmasıdır. Bazı kompozitlerin döngü sayısının artırılmasıyla kapasitanslarının değişimini

incelemişlerdir. Buna göre 3000 çevrim sonunda en yüksek stabilitenin (%97,5) AgNP/PANI/grafene ait olduğu saptamışlardır. Bu çalışma sonucunda gümüş nanopartikülleri ve grafenin polianilin yapısına katılmasıyla kompozit malzemesine yüksek spesifik kapasitans, yüksek stabilite ve uzun döngü ömrü özelliklerini kazandırıldığını belirlemişlerdir.

Dai vd. (2014), Spesifik kapasitans ve elektrik iletkenliği özelliklerini artırmak amacıyla MnO<sub>2</sub> nanoteli üzerine Ag oluşumunu sağlamayı amaçlamışlardır. Örneklerin XRD, EDS, SEM, TEM analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Analizler MnO<sub>2</sub> nanotelinin üzerinde Ag oluştuğunu göstermiştir. Kompozitin elektrokimyasal özelliklerini CV ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleriyle gerçekleştirmişlerdir.

Üçlü elektrot sisteminde, 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki MnO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> /Ag kompozitinin 0-1 V aralığında 50 mV/s'de CV ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. MnO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub>/Ag yapısının spesifik kapasitanslarını sırasıyla 85,1 F/g ve 396,4 F/g bulmuşlardır. İkili kompozit yapısının daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasının nedenini Ag'nin MnO<sub>2</sub>'nin elektron transferini kolaylaştırması olarak belirtmişlerdir.

Döngü sayısı ile birlikte kapasitans değişimini incelediklerinde 2000 döngü sonrasında MnO<sub>2</sub>/Ag ve MnO<sub>2</sub> yapılarının stabiliteyi sırasıyla %95,2 ve %74,6 olduğunu bulmuşlardır. MnO<sub>2</sub>/Ag yapısının daha yüksek stabiliteye sahip olmasının nedenini Ag nanopartikülünün MnO<sub>2</sub>'nin yapısını korumasıyla açıklamışlardır.

Patil vd. (2014), PANI'nin şarj/deşarj prosesi boyunca şişme ve büzülmesini engellemek için gümüş-aktif karbon/polianilin (Ag-AC/PANI) ince filmini elde etmeyi ve elektrokimyasal etkinliğini incelemeyi amaçlamışlardır. Üçlü kompozitin morfolojik ve yapısal özelliklerini FTIR, XPS, FE-SEM, HRTEM analizleriyle; elektrokimyasal özelliklerini ise EIS, CV ve galvanostatik şarj/deşarj yöntemleriyle incelemişlerdir. Nyquist grafiğinde en düşük direncin Ag-AC/PANI kompozitine ait olduğunu belirlemişlerdir. Düşük frekans bölgesindeki eğrilerin dik olması ise kompozit malzemelerinin iyi kapasitansa sahip olduğunu göstermiştir. PANI, Ag-PANI, AC/PANI ve Ag-AC/PANI'ye ait CV ölçümlerini -0,2-0,8 V tarama aralığında

incelemişler spesifik kapasitanslarını hesaplamışlardır. En yüksek spesifik kapasitansın Ag-AC/PANI (567 F/g) kompozitine ait olduğunu belirlemişlerdir. Galvanostatik şarj/deşarj ölçüm sonuçlarında eğrilerin üçgen şeklinde olmasından dolayı kompozit malzemelerinin iyi kapasitansa sahip olduklarını belirtmişlerdir. Deşarj eğrisindeki lineerlikten sapmanın PANI'nin direncinin fazla olmasından dolayı deşarja daha düşük voltajdan başlamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Galvanostatik şarj/deşarj ölçümünde de en yüksek kapasitansın Ag-AC/PANI'ye ait olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Çalışma sonucunda Ag ve AC'nin PANI matrisi içerisinde dağılmasıyla kompozit malzemesinin yüksek spesifik kapasitans, yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü özellikleri kazandığını belirlemişlerdir.

Ullah vd. (2015),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve grafenden oluşan kompoziti elektrot malzemesi olarak kullanmak üzere, üre ve nişastadan oluşan bir kombine indirgeyici ile, tek adımda, düşük maliyetle ve hidrotermal yöntem ile elde etmişlerdir. Elde ettikleri kompozitin yapısal analizlerini SEM ve XRD analizleriyle incelemişler ve kompozit oluşumunun gerçekleştiğini saptamışlardır. Elektrokimyasal analizlerini CV ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümleriyle gerçekleştirmişlerdir. 1 M KOH çözeltisinde 5 mV/s'de gerçekleştirilen ölçümler sonucunda en yüksek spesifik kapasitansın 286.6 F/g olarak  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  kompozitine ait olduğunu belirlemişlerdir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  kompozitinin saf grafen ve saf demir oksite göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olmasını, ikili kompozitin, demir formunun Fe(II)'den Fe(III)'e dönüşmesiyle oluşan demir oksit yüzeyindeki redoks tepkimeleri ile psedokapasitif davranış sergilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Kalambate vd. (2015), elektriksel çift tabaka malzemesi olarak grafen, pseudokapasitör malzemesi olarak polipirrol (PPy) ve yüksek iletkenlikli Ag nanoparçacıkları içeren bir hibrit malzeme üretmeyi amaçlamışlardır. Üçlü kompozitin morfolojik özelliklerini XRD, Raman, SEM ve TEM analizleriyle incelemişler ve üçlü kompozit yapısının oluştuğunu saptamışlardır. Kompozitin elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla CV, galvanostatik şarj/deşarj ölçümü ve EIS ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler grafen/AgNP/PPy üçlü kompozit yapısının PPy'e (153 F/g-0,9mA/g'da) göre daha yüksek spesifik kapasitansa (450 F/g-0,9mA/g'da) sahip

olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda üçlü kompozit yapısının 1000 döngü sonrası %92 stabiliteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuçlar grafen, polipirrol ve Ag nanoparçacıkları içeren kompozit yapısının süperkapasitörler için uygun bir elektrot malzemesi olduğunu göstermiştir.

Jin vd. (2015), Grafen/SnO<sub>2</sub>/polianilin üçlü nanokompozitini sentezlemiş ve süperkapasitör performansını incelemişlerdir. Üçlü kompozitin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla FTIR, Raman ve XRD analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu analizler sonucunda üçlü kompozit yapısının oluştuğunu belirlemişlerdir. Kompozitin elektrokimyasal özelliklerini CV, galvanostatik şarj/deşarj ve EIS yöntemleriyle incelemişlerdir. Üçlü kompozit için spesifik kapasitans 5mV/s'de 913 F/g olarak belirlenmiştir. 1000 döngü sonunda kompozitin kapasitesinin %90,8 karalılığa sahip olduğunu saptamışlardır. Üçlü kompozitin yüksek süperkapasitör performansını bileşenler arasındaki iyi etkileşime dayandırmışlardır.

Thakur vd. (2016), Politiyofen'in elektrokimyasal özelliklerini TiO<sub>2</sub> katkısıyla iyileştirmeyi ve en uygun TiO<sub>2</sub> derişimini bulmayı amaçlamışlardır. En uygun politiyofen:TiO<sub>2</sub> derişiminin 10:2 oranında olduğunu saptamışlardır. İkili kompozitin yapısal ve morfolojik özelliklerini FTIR, Raman, XRD, FESEM, EDX analizleriyle incelemişlerdir. Yapısal analiz incelemeleri ikili kompozit yapısının oluştuğunu göstermiştir. Kompozitin elektrokimyasal özelliklerini CV, galvanostatik şarj-deşarj ölçümü ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler politiyofen/TiO<sub>2</sub> ikili kompozitinin politiyofene göre daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek enerji yoğunluğu (5,54 Wh/kg-1A/g'da) ve yüksek güç yoğunluğuna (263,8 W/kg) sahip olan kompozitin süperkapasitörler için uygun bir elektrot malzemesi olduğu sonucuna varmışlardır.

Wang vd. (2016), rGO/PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitini hidrotermal yöntemle üreterek süperkapasitör uygulamaları için özelliklerini araştırmışlardır. Kompozit yapısının yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD, FTIR, Raman, FESEM ve TEM analizleriyle; elektrokimyasal özelliklerini CV ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümleriyle

incelemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda üçlü kompozit yapısının spesifik kapasitansı 0,62 A/g'da 464 F/g olarak belirlemişler, 2000 döngü sonunda kompozitin kapasitesinde %13,5'lik bir azalma olduğunu saptamışlardır. Kompozit yapısının süperkapasitör kullanımı için yüksek performansa sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Mousa vd. (2017), grafen, polianilin ve geçiş metal oksitlerinden oluşan kompozitler hazırlamışlardır. Kompozitlerin karakterizasyonunu XRD, FTIR, SEM, TEM, UV-vis spektroskopisi analizleriyle, elektrokimyasal özelliklerini CV, galvanostatik şarj/deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleriyle incelemişlerdir. Yaptıkları elektrokimyasal ölçümler sonucu, üçlü hibrit malzemenin en yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğunu bulmuşlardır. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi CoF/grafen (G)/ PANI elektrot malzemesinin 1123 F/g ile en yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu kompozitin 1A/g'da enerji yoğunluğunu 240 Wh/kg, güç yoğunluğunu 2680 W/kg olarak hesaplamışlar ve spesifik kapasitansın 2000 döngüden sonra %98.2 korunduğunu belirlemişlerdir. CoF/G/PANI hibrit malzemesinin bu mükemmel elektrokimyasal performansını bileşenler arasındaki sinerjik etkiye dayandırmışlardır.

Çizelge 3.1 İncelenen bazı örneklerin CV eğrilerinden vedeşarj verilerinden elde edilen kapasitans değerleri (Mousa vd. 2017)

| Elektrot   | $C \text{ (Fg}^{-1})$ 1 mV/s'de CV eğrisinden elde edilen | $C \text{ (Fg}^{-1})$ 1 A/g'dadeşarj verilerinden elde edilen |
|------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| G          | 223                                                       | 212                                                           |
| PANI       | 36                                                        | 28                                                            |
| CoF        | 54                                                        | 39                                                            |
| NiF        | 30                                                        | 22                                                            |
| Mag        | 13                                                        | 12                                                            |
| G/PANI     | 612                                                       | 431                                                           |
| G/CoF      | 256                                                       | 196                                                           |
| G/NiF      | 81                                                        | 70                                                            |
| G/Mag      | 23                                                        | 15                                                            |
| PANI/Mag   | 14,5                                                      | 15,5                                                          |
| PANI/CoF   | 60                                                        | 53                                                            |
| PANI/NiF   | 51                                                        | 46                                                            |
| G/Mag/PANI | 325                                                       | 259                                                           |
| G/CoF/PANI | 1123                                                      | 805                                                           |
| G/NiF/PANI | 645                                                       | 462                                                           |

Mondal vd. (2017), bağlayıcı içermeyen, yarı esnek, ince, katı hal süperkapasitör aygıtlarının üretimi için rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI (rGFP) üçlü kompozitini sentezlemişlerdir. Kompozitlerin karakterizasyonunu Raman, XRD, XPS, FESEM ve HRTEM analizleriyle gerçekleştirmişlerdir. Raman spektrumu ile nanokompozit içinde rGO varlığını, XRD ve XPS çalışmaları ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının varlığını kanıtlamışlardır. Elektrokimyasal ölçümleri sonucunda üçlü nanokompozitin 1A/g'da spesifik kapasitansını 283.4 F/g, maksimum enerji yoğunluğunu 47.7 Wh/kg, güç yoğunluğunu ise 550 W/kg olarak belirlemişlerdir. Nanokompozitin elektrokimyasal özelliklerinin 5000 döngü sonunda %78 sabit kaldığı sonucunu elde etmişlerdir.

Vignesh vd. (2018), MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarını kolay ve az maliyetli bir yöntem olan birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Elde edilen nanoparçacıkların yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD, FTIR ve SEM analizleriyle incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda 20-50 nm çapında küresel nanoparçacıklar elde ettiklerini belirlemişlerdir. Elektrokimyasal ölçümlerini 1M LiNO<sub>3</sub>, 1M Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve KOH kullanarak farklı elektrolitlerde gerçekleştirmişlerdir. Üçlü elektrot sisteminde yaptıkları ölçümler sonucunda 3,5M KOH, 1M LiNO<sub>3</sub> ve 1M Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> elektrolitlerinde en yüksek spesifik kapasitansı sırasıyla 1 A/g'da 173 F/g, 1 A/g'da 31 F/g ve 0,4 A/g akım yoğunluğunda 430 F/g olarak belirlemişlerdir. 3,5M KOH elektroliti kullanarak MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> elektrot malzemesinde 0,2 A/g akım yoğunluğunda, 245 F/g olan en yüksek spesifik kapasitansa, 126 Wh/kg ve 1207 W/kg olan güç ve enerji yoğunluğuna ulaşmışlardır. Elde edilen simetrik hücrenin 10000 döngü sonucunda %105 yüksek döngü kararlılığına sahip olduğunu saptamışlardır. Bu sonuçlar, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının süperkapasitör uygulamaları için uygun bir elektrot malzemesi olduğunu göstermiştir.

Bharadiya vd. 2019, polianilin kaplı grafen oksit nanokompozitlerini nitrik asit ve amonyum peroksidisülfat varlığında yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Farklı kütle oranlarında elde ettikleri nanokompozitlerde en yüksek spesifik kapasitansa PANI/GO10 örneğinde ulaşmışlardır. Spesifik kapasitanslarını 1 mv/s CV eğrisinde 276 F/g, 0,1 A/g akım yoğunluğunda GSD ölçümlerinden 246 F/g olarak belirlemişlerdir.

Literatürde grafenin biyokimyasal sentezine yönelik çalışmalara da rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda grafenin karakterizasyonu ve antibakteriyel özellikleri üzerinde yoğunlaşmış, ancak süperkapasitör uygulamasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır (Khanam vd. 2019).

Sürelî yayınlarda son yıllarda yapılan çalışmalar, süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluğu dezavantajını giderebilmek için elektriksel çift tabaka ve psedökapasitif etkinin birlikte kullanılmasıyla ultrayüksek kapasite özeliğine sahip olan hibrit malzemeler üzerine yoğunlaşıldığını göstermektedir. Süperkapasitör uygulamalarına yönelik sürelî yayınlara, iletken polimerler, karbon temelli malzemeler, metal ve metal oksitlerle yapılan nanokompozitlerin süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanıldıklarında bileşenler arası sinerjik etkilerinden dolayı üstün performans sergilediklerini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, PANI iletken polimeri elektron taşımını geliştirmekte, metal oksit nanoparçacıkları ise grafen tabakalarının aglomerasyonunu önlemekte ve faradaik proses sağlayarak toplam kapasitansı artırmaktadır. Metaller kompozit yapısına yüksek iletkenlik kazandırmakla birlikte grafen tabakalarının arasına girerek grafenin aglomerasyonunu önlemektedir. Grafen kullanımıyla ise spesifik yüzey alanı arttırılarak şarj-deşarj sonucu oluşabilecek şişme-büzülme kaynaklı deformasyon önlenmektedir.

Bu tez çalışmasında, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılması amacıyla yüksek spesifik kapasitans, yüksek enerji ve güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrüne sahip, grafen, gümüş, demir oksit ve polianilin bileşenlerinden oluşan nanokompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve süperkapasitör etkinlikleri incelenmiştir.

## 4. MATERİYAL ve YÖNTEM

### 4.1 Materyal

Çalışma kapsamında grafen sentezinde kullanılan grafit oksit (30 µm kalınlık, 500 µm ortalama boyut) Grafen Kimya Sanayi Şti.'den, glikoz Merck (Almanya), sodyum hidroksit (NaOH, ≥98%) Sigma-Aldrich (Almanya) firmalarından satın alınmıştır. Gümüş nanotanecek sentezinde kullanılan gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ , ≥99,5%) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Demir oksit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sentezinde kullanılan demir (II) klorür tetrahidrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ≥99,0%), demir (III) klorür heksahidrat ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ≥98%), demir (II) sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ≥99,0%) tuzları ve amonyum hidroksit çözeltisi ( $\text{NH}_3$ , 26%) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından, üre (≥99,5%) Merck firmasından satın alınmıştır. Polianilin sentezi için monomer olarak kullanılan anilin (≥99,5%), başlatıcı olarak kullanılan amonyum per sülfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , ≥98%) ve katkılayıcı olarak kullanılan dodesil benzen sülfonik asit ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , 70%) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

### 4.2 Yöntem

Deneysel çalışmalar, grafit oksitten grafen sentezi, grafen/demir oksit nanokompozitinin sentezi, grafen/gümüş/demir oksit nanokompozitinin sentezi, polianilin sentezi, grafen/demir oksit/polianilin nanokompozitinin sentezi ve grafen/gümüş/demir oksit/polianilin nanokompozitinin sentezi aşamalarından oluşmaktadır. Daha sonra sentezlenen örnekler karakterize edilmiştir.

#### 4.2.1 Grafit oksitten grafen (rGO) sentezi

Grafit oksit tabakalarından grafen oksit elde edilmesi için ultrasonik banyo (Elmasonic S 70 H, 150W) kullanılmıştır. Bunun için 0,5 mg/mL (50 mL deiyonize su) derişimindeki grafit oksit dispersiyonları hazırlanmış ve pH'ları amonyak çözeltisi ile 2,5'den yaklaşık 10 civarına getirilmiştir. Grafit oksit dispersiyonları oda sıcaklığında

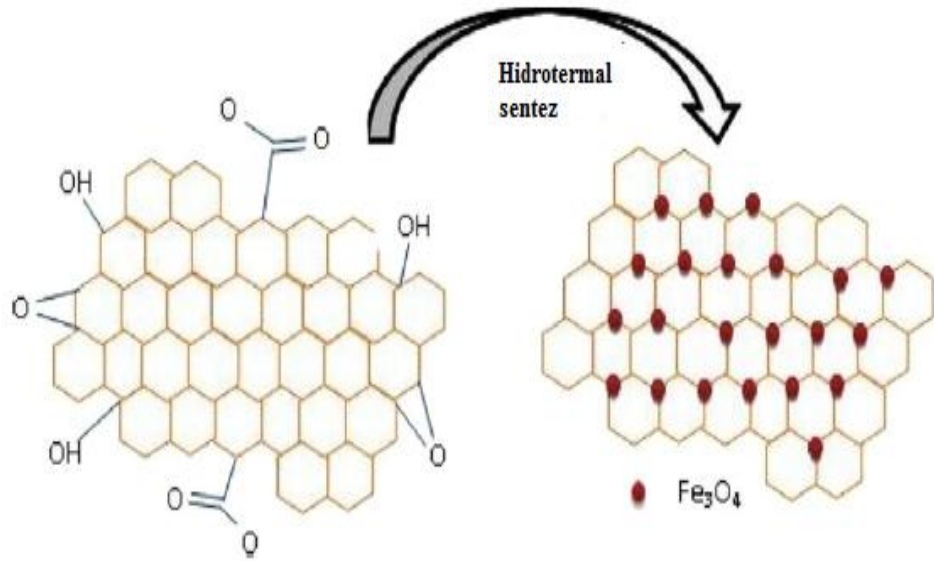
bir saat süre ile sonikasyon işlemine tabi tutularak grafen oksit dispersiyonları elde edilmiştir.

Grafen sentezinde, grafen oksit dispersiyonlarının indirgenmesi için liken ile glikoz ve NaOH'dan oluşan karışım kullanılmıştır.

Grafen oksit dispersiyonlarının sıcaklığı, yağ banyosu içerisinde ve geri soğutucu altında 95 °C'ye çıkarılmıştır. Isıtılan grafen oksit dispersiyonlarının içerisine belli oranda glikoz ve sodyum hidroksitten oluşan karışım ya da liken özütü eklenerek kimyasal indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen indirgenmiş grafen oksit (grafen) ürünü süzme düzeneğinde saf su ile birkaç defa yıkanarak saflaştırılmış ve 60 °C'de vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuştur (Kalambate vd. 2015).

#### **4.2.2 Grafen/demir oksit (rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanokompozitinin sentezi**

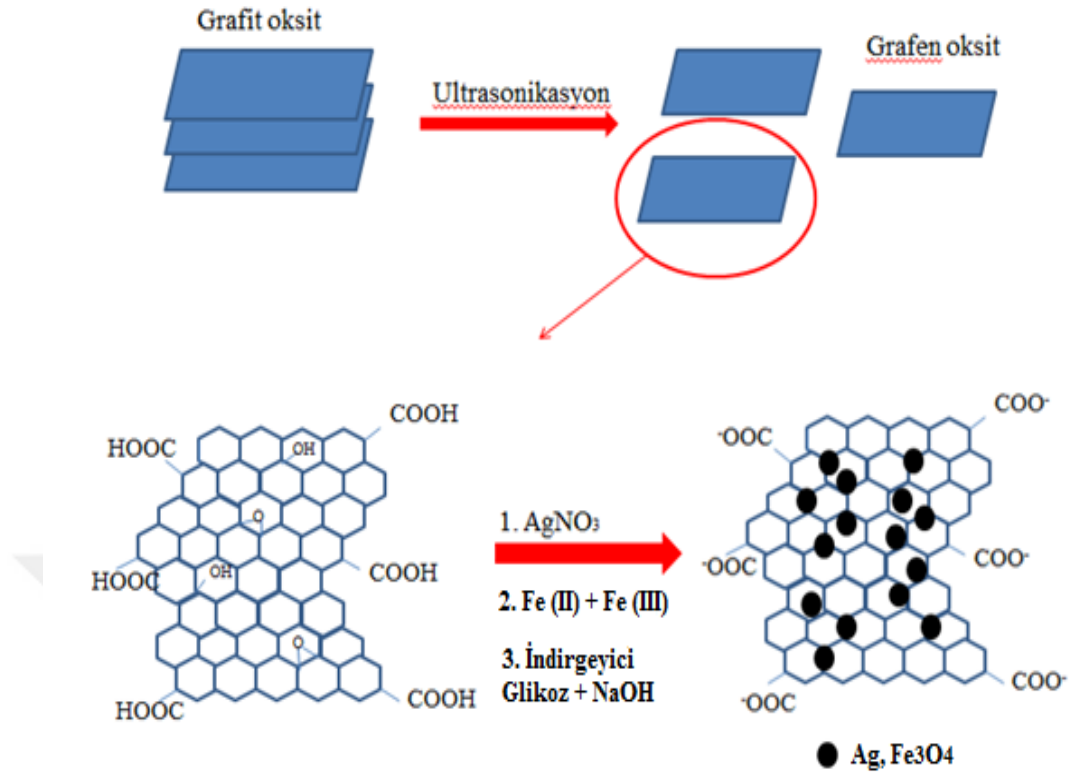
rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemde grafit oksit/demir sülfat kütleli oranının rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti üzerine etkileri incelenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminde bir saat soniklenen grafit oksit dispersiyonuna grafit oksit/demir sülfat kütleli oranının 0,1-0,5 aralığında değiştirilerek farklı kütlelerde demir sülfat tuzu (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) eklenmiştir. Bu karışım bir saat karıştırıldıktan sonra alkali ortam yaratmak için belli miktar NaOH (pH 10) eklenmiştir ve 45 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında karışıma 3,2 g üre eklenmiş ve bir süre karıştırılarak otoklava alınmıştır. Tepkime 12 saat süreyle 180 °C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örnek saf su ile birkaç kez yıkanarak 60 °C'de vakum etüvünde 24 saat süre ile kurutulmuş ve rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti elde edilmiştir (Şekil 4.1) (Ullah vd. 2016). Hazırlanan kompozitler rGO1Fe2 (GO/Fe tuzu, kütlece; 1:2), rGO1Fe4 (GO/Fe tuzu, kütlece; 1:4), rGO1Fe6 (GO/Fe tuzu, kütlece; 1:6) ve rGO1Fe9 (GO/Fe tuzu, kütlece; 1:9) şeklinde simgelenmiştir.



Şekil 4.1 rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin hidrotermal sentezi (Ullah vd. 2016)

#### 4.2.3 Grafen/gümüş/demir oksit (rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanokompozitlerinin sentezi

rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin sentezinde grafen oksit dispersiyonuna eklenen AgNO<sub>3</sub> sulu çözeltisinin derişimi ve demir (II) ve demir (III) tuzları karışımından oluşan çözelti derişiminin üçlü nanokompozit özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Grafen oksit dispersiyonuna kütlece aynı oranda AgNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek bir saat boyunca manyetik karışmaya bırakılmıştır. AgNO<sub>3</sub>'ün grafen oksit tabakalarında dağılması sağlandıktan sonra GO ve Ag'ye göre kütlece 2, 6 ve 8 kat ve molce Fe (III)/Fe (II) oranı 2 olacak şekilde demir(II) ve demir (III) tuzundan oluşan çözelti bu karışıma eklenmiş ve iki saat boyunca karışması sağlanmıştır. Bu karışım geri soğutucu altında, azot ortamında 80 °C'ye ısıtılmış ve bazik ortam oluşturmak için NH<sub>3</sub> eklenerek sabit sıcaklıkta, bir saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karışması sağlanmıştır. Bir saatin sonunda glikoz yavaş yavaş damlatılarak indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve tepkimenin dört saat boyunca devam etmesi sağlanmıştır. Glikozla indirgemedede bazik ortam katalizör görevi görmüştür. Elde edilen ürün saf su ile yıkanarak saflaştırılmış ve 60 °C'de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutularak rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompoziti hazırlanmıştır (Şekil 4.2). Hazırlanan kompozitler, rGO1Ag1Fe2 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu, kütlece; 1:1:2), rGO1Ag1Fe6 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu, kütlece; 1:1:6), rGO1Ag1Fe8 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu, kütlece; 1:1:8) şeklinde simgelenmişlerdir.



