

**DEMİR KATKILI SPİNEL LİTYUM TİTANAT YAPILARININ
HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEDA GÜRGEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2018**

**DEMİR KATKILI SPİNEL LİTYUM TİTANAT YAPILARININ
HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEDA GÜRGEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

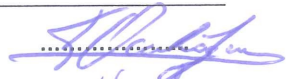
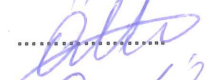
**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2018**

ONAY

Seda GÜRGEN tarafından Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Demir Katkılı Spinel Lityum Titanat Yapılarının Hazırlanması ve Süperkapasitör Uygulamaları” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 08/08/2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU	
Üye	Doç. Dr. Berdan ÖZKURT	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Cumhuri Gökhan ÜNLÜ	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.09.2018 tarih ve 2018.35/127 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written information and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

08 Ağustos 2018 / 08 August 2018

Seda GÜRGEN

ÖZET

DEMİR KATKILI SPİNEL LİTYUM TİTANAT YAPILARININ HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

Süperkapasitörler, sanayi ve teknolojinin odağı haline gelmiş enerji depolama aygıtlarıdır. Güç kesintileri sırasında yedek jeneratörün çalıştırılması ve elektrikli otomobiller için enerji gereksinimleri gibi modern enerji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu cihazların, çok hızlı şarj/deşarj döngüleri yapma ve geleneksel kapasitörlerden 10 ila 100 kat daha fazla enerji saklama kabiliyeti gibi avantajları mevcuttur. Genellikle süperkapasitör çalışmalarında aktif karbon, katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında, hibrit süperkapasitörlerde yüksek verim elde etmek amacıyla, elektrot malzemesi olarak aktif karbon yerine, daha geniş yüzey alanına sahip indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılmıştır. Buna ek olarak, rGO tabakalarının yüksek yüzey alanı avantajını korumak, grafitte yeniden dönüşmesini engellemek ve aynı zamanda çıkış voltajı, kapasite ve iyonik iletkenliğini arttırmak için, spinel lityum titanat (sLTO) nanoparçacıkları (NP), rGO yüzeyine entegre edilmiştir. Ayrıca, sLTO'nun düşük iletkenlik değerlerini arttırmak için Fe^{+3} katkılanmış ve değerler büyük ölçüde artırılmıştır. sLTO'nun yeterli Fe^{+3} katkısı, bir süperkapasitör performansı için gerekli olan iyonik iletkenliği sağlarken interkalasyon kapasitesini de artırmıştır. Hazırlanan sLTO/rGO kompozitlerin şarj/deşarj döngüsü ve kapasitenin stabilitesini belirlemek için, elektrokimyasal olarak kronopotansiyometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, sLTO/rGO ve saf rGO elektrotlarına kıyasla daha yüksek kapasite ile birlikte Fe:sLTO/rGO kompozitlerinde daha başarılı çevrim (döngü) performansı göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji, Hibrit Süperkapasitör, $Li_4Ti_5O_{12}$, Demir Katkılama, İndirgenmiş Grafen Oksit.

Danışman: Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Tarsus Üniversitesi, Tarsus/Mersin.

ABSTRACT

PREPARATION OF IRON DOPED SPINAL LITHIUM TITANATE STRUCTURES AND SUPER CAPACITOR APPLICATIONS

Supercapacitors are energy storage devices that have become the focus of industry and technology. They are commonly used in modern energy applications such as starting backup generator during power outages and providing sufficient energy supply for electric cars. The supercapacitors have the advantage of high-speed fast charge/discharge cycles and they can store 10 to 100 times more energy than conventional capacitors. Activated carbon is often used as cathode material in supercapacitor studies. In this thesis study, reduced graphene oxide (rGO) was used instead of active carbon as electrode material since it has a larger surface area than activated carbon and in order to obtain high efficiency in hybrid supercapacitors. In addition, spinel lithium titanate (sLTO) nanoparticles (NP) are integrated into the rGO surface to maintain the high surface area advantage of the rGO layers, inhibit graphite recrystallization, and at the same time, to increase the output voltage, capacity, and ionic conductivity. Furthermore, the low conductivity values of sLTO were significantly increased by doping Fe^{+3} . Fe^{+3} contribution of sLTO has increased the intercalation capacity while providing the ionic conductivity required for a supercapacitor performance at the same time. Electrochemical chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyzes were performed to determine the charge/discharge cycles and the stability of the prepared sLTO/rGO composites. The results showed better cycle performances in Fe: LTO/rGO composites with higher capacities compared to sLTO/rGO and pure rGO electrodes.

Keywords: Energy, Hybrid Supercapacitor, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Iron Doped, Reduced Graphene Oxide.

Advisor: Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Department of Energy Systems Engineering, University of Tarsus, Tarsus/Mersin.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde; bilgisi ve tecrübesiyle beni her zaman yönlendiren ve bana her türlü maddi ve manevi olanağı sağlayan, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU ve Doç. Dr. Mine İnce OCAKOĞLU'na, deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ersan HARPUTLU'ya ve yüksek lisans sürecimde aynı laboratuvarı paylaştığımız ekip arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Prof. Dr. Stefan WEBER, Doç. Dr. Emre ERDEM ile öğrencileri Dr. Sergej REPP, Mike CASTELLANO ve Nora KREMER'a Freiburg üniversitesindeki iki aylık Erasmus+ stajım sırasında birlikte çalıştığım bu değerli insanlarla yürüttüğümüz deneyler sırasında yardımcı oldukları ve karakterizasyon ölçümleri için sağladıkları imkanlar için çok teşekkür ederim.

TG-DTA ölçümleri için Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Kimya bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN hocama teşekkür ederim.

İki yıl süren çalışmalarım sırasında bana manevi destek veren ve motivasyon sağlayan değerli lise arkadaşlarım Oğuzhan GÖKDEMİR, Volkan DAĞAR ve Zeynep Bilge AKAR ile değerli lisans arkadaşlarım İlknur AKYAR, Burcu HİTİT ve Ayberk ÇAĞLARCA'ya teşekkür ederim.

Çalışmanın yürütülmesinde destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Mühendislik Araştırma Destek Grubu Başkanlığı'na (Proje No: 215M389) teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım süresince maddi manevi desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONAY.....	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....	5
2.1. Kapasitörler.....	5
2.1.1. Kapasitör Çeşitleri.....	6
2.1.2. Elektrostatik Kapasitörler.....	6
2.1.3. Elektrolitik Kapasitörler.....	7
2.1.4. Elektrokimyasal Kapasitörler.....	8
2.2. Süperkapasitörler.....	10
2.2.1. Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler.....	11
2.2.1.1. Helmholtz /Goup-Chapman/ Stern modelleri.....	13
2.2.2. Pseudokapasitörler.....	15
2.2.3. Hibrit Süperkapasitörler.....	16
2.2.4. Süperkapasitörlerin Avantajları.....	17
2.3. Lityum Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).....	19
2.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO).....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan Cihazlar.....	23
3.1.1.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	23
3.1.1.2. Raman spektroskopisi.....	25
3.1.1.3. Alan emisyon-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).....	27
3.1.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	28
3.1.1.5. Termogravimetrik analiz (TG-DTA).....	29
3.1.1.6. UV-Vis spektroskopisi (UV-Vis).....	30
3.1.1.7. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (ATR-FTIR).....	32
3.1.1.8. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	33
Nyquist Çizimi.....	35

Eşdeğer Devre.....	36
3.1.1.9. X-Işını difraktometresi (XRD).....	37
3.1.1.10. Sürekli dalga-elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi (CW-EPR)	39
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	41
3.2. Yöntemler.....	42
3.2.1. Lityum Titanat Sentezi.....	42
3.2.1.1. Demir katkılama işlemi	42
3.2.2. Grafen Oksit Sentezi.....	42
3.2.3. sLTO/rGO Kompozit Sentezi	43
3.2.4. Süperkapasitör Yapımı	44
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	46
4.1. Termogravimetrik / Diferansiyel Termal Analiz (TG / DTA)	46
4.2. UV-VIS Spektroskopisi (UV-VIS).....	48
4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR)	49
4.4. Raman Spektroskopisi	51
4.5. X-Işını Difraktometresi (XRD).....	54
4.6. Sürekli Dalga-Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (CW-EPR)	57
4.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	60
4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	61
4.9. Elektriksel Analizler (EIS)	62
4.9.1. Kontrol Ölçümleri	62
4.9.2. Ana Ölçümler	66
4.9.2.1. Saf bir rGO elektrot ile bir grafit elektrotun kombinasyonu.....	69
4.9.2.2. sLTO/rGO elektrot ile grafit elektrotun kombinasyonu	69
4.9.2.3. Fe:sLTO/rGO elektrot ile grafit elektrotun kombinasyonu.....	72
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	86

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların karşılaştırılması.	9
Tablo 2.2. LIB'lerde uygulama için dikkate alınan çeşitli malzemeler arasındaki performansın karşılaştırılması.	21
Tablo 4.1. Sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapılarının tahmini malzeme kompozisyonu.	47
Tablo 4.2. Kullanılan yöntemler için reaksiyon verim değerleri.	47
Tablo 4.3. Gözlemlenen FTIR-ATR piklerinin özeti ve yorumu.	51
Tablo 4.4. Karakteristik rGO bantlarının özeti ve Şekil 4.4'de gösterilen eğriler için hesaplanan yoğunluk oranları.	53
Tablo 4.5. Scherrer denklemiyle hesaplanan kristal sLTO nanopartiküllerine ait parçacık boyutları.	55
Tablo 4.6. Ölçüm koşullarının özeti ve hesaplanan "g faktörü" değerleri.	59
Tablo 4.7. TEM görüntüleri ve XRD sonuçlarından elde edilen karşılaştırmalı sLTO parçacık boyutları.	61
Tablo 4.8. Elde edilen DC ölçüm sonuçlarının toplu gösterimi.	71
Tablo 4.9. Elde edilen kapasite değerlerinin toplu gösterimi.	72
Tablo 4.10. Üç farklı elektrik ölçüm yöntemiyle elde edilen hibrit süperkapasitörün kapasite değerleri.	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kapasitörlerin genel kabul gören türlerinin sınıflandırılması [29].	6
Şekil 2.2. Basit bir kapasitörün yük depolamasının şematik gösterimi.	7
Şekil 2.3. Alüminyum elektrolitik kullanılan kapasitör örneği.	8
Şekil 2.4. Enerji depolama sitemlerinin karşılaştırılması [32].	8
Şekil 2.5. Çift katmanlı kapasitörün çalışma prensibi ve elektrot/elektrolit arabirimindeki potansiyel düşüşün gösterimi [47].	12
Şekil 2.6. Pozitif yüklü bir yüzeyde elektriksel çift katman modelleri: (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) Stern modeli [2].	14
Şekil 2.7. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin kafes yapıları [64].	19
Şekil 2.8. 1.55 V potansiyelinde şarj / deşarj işlemi sırasında spinel-rock-salt faz geçişi için çekirdek kabuk modelinin çizimi [13, 65, 68].	20
Şekil 2.9. Grafen (a), grafen oksit (b) ve indirgenmiş grafen oksit (c) yapılarının çizimi.	22
Şekil 3.1. NMR cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim.	24
Şekil 3.2. Rayleigh ve Raman saçılmasına ait şematik gösterim [93].	25
Şekil 3.3. Stokes ve Anti-Stokes şematik gösterimi [93].	26
Şekil 3.4. FE-SEM Cihazına ait şematik gösterim [95].	27
Şekil 3.5. TEM cihazına ait şematik gösterim [97].	29
Şekil 3.6. TG-DTA cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim [99].	30
Şekil 3.7. Elektromanyetik ışık spektrumu [101].	31
Şekil 3.8. FTIR-ATR cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim.	32
Şekil 3.9. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği [109].	35
Şekil 3.10. Nyquist şematik gösterimi.	36
Şekil 3.11. Randles devresi.	37
Şekil 3.12. Bir kristalde Bragg Yasası'na göre oluşan X-ışının kırınımına ait şematik gösterim [111].	37
Şekil 3.13. Bir XRD pikinde yarı maksimum genişliğinin (β) gösterimi [112].	38
Şekil 3.14. EPR spektrumunun birinci türevi. Genlik (A), çizgi genişliği (ΔB_{pp}) rezonanstaki manyetik indüksiyon (B_r) [112, 117].	41
Şekil 3.15. Hibrit süperkapasitör tasarımı.	45
Şekil 3.16. Hibrit süperkapasitör ölçümü.	45
Şekil 4.1. sLTO/rGO kompozit yapılarına ait (a) TGA, (b) DTA sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.	46
Şekil 4.2. Farklı yöntemlerle sentezlenen GO dispersiyonlarının UV-Vis spektrumları.	48
Şekil 4.3. A yöntemi (siyah eğri), B yöntemi (kırmızı eğri), C yöntemi (mavi eğri) ve D yöntemi (yeşil eğri) karakteristik ATR-FTIR pikleri.	50
Şekil 4.4. rGO/sLTO kompozit türevlerine ait Raman spektrumları.	52
Şekil 4.5. rGO ve kompozit malzemenin geniş dalga boyu aralığındaki Raman spektrumu.	53
Şekil 4.6. Sentezlenen sLTO / rGO-kompozit yapılarına ait XRD modellerinin sLTO nano parçacıkları ile karşılaştırılması.	54
Şekil 4.7. Saf sLTO ve Fe^{+3} katkılı sLTO numunelerine ait XRD ölçümleri.	56
Şekil 4.8. Katkısız ve katkılı sLTO örneklerine ait (%0.001 mol – %5 mol) EPR spektrumları (a), NMR-MAS spektrumları (b).	57
Şekil 4.9. (a) (A), (B), (C) ve (D) yöntemleriyle elde edilen rGO ve saf sLTO'yu içeren kompozitlerin EPR spektrumlarının karşılaştırması ve (b) daha geniş manyetik tarama aralığı ile ölçülen A yöntemi ve Mn^{+2} iyonunun karakteristik altı çizgi sinyalini içeren EPR spektrumu.	58
Şekil 4.10. (a) – (b) (A) yöntemi, (c) – (d) (B) yöntemi, (e) – (f) (C) yöntemi ile elde edilen nanoparçacıkların farklı çözünürlüklerdeki TEM görüntüleri.	60
Şekil 4.11. (a) Saf sLTO, (b) %0.001 Fe^{3+} , (c) %0.01 Fe^{3+} , (d) %0.1 Fe^{3+} , (e) %0.5 Fe^{3+} , (f) %1 Fe^{3+} , (g) %2 Fe^{3+} ve (h) %5 Fe^{3+} katkılı örneklerin FE-SEM görüntüleri.	62
Şekil 4.12. 22 F kapasitans değerine sahip ticari bir kapasitör için Nyquist grafiği.	63