Şekil 4.2 rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozit sentezi

#### 4.2.4 Polianilin (PANI) sentezi

PANI sentezi için monomer olarak anilin, katkılayıcı olarak kullanılan 0,2M DBSA sulu çözeltisine (20 mL) eklenerek farklı derişimlerde monomer çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma ile APS (anilin/APS, 1:1 mol) içeren sulu çözelti (20 mL) hızlıca monomer çözeltisine eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir gece süreyle karışmaya bırakılmıştır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL etanol ile seyreltilerek süzmeye hazır hale getirilmiştir ve saf su ile yıkanarak 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur (Huber 2003).

#### 4.2.5 Grafen/demir oksit/polianilin (rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) nanokompozitlerinin sentezi

Bölüm 4.2.2’de belirtildiği gibi hidrotermal yöntemle elde edilen rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> örneklerinden 40 mg alınıp içerisine 0,2 M DBSA eklenerek sulu çözeltileri hazırlanmış

ve sonikasyon ile dispers edilmiştir. Elde edilen  $rGO/Fe_3O_4$  dispersiyonunun içerisine kütlece 4 ve 8 kat anilin olacak şekilde farklı derişimlerde anilin ve 0,2 M DBSA eklenerek  $rGO/Fe_3O_4$ /anilin sulu çözeltisi (20 mL) hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım bir saat süreyle ultrasonik etkiye maruz bırakılmıştır. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma altında molce anilinin iki katı APS içeren sulu çözelti (20 mL) hızla  $rGO/Fe_3O_4$ /anilin çözeltisine eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL etanol ile seyreltilerek süzmeye hazır hale getirilmiştir ve saf su ile yıkanarak 60 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentezlenen kompozitler  $rGO1Fe8PANI4$  ( $rGO1Fe8$ :anilin; 1:4, kütlece),  $rGO1Fe16PANI4$  ( $rGO1Fe16$ :anilin; 1:4, kütlece) ve  $rGO1Fe16PANI8$  ( $rGO1Fe16$ :anilin; 1:8, kütlece) şeklinde simgelenmiştir.

#### **4.2.6 Grafen/gümüş/demir oksit/polianilin (rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI) nanokompozitlerinin sentezi**

Bölüm 4.2.3'de belirtildiği gibi elde edilen  $rGO/Ag/Fe_3O_4$  örneklerinden 40 mg alınıp içerisine 0,2 M DBSA eklenerek sulu çözeltileri hazırlanmış ve sonikasyon ile dispers edilmiştir. Elde edilen dispersiyonun içerisine farklı derişimlerde,  $rGO/Ag/Fe_3O_4$  kompozitine göre kütlece 2,4 ve 8 kat olacak şekilde anilin ve 0,2 M DBSA eklenerek  $rGO/Ag/Fe_3O_4$ /anilin sulu çözeltisi (20mL) hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti bir saat süreyle ultrasonik etkiye maruz bırakılmıştır. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma altında molce anilinin iki katı APS içeren sulu çözelti (20 mL) hızla  $rGO/Ag/Fe_3O_4$ /anilin çözeltisine eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL etanol ile seyreltilerek süzmeye hazır hale getirilmiştir ve saf su ile yıkanarak 60°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentezlenen kompozitler  $rGO1Ag1Fe6PANI2$  ( $rGO1Ag1Fe6$ :anilin; 1:2, kütlece),  $rGO1Ag1Fe6PANI4$  ( $rGO1Ag1Fe6$ :anilin; 1:4, kütlece) ve  $rGO1Ag1Fe6PANI8$  ( $rGO1Ag1Fe6$ :anilin; 1:8, kütlece) olarak simgelenmiştir.

### **4.3 Karakterizasyon**

Elde edilen grafen oksit, grafen, grafen/demir oksit nanokompoziti, grafen/gümüş/demir oksit nanokompoziti, polianilin, grafen/demir oksit/polianilin nanokompoziti ve grafen/gümüş/demir oksit/polianilin nanokompozit yapıları aşağıda belirtilen analiz yöntemleri uygulanarak karakterize edilmiştir.

#### **4.3.1 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi**

FTIR analizleri için SHIMADZU FTIR-8400 S cihazı kullanılmıştır. Toz halindeki örnekler potasyum bromür (KBr) ile tablet haline getirilmiş ve analizler  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

#### **4.3.2 UV-görünür bölge spektrofotometre analizi**

UV-görünür bölge spektrumları SHIMADZU UV 1601 spektrofotometresi ile elde edilmiştir. Örneklerin UV-görünür bölge spektrumları için, elde edilen çözeltiler deiyonize su ile seyreltilmiştir ve 200-900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

#### **4.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi**

Morfolojik özellikler FEI QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Örnekler, toz halinde kurutulmuş kompozitin deiyonize su içerisinde sonikasyon yardımıyla dispers edilmesi ve bu dispersiyonun alüminyum folyo bant üzerine damlatılmasıyla hazırlanmıştır.

#### **4.3.4 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi**

Hazırlanan örneklerin TEM ölçümleri, 80 kV hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G<sup>2</sup> Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler, toz halinde kurutulmuş

kompozitin deiyonize su içinde sonikasyon yardımıyla dispers edilmesi ve bu dispersiyonun karbon kaplı bakır gride damlatılmasıyla hazırlanmıştır.

#### 4.3.5 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA ölçümleri toz halindeki katı örneklerde sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi amacıyla 25-800°C sıcaklık aralığında, havada ve 10°C/dk sıcaklık artış hızı ile Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazında (TGA) gerçekleştirilmiştir.

#### 4.4 Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal analizlerde Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanılmıştır.

Üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilen ölçümlerde çalışma elektrodu olarak camısı karbon elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Nafyon ve etanol ile karıştırılan örnek camısı karbon elektrodun yüzeyine damlatılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Polianilin içermeyen örneklerin CV ölçümleri 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak ve -1,2 ile -0,2 V çalışma aralığında gerçekleştirilmiştir, GŞD ölçümleri 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak ve 0,5-5 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Polianilin içeren örneklerin CV ölçümleri 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak ve 0-0,8 V çalışma aralığında yapılmıştır, GŞD ölçümleri 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak, 0,5-5 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri 0,01 Hz-150 kHz frekans aralığında tamamlanmıştır.

Kullanılan ikili elektrot hücresinin temel bileşenleri, iki elektrot (1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip paslanmaz çelik levhaların yüzeyleri) ve bu iki elektrot arasında bulunan iyon transferine yardımcı elektrolit sıvısıyla (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) doyurulmuş gözenekli yapıya sahip seperatörden oluşmaktadır. Elde edilen örnek karbon siyahı, polivinil florür (PVDF) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) ile karıştırılarak (aktif madde:karbon siyahı:PVDF+NMP, 80:10:10%, kütlece) elektrot malzemesi elde edilmiştir.

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışma, grafit oksitten grafen sentezi, grafen/demir oksit, grafen/gümüş/demir oksit, polianilin, grafen/demir oksit/polianilin ve grafen/gümüş/demir oksit/polianilin örneklerinin sentezi ile yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu aşamalarından oluşmaktadır.

### 5.1 Grafit Oksitten Grafen Sentezi

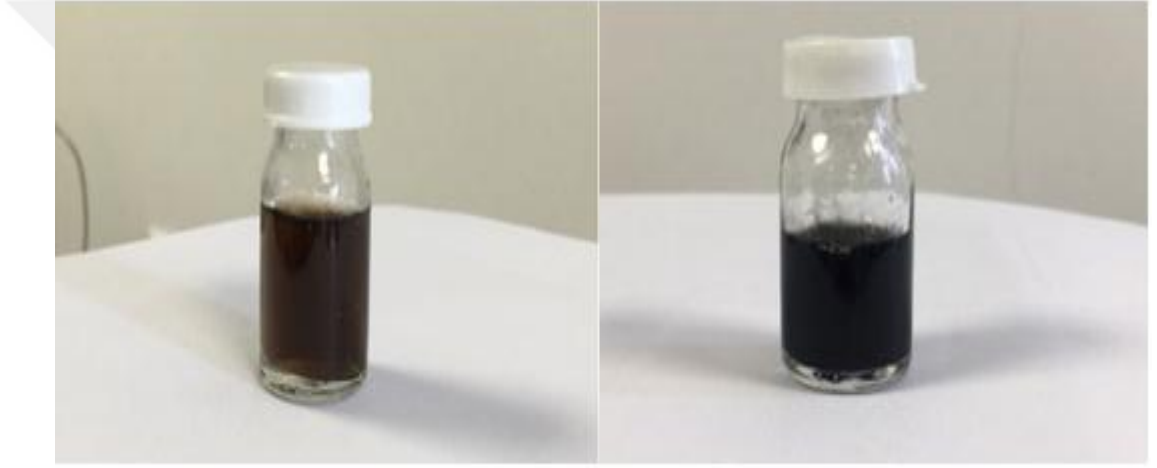
Grafit oksidin tabakalarına ayrılarak grafen oksit elde edilmesi için, farklı derişimlerde (0,25-1 mg/mL) grafit oksit dispersiyonları hazırlanmış ve ultrasonik banyoda, oda sıcaklığında bir saat süre ile ses ötesi dalgalarla etkileştirilmiştir.

Elde edilen grafen oksit dispersiyonu yüzeyinde negatif yüklü hidroksil, epoksi, karboksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Bu nedenle hidrofiliktir ve suda çabuk dağılmaktadır. Ayrıca, bu gruplardan dolayı grafen oksit tabakaları negatif yükle yüklenmektedir ve bu tabakaların elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kararlı grafen oksit kolloidlerinin oluşumu gözlenmektedir (Singh vd. 2011). Bu durum göz önüne alınarak grafit oksit dispersiyonunun pH'ının grafen oksit tabakaları oluşumu üzerinde etkili olabileceği öngörülmüştür. Bu nedenle, grafit oksit dispersiyonunun pH'ı amonyak çözeltisi kullanılarak 10 civarına ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, en uygun grafit oksit dispersiyonu derişiminin en uzun süre kararlılığını koruyan 0,5 mg/mL olmasına ve ultrasonik etkileşimin bazik ortamda yapılmasına karar verilmiştir.

Elde edilen grafen oksitten grafen sentezi için kimyasal indirgeme yöntemi uygulanmıştır. Liken özütü ile grafen oksitten grafen elde edilebildiği görülmüş ancak rGO tabakaları üzerinde kalan özüt kalıntılarından dolayı iletkenlik beklenenden düşük olduğu için indirgeme işleminde indirgeyici olarak glikoz ile NaOH'dan oluşan karışım kullanılmıştır.

Grafen oksidin glikoz ile indirgenmesinde süre (1-24 sa) ve sıcaklığın (60 °C-95 °C) indirgeme işlemi üzerine etkisi incelenmiştir.

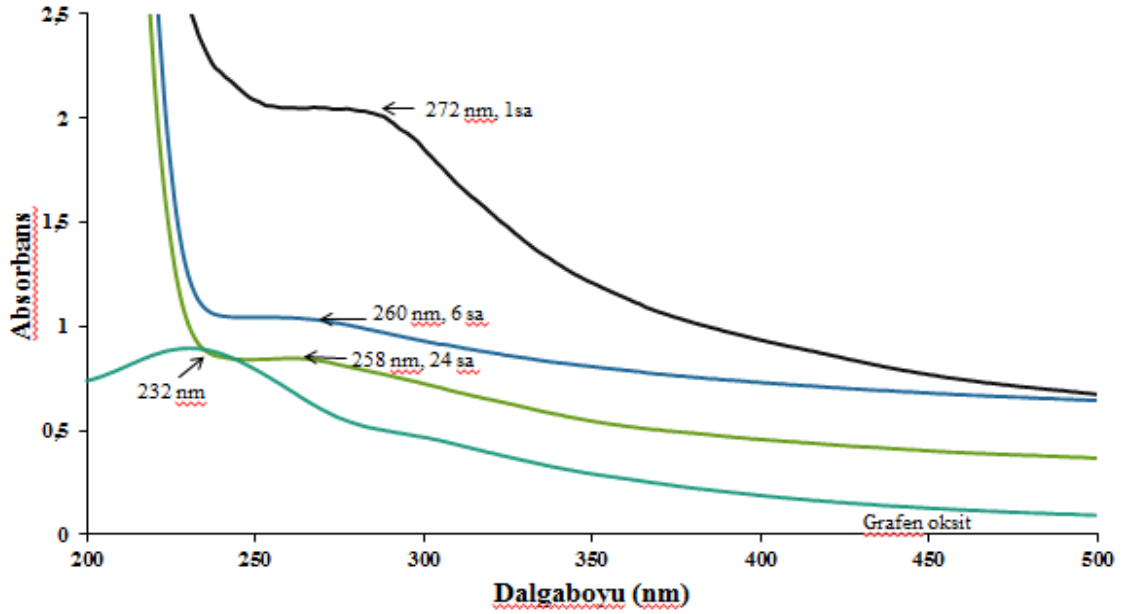
Grafen oksidin glikoz ve NaOH karışımından oluşan çözelti ile indirgenmesinde kahverengi olan grafen oksit dispersiyonunun rengindeki değişme sonucunda siyaha dönüşmektedir (Şekil 5.1). Bu durum grafen oksit yüzeyindeki fonksiyonel grupların uzaklaştırıldığı yani grafen eldesinin göstergelerinden birisidir ve grafen oksidin SPR bandının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Fonksiyonel grupların uzaklaştırılması grafen tabakalarının hidrofobikliğine neden olmaktadır.



Şekil 5.1 a. Grafen oksit sulu dispersiyonu, b. Grafen sulu dispersiyonu

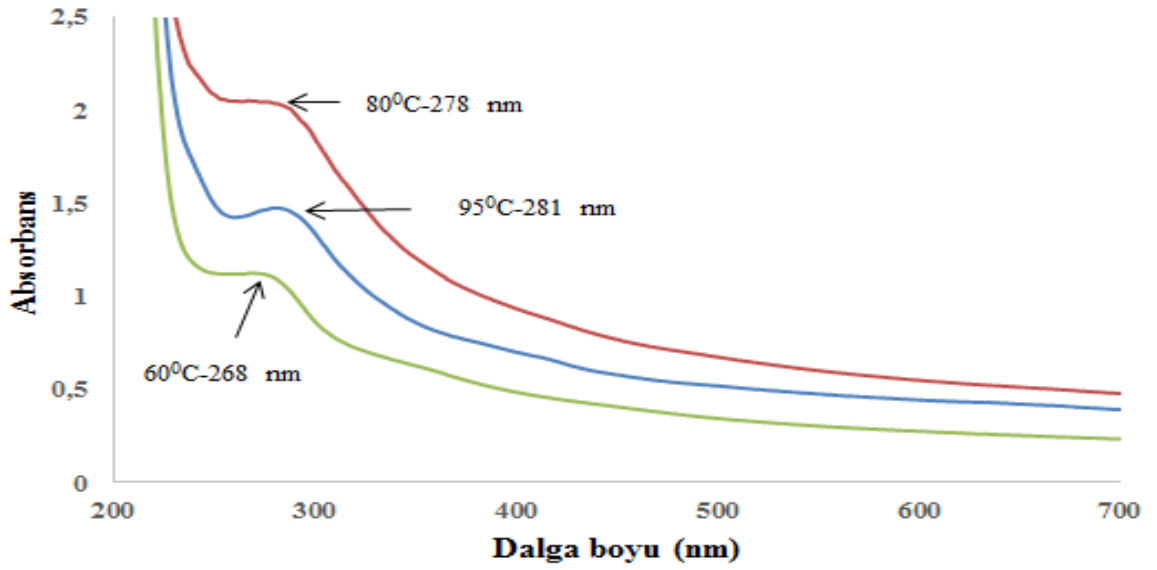
Şekil 5.2’de sabit sıcaklıkta (95 °C), farklı sürelerde glikoz ve NaOH ile indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Grafen okside ait 232 nm’de bulunan pik aromatik C-C bağlarının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden, 301 nm’deki pik ise C=O bağlarının  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Grafen örneğinin UV spektrumunda ise, 301 nm’deki absorpsiyon pikinin kaybolduğu ve 232 nm’deki karakteristik pikin 1, 6 ve 24 saatlerde sırasıyla 272, 260 ve 258 nm’ye kaydığı görülmektedir. Bu durum grafen oksidin grafene indirgenmesiyle fonksiyonel grupların uzaklaştığının ve grafen tabakalarının elektronik yapısının restore edildiğinin göstergesidir. Elde edilen bulgular süreli yayınlar ile uyumludur (Lui vd. 2012, Ullah vd. 2016).

Elde edilen bulgulardan en iyi indirgemenin 1 saatte (272 nm) gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle sonraki deneyler için indirgenme süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.



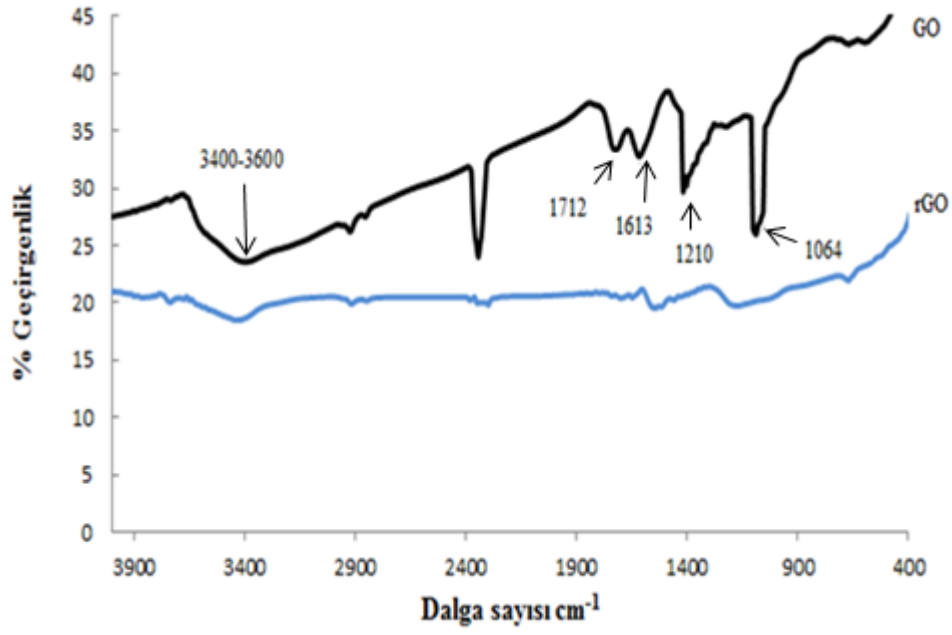
Şekil 5.2 Farklı sürelerde, 95 °C’de glikoz ile indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 5.3’de GO ve indirgeme süresi 1 saat alınarak farklı sıcaklıklarda indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. En iyi indirgenmenin 232 nm’de bulunan,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan grafen oksit pikinin 281 nm’ye kaymasıyla 95 °C’de olduğu görülmüştür ve sonraki deneyler için indirgeme sıcaklığı 95 °C olarak belirlenmiştir



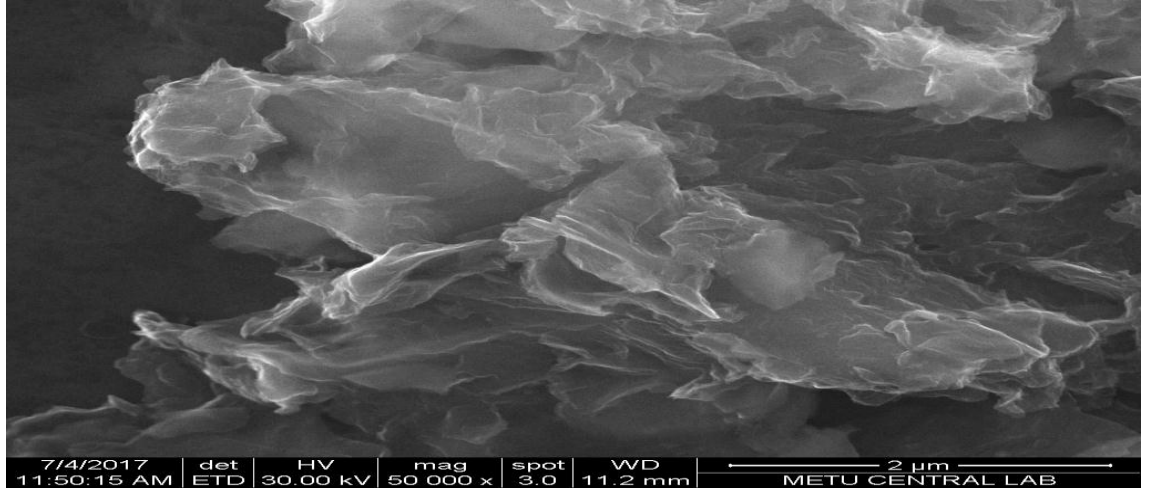
Şekil 5.3 Farklı sıcaklıklarda, 1saat süreyle indirgenen grafene ait UV-görünür bölge spektrumu

Grafen oksit ve 95 °C’de, 1 saat süreyle glikoz+NaOH indirgeyicisi kullanılarak indirgenmiş grafen okside ait FTIR spektrumları şekil 5.4’de verilmiştir. Grafen okside ait FTIR spektrumunda literatür ile uyumlu olarak, 3400 ile 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki yayvan pik O-H (hidroksil grubu) gerilme titreşimlerini, 1712  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik C=O (karboksil) gerilme titreşimini, 1404  $\text{cm}^{-1}$  OH deformasyon titreşimini, 1613  $\text{cm}^{-1}$  C=C aromatik bağı ve 1064  $\text{cm}^{-1}$  piki C-O alkoksi bağı göstermektedir (Mondal vd. 2017). Grafene ait FTIR spektrumunda, grafen oksit yapısında var olan fonksiyonel grupların grafen yapısından büyük ölçüde uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır.

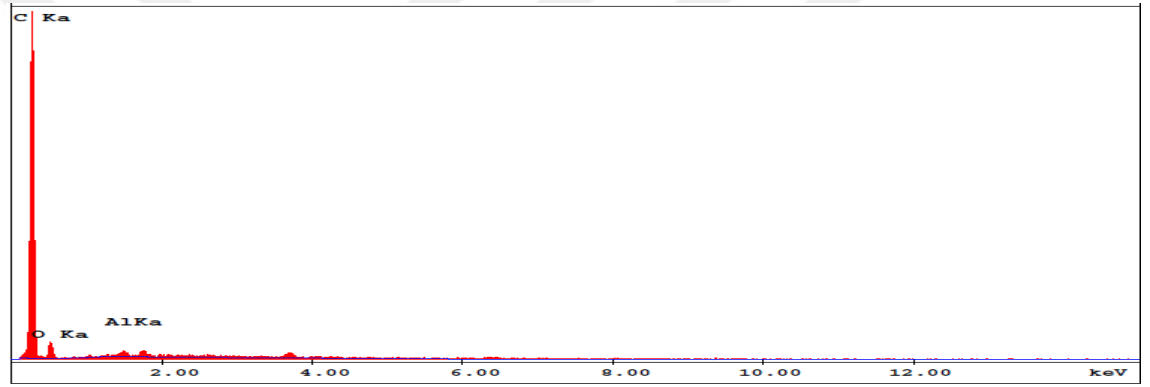


Şekil 5.4 Grafen oksit ve grafene (95 °C, 1 saat) ait FTIR spektrumu

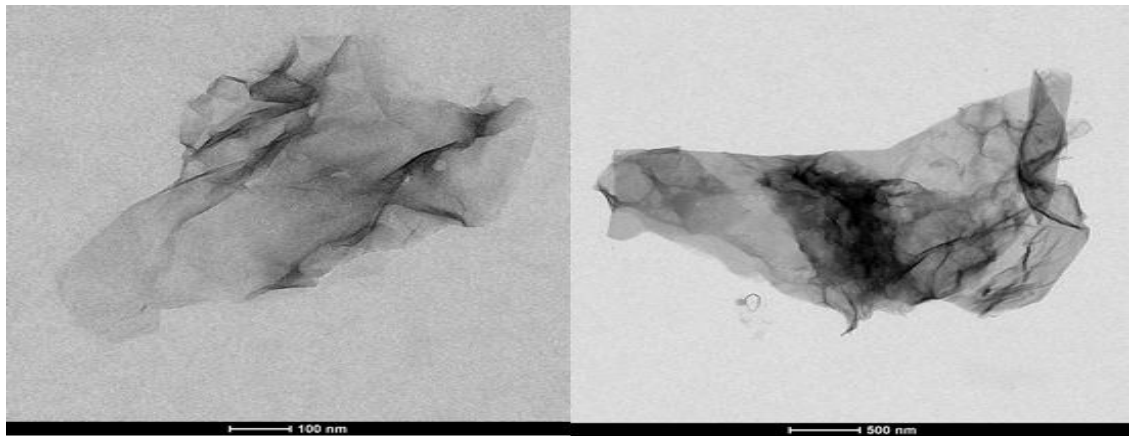
Şekil 5.5’de grafene ait SEM, TEM görüntüleri ve EDS spektrumu verilmiştir. rGO’ya ait SEM görüntüsünde kıvrımlı, birbirine benzeyen ve rastgele dağılmış ince tabakalar görülmektedir (Şekil 5.5 a). EDS spektrumu ise grafenin kimyasal yapısında olması gerektiği gibi C ve O atomlarından oluştuğunu göstermektedir (Şekil 5.5 b). TEM görüntülerinde tabakalı grafen yapısı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.5 c).