Şekil 4.13. Hazırlanan 1 numaralı kapasitörün DC ölçümü. Grafit/LiCl (anot), Grafit (katot) ve DMSO (elektrolit).	64
Şekil 4.14. Hazırlanan 2 numaralı kurulumu ait DC ölçümü. Grafit/LiCl (anot), Grafit (katot) ve DMF (elektrolit).	64
Şekil 4.15. Hazırlanan 3 numaralı kapasitörün DC ölçümü. sLTO (anot), Grafit (katot) ve LiPF ₆ (elektrolit).	65
Şekil 4.16. Hazırlanan 4 numaralı kapasitör için Nyquist çizimi. Kurulum 4, sLTO (anot), Grafit / LiCl (katot) ve DMF (elektrolit).	66
Şekil 4.17. Hazırlanan 4 numaralı kapasitörün DC ölçümü. sLTO (anot), Grafit/LiCl (katot) ve DMF (elektrolit).	66
Şekil 4.18. DC ölçümü, LTO (anot), Grafit/LiCl (katot) ve LiPF ₆ (elektrolit).	67
Şekil 4.19. Saf sLTO anot ile bir grafit elektrottan oluşan bir süperkapasitör için 250 s üzerinde kapasite kaybı.	68
Şekil 4.20. Saf sLTO anodu için Nyquist grafiği.	68
Şekil 4.21. Saf bir rGO anot için Nyquist grafiği.	69
Şekil 4.22. Sırasıyla bir sLTO/rGO ve bir grafit elektrotndan oluşan bir süperkapasitör için kapasite ve döngü sayısı.	70
Şekil 4.23. Bir sLTO/rGO kompozit (anot) ve grafit (katot) için Nyquist grafiği.	71
Şekil 4.24. 4.23. grafiği için seçilen eşdeğer devre modeli.	71
Şekil 4.25. İki tasarlanan hibrit süperkapasitörün 5.3 cm ² 'lik yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları. (a) Döngüsel voltametri (CV), (b) deşarj ve (c) empedans ölçüm sonuçları.	73
Şekil 4.26. 4.25(c) için eşdeğer seri direnç çizimi.	74

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
μF	Mikrofarad
μm	Mikrometre
$\text{\AA}$	Angström
A	Yüzey alanı
C	Kapasitans
C0	Çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi
cm	Santimetre
cm^2	Santimetrekare
nm	Nanometre
mAh	Miliamper-saat
mAh g^{-1}	Miliamper-saat/gram
Wh kg^{-1}	Watt-saat/kilogram
kW kg^{-1}	Kilowatt/kilogram
Wkg^{-1}	Watt/kilogram
Hz	Hertz
MHz	Megahertz
kHz	Kilohertz
S/N	Sinyal/gürültü
Cs	Spesifik kapasitans
Csc	Yük tabaka kapasitansı
D	Difüzyon katsayısı
Z	Genel empedans
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
d	Elektrotlar arasındaki mesafe
g	g-faktörü
a	Elektrotun alanı
F	Farad
Q	Elektrot üzerindeki elektrik yükü
V	Volt
E	Dielektriklerin geçirgenliği
PTFE	Politetrafloretilen
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
sLTO	Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
GO	Grafen oksit
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
LIB	Lityum iyon batarya
EPR	Elektron paramanyetik rezonans
EDLC	Electrical Double Layer Capacitor
ψ_0	Elektrot yüzeyindeki potansiyel
ψ	Elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki potansiyel
Cw-EPR	Sürekli dalga-elektron paramanyetik rezonans
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
FE-SEM	Alan emisyon-taramalı elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
DTA	Diferansiyel termal analiz
TG	Termogravimetrik analiz
UV-Vis	Ultraviyole ve görünür ışık

Kısaltma/Simgesi	Tanım
ATR-FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
XRD	X-Işını difraktometresi
IR	Kızılötesi
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
CW-EPR	Sürekli dalga-elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi



1. GİRİŞ

Günümüzde dünyadaki en büyük sorunlardan biri, kısıtlı olan konvansiyonel enerji kaynaklarının önemli ölçüde azalmış olmasıdır. Diğer bir büyük sorun ise çevre kirliliğidir. Çevre kirliliğinin zincirleme etkisi ile yarattığı önemli problemlerden birisi de iklim değişikliğidir. Fosil yakıtların azalmasının yanı sıra doğurduğu çevre problemlerinin önlenmesi ve tükenmeleri durumunda insanların ihtiyacı olan enerjinin elde edilmesi için alternatif enerji kaynaklarına ve özellikle de yenilenebilir enerji kaynaklarına (rüzgâr, güneş ve nükleer enerji kaynakları gibi) yönelim hızla artmıştır. Fakat bu enerji kaynakları doğa olaylarına bağlı olduğu için istikrarlı bir enerji üretimi söz konusu değildir. İklim değişimi (küresel ısınma vb.) bu istikrarın sağlanmasını daha da zorlaştırır. Bu da alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin depolanması ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Depolanan enerji, enerji üretimi gerçekleşmediği zamanlarda devreye girerek problemin ortadan kalkmasını sağlar. Enerjinin depolanma ihtiyacını karşılamak üzere kimyasal, mekanik, ısı ve elektriksel gibi çeşitli depolama yöntemleri mevcuttur. Birçok alanda kapasitörlerin yanı sıra piller ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama sistemleri bu pratik teknolojilere örnek olarak verilebilir. İlk olarak 18. yüzyıl ortalarında geliştirilen geleneksel kapasitörlerin zamanla yetersiz kaldığı uygulama alanları olmuştur. Bu sebepten değişen ihtiyaçlar doğrultusunda geliştirilerek süperkapasitör teknolojisi elde edilmiştir. Süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlere kıyasla yüksek güç kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun bir çevrim ömrüne sahip olması ile son yıllarda enerji depolama sistemlerinin güç taleplerini karşılamak için umut vadeden bir çözüm sunmaktadır. Bu nedenlerden dolayı enerji depolama sistemlerinden biri olan süperkapasitörlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır ve bilim dünyasında yükselen bir trend haline gelmiştir. Süperkapasitörlerin performansını arttıracak yeni malzemelerin geliştirilmesi ve bunun sonucunda ortaya çıkabilecek teknolojik ürünler, enerji alanındaki gelişmeler için umut vaat eden çalışmalar olarak değerlendirilmektedir. Piller ve elektrokimyasal kapasitörler gibi genellikle elektrik enerjisini depolamak için kullanılan, düşük maliyetli ve çevreci dönüşüm ve depolama sistemlerinin performansı, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Süperkapasitörlerin kapasitansının temeli, elektrot/elektrolit arayüzünde biriken saf elektrostatik yükten kaynaklanan Helmholtz çift katman teorisine dayanır. Bu sebeple kapasite değerini, elektrolit iyonlarının elektrot malzemelerinin yüzey alanına erişebilir olması önemli ölçüde etkiler [1, 2]. Süperkapasitörlerin kapasitansı, redoks veya interkalasyon gibi tersinir reaksiyonlar sonucu oluşan elektrostatik çift katmanlı kapasitans veya elektrokimyasal pseudo kapasitans ile tanımlanır. Her iki kapasitans çeşidi birlikte kullanılarak hibrit süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması oluşturulmuştur. Buna ek olarak, sözü edilen

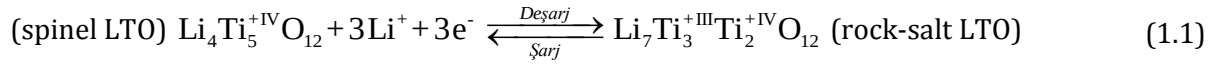
süperkapasitörlerin çevrim ömrü son derece uzundur, neredeyse bakım gerektirmez, yüksek oranlarda şarj edilebilir, daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir ve pillerden çok daha güvenlidir [3]. İki yük depolama sistemini barındırması sebebiyle hibrit kapasitörler iki farklı zaman skalasında elektrik enerjisini sağlayabilir: Çift katmanlı kapasitans şarjı, kısa bir sürede (1-3 saniye) yüksek güç sağlayabilirken Pseudo kapasitans şarjı ise daha uzun bir sürede (birkaç dakika) gerçekleşir. Pseudo kapasitans bir Li-iyon batarya ile benzer şekilde yavaştır.

Malzeme kimyasındaki yenilikler enerji dönüşümü ve depolanmasındaki gelişmelerin kalbi olmuştur [4]. Bu durum Li-iyon bataryalar gibi güç kaynakları üzerinde yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. Yapılan çalışmalarda enerji yoğunluğunun değerlerinin 120 – 200 Wh kg⁻¹ arasında değiştiği görülmüştür [4, 5]. Fakat Li iyonunun sahip olduğu difüzyon limiti, Li-iyon pillerin yüksek güç uygulamaları kullanılmasına sınırlayıcı bir etki oluşturur. Elektrokimyasal kapasitör ise Li-iyon bataryalardan çok daha yüksek bir özgül güç sağlayabilir. 0.2 kW kg⁻¹ Li-iyon bataryalara kıyasla elektrokimyasal kapasitörlerin yaklaşık 5 kW kg⁻¹ sahip olması uzun vadeli kararlılığa iyi bir örnektir [6].

Son zamanlarda sLTO, anot materyali için bir alternatif olarak düşünülmüştür. Süperkapasitör teknolojilerindeki ilerlemeler nano yapı malzemeler ile gelişmeye devam etmektedir. Bu nedenle spinel Li₄Ti₅O₁₂ (sLTO) enerji depolama aygıtı için umut vadeden bir elektrot malzemesidir. Ayrıca, sLTO yüksek bir coulomb verimi gösterir ve birim hücrede sıfıra yakın gerilme nedeniyle şarj-deşarj döngüsü sırasında stabil kalır [7]. Yüzey alanını ve iletkenliği arttırmak için sLTO parçacıklarının nano boyutlandırılması ve karbon kaplama yapılması gibi çalışmalara odaklanılmıştır [8]. sLTO önemli bir teorik özgül kapasite (175 mA hg⁻¹) ve kararlı bir çalışma voltajı (1.55 V vs. Li/Li⁺) sergiler. Li iyonlarının interkalasyonu sırasında hacim değişikliği olmaz [9]. Fakat büyük tane boyutuna sahip sLTO'nun iki ana sorunu vardır; zayıf elektron iletkenliği (10⁻⁹ S cm⁻¹) ve düşük Li⁺ iyon difüzyon katsayısı [9, 10]. Düşük iletkenlik mekanik olarak incelendiğinde yüklerin (Li⁺) hareketi sırasında polarizasyon alanlarının oluşmasıyla açıklanabilir. sLTO'nun düşük iletkenliği, indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir malzeme ile birleştirilmesiyle artırılabilir. Büyük tane boyutuna sahip sLTO'nun nano boyuta düşürülmesi mevcut yüzey alanını artırır. Bu durumda Li⁺ iyon difüzyonu hızlandırılabilir ve sonuç olarak iletkenlik artırılabilir [11]. Buna ek olarak, sLTO'ya Mn²⁺ veya Fe³⁺ gibi metal iyonların katkılanması da iletkenliği artırmanın etkili bir yoludur [10, 12].

Literatürde belirtildiği üzere [9] yapılan çalışmalarda beklentiler, sLTO ve rGO kombinasyonu ile oluşturulan kompozit yapının kapasitöre yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek hibrit kapasitansı sağlayabileceği yönünde olmuştur.

Spinel yapıdaki LTO'nun teorik kapasitesi (175 mAh g^{-1}), beş Ti^{+IV} atomunun üçünün indirgenmesi ve bunu takip eden elektrokimyasal reaksiyon sırasında üç Li^+ atomunun eklenmesi esasına dayanır.



Spinel/rock-salt faz geçişi için, çekirdek-kabuk (core-shell) modeli makul bir tanımlamadır [13–18]. Bu modele göre parçacık yüzeyindeki ilerleyen yapısal dönüşüm (denklemin sol tarafı), çekirdek (spinel yapı) boyutunun ve kabuk (rock-salt yapı) kalınlığının (denklemin sağ tarafı) değişmesi olarak kabul edilebilir. Denklem (1.1)'de gösterilen elektrokimyasal reaksiyon sırasında tersinir dönüşüm (şarj-deşarj) eşzamanlı olarak gerçekleşir. Şarj/deşarj işleminin temel avantajı kafes sabitinin (0.011 A) ve hacmin ($\%0.2\text{-}0.3$) ihmal edilebilir değişimidir [13]. sLTO'nun bu birim hücrede sıfıra yakın gerilme özelliği, malzemeye güvenilir karakter kazandırır ve yüksek bir tersinir performans sağlar. sLTO ve rGO üzerindeki yapısal ve elektronik özellikler ayrıca elektrokimyasal performans hakkında daha fazla bilgi edinmeyi sağlar.

Yüksek okside tek tabakalı GO, yaygın olarak bilinen Hummer yöntemi kullanılarak sentezlenir [19, 20]. Bu yöntemin temeli, oksidasyon işlemi ile grafitin çok katmanlı yapısının genişletilmesi ve katmanların birbirinden ayrılmasına dayanır. İndirgeme işlemi sırasında uygulanan oksijen yapıdan tamamen arınmaz ve elde edilen tek katmanlı yapıda oksitlenmiş karbonlar fonksiyonel gruplar olarak kalır. Bu durum, elde edilen rGO'nun kalitesi için kilit bir faktör olarak kabul edilir [21, 22].

Sentezlenmiş rGO'nun paramanyetik durumlarını analiz etmek için güçlü bir karakterizasyon metodu olan elektron paramanyetik rezonans (EPR) spektroskopisi tercih edilmiştir. Malzemedeki kusurlar doğası nedeniyle, bu yüksek duyarlı karakterizasyon tekniği kullanılarak numune hakkında değerli bilgiler elde edilir. Böylece EPR ölçümü, rGO'nun yapısındaki kusurlar ve bunların konsantrasyonu baz alınarak g -değerleri ve yoğunluğunun belirlenmesini sağlamıştır. Örneğin, analiz edilen bir rGO örneğinin 2.004'ün üzerindeki g -değerleri, aromatik bal peteği yapısında bulunan çok sayıda kusurdan kaynaklanan düşük bir kaliteye sahip olduğu anlamına gelir [21, 23–25].

Sentezlenen rGO ve sLTO nanokompozitlerin paramanyetik kusurlarının kaynağı, bu nanokompozitler üzerine pek çalışılmamış olması nedeniyle açıkça bilinmemektedir. Fakat bu tez çalışmasında, paramanyetik bozukluklardan elde edilen sonuçlar değerlendirilirken grafitin oksidasyonundan faydalanılarak yapılan çıkarımlar geniş bir bakış açısının oluşmasına katkıda bulunacaktır. Bununla birlikte, iki süperkapasitör prototipi yapılmış ve elektriksel özellikleri

ölçülmüştür. Randles benzeri modellerin oluşturulmasında özellikle Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi'nin (EIS) önemli katkısı olmuştur. sLTO'nun, Fe^{3+} katkılanması sonucu elde edilen iletkenlik performansındaki değişim, EIS ölçümü ile kanıtlanabilir [26].

Yukarıda belirttiğimiz sorunlara yönelik bu tezde yapılan çalışmalarla, tercih edilen süperkapasitörlerin yapımında kullanılacak elektrot (anot ve katot) malzemelerin sentezlenmesi ve süperkapasitör teknolojisinin geliştirilerek enerji depolama problemine çözüm yolu üretilmesi hedeflenmiştir. Tez çalışmasında lityum titanat gibi güçlü özelliklere sahip bir malzemenin, ideal sentez yolunun belirlenmesi (ucuz, kolay ve geliştirilebilir), demir metal iyonu katkılanarak özelliklerinin geliştirilmesi, yüksek verimlilik ve kararlılık gösteren spinel lityum titanat (sLTO) ile indirgenmiş grafen oksitten (rGO) nanokompozit malzemelerin hazırlanması ilk basamak olarak hedeflenmiştir. İkinci basamak olarak sadece performans arttırmaya yönelik malzemelerin sentezlenmesi değil, farklı iki süperkapasitör prensibini tek bir sistemde birleştirilerek elde edilen hibrit kapasitörler üzerine de uygulama çalışmalarının yapılmasıdır. Hem ideal malzemenin elde edilmesi hem de uygulama kısmında farklı süperkapasitör depolama sistemlerinin birleştirilerek, sahip oldukları dezavantajların en aza indirgenerek elde edilen yeni nesil hibrit kapasitörler ile pek çok alanda katma değer sağlamak istenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Kapasitörler

18. yüzyıl ortalarında icat edilen kapasitörler basit bir cihaz olmasına rağmen zamanla elektrik-elektronik sistemlerin gözdesi haline gelmiştir. Günümüze kadar pek çok araştırmaya konu olan kapasitörler literatürde kondansatör, sığa ve kapasite gibi farklı isimler ile de karşımıza çıkmaktadır. Kapasitörlerin ölçüm birimi Farad (F)'dır. Kapasitörler, Farad cinsinden elektrik enerjisini depolamak için kullanılan temel elektriksel devre elemanlarıdır.