(a)



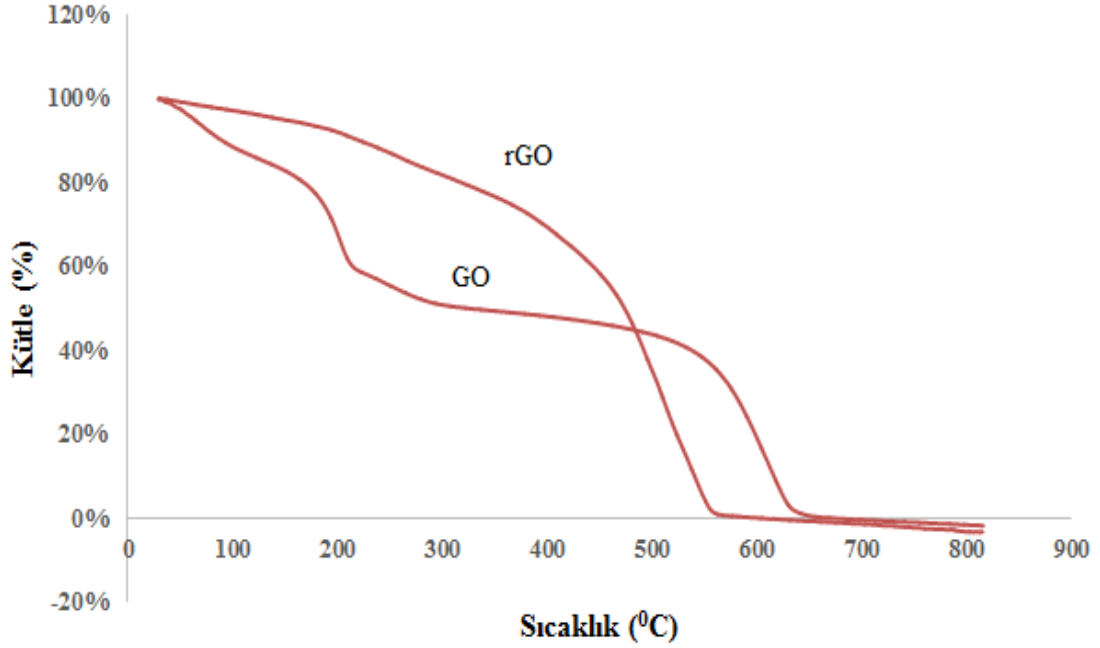
(b)



(c)

Şekil 5.5 rGO'ya ait (95 <sup>0</sup>C, 1saat) a. SEM görüntüsü b. EDS spektrumu c. TEM görüntüleri

Hazırlanan grafen oksit ve grafen örneklerinin TGA sonuçları şekil 5.6’da verilmiştir. Buna göre GO örneğindeki ilk kütle kaybı 150 °C-200 °C’de oksijenli gruplarda görülmektedir. Daha sonraki kütle kaybı karbonun iskelet yapısının bozulmasıyla gerçekleşmektedir. İndirgenmiş grafen oksitte oksijenli gruplar fazla bulunmadığından ilk kütle kaybının bulunmadığı görülmektedir (Yazıcı vd. 2016).



Şekil 5.6 GO ve rGO’ya (95 °C, 1saat) ait TGA sonuçları

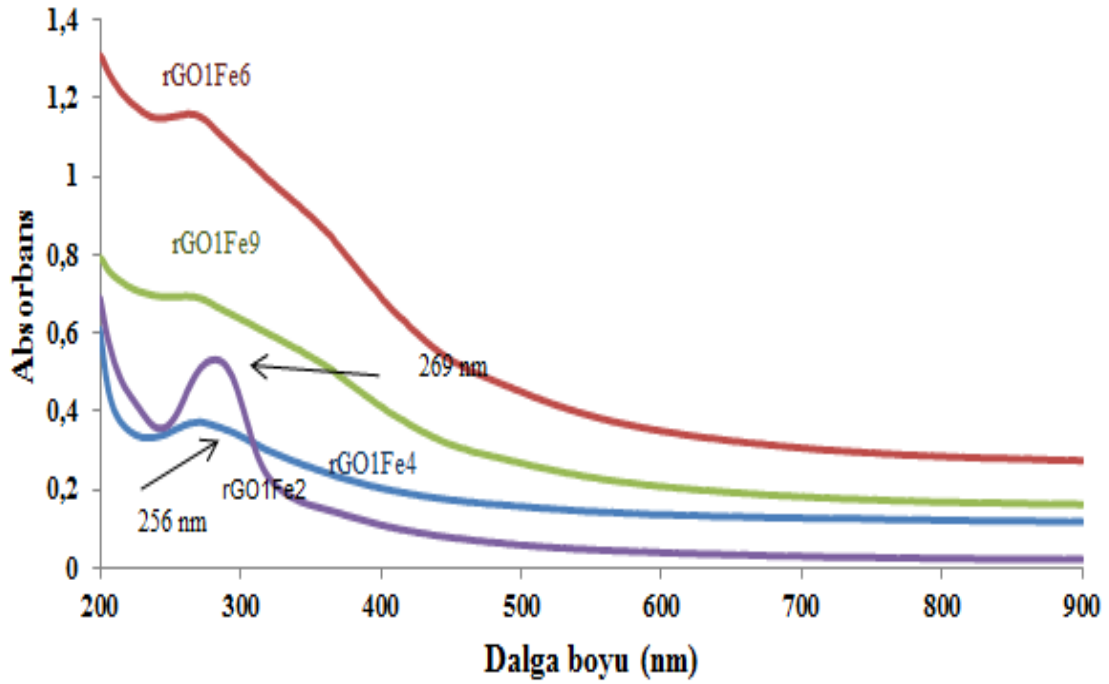
## 5.2 rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozitlerinin Sentezi

rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin sentezi hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde grafit oksit/demir sülfat kütleli oranının rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitinin özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Nanokompozitler 180 °C’de, 12 saat boyunca otoklavda sentezlenmişlerdir. Grafen oksit/demir sülfat kütleli oranının 0,1-0,5 aralığında değiştirilerek deneyler tekrarlanmıştır.

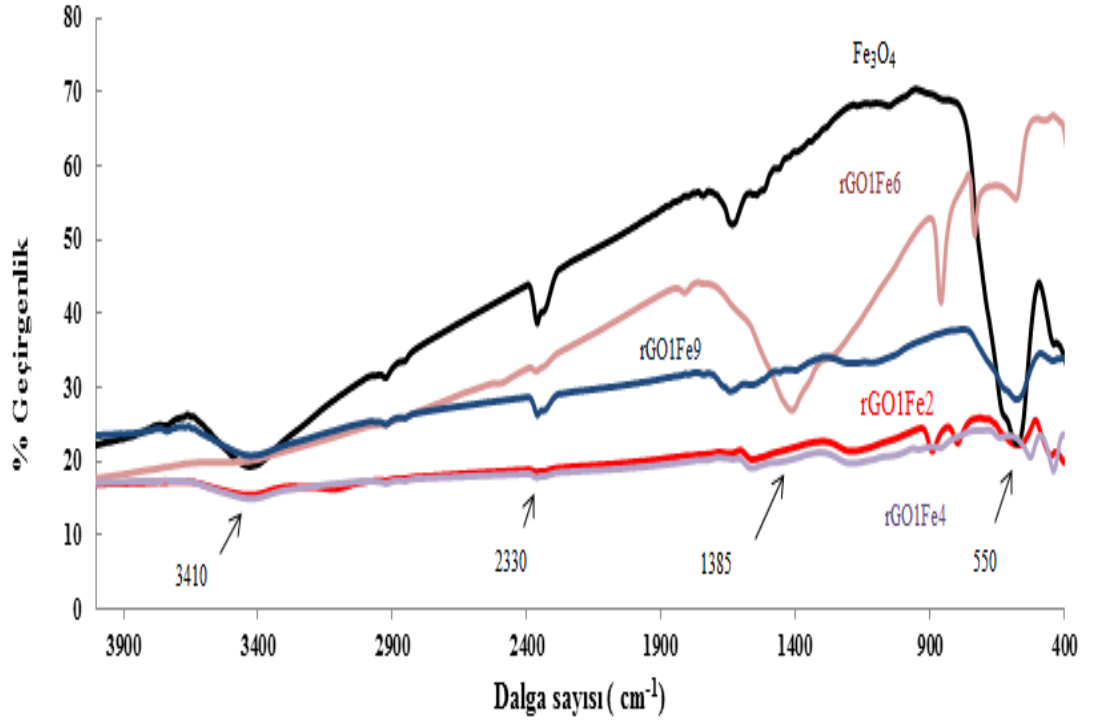
Grafen oksit/demir sülfat tuzu kütleli oranına göre adlandırılmış olan, rGO1Fe2 (GO/Fe tuzu; 1:2), rGO1Fe4 (GO/Fe tuzu; 1:4), rGO1Fe6 (GO/Fe tuzu; 1:6) ve rGO1Fe9 (GO/Fe tuzu; 1:9) nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları, 232

nm’de bulunan,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan grafen oksit pikinin 256, 269 nm’ye kaymasıyla GO yapısının rGO’ya indirgenliğini göstermektedir. En iyi indirgenmenin 269 nm’de rGO1Fe2 nanokompozit yapısında gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.7).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve bu nanokompozitlere ait FTIR spektrumları şekil 5.8’de verilmiştir. FTIR spektrumunda bulunan 550 cm<sup>-1</sup>’deki pik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısındaki Fe-O bağına aittir, 3410, 2330 ve 1385 cm<sup>-1</sup>’deki pikler ise çözücü olarak kullanılan sudan kaynaklanmaktadır (Chaki vd. 2015). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’de bulunan Fe-O bağına ait 550 cm<sup>-1</sup>’deki pikin sentezlenen rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinde de bulunduğu ve GO yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait piklerin nanokompozitlerde neredeyse yok olduğu görülmektedir. Bu durum sentezlenen nanokompozitlerde grafen yapısının oluştuğunun ve bu yapıya Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün bağlandığının bir göstergesidir.

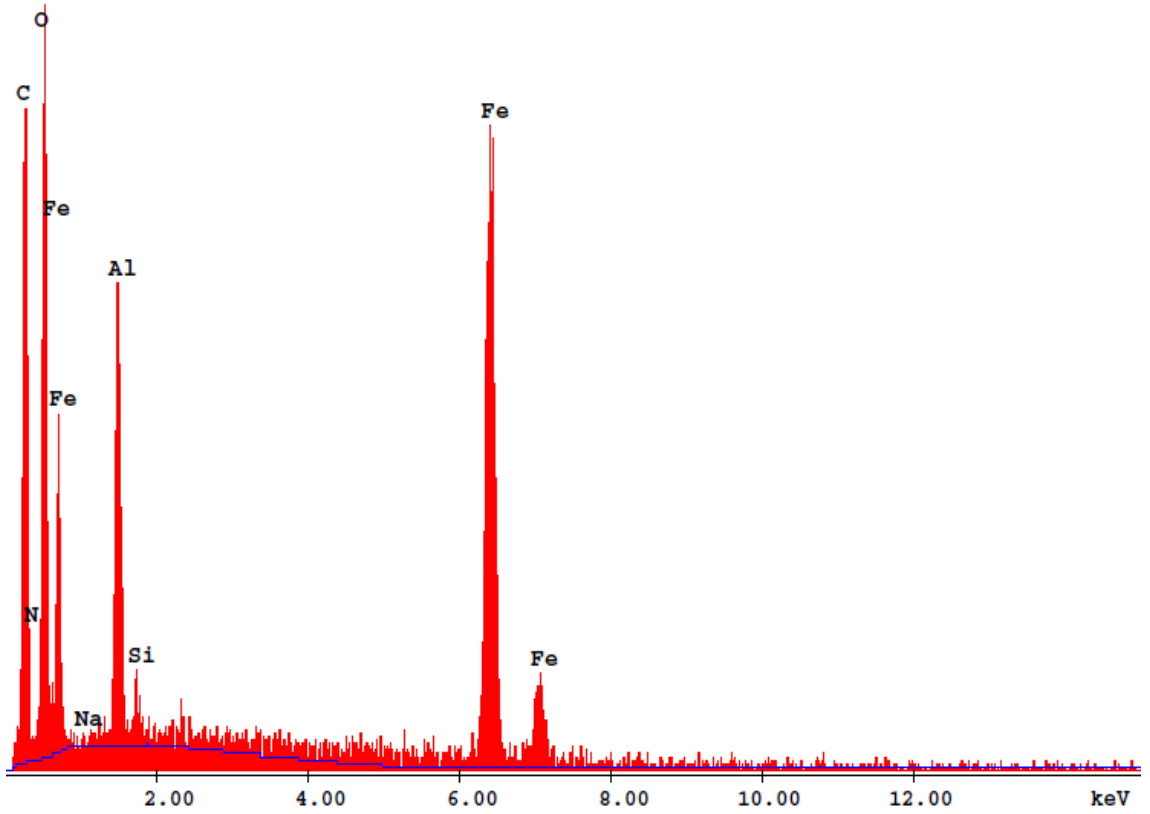
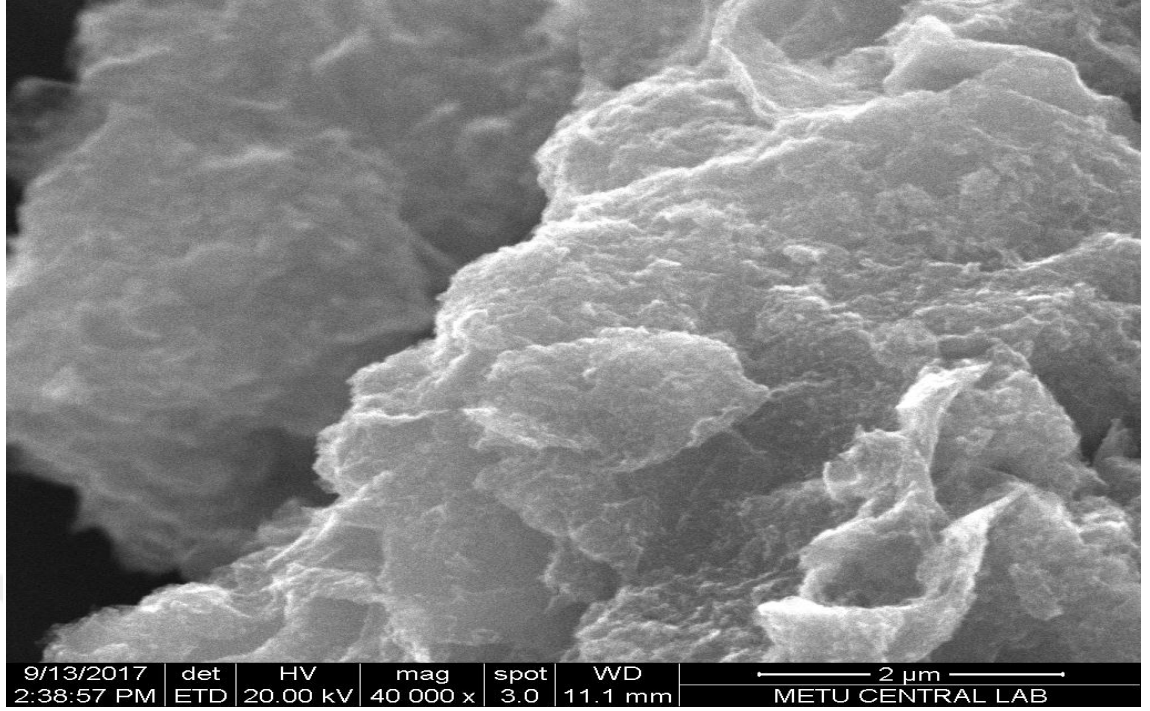


Şekil 5.7 rGO1Fe2, rGO1Fe4, rGO1Fe6 ve rGO1Fe9 nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

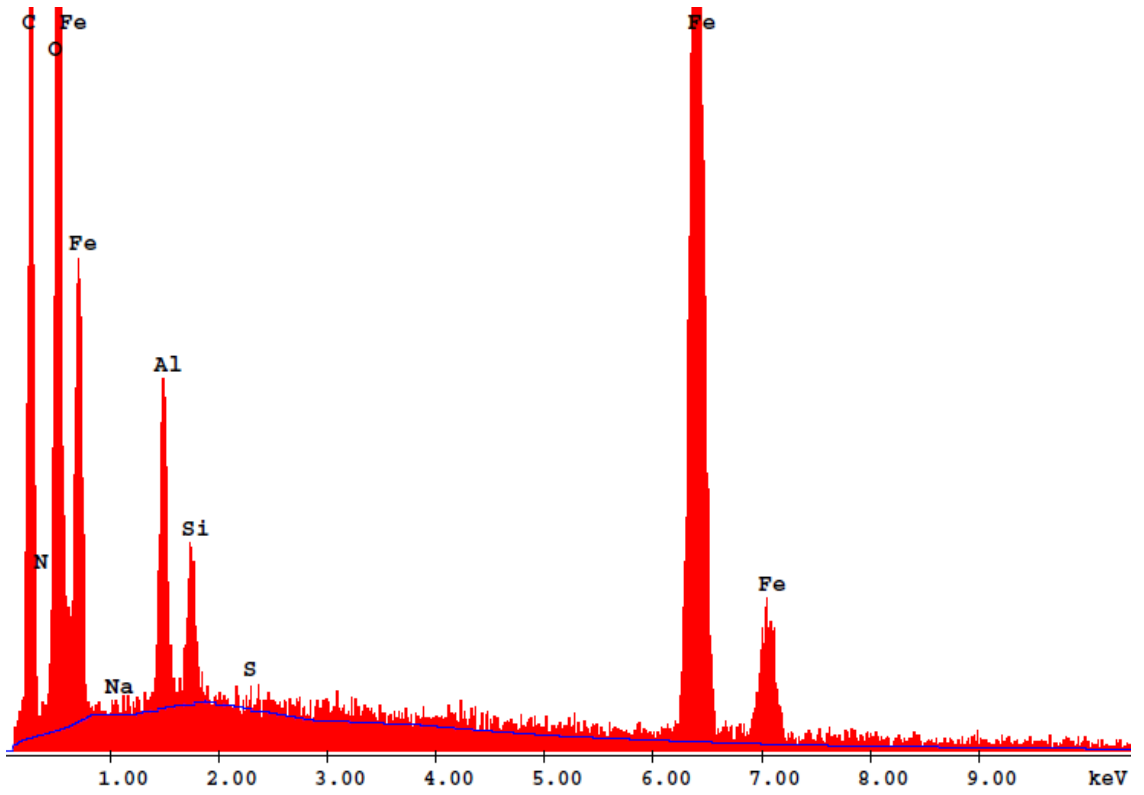
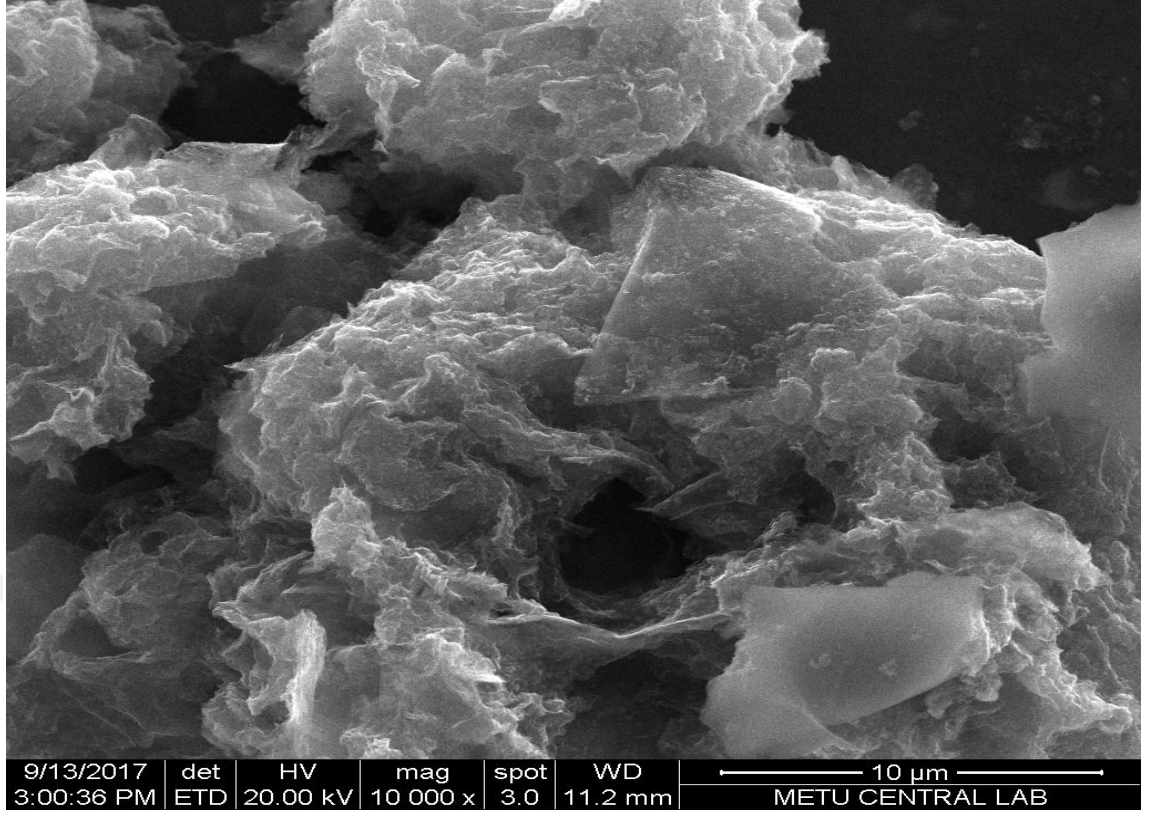


Şekil 5.8 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

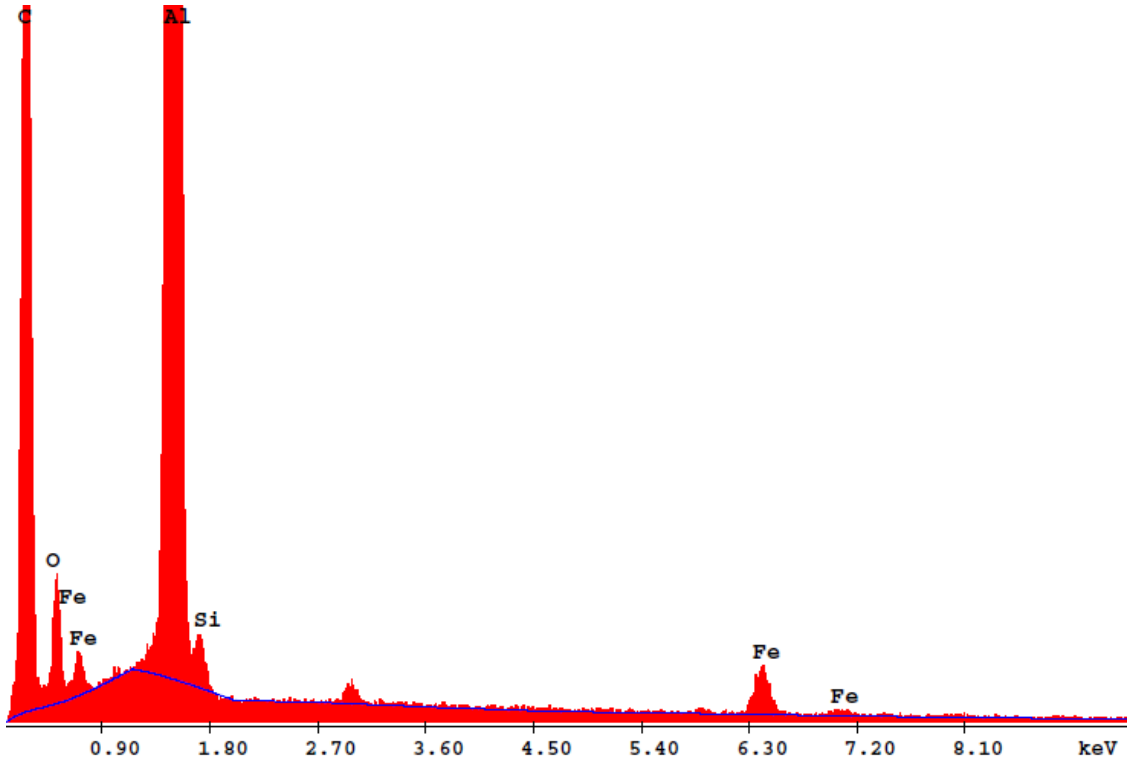
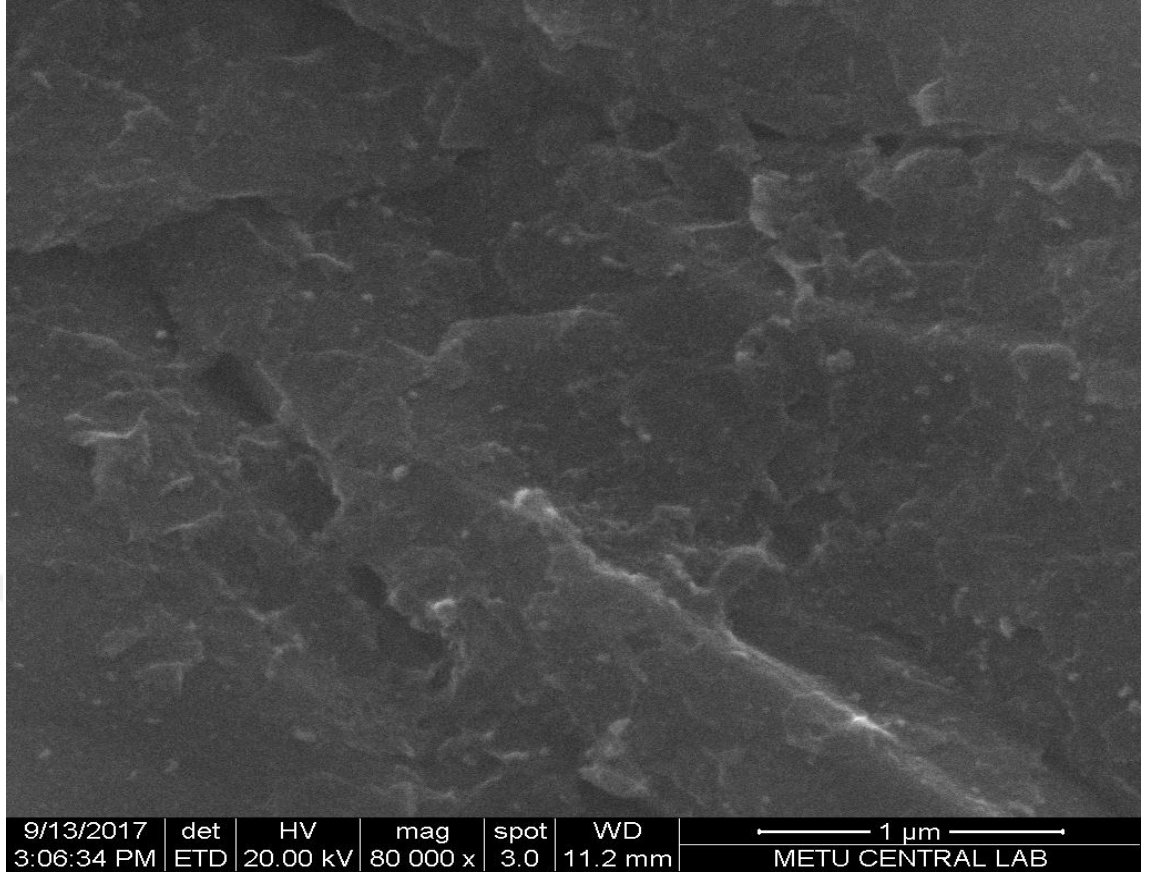
Şekil 5.9-12’de rGO1Fe2, rGO1Fe4, rGO1Fe6 ve rGO1Fe9 örneklerine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumları verilmiştir. SEM görüntüsünde demir oksit nanoparçacıklarını içeren grafen tabakalarına demir oksit nanoparçacıklarının tutunduğu görülmektedir. rGO1Fe9 örneğinde diğer nanokompozitlere göre daha fazla orandaki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısı açıkça görülmektedir (Şekil 5.12). EDS spektrumları ise nanokompozit yapısındaki C, O ve Fe atomlarının varlığını ispatlamıştır. Ayrıca rGO1Fe6 örneğine ait TEM görüntüsünde tabakalı grafen yapısı ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 5.13).



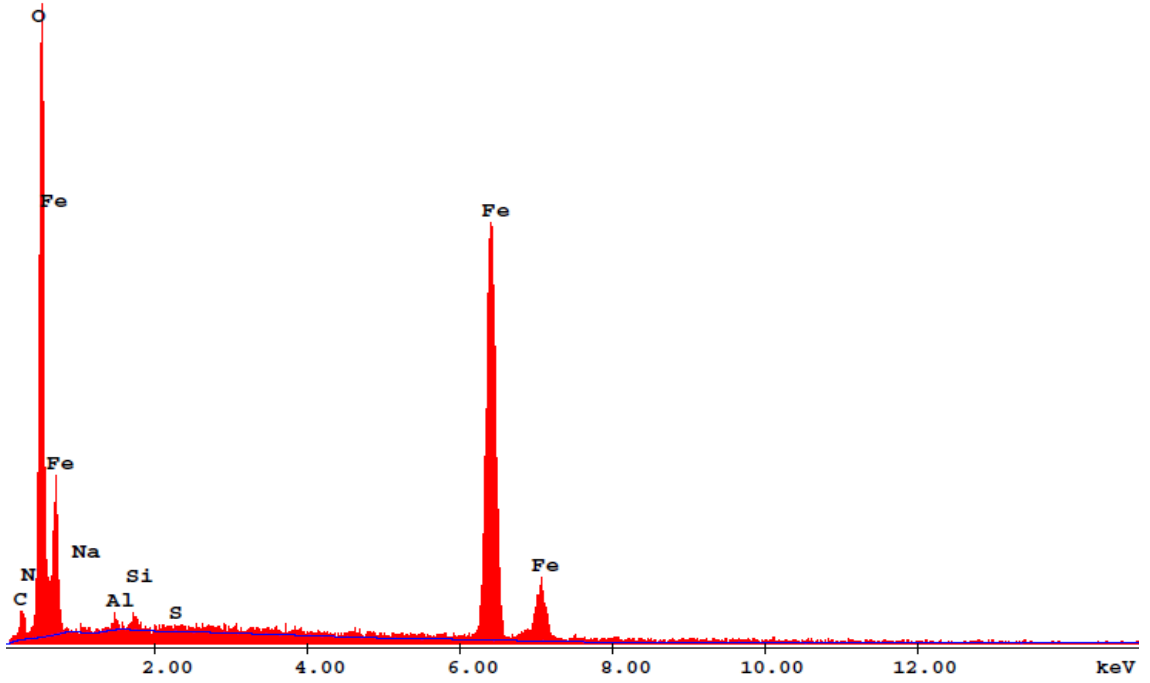
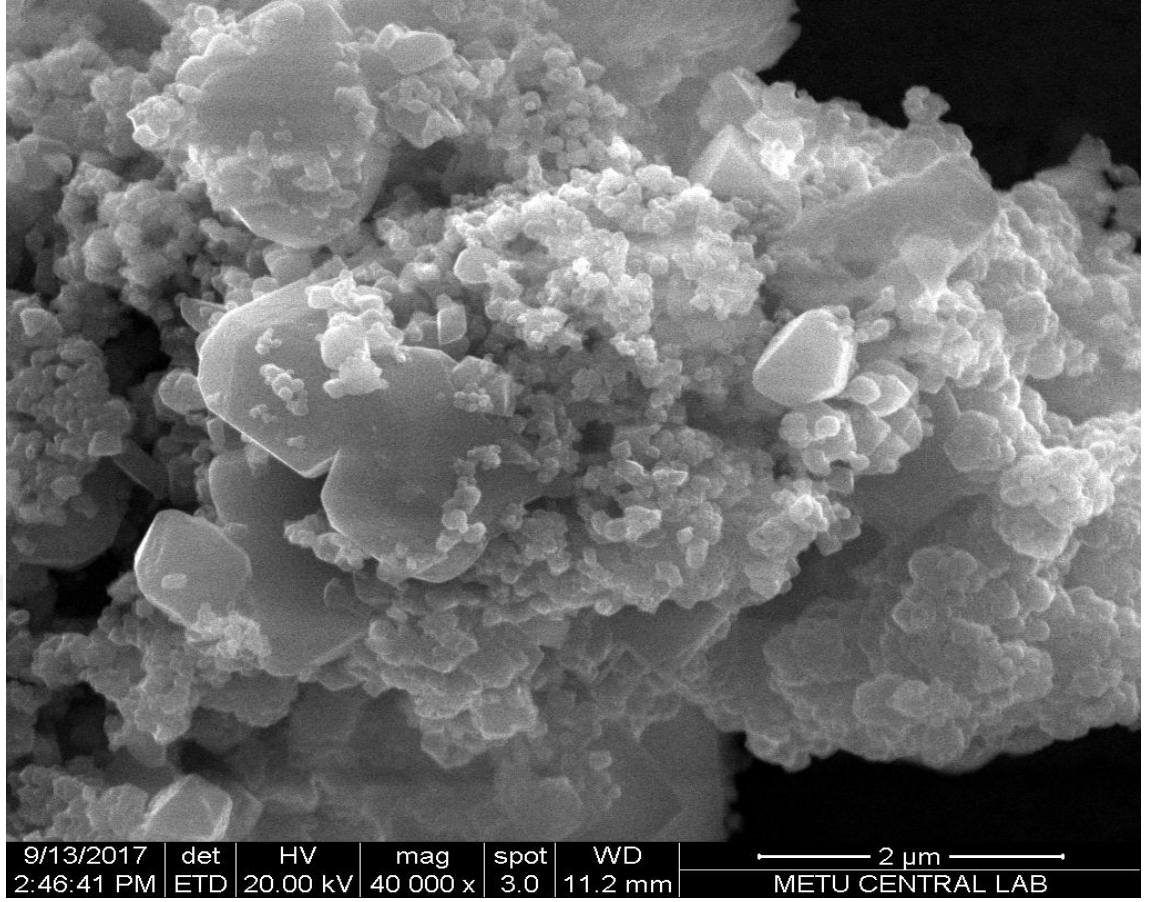
Şekil 5.9 rGO1Fe2 nanokompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



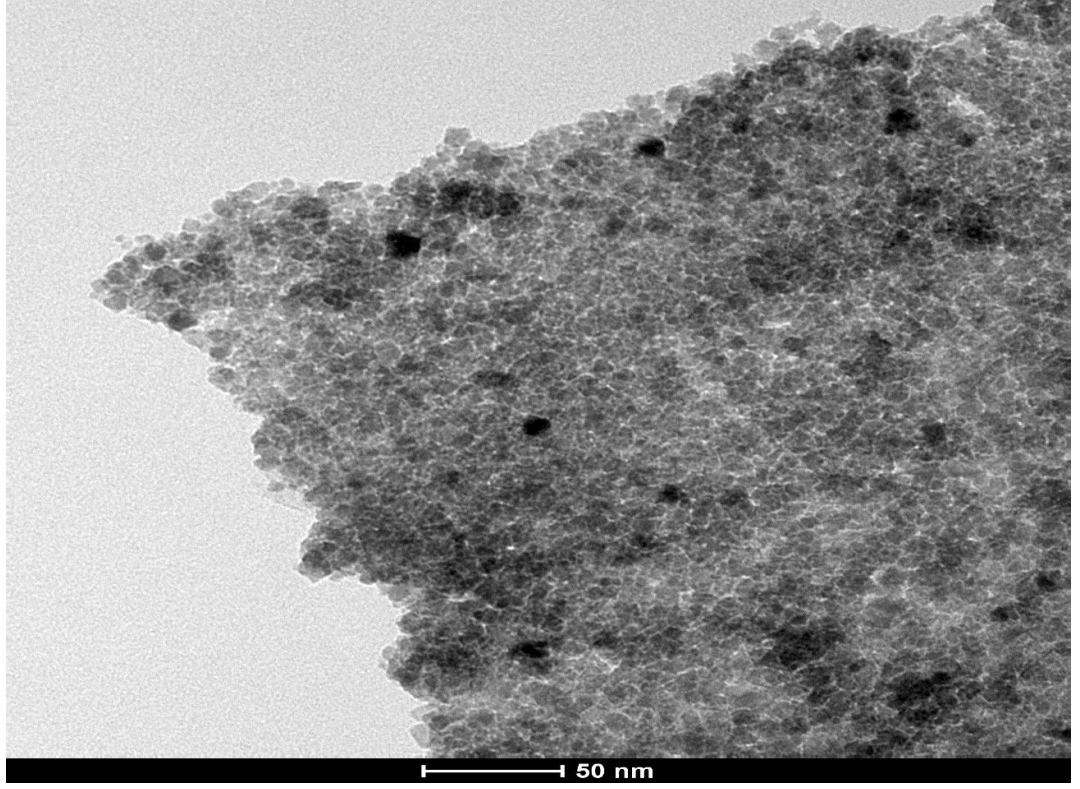
Şekil 5.10 rGO1Fe4 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



Şekil 5.11 rGO1Fe6 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



Şekil 5.12 rGO1Fe9 nanokompozitinin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu



Şekil 5.13 GO1Fe6 nanokompozitinin TEM görüntüsü

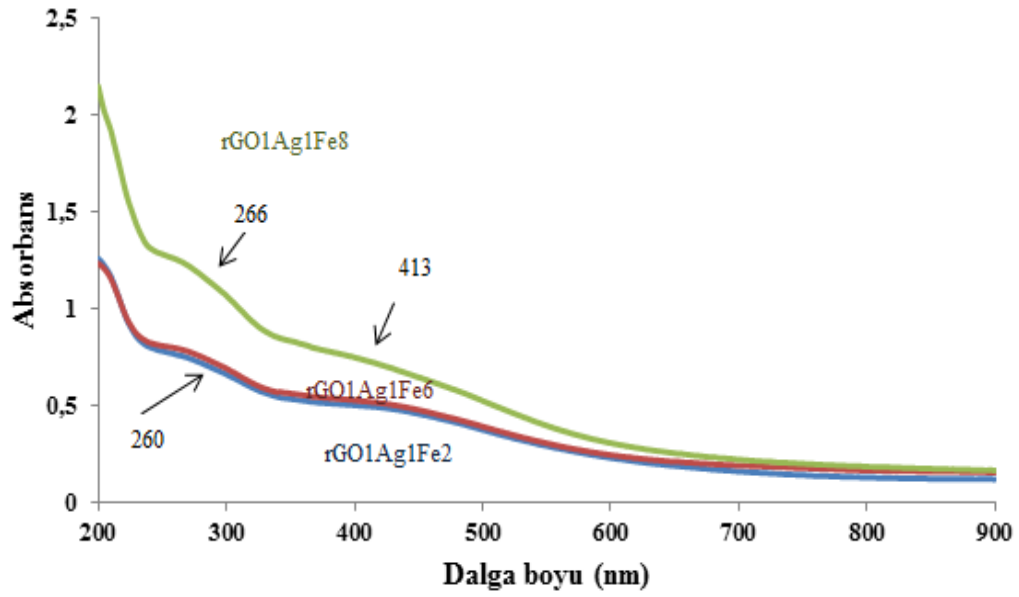
### 5.3 rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozitlerinin Sentezi

rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin sentezinde kullanılan grafen oksit, AgNO<sub>3</sub> ve demir (II) ve demir (III) tuzları oranlarının üçlü nanokompozitin kimyasal ve morfolojik yapısı üzerine etkileri incelenmiştir.

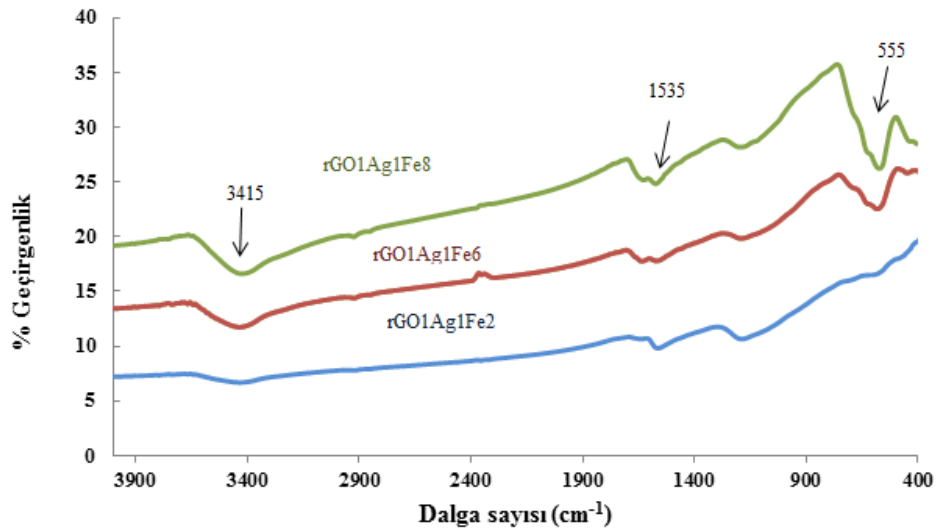
Nanokompozitlerdeki bileşen oranlarına göre rGO1Ag1Fe2 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu; 1:1:2), rGO1Ag1Fe6 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu; 1:1:6), rGO1Ag1Fe8 (GO:AgNO<sub>3</sub>:Fe tuzu; 1:1:8) şeklinde simgelenen nanokompozitlere ait UV-görünür bölge spektrumlarında 260 ve 266 nm’de bulunan pikler grafen yapısına, 413 nm’de bulunan pik ise Ag nanoparçacık yapısına aittir (Wang vd. 2013). Bu durum Ag nanoparçacıklarının rGO nanolevhaları üzerinde sentezlendiğinin bir göstergesidir (Şekil 5.14, a).

FTIR spektrumunda 555 cm<sup>-1</sup>’deki Fe-O bağına ait pikin sentezlenen rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinde de bulunduğu ve GO yapısında bulunan fonksiyonel gruplara ait

piklerin nanokompozitlerde neredeyse yok olduğu görülmektedir (şekil 5.4). 3415  $\text{cm}^{-1}$ 'deki O-H bağına ait pikin çözücü olarak kullanılan sudan ya da tam olarak indirgenmeyen GO yapısından, 1535  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C=C bağına ait pikin ise GO yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.14, b). FTIR spektrumu ve UV spektrumu rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.



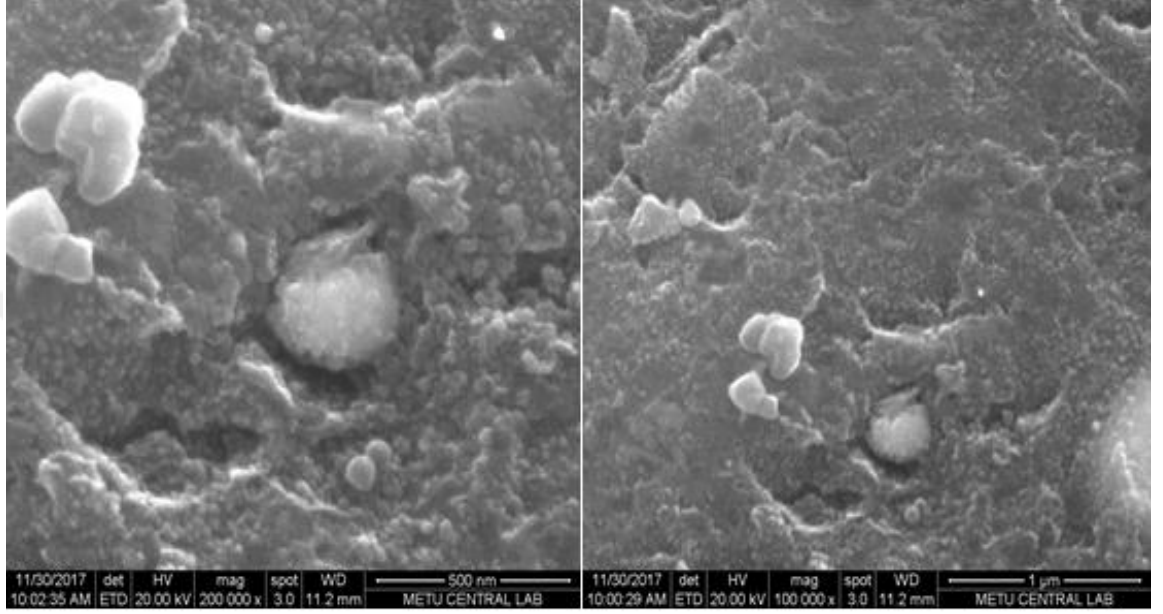
(a)



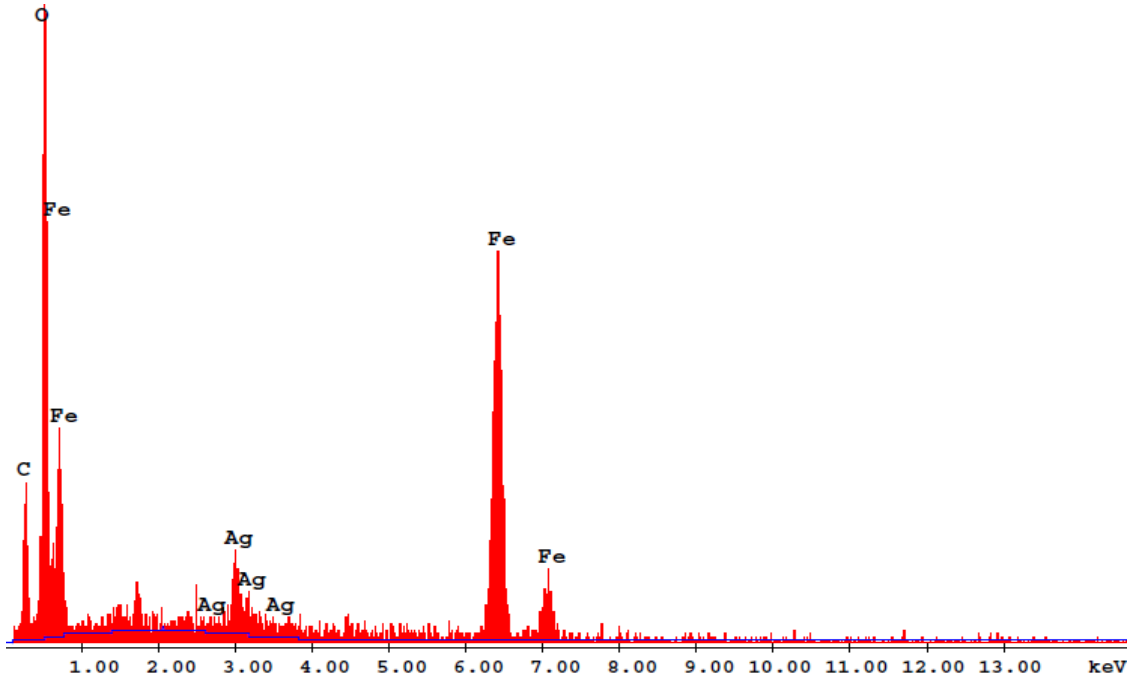
(b)

Şekil 5.14 rGO/Ag/Fe<sub>2</sub>, rGO/Ag/Fe<sub>6</sub>, rGO/Ag/Fe<sub>8</sub> nanokompozitlerine ait a. UV-görünür bölge spektrumları b. FTIR spektrumları

Şekil 5.15’de rGO1Ag1Fe6 örneğine ait SEM görüntüleri ve EDS spektrumu verilmiştir. SEM görüntülerinde grafen tabakası üzerine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve Ag nanoparçacıklarının tutunduğu görülmektedir. EDS spektrumu nanokompozit yapısında rGO, Ag ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  varlığını ispatlamaktadır.