Kapasitörlerin başlıca kullanıldığı iki uygulama tipi vardır. İlk uygulama alanı, bir malzemenin elektrik enerjisi ile şarj edilebilir ve ihtiyaç halinde deşarj edilebilir. Diğer uygulama alanı da doğru akım akışının kapasitör kullanılarak bloke edilmesidir [27]. Temel dizayn olarak kapasitörler, elektriksel yükün, elektrostatik olarak biriktirilmesi için karşılıklı iki levha (metalik) arasına bir yalıtkan (dielektrik) malzemenin yerleştirilmesi ile yapılmıştır [28].

Kapasitörler, elektrotlar boyunca potansiyel bir fark (voltaj) uygulanarak yüklenir. Bu durum pozitif ve negatif yüklerin zıt elektrotların yüzeyine doğru göç ederek kutuplaşmasına neden olur. Bir devreye bağlı kapasitör bu şekilde şarj edildiğinde kısa bir süre için bir voltaj kaynağı olarak hareket edecektir [29].

Farad'ın kesirleri ya da katları olarak ölçülen kapasitansı (C) bulmak için her elektrot üzerindeki elektrik yükünün (Q) aralarındaki potansiyel fark (V) ile oranı alınır:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Tipik bir paralel plaka kondansatörü için C yani kapasitans, her elektrotun alanı (a) ve dielektriklerin geçirgenliği (ϵ) ile orantılıdır ve elektrotlar arasındaki mesafe (d) ile ters orantılıdır:

$$C = \frac{\epsilon a}{d} \quad (2.2)$$

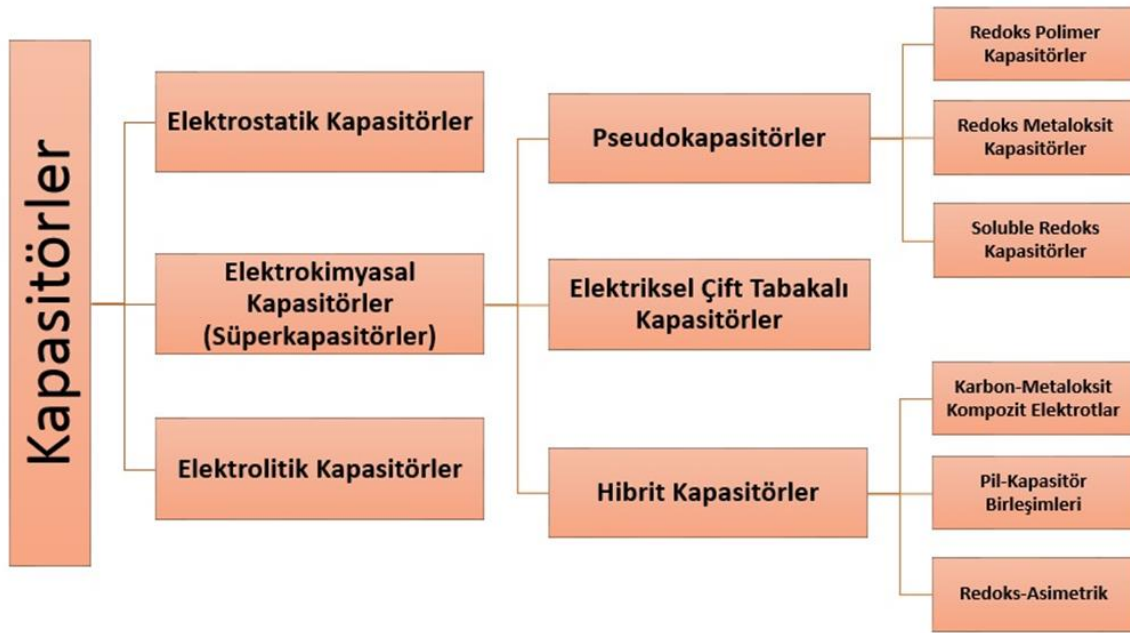
$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.2)'de ϵ_0 , boş alanın geçirgenliğini ve ϵ_r , plakalar arasındaki kullanılan malzemenin dielektrik sabitini temsil etmektedir. Bu eşitlikler göz önüne alındığında, kapasitörün kapasitansını etkileyen üç ana faktörü; iki elektrotta kullanılan plakaların alanı,

elektrotların arasındaki mesafe ve kullanılan dielektrik (yalıtkan) malzemenin özellikleri olarak sıralanabilmektedir.

2.1.1. Kapasitör Çeşitleri

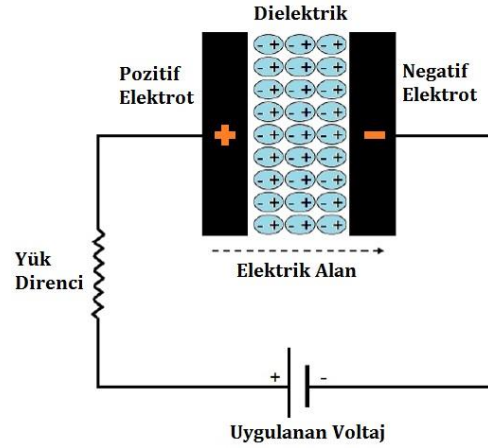
Literatür araştırmalarında tercih edilen tasarıma, yapımda kullanılan malzemelere, sahip oldukları kapasitans değerlerine ve yük depolama mekanizmalarına göre kapasitörlerin çeşitli şekillerde sınıflandırıldığını görmekteyiz.



Şekil 2.1. Kapasitörlerin genel kabul gören türlerinin sınıflandırılması [29].

2.1.2. Elektrostatik Kapasitörler

Bir elektrostatik kapasitör, enerjiyi kimyasal formda değil, elektrostatik bir alanda depolayan pasif bir bileşendir. Yapısal olarak geleneksel kapasitör gibi bir dielektrik malzeme ile ayrılmış iki paralel elektrottan oluşur. Kapasitör, elektrotlar arasında potansiyel bir fark (voltaj) uygulanarak yüklenir. Bu da pozitif ve negatif yüklerin zıt elektrotlarının yüzeyine doğru hareket ederek karşıt kutupluluğun oluşmasına neden olur. Kutuplaşma sonucu kapasitör de elektrik alan oluşur ve oluşan bu elektrik alan, kapasitör içinde elektrik enerjisi olarak depolanır. Şarj edilen kapasitör bir devreye bağlanırsa kısa bir süre için bir voltaj kaynağı olarak hareket edecektir [29].

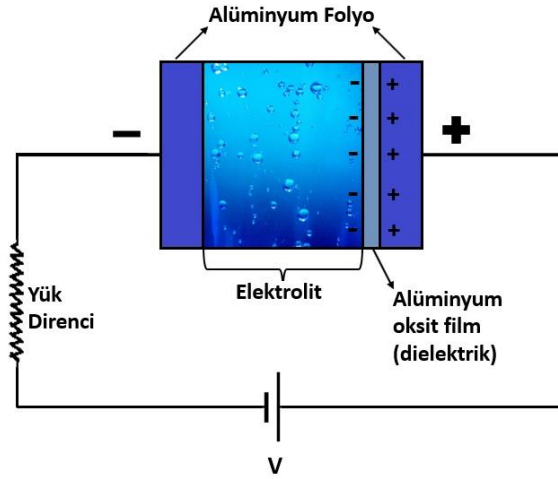


Şekil 2.2. Basit bir kapasitörün yük depolamasının şematik gösterimi.