(a)



(b)

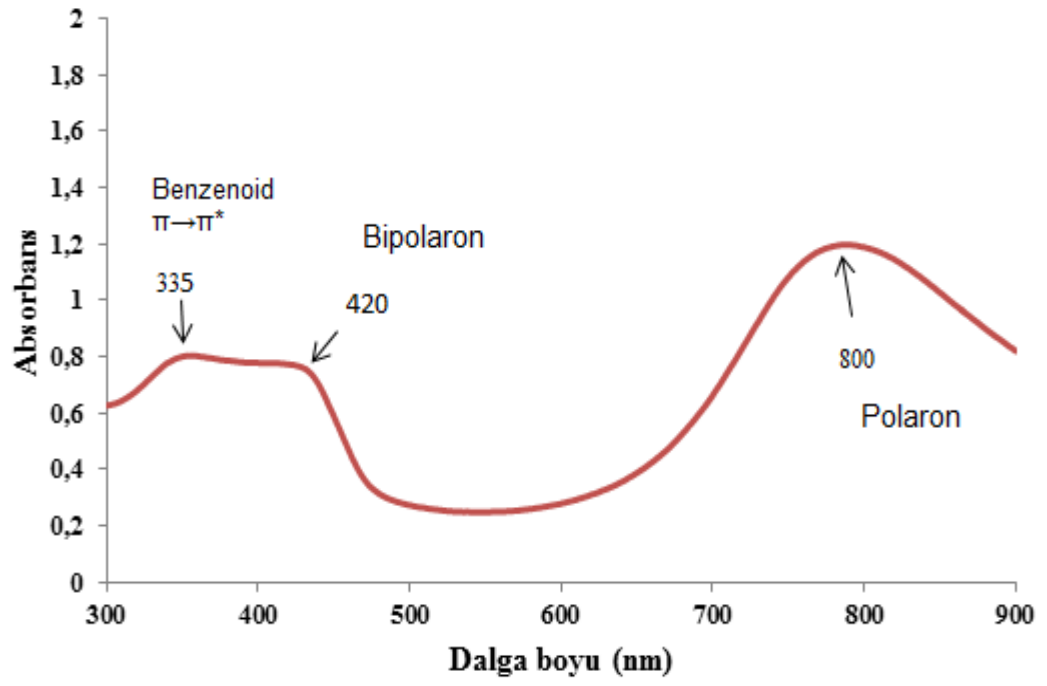
Şekil 5.15 GO1Ag1Fe6 nanokompozitine ait a. SEM görüntüleri b. EDS spektrumu

#### 5.4 Polianilin Sentezi

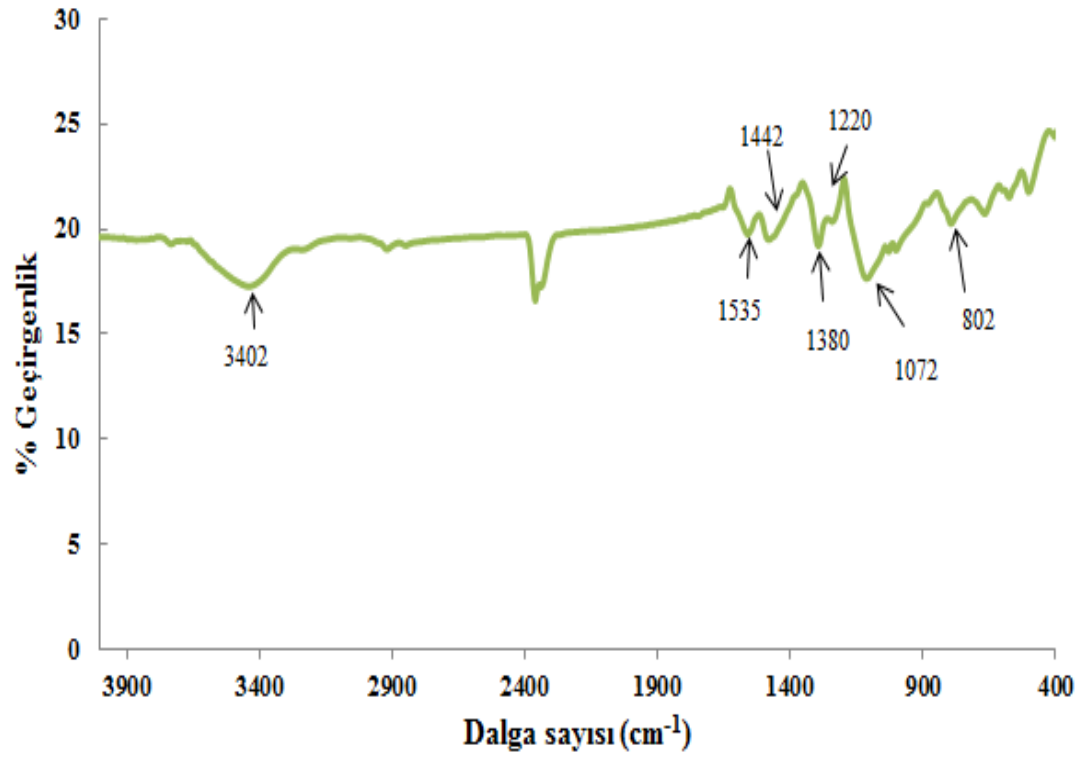
Polianilin sentezinde katkılایıcı olarak DBSA, polimerizasyon başlatıcısı olarak ise APS kullanılmıştır. Polianilin, hem katkılı hem katkısız formlarda, spektroskopi, kromatografi ve X-ışını kırınımı gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilebilmektedir. Çözücülerde (DMSO, NMP, m-kresol, kloroform) çok fazla çözünür olduğu için, polianilini emeraldin formunda spektroskopik olarak karakterize etmek oldukça kolaydır. Polimer-çözücü etkileşim derecesi, UV-vis spektrumdaki serbest taşıyıcının varlığı ya da yokluğu ile kanıtlanmaktadır. Polimer ile güçlü bir etkileşime giren çözücüler polimer zincirini etkili bir şekilde genişletmekte ve böylece morfolojiyi uygun bir biçimde değiştirebilmektedir. Genişletilmiş halka ve karşı halka konfigürasyonu elektronik spektrumlarda kolaylıkla görülebilmektedir. Polimer ile kuvvetli bir şekilde etkileşen bu çözücüler etkili bir şekilde katkı maddesi olarak da davranmaktadırlar. Aynı zamanda, bu çözücülere maruz kalan polianilin, gelişmiş bir iletkenlik özeliğı göstermektedir (Huber 2003).

Polianilinin katkılanması sonucu polaron ve bipolaron geçişlerine ait üç pik bulunmaktadır. 335 nm'deki benzenoide ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişini, 420 nm'deki bipolaron geçişini ve 865 nm'deki polaron geçişini gösteren piklerdir. Polaron geçişı bipolaron geçişinden daha yüksek dalga boyunda dolayısıyla daha düşük enerjide meydana gelmektedir (Huber 2003). DBSA ile katkılanmış polianilin örneğinin UV-görünür bölge spektrumu şekil 5.16'da verilmiştir. Bu üç karakteristik pikin örnekte bulunması polianilinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Şekil 5.17'de KBr pelletinde hazırlanmış polianiline ait FTIR spektrumu verilmiştir. Buna göre FTIR spektrumunda bulunan  $3402\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik N-H ve C-H aromatik bağlarını,  $1535\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik N=Q=N bağını,  $1442\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C=C benzenoid bağını,  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik C-N bağını,  $1219\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik benzenoid halkasındaki C-N bağını,  $1072\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik zincir içi C-H eğilmesini ve  $802\text{ cm}^{-1}$ 'e ait pik zincir dışı C-H eğilmesini göstermektedir (Huber 2003). FTIR spektrumu polianiline ait karakteristik piklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.16 Polianilinin UV-vis spektrumu

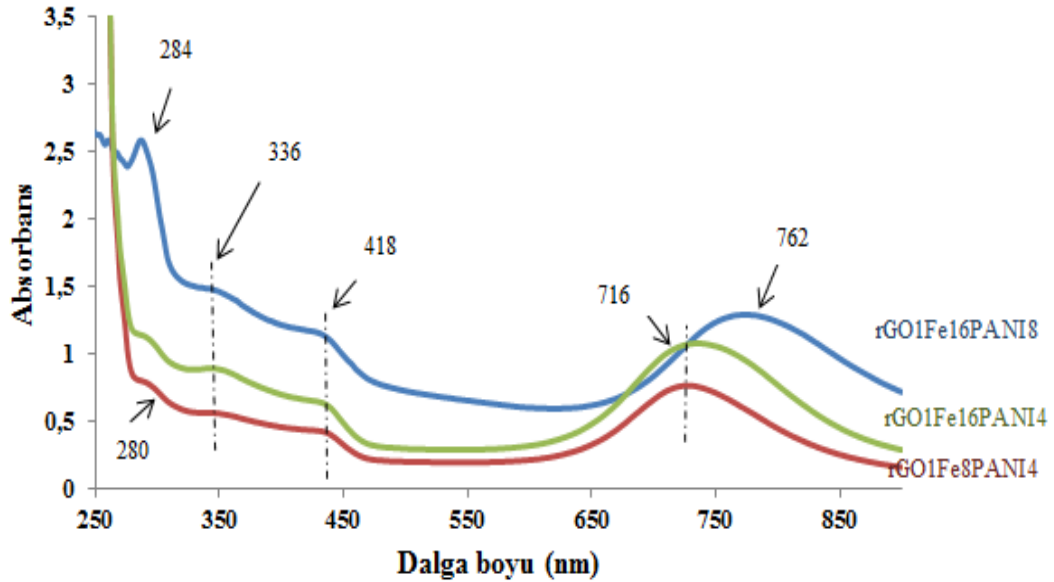


Şekil 5.17 Polianilinin FTIR spektrumu

### 5.5 rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI Nanokompozitlerinin Sentezi

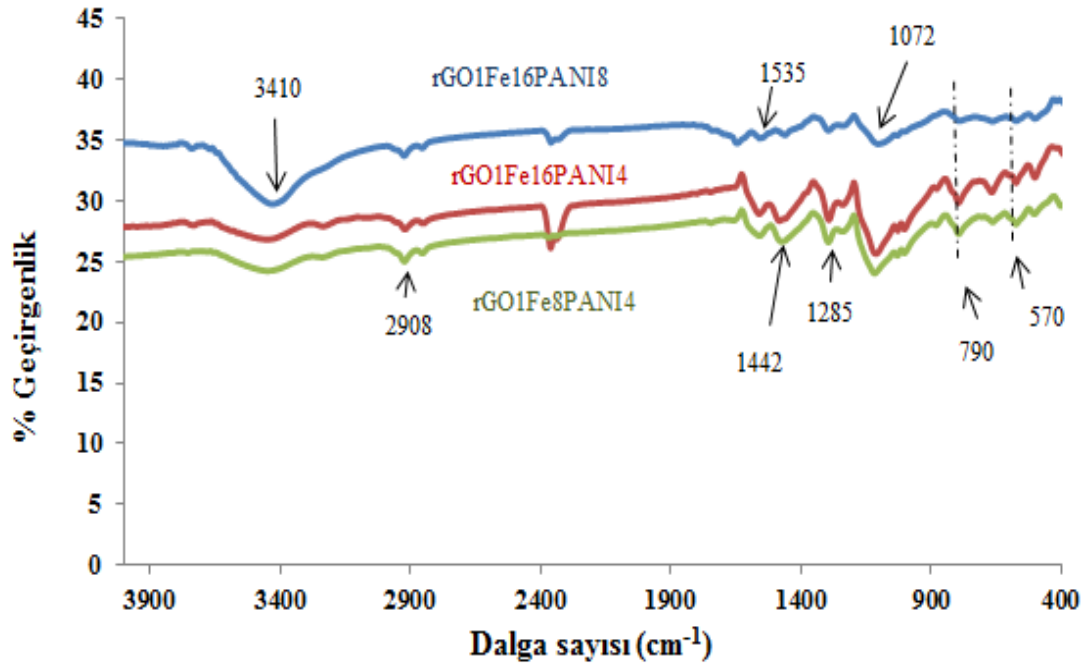
rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoyapılarının sentezinde, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitleri DBSA'da dispers edilerek kullanılmıştır. Bu nanokompozitlere eklenen anilin miktarının rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitinin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 4 ve 8 kat anilin monomeri disperse edilmiş rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompoziti üzerine eklenmiştir. Polimerizasyonun başlaması için APS eklenerek çözelti bir gece boyunca karıştırılmıştır

Bileşen oranlarına rGO1Fe8PANI4 (GO1Fe8:anilin; 1:4, kütlece), rGO1Fe16PANI4 (GO1Fe16:anilin; 1:4, kütlece) ve rGO1Fe16PANI8 (GO1Fe6:anilin; 1:8, kütlece) şeklinde simgelenen nanokompozitlere ait UV-vis spektrumları verilmiştir (Şekil 5.18). Spektrumda bulunan 280 ve 284 nm'deki pikler nanokompozit yapısında grafen oluşumunun, 336, 418, 716 ve 762 nm'de bulunan pikler ise polianilin oluşumunun bir göstergesidir. En iyi indirgenmenin UV eğrisinde sağa kayan piklere bakılarak rGO1Fe16PANI8 nanokompozitinde gerçekleştiği görülmektedir (Huber 2003).



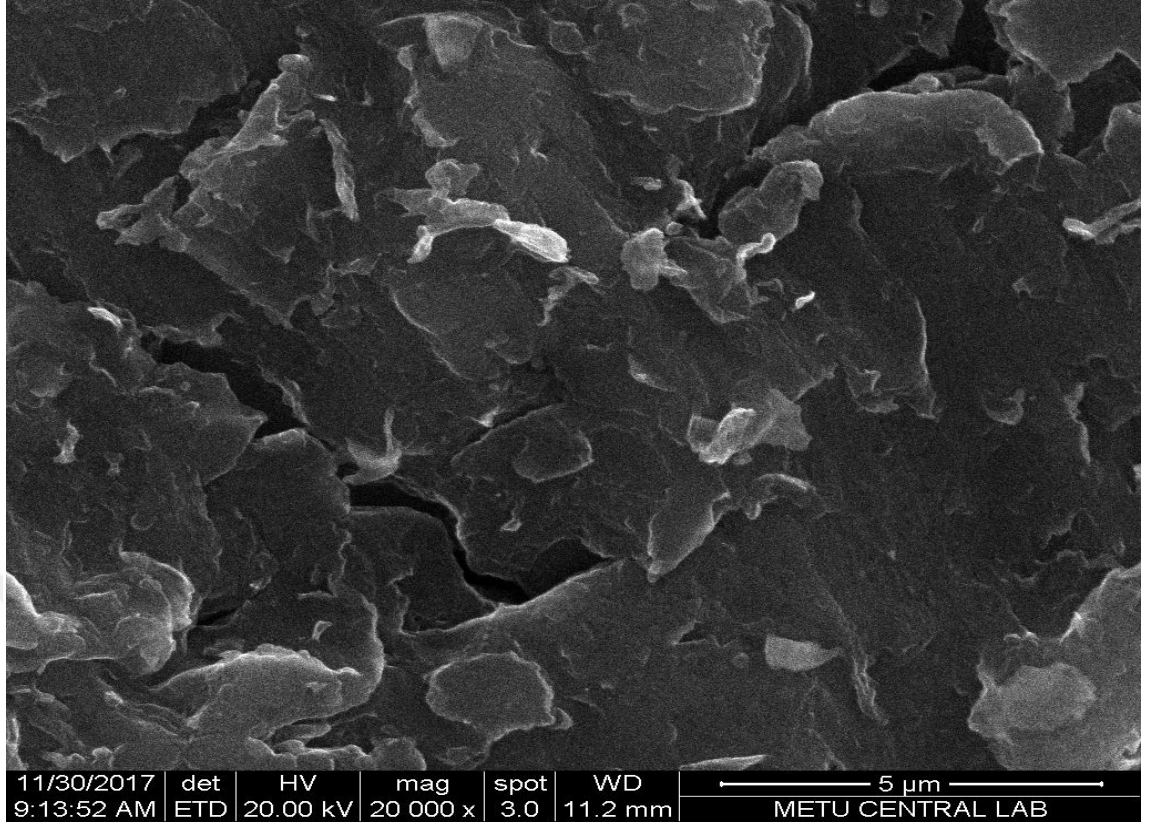
Şekil 5.18 rGO1Fe16PANI8, rGO1Fe16PANI4 ve rGO1Fe8PANI4 nanokompozitlerinin UV-vis spektrumları

Şekil 5.19’da rGO1Fe16PANI8, rGO1Fe16PANI4 ve rGO1Fe8PANI4 nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrum üzerinde bulunan 3410  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan N-H bağı, 2908  $\text{cm}^{-1}$ ’deki C-H bağı, 1535  $\text{cm}^{-1}$  C=C kuonin, 1442  $\text{cm}^{-1}$  C=C benzenoid bağları, 1285  $\text{cm}^{-1}$  benzenoid yapısında bulunan C-N bağı, 1072  $\text{cm}^{-1}$  zincir içi C-H eğilmesi ve 790  $\text{cm}^{-1}$  ‘de bulunan C-H zincir dışı eğilmesi nanokompozit yapısındaki PANI varlığını, 570  $\text{cm}^{-1}$  ‘de bulunan Fe-O bağı ise  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  varlığını göstermektedir. Ayrıca spektrumda GO yapısında bulunan piklerin hemen hemen yok olduğu görülmektedir. Bu durum rGO sentezinin başarıyla gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

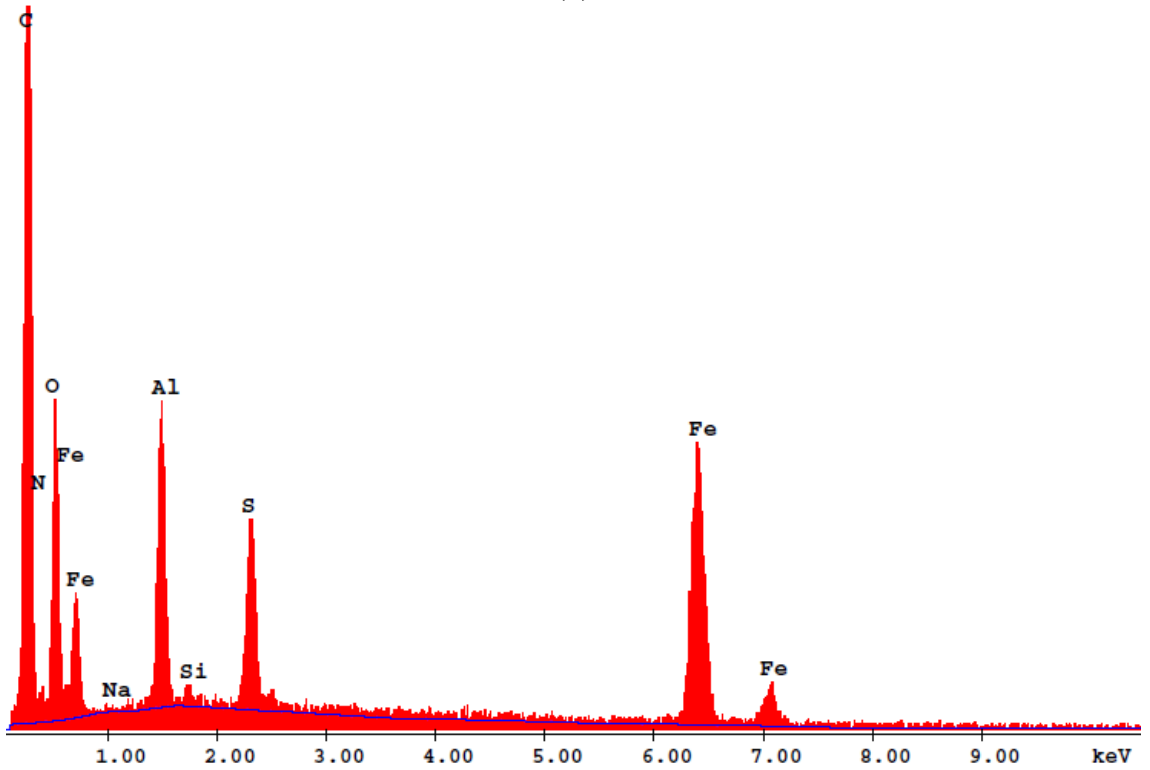


Şekil 5.19 rGO1Fe16PANI8, rGO1Fe16PANI4 ve rGO1Fe8PANI4 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.20’de en iyi yapısal özellik ve elektrokimyasal performans gösteren rGO1Fe16PANI8 nanokompozitine ait SEM görüntüsü ve EDS spektrumu verilmiştir. SEM görüntüsünde üçlü nanokompozitte bulunan kıvrımlı yüzeyli grafen tabakası,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları ve polianilin lifsi yapısı açık bir şekilde görülmektedir. EDS spektrumunda C, Fe ve N elementleri nanokompozit yapısının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.20 rGO1Fe16PANI8 nanokompozitinin a. SEM görüntüsü b. EDS spektrumu

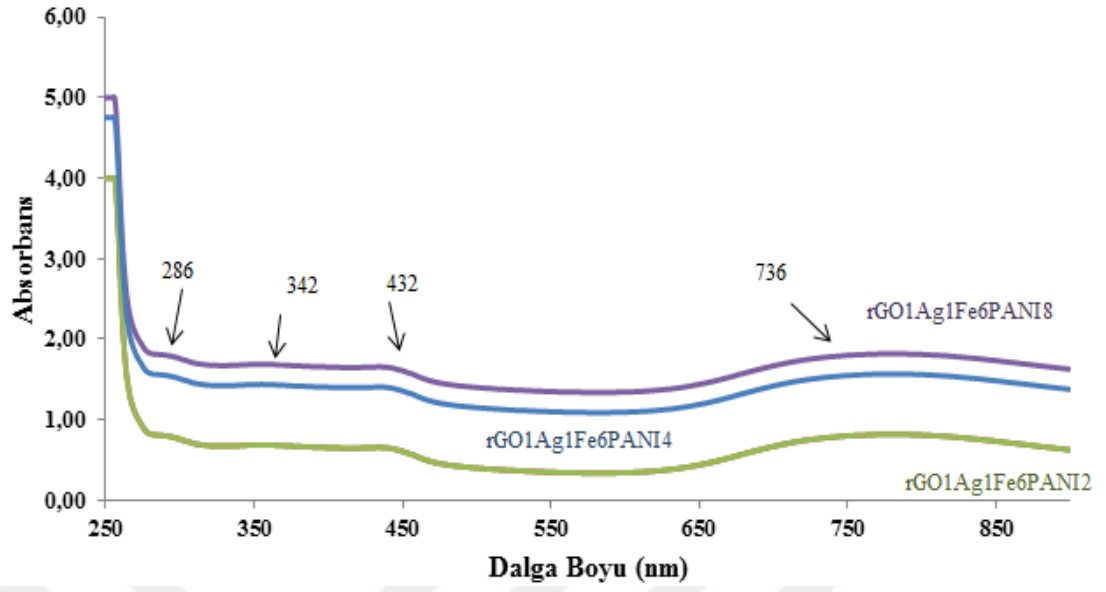
## 5.6 rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI Nanokompozitlerinin Sentezi

rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoyapıları önceden sentezlenmiş rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin yüzeyine anilin monomerinin polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin kimyasal ve morfolojik yapısına PANI etkisini incelemek amacıyla 2,4 ve 8 kat anilin monomeri eklenerek polimerleştirme gerçekleştirilmiştir.

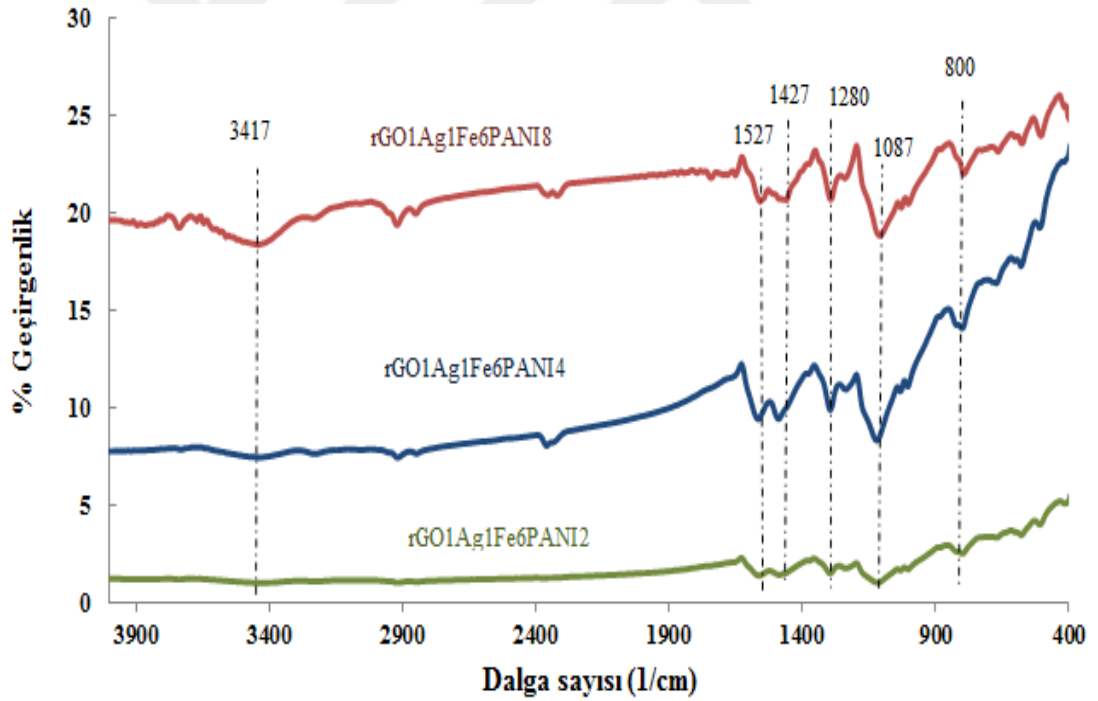
rGO1Ag1Fe6 nanokompozitlerinden elde edilen rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoyapıları rGO1Ag1Fe2 ve rGO1Ag1Fe8 nanokompozitlerinden elde edilenlere göre daha iyi yapısal ve elektrokimyasal sonuç vermiştir. Bu nedenle dörtlü nanokompozitler rGO1Ag1Fe6 nanoyapılarının polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir.

Nanokompozitlerin UV-vis spektrumlarında 286 nm'deki pik rGO, 342, 432, 736 nm'deki pik PANI, 432 nm'deki pik aynı zamanda Ag yapısının oluşumunu göstermektedir (Şekil 5.21).

rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları şekil 5.22'de verilmiştir. Buna göre FTIR spektrumunda bulunan 3417, 1527, 1427, 1280, 1087 ve 827 cm<sup>-1</sup>'e ait pikler polianilinin, 570 cm<sup>-1</sup>'deki pik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapısının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. FTIR spektrumunda, GO yapısında var olan hidroksil, karboksil, karbonil ve epoksi bağlarına ait piklerin bulunmadığı görülmektedir.



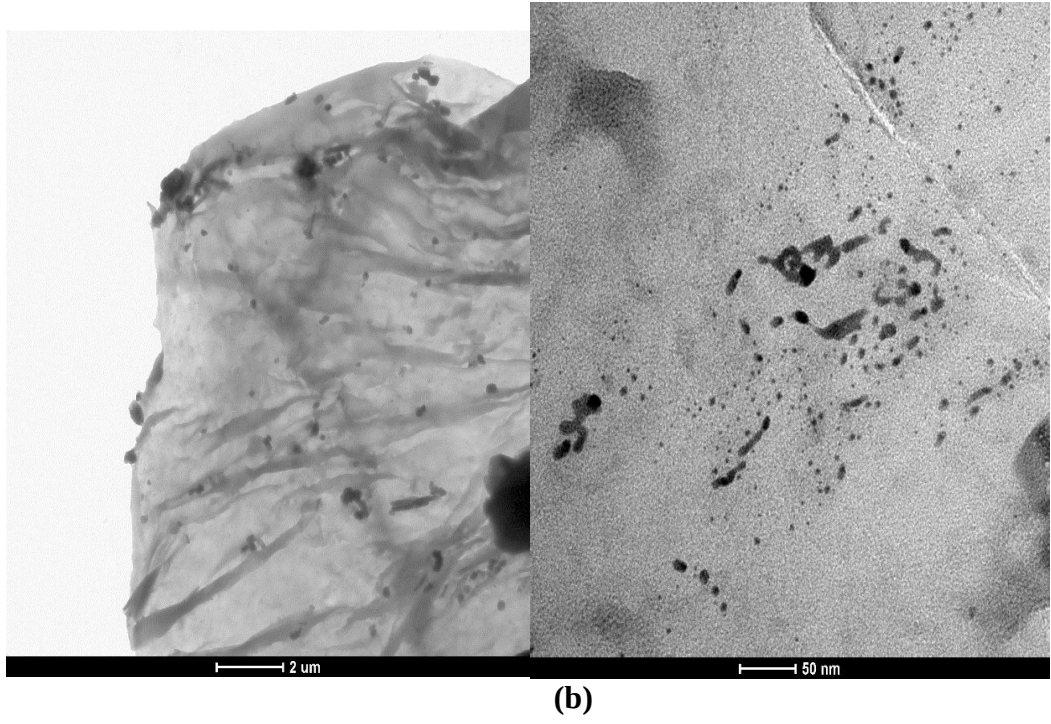
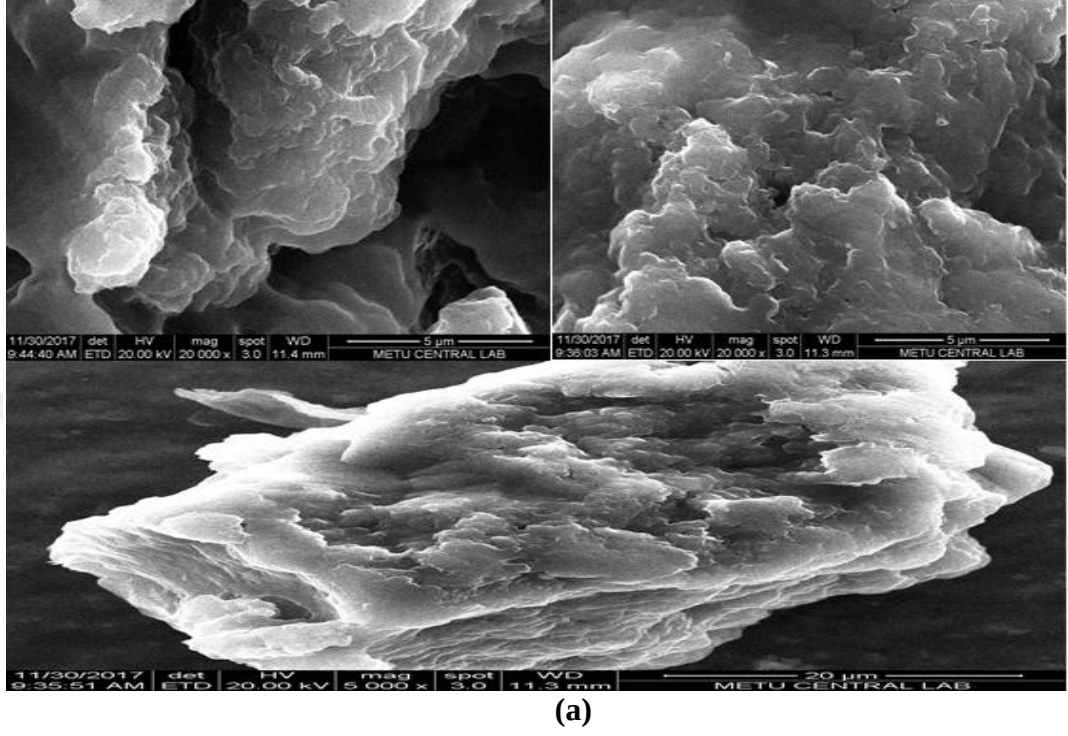
Şekil 5.21 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin UV-vis spektrumları



Şekil 5.22 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.23’de rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitlerinin SEM ve TEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde dörtlü nanokompozitte bulunan rGO, Ag,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ve PANI yapılarının oluşumu görülmektedir. TEM görüntülerinde dörtlü nanokompozitte

bulunan kıvrımlı yüzeyli grafen tabakası, Ag nanotanecekleri,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları ve polianilin lifsi yapısı açık bir şekilde görülmektedir.



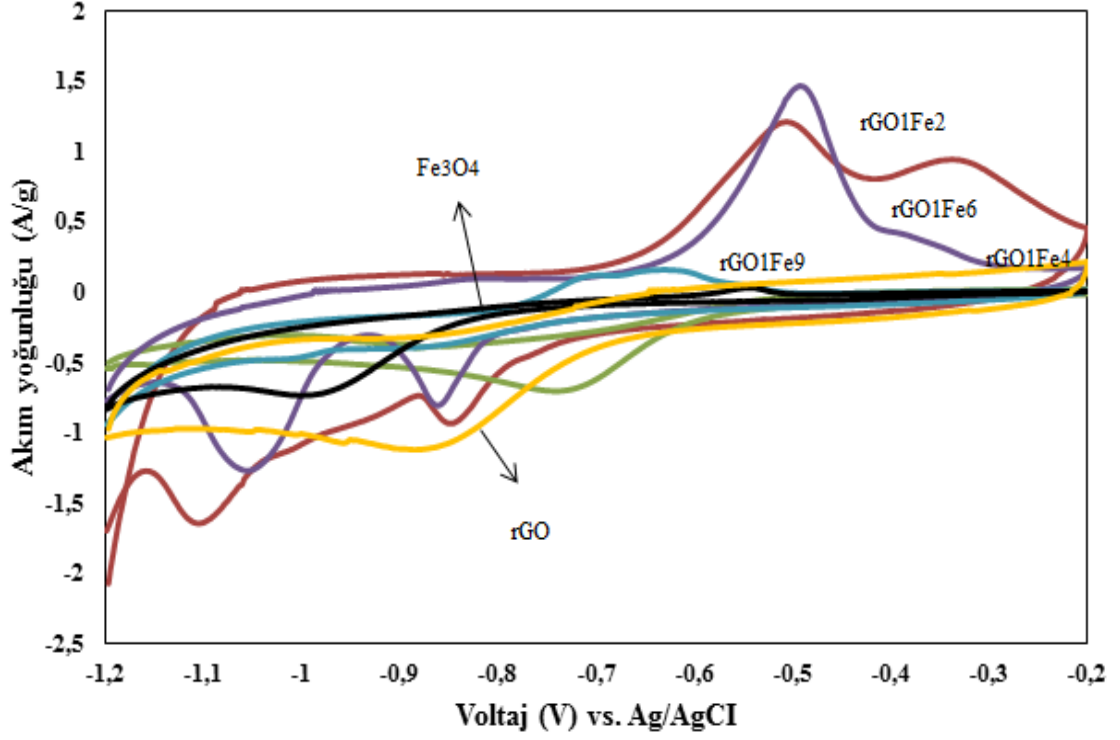
Şekil 5.23 rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin a.SEM görüntüleri b.TEM görüntüleri

## 5.7 Elektrokimyasal Analizler

Hidrotermal yöntemle sentezlenen rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin ve kütleye farklı oranlarda sentezlenen rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerinin elektrokimyasal ölçümleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak ve -1,2 ile -0,2 V çalışma aralığında, literatüre uygun olarak yapılan rGO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve rGO1Fe2, rGO1Fe4, rGO1Fe6 ve rGO1Fe9 nanokompozitlerinin CV ölçümleri şekil 5.24’de verilmiştir. Nanokompozitlerin CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri eşitlik 5.1’de verilen denklem ile hesaplanmıştır ve çizelge 5.1’de verilmiştir. Eşitlikte verilen Cs spesifik kapasitansı, I akım yoğunluğunu (A/cm<sup>2</sup>), v tarama hızını (mV/s), m elektrot yüzeyindeki aktif madde kütlesini (g), ΔV potansiyel farkını (V) göstermektedir. Hesaplanan kapasitans değerleri tekrarlı deneylerle doğrulanmıştır. En yüksek kapasitans değeri GO:Fe tuzu kütle oranı 0,5 olan rGO1Fe2 örneğinde 177,55 F/g olarak bulunmuştur. Aynı örneğin eşitlik 5.2 ile hesaplanan 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrisinden hesaplanan spesifik kapasitans değeri 11,52 F/g’dır (Şekil 5.25). Eşitlik 5.2’de I akım değerini, Δt deşarj süresini, m elektrot kütlesini, ΔV ise potansiyel aralığını göstermektedir. GŞD eğrisinde deşarj eğrisinin ilk eğimi rGO’dan kaynaklanan hızlı elektrokimyasal çift tabaka tepkimesinden, ikinci eğim ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün daha yavaş redoks tepkimesinden kaynaklanmaktadır. Örneklerin önce CV ölçümleri sonrasında GŞD ölçümleri gerçekleştirildiğinden kararlılıkları azalmıştır. Bu nedenle GŞD eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerleri CV eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerine göre oldukça düşük bulunmuştur. rGO1Fe2 örneğinin CV eğrisinden elde edilen spesifik kapasitans değeri saf grafen (115,5 F/g) ve saf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (80,06 F/g)’e göre daha büyüktür. Grafen tabakaları arasındaki güçlü Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı tabakalar aglomere olmaya yatkındır. Bu durum tek başına grafenin düşük elektrokimyasal performans göstermesine neden olmaktadır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün ise tek başına düşük elektrik iletkenliği problemi vardır. rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kompozitleri ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün elektrik iletkenliği artmakta, grafenin aglomerasyonu önlenmektedir. Benzer bulgulara literatürde rastlanmaktadır (Ates vd. 2016).

$$C_s = \frac{\int IdV}{vm\Delta V} \quad (5.1)$$

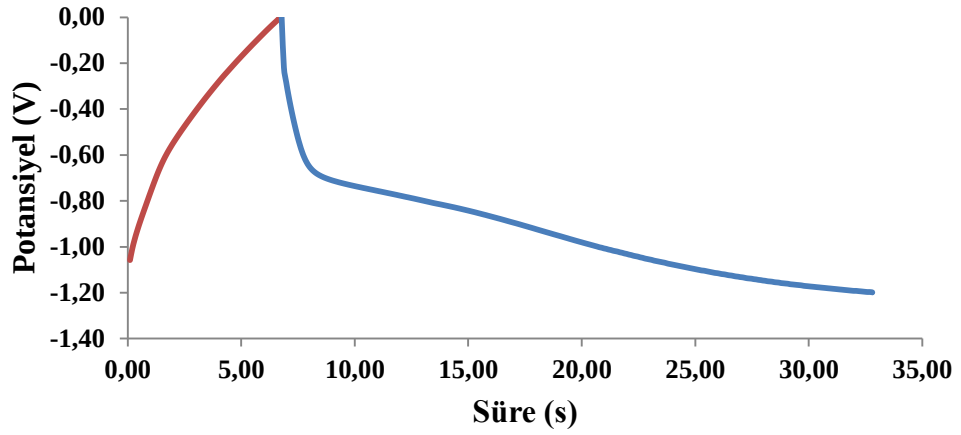
$$SC = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (5.2)$$



Şekil 5.24 5 mv/s tarama hızında rGO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerine ait CV eğrileri

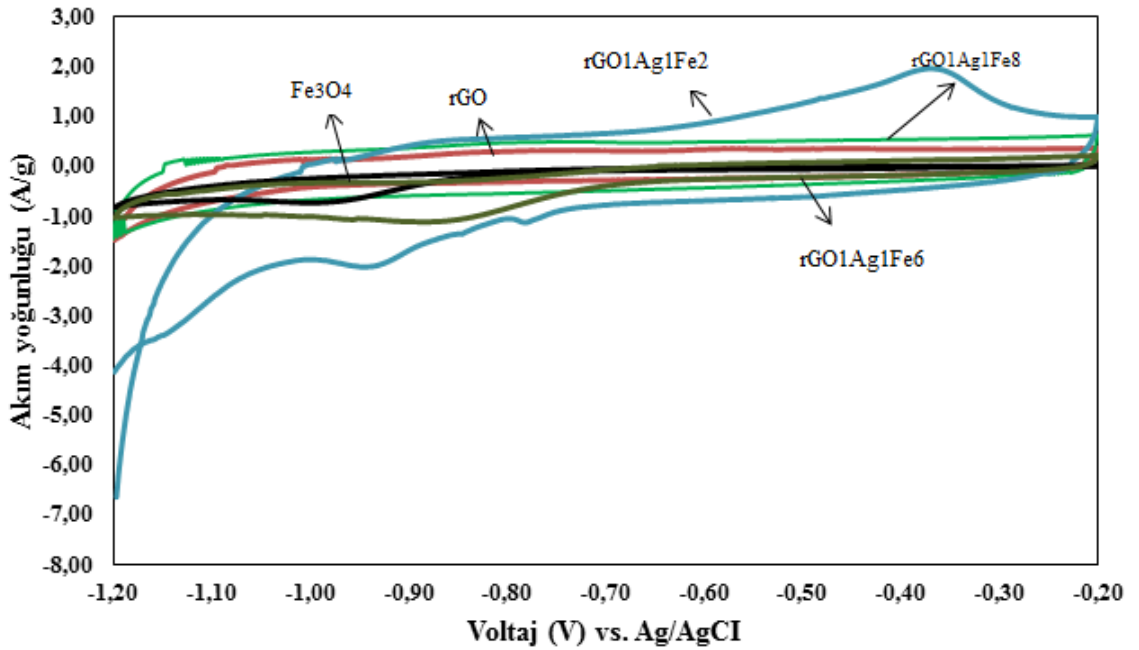
Çizelge 5.1 rGO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerine ait 5 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerinden elde edilen kapasitans değerleri

| Örnek                          | Kapasitans, F/g |
|--------------------------------|-----------------|
| rGO                            | 115,5           |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 80,06           |
| rGO1Fe2                        | 177,55          |
| rGO1Fe4                        | 108,27          |
| rGO1Fe6                        | 111,19          |
| rGO1Fe9                        | 72,27           |



Şekil 5.25 rGO1Fe2 nanokompozitinin 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD eğrisi

rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üçlü nanokompozitlerinin CV ölçümleri şekil 5.26’da verilmiştir. CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri eşitlik 5.1’de verilen denklem ile hesaplanmıştır ve çizelge 5.2’de verilmiştir. Hesaplanan kapasitans değerleri tekrarlı deneylerle doğrulanmıştır. En yüksek kapasitans değeri rGO1Ag1Fe2 örneğine ait ve 328,65 F/g olarak bulunmuştur. Bu değer bileşenler arasındaki sinerjik etkiden dolayı saf grafen, saf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve çizelge 5.1’deki kapasitans değerlerinden daha yüksektir. Ag nanotaneceklerinin varlığı kompozit iletkenliğini daha üst seviyeye çıkarmıştır.

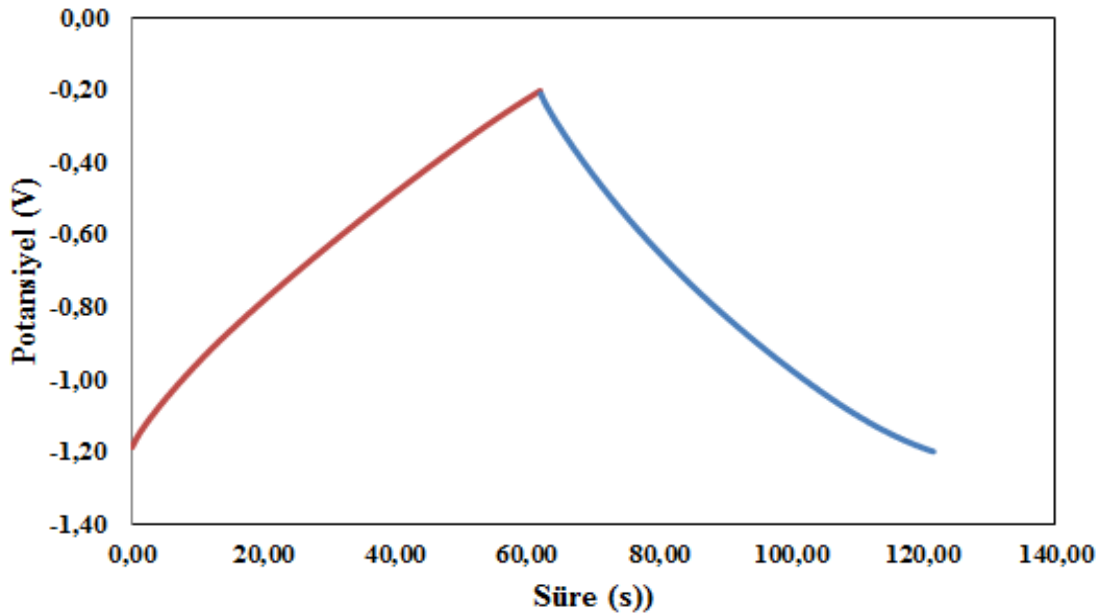


Şekil 5.26 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak, -1,2 ve -0,2 V çalışma aralığında gerçekleştirilen, 5 mv/s tarama hızındaki rGO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerine ait CV eğrileri

Çizelge 5.2 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak -1,2 ve -0,2 V çalışma aralığında gerçekleştirilen rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> örneklerine ait 5 mv/s tarama hızındaki CV eğrilerinden elde edilen kapasitans değerleri

| Örnek                          | Kapasitans, F/g |
|--------------------------------|-----------------|
| rGO                            | 115,5           |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 80,06           |
| rGO1Ag1Fe2                     | 328,65          |
| rGO1Ag1Fe8                     | 159,305         |
| rGO1Ag1Fe6                     | 89              |

CV ölçümlerinden en iyi sonucu veren rGO1Ag1Fe2 örneğinin üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilen 1 A/g sabit akım yoğunluğundaki galvanostatik şarj/deşarj ölçümü şekil 5.27’de verilmiştir. GŞD eğrisinden elde edilen kapasitans değeri eşitlik 5.2’de verilen denklem ile hesaplanmış ve 59.62 F/g bulunmuştur. Kararlılığın azalmasından dolayı bu değer CV eğrisinden hesaplanan kapasitans değerinden oldukça düşüktür.



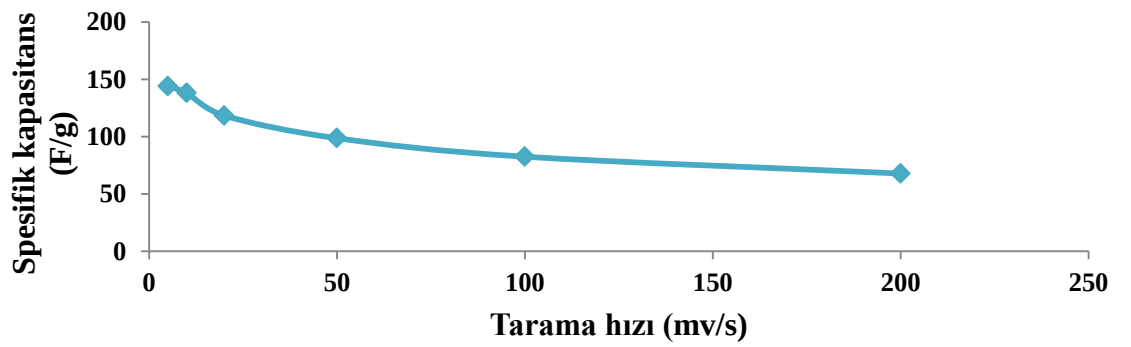
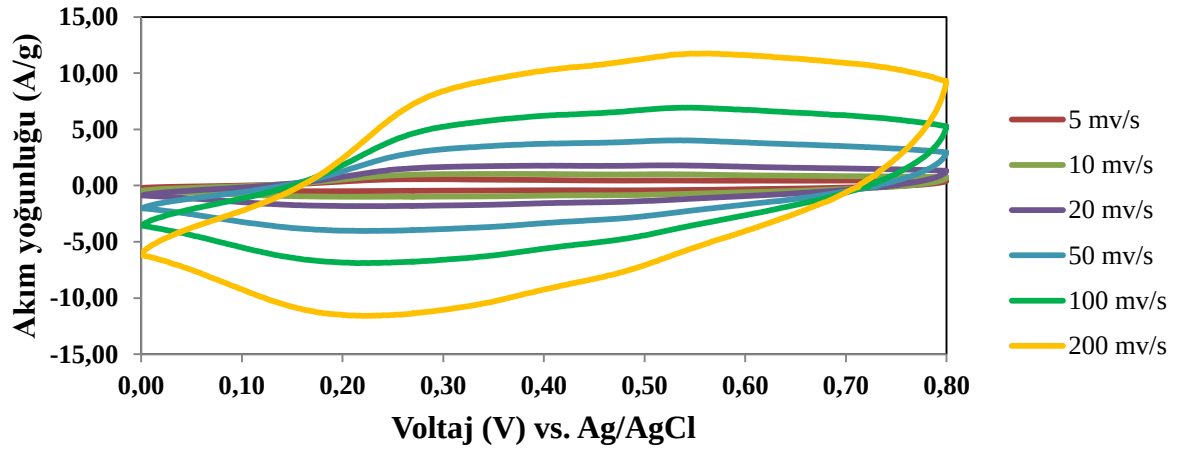
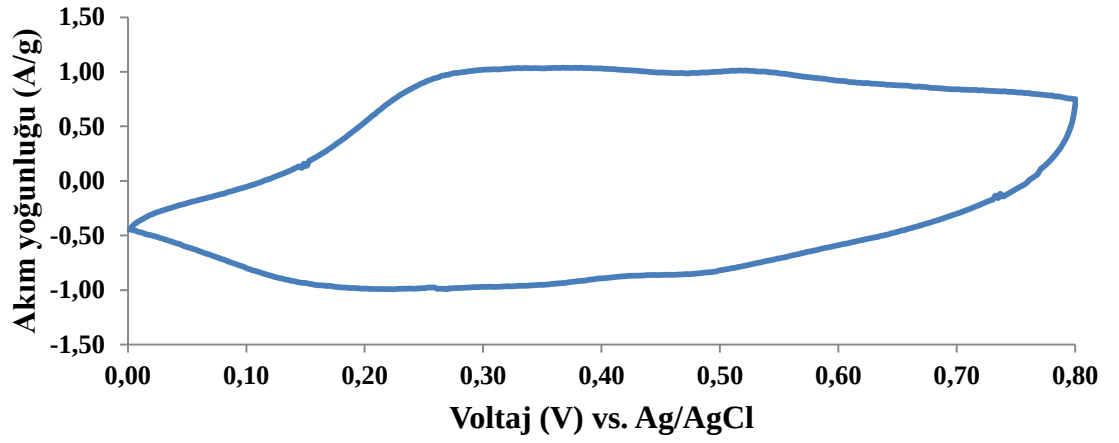
Şekil 5.27 rGO1Ag1Fe2 nanokompozitine ait 1 A/g’deki GŞD ölçümü

Polianilin içeren nanokompozitlerin elektrokimyasal analizleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır.