2.1.3. Elektrolitik Kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörler ile dizayn olarak benzer yapıda gözükmelerine rağmen yük depolama sistemleri farklı çalışmaktadır. Elektrolitik kapasitörler iletkenliğini, elektrolit tuzların metal elektrotla doğrudan temas etmesi ile sağlar. Alüminyum (Al) ve Tantal (Ta) elektrolitler kullanılarak yapılan iki türü vardır. Bu iki tür kapasitör arasındaki fark, sıvı elektrolit kullanılması durumunda alüminyum elektrot, kuru elektrolit seçiminde ise tantal elektrot tercih edilmesidir. Çalışma prensiplerini bir örnek ile açıklarsak; Alüminyum elektrolitik kapasitörlerde, elektrot olarak iki Al plaka tercih edilir ve yüzeyleri çok ince, yalıtkan oksit tabakalarla kaplanır. Sisteme bir potansiyel fark uygulandığı zaman elektrolitik kapasitör artı ve eksi olacak şekilde kutuplanır. Oksit tabaka dielektrik gibi davranır ve şarj işlemi gerçekleşir. Oluşturulan bu Al kapasitör ünitesi, bir elektrostatik kapasitöre göre daha fazla yük kapasitesine sahiptir [30].

Elektrolitik kapasitörler orta seviye enerji ve güç yoğunluğunu sağlayan kapasitör teknolojisidir, ancak yüksek kayıplara sahiptir. Bu kayıplar, kapasitörlerin polaritesi ile ilişkilendirilir ve bu nedenle öncelikli kullanım alanları DC devreleridir. Orta seviye kapasitelerden 600 V'luk büyük kapasiteli kapasitörlere (1–100 000 F) kadar uzanan tipik DC uygulamalarına verilecek başlıca örnekler; filtreleme işlemleri, silikon kontrollü redresör devreler (alternatif akımın doğru akıma döndürülmesi işleminin gerçekleştirilmesi) ve kademeli çalışan motorların ateşleme sistemleridir [31].

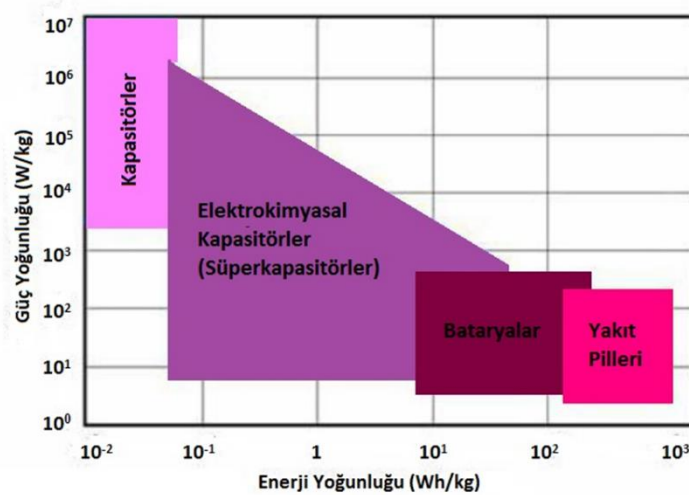


Şekil 2.3. Alüminyum elektrolitik kullanılan kapasitör örneği.

2.1.4. Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler yük depolama işlemini elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakadan veya elektrot malzemesinin sahip olduğu pseudokapasitif özelliğinden yararlanılarak gerçekleştirilen kapasitör çeşitleridir. Elektrostatik ve elektrolitik kapasitör çeşitlerine oranla elektrokimyasal kapasitörler, en yüksek spesifik kapasitans ve enerji depolama değerlerine sahiptirler. Bu nedenle literatürde elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitör ve ultrakapasitör gibi yüksek kapasitans belirten isimler ile de adlandırılmaktadır.

Aşağıda verilen grafik enerji depolama sistemlerinde genel olarak kabul edilen Ragone grafiğidir. Enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunun kıyaslanması ile elde edilmiştir [32].



Şekil 2.4. Enerji depolama sitemlerinin karşılaştırılması [32].

Ragone grafiğinde; dikey eksen, enerji yoğunluğunu yani ne kadar enerjinin depolanabileceğini, dikey eksen yani güç yoğunluğu ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilmesini tanımlamaktadır. Grafikte 4 farklı enerji depolama sisteminin birbirine göre karşılaştırılması görülmektedir. Bu grafiğe göre süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğunda düşük enerji yoğunluğuna sahipken, yakıt pilleri ve bataryalar yüksek enerjiye ancak sınırlı güç yoğunluğuna sahiptir.

Bataryalar ile süperkapasitörler arasındaki başlıca farklılıklar özet olarak Tablo 2.1’de verilmiştir. Tablo 2.1’den görülebileceği üzere süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrostatik kapasitörlerden 10 kat daha yüksektir. Ek olarak süperkapasitörler bataryalar ile kıyaslanırsa yüksek güç yoğunluğu, kısa şarj-deşarj süresi, yüksek şarj-deşarj verimliliği ve uzun çevrim ömrüne sahiptir [33, 34].

Tablo 2.1. Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların karşılaştırılması.

	Batarya (Pil)	Elektrostatik Kapasitör	Süperkapasitör
Yük Depolama Mekanizması	Elektrokimyasal	Elektrostatik	Elektrostatik
Şarj Süresi	0.3 – 3 s	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	0.3 – 30 s
Deşarj Süresi	1 – 5 s	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	0.3 – 30 s
Enerji Yoğunluğu (Wh/Kg)	10 – 100	<0.1	1 – 10
Spesifik Gücü (W/Kg)	50 – 200	10000	~1000
Şarj-Deşarj Verimliliği	0.7 – 0.85	~1	0,85-0,98
Döngü Sayısı	500 – 2000	>500000	>100000

Süperkapasitörler’in bataryalara kıyasla daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise, süperkapasitörlerde elektrotun tamamında değil, sadece elektrot yüzeyinde depolama işleminin gerçekleştirilmesidir. Ayrıca şarj-deşarj daha yüksek olduğundan süperkapasitörler daha yüksek spesifik güç sağlayabilirler [35].

Süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılan bazı malzemelerin indirgenme-yükseltgenme (redox) özelliği göstermesinden dolayı, bunların tercih edildiği süperkapasitörlerin şarj-deşarj ömürleri oldukça iyidir [34].

Elektrokimyasal kapasitörler “2.2. Süperkapasitörler” başlığı altında detaylı olarak incelenmiştir.

2.2. Süperkapasitörler

Son yıllarda yapılan birçok çalışmada gösterildiği gibi, süperkapasitörlerin teorik ve pratik olarak araştırılması, mevcut problemlerin iyileştirilip geliştirilmesi konusunda büyük ilerleme sağlanmıştır. Süperkapasitörler, özellikle yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürleri ile geleneksel kapasitörler (yüksek güç çıkışına sahip), piller veya yakıt hücreleri (yüksek enerji deposuna sahip) arasındaki güç/enerji boşluğu için köprü işlevi görmesi nedeniyle önemi artmıştır [36, 37]. Son gelişmeler süperkapasitörlerin enerji kesintilerine karşı, enerji depolama kapsamında, yedek güç kaynağı sağlayarak pilleri veya yakıt hücrelerini tamamlamada önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir [32]. Diğer taraftan, süperkapasitörlerin düşük enerji yoğunluğu ve yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajları, süperkapasitör teknolojilerinin geliştirilmesinin önündeki en büyük zorluklar olarak değerlendirilmektedir [2, 33, 38–44].

Düşük enerji yoğunluğu sorununun aşılmasında en etkili yaklaşımlardan biri, süperkapasitör elektrotlar için yeni materyallerin geliştirilmesidir. Bunlar arasında günümüzde en popüler olanları, yük depolama için yüksek yüzey alanlarına sahip olan karbon parçacıklı malzemelerdir. Ancak bu büyük spesifik yüzey alanlarına rağmen, gözenekli elektrot tabakalarındaki karbon parçacıkları üzerinde fiziksel olarak depolanan yükler ne yazık ki sınırlıdır [45]. Gözenekli iletken polimerler de yüksek bir yük yoğunluğuna ve diğer malzemelere kıyasla nispeten düşük bir maliyete sahip oldukları için cazip malzemelerdir. Özellikle ince filmler halinde kolaylıkla üretilibildikleri için sektörde ilgi çekici bir malzeme haline gelmişlerdir. Ek olarak bu malzemeler tersinir indirgenme-yükseltgenme özelliğine sahiptir. Malzemedeki redoks reaksiyonları, yüksek enerji depolanmasını ve kullanıldığı cihazda kendi kendinedeşarj olma durumunun azalmasını sağlar. Fakat iletken polimerlerde güç yoğunluğu genellikle yavaş gerçekleşen difüzyon nedeniyle zarar görür ve bu istenmeyen bir durumdur [46].