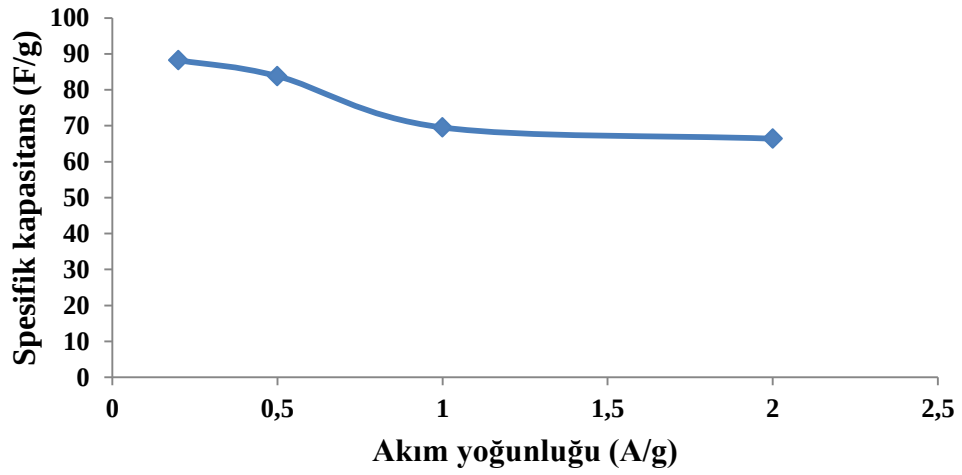
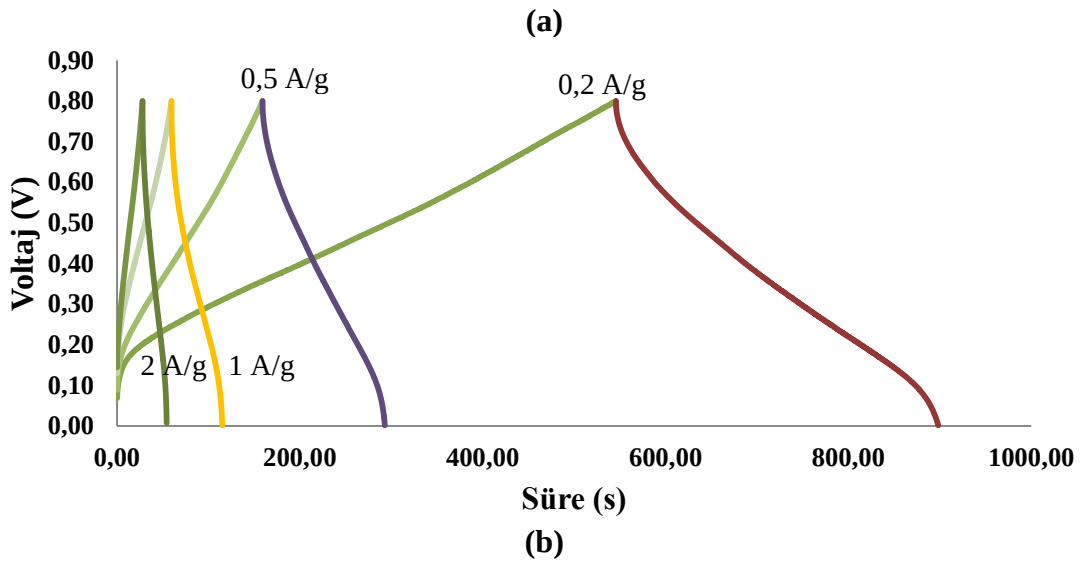
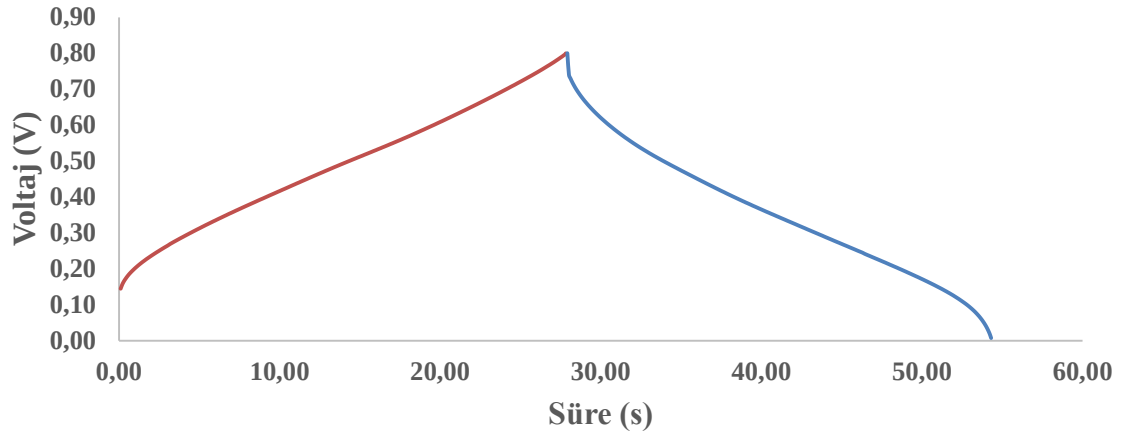
Şekil 5.28 (a)'de polianilin 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak, 0-0,8 V potansiyel aralığında ve 10 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümü verilmiştir. CV eğrisinde 0,25V ve 0,55V'da bulunan pikler polianilin oksidasyon tepkimelerinden, 0,20V ve 0,50V'daki pikler ise indirgenme tepkimelerinden kaynaklanan piklerdir (Patil vd. 2014). Eşitlik 5.1 kullanılarak CV eğrisinden hesaplanan spesifik kapasitans değeri 138 F/g'dır. Farklı tarama hızlarındaki CV ölçümlerinde tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitansın %52 azaldığı görülmüştür (Şekil 5.28, b,c). Yüksek tarama hızında elektrolit yalnızca dış yüzeye uzanmaktadır, düşük tarama hızında elektrolit dip gözeneklere girmek için yeterli süreyi bulmaktadır. Bu nedenle tarama hızının artırılmasıyla spesifik kapasitansın azaldığı görülmüştür (Qi vd. 2013).

Polianilin 1 A/g sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj/deşarj ölçümü şekil 5.29 (a)'de verilmiştir. Eşitlik 5.2 kullanılarak GŞD eğrisinden elde edilen kapasitans değeri 69,52 F/g'dır. Akım yoğunluğu arttıkçadeşarj süresinin dolayısıyla kullanım ömrünün kısaldığı ve spesifik kapasitansın azaldığı görülmektedir (Şekil 5.29, b,c).

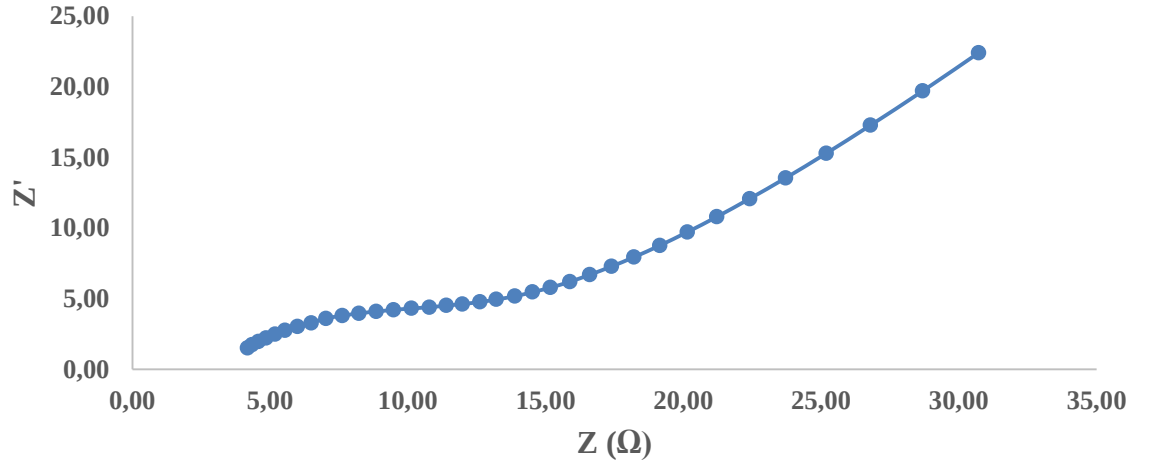
Şekil 5.30'da verilen Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin çapı elektrot malzemesinin direncini göstermektedir, düşük frekans bölgesindeki çizginin y eksenine paralel olması ideal kapasitör davranışını ve elektrottaki iyon difüzyonunu göstermektedir. PANT'e ait Nyquist diyagramında yarım daire şeklinin x ekseninde tamamlanmasıyla ölçülen çapın küçük olduğu ve dolayısıyla direncinin düşük olduğu (17  $\Omega$ ) görülmektedir.



Şekil 5.28 Polianilin a. 10 mv/s'deki CV eğrisi b. Farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri c. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitansları



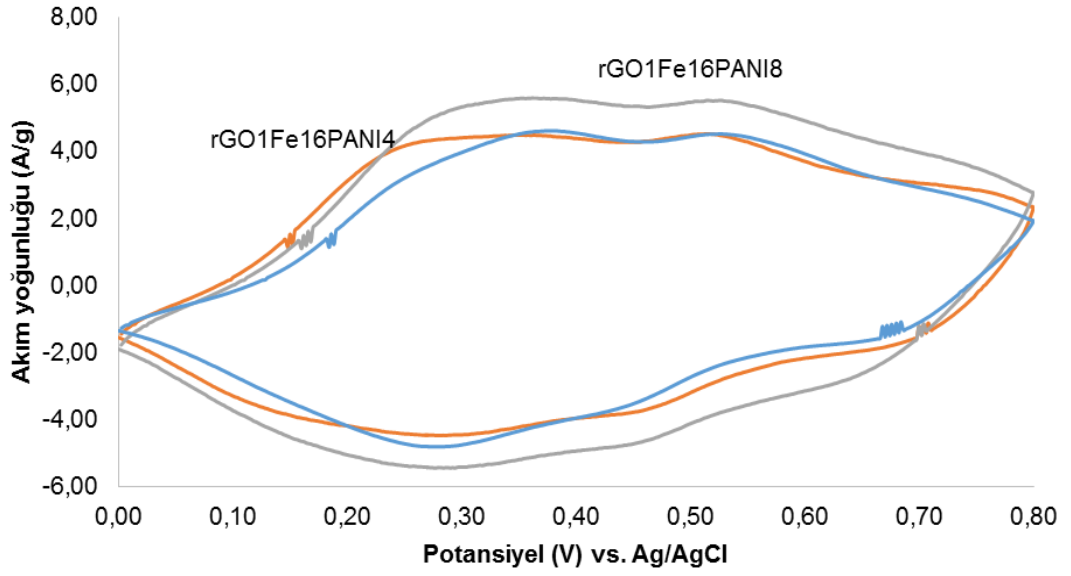
Şekil 5.29 Polianilinin a. 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümü, b. Farklı akım yoğunluklarındaki GŞD ölçümleri c. Farklı akım yoğunluklarında spesifik kapasitansları



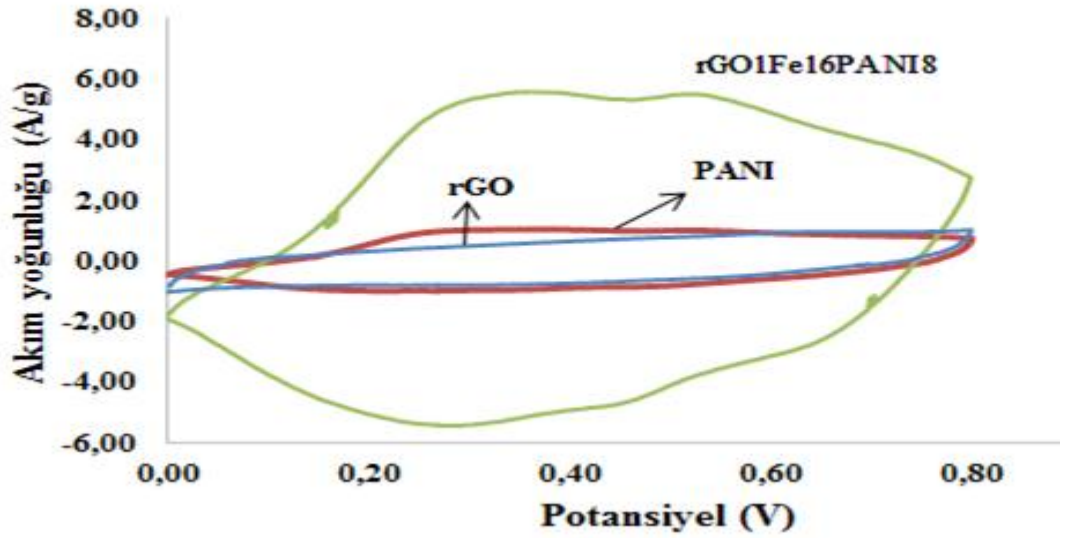
Şekil 5.30 Polianilinin Nyquist diyagramı

rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal analizleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak, 0-0,8 V potansiyel aralığında ve 10 mv/s tarama hızında literatüre uygun olarak gerçekleştirilen CV ölçümleri Şekil 5.31’de verilmiştir. Farklı oranlarda sentezlenen rGO1Fe8PANI4, rGO1Fe16PANI4, rGO1Fe16PANI8 nanokompozitlerinin CV eğrilerinden eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri sırasıyla 543,7 F/g, 591 F/g ve 713,9 F/g’dir. CV eğrilerinde bulunan redoks pikleri polianilinin yarı iletken hali ve iletken hali arasındaki geçişlerden ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’den kaynaklanmaktadır.

En yüksek kapasitans değerine sahip olan rGO1Fe16PANI8 nanokompozitinin, rGO ve PANI’nin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde gerçekleştirilen, 10 mv/s tarama hızındaki CV ölçümleri karşılaştırma yapmak amacı ile şekil 5.32’de verilmiştir. Üçlü nanokompozite ait kapasitans değeri (713,9 F/g), saf grafen (113,6 F/g) ve saf polianilinin (138 F/g) CV eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerlerinden daha yüksektir. Kompozit yapısı içerisindeki PANI ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün grafenin aglomerasyonunu önlemesi ve yüksek yüzey alanlı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ün kısa iyon transfer yolu sağlaması elektrolitin elektroda ulaşımını kolaylaştırmıştır. PANI’nin ince bir film halinde kompozit üzerine kaplanması etkin performans sağlamıştır. (Ates vd. 2016).

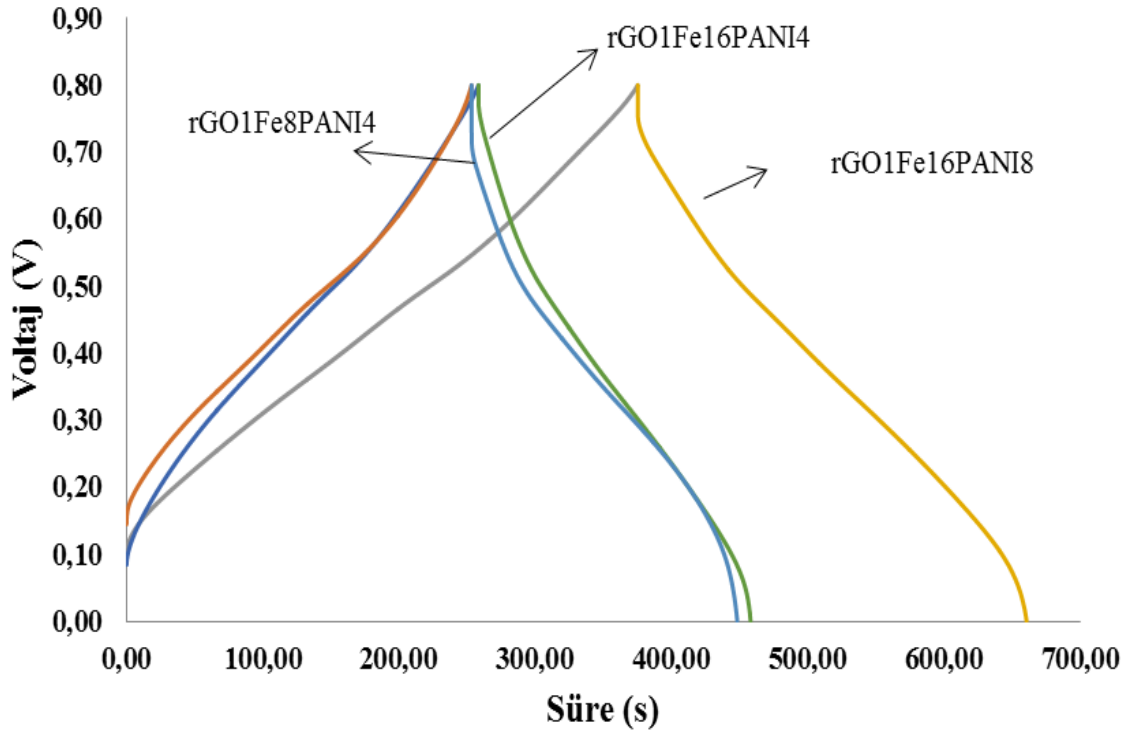


Şekil 5.31 rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitlerinin 10 mv/s tarama hızındaki CV ölçümleri



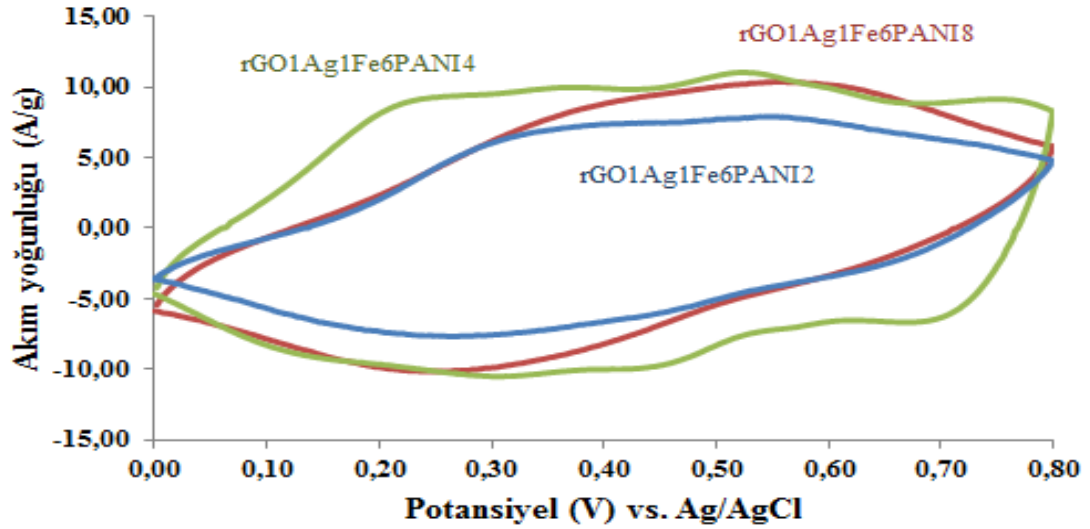
Şekil 5.32 rGO, PANI ve rGO1Fe16PANI8 nanokompozitine ait 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 mv/s tarama hızındaki CV eğrileri

Şekil 5.33’de rGO1Fe8PANI4, rGO1Fe16PANI4, rGO1Fe16PANI8 nanokompozitlerine ait galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri verilmiştir. GŞD ölçümlerinden eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri sırasıyla 259,3 F/g, 271 F/g ve 376,3 F/g’dır. Bu değerlerin CV ölçümlerinden hesaplanan kapasitans değerlerinden düşük olması nanokompozit kararlılığının azalmasıyla açıklanmaktadır.



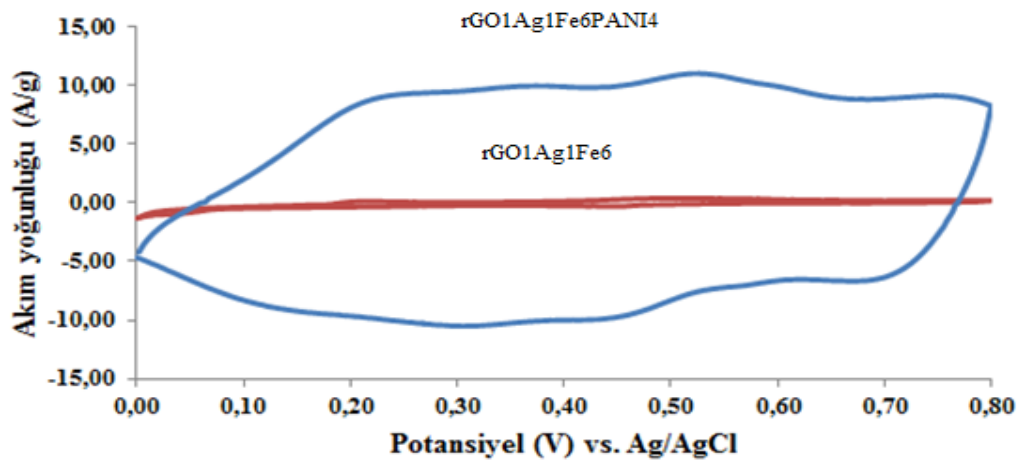
Şekil 5.33 rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümleri

Önceden sentezlenmiş olan rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitlerine 2,4 ve 8 kat anilin monomeri eklenerek sentezlenen dört bileşenli rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal analizleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak ve 0-0,8 V potansiyel aralığında ve 10 mv/s tarama hızında literatüre uygun olarak gerçekleştirilen CV ölçümleri şekil 5.34’de verilmiştir. rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin CV eğrilerinden eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri sırasıyla 610,43 F/g, 830 F/g ve 825 F/g’dır. CV eğrilerinde bulunan redoks pikleri Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve PANI varlığından kaynaklanmaktadır. Polianilin miktarının artırılması polimer kalınlığının artmasına ve elektrolitin elektroda ulaşımını kısıtlayarak kapasitansın düşmesine neden olmaktadır.



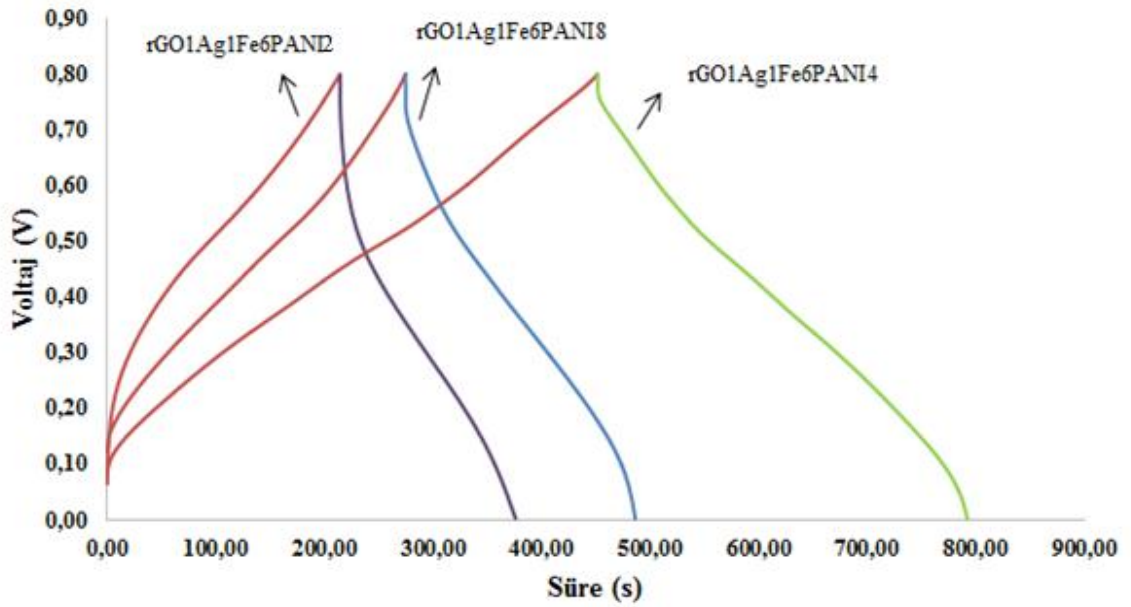
Şekil 5.34 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin 10 mv/s tarama hızındaki CV ölçümleri

rGO1Ag1Fe6 üçlü nanokompoziti ile rGO1Ag1Fe6PANI4 dörtlü nanokompozitinin performansını kıyaslamak amacıyla üçlü nanokompozitin CV ölçümü 1 M  $H_2SO_4$ 'de gerçekleştirilmiştir. Aynı elektrolitte yapılan ölçüm sonuçları şekil 5.35'de verilmiştir. Aynı koşullarda ölçümleri yapılan üçlü nanokompozitin kapasitans değeri 61,07 F/g olarak bulunmuştur. Dörtlü nanokompozit kapasitans değeri 830 F/g'dır. Kapasitans değerindeki artış polianilin nanokompozitin elektrokimyasal özellikleri üzerinde oldukça büyük bir etkisi olduğunu göstermektedir. İnce bir film şeklinde kaplanan polianilin difüzyon kısıtlamalarını azaltmakta ve iyon transferini sağlamaktadır.