Süperkapasitörler’de kullanılan bir diğer malzeme türü de metal oksitlerdir. Nano yapılı metal oksitler, yüksek iletkenlik, nispeten geniş bir voltaj aralığında sürekli redoks aktivitesi ve yüksek tersinirlik özelliği gösterdiklerinden tercih edilen kapasitör malzemeleri arasındadır. Buna örnek olarak RuO_2 verilebilir. Yüksek maliyeti nedeniyle, çalışmalarda sıklıkla tercih edilen RuO_2 ’ye ilişkin uygulamalar sınırlıdır. Son çalışmalar, RuO_2 ’nin Mn, Fe, Co, Ni, V, Mo, In,

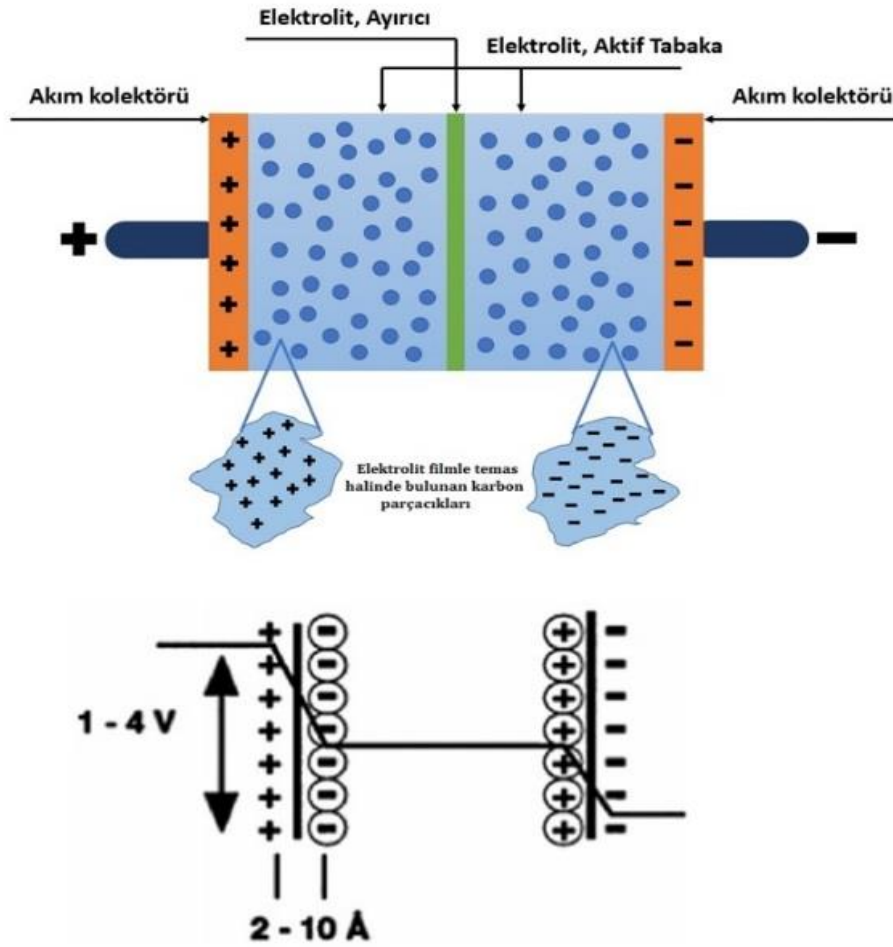
vb. daha ucuz geçiş metal oksitleri veya nitritleri ile değiştirilmesine ve bu malzemelerden nanoyapıların geliştirilmesine odaklanmaktadır.

Genel olarak nanoyapılar daha yüksek yüzey alanı, aktif maddeye elektrolitin daha kolay erişmesini ve daha kısa difüzyon mesafeleri sağlayarak, süperkapasitörler’de daha iyi enerji depolanmasını ve yüksek performans gözlenmesinin sağlar. Bu sebeple kullanılan malzemelerin türü fark etmeksizin, nano boyutlarda tercih edilmesi cihaz performansını arttırmak için önem arz etmektedir.

Süperkapasitörler yük depolama mekanizmasına göre temelde iki başlık olarak incelenmiştir. Bunlar Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitörler (EDLC: Electrical Double Layer Capacitor) ve Pseudokapasitörler’dir. EDLC’ler çift katmanlı bir yapı oluşturmak için aktif malzeme/elektrolit ara yüzündeki yükü fiziksel olarak (elektrostatik) ayırırken, Pseudokapasitörler elektrolit ve aktif malzeme arasındaki hızlı redoks reaksiyonlarıyla (faradik) bu işlemi gerçekleştirir [46]. Elektrostatik olarak adlandırılan süperkapasitörler, sınırlı bir spesifik kapasitansa ve düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Pseudokapasitif malzemeler ise EDLC’lerden çok daha yüksek bir kapasitansa ulaşabilirken, çevrim stabilitesinin azalması en büyük dezavantajlarıdır [46]. Bu olumsuzlukları aşmak adına iki süperkapasitör sisteminin birleştirilmesi ile hibrit süperkapasitörler geliştirilmiştir. Faradik ve hibrit süperkapasitörler, elektrokimyasal aktif maddeleri elektrot olarak yapılarında bulundurlar ve bunlar elektrostatik süperkapasitörlere göre çok daha yüksek spesifik kapasitansa ve enerji yoğunluğuna sahiptirler. Süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu arttırmak için önde gelen yaklaşımlar şu şekilde sıralanabilir; yeni malzemeler geliştirip bunları bir elektrokimyasal süperkapasitörün elektrot tabakasına aktif maddeler olarak eklemek veya sentezlenen yeni malzemeleri elektrokimyasal olarak aktif materyallerle tamamen değiştirerek elektrot malzemelerini hibritleştirmektir [45].

2.2.1. Elektriksel Çift Katmanlı Kapasitörler

Bir elektriksel çift tabaka süperkapasitördeki elektrot/elektrolit ara yüzünün kapasitesi, ara yüzdeki elektro-potansiyele bağlıdır ve elektrostatik yük biriktirme ile ilişkilidir. Yüzey elektrotunun şarj oluşturma mekanizması, yüzey ayrılmasının yanı sıra hem elektrolit hem de kristal kafes kusurlarından iyon adsorpsiyonunu içerir. Bu işlemler yalnızca yüzey yükünün elektrostatik birikimi üzerinden çalışırlar [32].



Şekil 2.5. Çift katmanlı kapasitörün çalışma prensibi ve elektrot/elektrolit arabirimindeki potansiyel düşüşün gösterimi [47].

Şekil 2.5’de gösterildiği gibi çift katmanlı kapasitör yapısında elektrotların temas yüzeyinde toplanan elektrik yükü, elektrolit iyonları vasıtasıyla nötral dengeye getirilir. Şarj işlemi sırasında elektronlar, harici bir yük etkisiyle negatif elektrottan pozitif elektroda doğru hareket eder. Elektrolit içinde katyonlar negatif elektroda doğru hareket ederken, anyonlar da pozitif elektroda doğru hareket eder. Deşarj sırasında ters süreç gerçekleşir. Bu tip elektrokimyasal süperkapasitörlerde, elektrot/elektrolit ara yüzü boyunca hiçbir yük transferi yapılmaz ve elektrot ile elektrolit arasında hiçbir net iyon değişimi gerçekleşmez. Bu şarj ve deşarj işlemleri sırasında elektrolit konsantrasyonunun sabit kaldığı anlamına gelir. Bu şekilde enerji çift katmanlı ara yüzde saklanır [47].