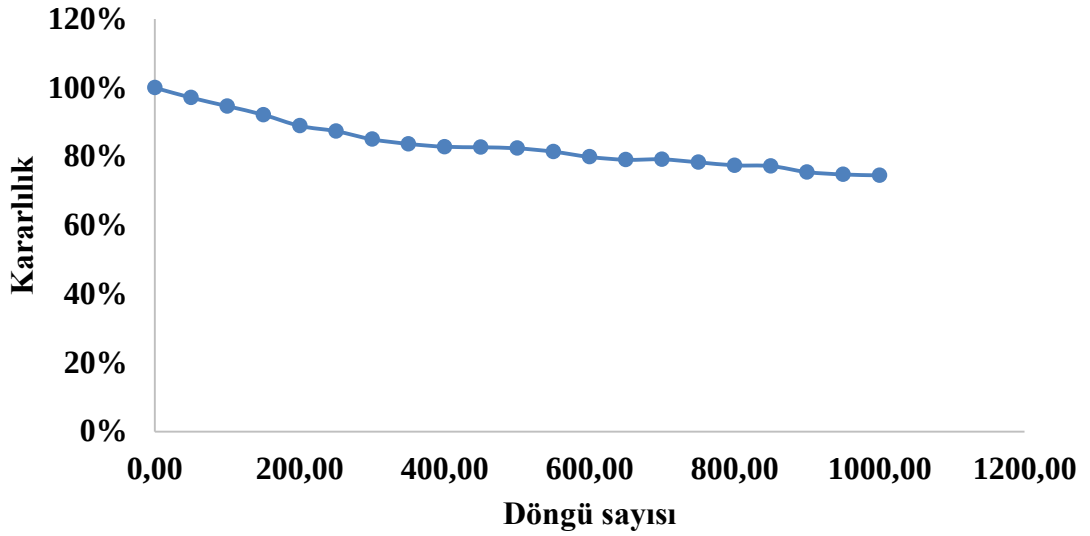
Şekil 5.35 rGO1Ag1Fe6 ve rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitlerinin 1 M  $H_2SO_4$  elektrolitinde 10 mv/s tarama hızında gerçekleştirilmiş CV ölçümleri

Şekil 5.36'da, dört bileşenli nanokompozitlere ait galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri verilmiştir. 1 A/g akım yoğunluğunda ölçülen GŞD eğrilerinden eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitleri için sırasıyla 202,5 F/g, 426 F/g ve 265,5 F/g'dır. Bu değerler CV ölçümlerinden hesaplanan kapasitans değerleriyle uyumludur ve PANI miktarının artırılmasıyla PANI kalınlığından oluşan difüzyon kısıtlamaları sonucu kapasitans değerinin düşmeye başladığı GŞD kapasitans değerlerinde de görülmektedir.



Şekil 5.36 rGO1Ag1Fe6PANI2, rGO1Ag1Fe6PANI4 ve rGO1Ag1Fe6PANI8 nanokompozitlerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD ölçümleri

rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin 2 A/g akım yoğunluğunda, 1000 döngü sayısında gerçekleştirilen GŞD ölçümlerinde döngü kararlılığının %75 olduğu görülmüştür (Şekil 5.37).



Şekil 5.37 rGO1Ag1Fe6PANI4 örneğinin 2 A/g akım yoğunluğunda 1000 döngü sonrası kararlılığı

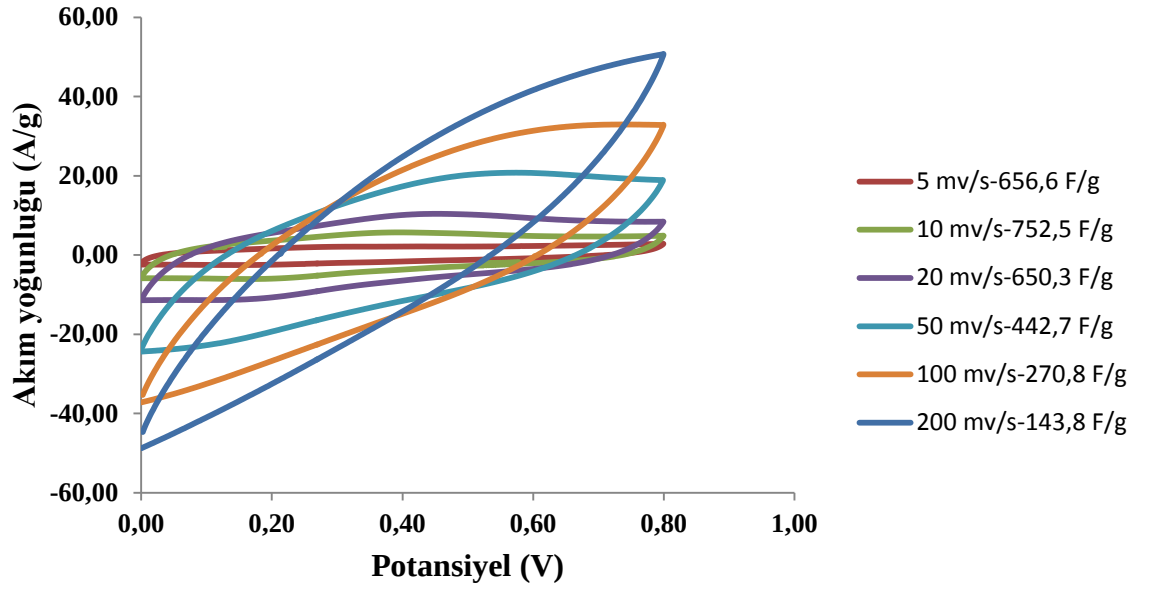
En yüksek elektrokimyasal performansın rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitine ait olmasının nedenleri dört bileşen arasındaki sinerjik etkidir. Metaller kompozit yapısına yüksek iletkenlik kazandırmakla birlikte grafen tabakalarının arasına girerek grafenin aglomerasyonunu önlemektedir. Metal oksitler yüksek yüzey alanı, ince tabaka ve kısa iyon transfer yolu sağlayarak elektrik iletkenliğini artırmaktadırlar. İletken polimerle yapılan katkılama sonucunda elektrot malzemesine hızlı redoks elektroaktiflik ve yüksek iletkenlik özellikleri kazandırılmaktadır. Grafen kullanımıyla ise spesifik yüzey alanı arttırılarak şarj-deşarj sonucu oluşabilecek şişme-büzülme kaynaklı deformasyon önlenebilmektedir.

Üçlü elektrot sisteminde en yüksek kapasitans sonucunu veren rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin ikili elektrot sisteminde gerçekleştirilen farklı tarama hızlarındaki CV ölçümleri ve farklı akım yoğunluklarında GŞD ölçümleri şekil 5.38’de verilmiştir. Kullanılan ikili elektrot hücresinin temel bileşenleri, paslanmaz çelik iki elektrot ve bu iki elektrot arasında bulunan iyon transferine yardımcı 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit sıvısıdır. 5, 10, 20, 50, 100, 200 mv/s tarama hızlarındaki CV eğrisinden elde edilen kapasitans değerleri eşitlik 5.3 ile hesaplanmış ve sırasıyla 656.6, 752.5, 650.3, 442.7, 270.8 ve 143.8 F/g bulunmuştur. Eşitlikte verilen Cs spesifik kapasitansı, I akım yoğunluğunu (A/cm<sup>2</sup>), v tarama hızını

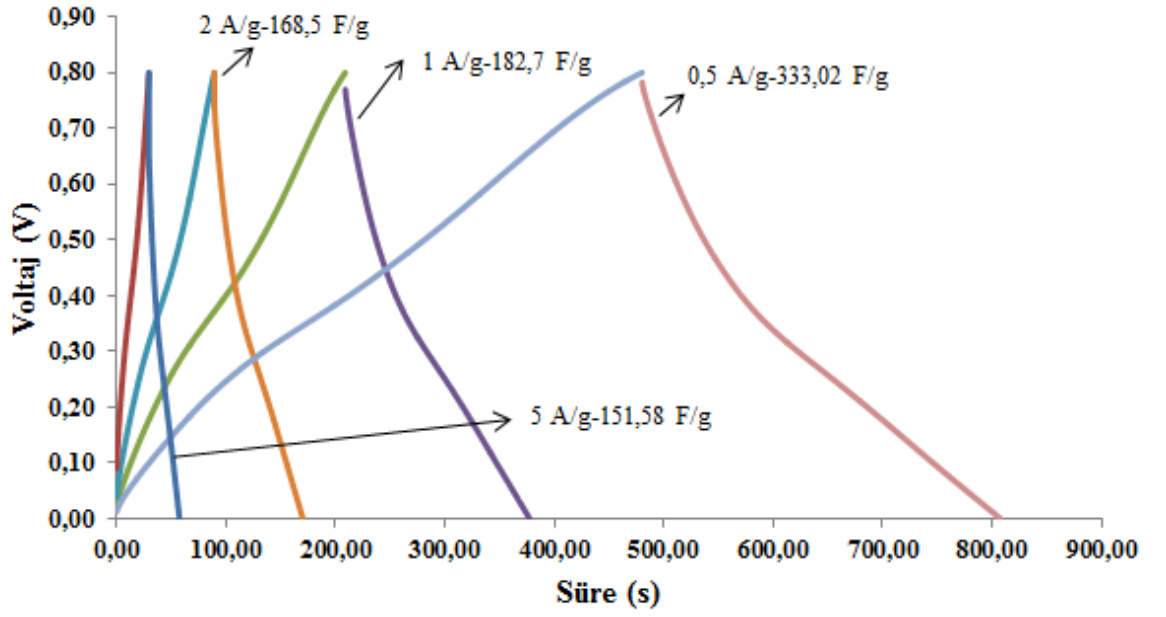
(mV/s), m toplam elektrot kütlesini (g),  $\Delta V$  potansiyel farkını (V) göstermektedir. Üçlü elektrot sisteminde elde edilen sonuçlara benzer olarak tarama hızının artırılmasıyla elektrolitin dip gözeneklere ulaşamamasından kaynaklı spesifik kapasitansın azaldığı görülmüştür. 0.5, 1, 2, 5 A/g akım yoğunluklarında gerçekleştirilen GŞD eğrisinden elde edilen kapasitans değerleri ise eşitlik 5.4 ile hesaplanmış ve sırasıyla 333.02, 182.7, 168.5, 151.58 F/g bulunmuştur. Burada I akım değerini,  $\Delta t$  deşarj süresini, m toplam elektrot kütlesini,  $\Delta V$  ise potansiyel aralığını göstermektedir. İkili elektrot sisteminde, uygulanan potansiyelin iki elektrot arasında dağılmasından ve elektrot ile seperatör arasındaki dirençten kaynaklı spesifik kapasitans değerlerinde düşüş gözlenmiştir (Stoller ve Ruoff 2010).

$$C_s = \frac{2 \int I dV}{vm\Delta V} \quad (5.3)$$

$$SC = \frac{2 * I * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (5.4)$$



(a)



(b)

Şekil 5.38 rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin ikili elektrot sistemindeki a. Farklı tarama hızlarındaki CV ölçümleri b. Farklı akım yoğunluklarında GŞD ölçümleri

## 6. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında grafen, gümüş, demir oksit ve polianilin bileşenlerini içeren iki, üç ve dört bileşenli nanokompozitler sentezlenmiş ve sentez parametrelerinin elektrokimyasal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir.

Deneysel bulgular şu şekilde özetlenmiştir:

- FTIR, TGA ve UV analizleri ile grafen, grafen/demir oksit, grafen/gümüş/demir oksit, polianilin, grafen/demir oksit/polianilin ve grafen/gümüş/demir oksit/polianilin nanokompozitlerinin başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir.
- SEM ve TEM görüntüleri grafen/demir oksit ve grafen/gümüş/demir oksit yapılarının polianilin ile kaplandığını göstermiştir.
- Bazik ortamda (pH 10) grafit oksidin sulu dispersiyonundan ultrasonik etkileşim ile grafen oksit nanotabakaları elde edilmiştir. Grafen oksidin indirgenmesinde liken ve hidrazin hidrat indirgeyici olarak kullanılsa da en iyi indirgeme glikoz ve NaOH ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime sıcaklığı ve süresinin indirgeme işlemi üzerine etkisi incelenmiş ve en uygun sıcaklık 95<sup>0</sup>C, en uygun tepkime süresi ise 1 saat olarak belirlenmiştir.
- rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanokompozitleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu yöntemde GO/demir sülfat kütle oranının nanokompozitlerin elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. CV ölçümlerinden hesaplanan en yüksek spesifik kapasitans rGO1Fe2 örneğinde 177,55 F/g olarak bulunmuştur. Aynı örneğin 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD eğrisinden hesaplanan spesifik kapasitansı 11,52 F/g'dır.
- rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> üçlü kompozitleri kütlece farklı oranlarda AgNO<sub>3</sub> sulu çözeltisi derişimi ve demir tuzları kullanılarak hazırlanmıştır. 5 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV eğrilerinden elde edilen en yüksek kapasitans değerinin rGO1Ag1Fe2 nanokompozitine ait olduğu (328,65 F/g) belirlenmiştir. Aynı nanokompozitin 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD eğrisinden elde edilen kapasitans değeri ise 59,62 F/g'dır.

- Polianilin sentezinde katkılayıcı olarak DBSA, polimerizasyon başlatıcısı olarak APS kullanılmış ve yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polianilin 10 mv/s tarama hızındaki CV eğrisinden elde edilen spesifik kapasitans değeri 138 F/g, 1A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen GŞD eğrisinden elde edilen kapasitans değeri ise 69,52 F/g'dır.
- rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanokompozitleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olan rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ikili nanokompozitin üzerine polianilin sentezlenmesiyle elde edilmiştir. PANI miktarının elektrokimyasal özelliklere etkisini incelemek için ikili nanokompozitlerin üzerine kütlece 2,4 ve 8 kat PANI kaplanmıştır. 10 mv/s tarama hızında gerçekleştirilen CV ölçümlerine göre en yüksek kapasitans değerinin 8 kat PANI ile kaplanan rGO1Fe16PANI8 nanokompozitine ait olduğu görülmüş ve 713,9 F/g olarak hesaplanmıştır. GŞD eğrisinden hesaplanan spesifik kapasitans değeri 376,3 F/g bulunmuştur.
- rGO/Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI nanoyapıları sentezlenirken önceden sentezlenmiş olan üçlü nanokompozit üzerine kütlece 2,4 ve 8 kat PANI sentezlenmiş ve elektrokimyasal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. CV ölçümlerinden elde edilen en yüksek kapasitansın rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitine ait olduğu bulunmuş ve 830 F/g hesaplanmıştır. Aynı nanokompozitin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrisinden hesaplanan kapasitans değeri 426 F/g'dır ve 2 A/g'da 1000 döngü sonrasında %75 döngü kararlılığı vardır.
- Üçlü elektrot sisteminde en yüksek elektrokimyasal performans gösteren rGO1Ag1Fe6PANI4 nanokompozitinin ikili elektrot sisteminde CV ve GŞD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 10 mv/s'de CV eğrisinden hesaplanan kapasitans değeri 752,5 F/g, 0,5 A/g'da GŞD eğrisinden hesaplanan kapasitans değeri 333,02 F/g'dır. İkili elektrot sisteminde hesaplanan kapasitans değerlerinin üçlü elektrot sisteminden hesaplanan kapasitans değerlerine göre daha düşük olmasının nedeni uygulanan potansiyelin iki elektrot arasında dağılması ve elektrot ile seperatör arasındaki dirençtir.
- CV, GŞD ve EIS elektrokimyasal ölçümleri sonuçları en iyi elektrokimyasal performansın grafen/gümüş/demir oksit/polianilin nanokompozitine ait olduğunu göstermiştir.

- Elde edilen nanokompozitler yüksek spesifik kapasitansa sahip olsalar da kararlılıklarının fazla olmadığı belirlenmiştir. Büyük çubuklar halinde kalın bir malzeme olan polianilin elektrolitin elektrottaki iç gözeneklere ulaşımını kısıtlamaktadır. Kararlılığın artırılması için nanokompozit yüzeyine polianilin ince bir tabaka şeklinde kaplanabilmesi gerekmektedir.



## KAYNAKLAR

- Ates M. 2016. Graphene and its nanocomposites used as an active materials for supercapacitors. *J Solid State Electrochem*, 20, 1509-1526.
- Bedeloğlu, A. ve Taş, M. 2016. Grafen ve grafen üretim yöntemleri. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 16, 544-554.
- Beguin, F., Fraçckowiak, E. 2013. Supercapacitors Materials Systems and Applications. Germany, 80, 69-73.
- Bharadiya, P., Jain, R., Chaudhari, V., Mishra, S. 2019. Graphene oxide-wrapped polyaniline nanorods for supercapacitor applications. *Polymer Composites*, 40, 1716-1724.
- CaO, Y., Smith, P. and Heeger, A. J. 1993. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline. *Synthetic Metals*, 57, 3514-3519.
- Chaki, S.H., Malek, T.J., Chaudhary, M.D., Tailor, J.P. and Deshpande, M.P. 2015. Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesis by wet chemical reduction and their characterization. *Advances in Natural Sciences*, 6, 035009.
- Chan, P. Y. and Majid, S. R. 2017. Metal oxide-based electrode materials for supercapacitor applications. In: *Advanced Materials and their Applications-Micro to nano scale*. Ahmad, I., Sia, P.D. and Raza, R. (eds.), One Central Press (OCP), 13-25, United Kingdom.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. and Kong, Y. S. 2010. Synthesis of grapheme and its applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52-71.
- Çıplak, Z. 2014. Grafen temelli nanokompozitlerin süperkapasitör uygulamaları. Doktora Semineri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- De Arco, L. G., Zhang, Y., Kumar, A. and Zhou, C. 2009. Synthesis, transfer and devices of single and few layer graphene by chemical vapor deposition. *Transactions on Nanotechnology*, 8(12), 135-138.
- Dai, Y. M., Tang, S.C., Ba, X.Z., Zhu, S.S., Wang, Q., Wang, C., Meng, X.K. 2014. Coating MnO<sub>2</sub> nanowires by silver nanoparticles for an improvement of capacitance performance. *Material Letters*, 117, 104-107.
- Dubois, M., Zanolli, Z., Declerck, X. and Charlier, C. 2009. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal*, 72, 1-24.
- Fan, X., Phebus, B. D., Li, L. and Chen, S. 2015. Graphene-based composites for supercapacitor electrodes. *Science of Advanced Materials*, 7, 1-29.

- Feng X., Li R.M., Ma Y., Chen R., Shi N., Fan Q., Huang W. 2011. One-step electrochemical synthesis of graphene/polyaniline composite film and its applications. *Advanced Functional Materials*, 21, 2989-2996.
- Fic, K., G. Lota, and Frackowiak, E. 2014. Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 60, 206-212.
- Garcia, M. And Rodriguez, J. A. 2007. Metal oxide nanoparticles. *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic perspectives*, 60, New York.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S. 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*. 6, 183-191.
- Huber, T. A. 2003. A Literature survey of polyaniline. *Defence R&D Canada*, 23, Canada.
- Hur, S.H. and Park, J.M. 2013. Graphene and its application in fuel cell catalysis: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 8 (2), 218-233.
- Jiang L., Yuan X., Liang J., Zhang J., Wang H., Zeng G. 2016. Nanostructured core-shell electrode materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 331, 408-425.
- Jin Y., Jia M. 2015. Design and synthesis of nanostructured graphene-SnO<sub>2</sub>-polyaniline ternary composite and their excellent supercapacitor performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 464, 17-25.
- Kalambate P., Dar R., Karna S., Srivastava A. 2015. High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. *Journal of Power Sources*, 276, 262-270.
- Khanam P.N. and Hasan A. 2019. Biosynthesis and characterization of graphene by using non-toxic reducing agent from *Allium Cepa* extract: Anti-bacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 151-158.
- Mondal, S., Rana, U. and Malik, S. 2017. Reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanostructures as electrode materials for an all-solid-state hybrid supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry*, 121, 7573-7583.
- Mousa, M.A., Khairy, M. and Shehab, M. 2017. Nanostructured ferrite/graphene/polyaniline using for supercapacitor to enhance the capacitive behavior. *J Solid State Electrochem*, 21, 995-1005.
- Obraztsov, A. N. 2009. Chemical vapour deposition: Making grapheme on a large scale. *Nature Nanotechnology*, 4, 212-213.
- Patil, D., Pawar, S., Devan, R.S., Mali, S., Gang, M.G., Ma, Y., Hong, C.K., Kim, J.H. 2014. Polyaniline based electrodes for electrochemical supercapacitor: Synergistic effect of silver, activated carbon and polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 724, 21-28.

- Qi, T., Jiang, J., Chen, H., Wan, H., Miao, L. and Zhang, L. 2013. Synergistic effect of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitors with good cycling life. *Electrochimica Acta*, 114, 674-680.
- Raut, A.S, Parker, C.B and Glass, J.T. 2010. A method to obtain a Ragone plot for evaluation of carbon nanotube supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Research*, 25, 1500-1506.
- Sawangphruk M., Suksomboon M., Kongsupornsak K., Khuntilo J., Srimuk P., Sanguansak Y., Klunbud P., Suktha P., Chiochan P. 2013. High-performance supercapacitors based on silver nanoparticle-polyaniline-graphene nanocomposites coated on flexible carbon fiber paper. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 9630-9636.
- Shi, W., Zhu, J., Hao, D., Tay, Y. Y., Lu, Z., Zhang, X., Sharma, Y., Srinivasan, M., Zhang, H., Hng, H. H. and Yan, Q. 2011. Achieving high specific charge capacitances in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3422-3427.
- Singh, V., Joung, D., Zhoi, L., Das, S., Khandoker, S. I. and Seal, S. 2011. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- Snook, G. A., Kao, P. and Best, A. S. 2011. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196, 1-12.
- Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48, 2127-2150.
- Song, M. and Cai, D. 2012. Graphene functionalization: a review. *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, 26, 1-40.
- Stoller, M.D., Ruoff, R.S. 2010. "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors", *Energy & Environmental Science*, 3, 1294-1301
- Thakur A., Choudhary R.B. 2016. High-performance supercapacitors based on polymeric binary composites of polythiophene (PTP)-titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). *Synthetic Metals*, 220, 25-33.
- Ullah, W., Anwar, A. W., Majeed, A., Sharif, A., Sharif, R., Khalid, P., Mustafa, G. and Khan, A. 2015. Cost-effective and facile development of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -reduced graphene oxide electrodes for supercapacitors. *Materials Technology*, 30, 144-149.
- Viculis, L.M., Mack, J.J., Kaner, R.B. 2003. A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299, 1361-1361.s

- Vignesh, V., Subramani, K., Sathish, M., Navamathavan, R. 2018. Electrochemical investigation of manganese ferrite prepared via a facile synthesis route for supercapacitor applications. *Colloids and Surfaces A*, 538, 668-677.
- Wang, S., Zhang, Y., Ma, H., Zhang, Q., Xu, W., Peng, J., Yu, Z. and Zhai, M. 2013. Ionic-liquid assisted facile synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide hybrids by gamma irradiation. *Carbon*, 55, 245-252
- Wang H., Ma L., Gan M., Zhou T., Sun X., Dai W., Wang H., Wang S. 2016. Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous  $\text{TiO}_2$  spheres ternary composite and its application in supercapacitors. *Composite Part B*, 92, 405-412.
- Wu, Heng., Zhang, Y., Cheng, L., Zheng, L., Li, Y., Yuan, W. and Yuan, X. 2016. Graphene based architectures for electrochemical capacitors. *Energy Storage Materials*, 5, 8-32.
- Yan, Y., Wang, T., Li, X., Pang, H. and Xue, H. 2017. Noble metal-based materials in high performance supercapacitors. *Royal society of Chemistry*, 4, 33-51.
- Yu, G., Xie, X., Pani L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2, 213-234.
- Zhang, S. and Pan, N. 2014. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 1401401, 1-19.
- Zhang, L. L., Zhou, R. and Zhao, X. S. 2014. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983-5992.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gülşah KURUÇAM

Doğum Yeri : Kırıkkale

Doğum Tarihi : 10.09.1992

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu**

**Lise** : Gülveren Anadolu Lisesi (2006-2010)

**Lisans** : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2015)

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

### **Çalıştığı Kurumlar**

Türk İlaç ve Serum Sanayi A.Ş. (Kalite Kontrol Analisti, Eylül 2018-Mayıs 2019)

İnovista Limited Şti., Ankara Üniversitesi Teknokent (Kimya Mühendisi, Mayıs 2019- )

### **Bildiri, Sunumlar**

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