Eğer iki elektrot yüzeyi ES_1 ve ES_2 , A^- bir anyon, C^+ bir katyon ve elektrot/elektrolit ara yüzü “//” olarak ifade edilirse; şarj ve deşarj için elektrokimyasal işlemler (5)-(8) arasındaki denklemler ile açıklanabilir [48, 49].

Bir elektrot üzerinde (örneğin, pozitif olanı);



Diğer elektrot üzerinde (örneğin, negatif olanı);



Tüm şarj ve deşarj işlemleri Eşitlik (2.8) ve (2.9) ile açıklanabilir,



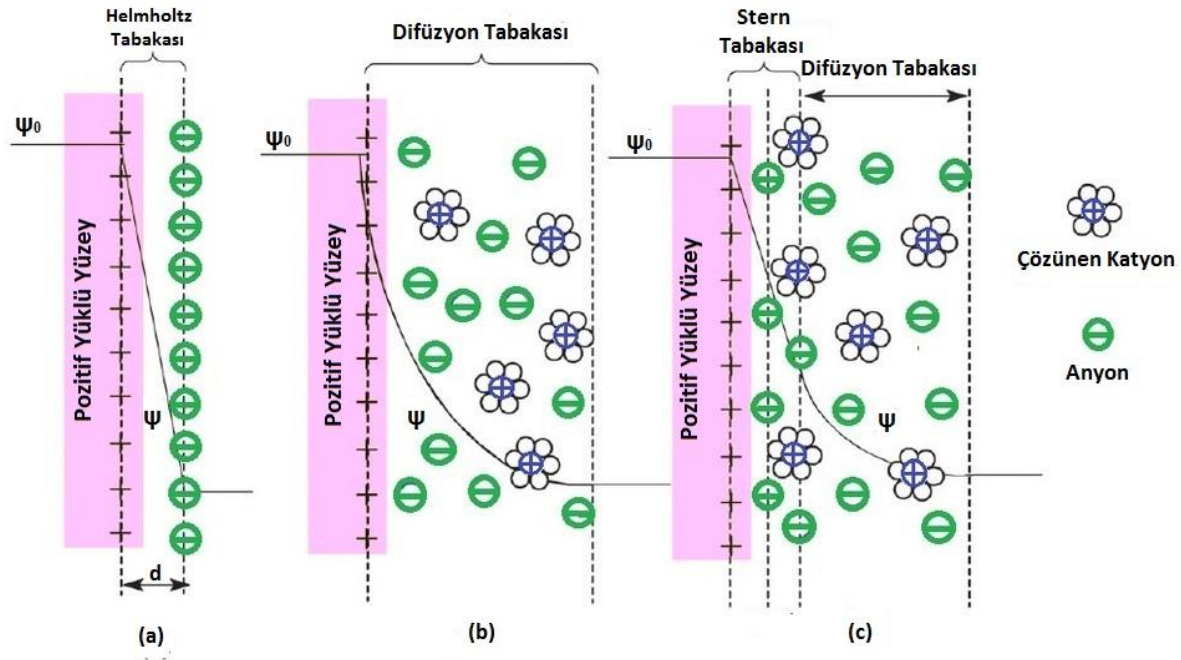
2.2.1.1. Helmholtz /Goup-Chapman/ Stern modelleri

Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin çalışma prensibine dair ilk modeli 19. yy sonlarında Alman fizikçi Hermann von Helmholtz tarafından, koloidal süspansiyonlar üzerine yaptığı çalışmalar sırasında keşfedilmiştir. Daha sonra elektrik yüklü iki tabakanın nasıl davrandığının anlaşılması, kimyager ve fizikçilerin araştırma konularının odağı haline gelmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu tabakaların elektrik yükünü depoladığı gözlemlenmiştir [29].

Helmholtz modeline göre çift tabaka oluşumu, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde ve aralarında bir atomik mesafe bulunan iki ters yüklü tabakanın varlığı ile meydana gelmiştir. Fakat öne sürülen çift tabaka Helmholtz modelinde elektrolit konsantrasyonunun göz önünde bulundurulmaması ve ilk katmanda elektrota oranla daha fazla etkileşimde olması durumu ihmal edilmiştir. Bu ihmal edilen durumları değerlendirmeye alarak çalışmalar yapan Gouy ve Chapman modeli geliştirerek 1913 yılında yeni bir çift tabaka konsepti ileri sürmüştür. Gouy-Chapman geliştirdikleri modelde elektrolit çözeltisinde sürekli dağınık halde bulunan (serbest hareket) anyonları ve katyonları göz önünde bulundurmuşlardır. Modele göre, iyonların hem termal hareketi hem de elektrolitin çözelti konsantrasyonu elektriksel çift tabakanın kapasitansını etkilemekteydi. Bu şekilde Helmholtz modelini geride bırakarak, elektriksel çift tabakada difüzyon olgusunu ortaya koymuşlardır. Gouy-Chapman modeli elektriksel çift tabakanın kapasitansı hakkında daha fazla bilgi elde edilmesini sağlamıştır [50].

Son elektriksel çift katmanlı model Stern tarafından geliştirilmiştir. Gouy-Chapman difüzyon modeli ve Helmholtz modelinin bir kombinasyonu sonucu oluşan model, Gouy-Chapman-Stern modeli olarak adlandırılmıştır. Bu modelde, iyonların sınırlı bir boyuta sahip olduğu ve yükün merkezde bulunduğu düşünülmektedir. Stern, bu modeli iki bölüme ayırarak incelemiş ve ortaya koymuştur. Birinci kısımda elektrot yüzeyine yakın iyonların sık (yoğun) olarak bulunduğunu, ikinci kısımda ise elektrolitin elektrottan membrana doğru iyon difüzyonunun gerçekleştiğini öne sürmüştür [50].

Şekil 2.6'da, elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmholtz Düzlemi ve elektrot yüzeyinden çözelti içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmholtz Düzlemi görülmektedir [45].



Şekil 2.6. Pozitif yüklü bir yüzeyde elektriksel çift katman modelleri: (a) Helmholtz modeli, (b) Gouy-Chapman modeli ve (c) Stern modeli [2].

Stern modeli, iç Helmholtz düzlemini ve dış Helmholtz düzlemini gösterir. İç Helmholtz düzlemi, özellikle adsorbe olmuş iyonların (genellikle anyonlar) en yakın yaklaşımının mesafesine değinir. Dış Helmholtz düzlemi ise spesifik olarak adsorbe edilmemiş iyonlarınkine değinmektedir. Dış düzlem aynı zamanda difüzyon tabakasının başladığı düzlemdir. d , Helmholtz modeli tarafından açıklanan çift katlı mesafeyi ifade etmektedir. ψ_0 ve ψ , sırasıyla elektrot yüzeyindeki ve elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki potansiyellerdir [2].

2.2.2. Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler faradik süperkapasitörler olarak da bilinmektedir. Bu tip süperkapasitörler, elektrostatik süperkapasitörlerden yük depolama mekanizması olarak farklıdır. Bir pseudokapasitöre potansiyel uygulandığında, hızlı ve tersinir redoks reaksiyonlar (faradik reaksiyonlar) elektrot materyalleri üzerinde gerçekleşir. Bataryalarda oluşan şarj ve deşarj süreçlerine benzer şekilde, kapasitör sisteminde bulunan çift katman boyunca yük hareketini sağlar. Bu sayede faradik akım süperkapasitör hücresinin içinden geçer. Bunun gibi redoks reaksiyonlarını gerçekleştiren malzemeler, iletken polimerler, RuO_2 , MnO_2 ve Co_3O_4 'de dâhil olmak üzere çeşitli metal oksitler içerir [45, 51–53]. Pseudokapasitörlerin elektrotlarında üç çeşit faradik süreç oluşur:

1. Geri dönüşümlü adsorpsiyon (örneğin, platin veya altın yüzeyinde hidrojenin adsorbe edilmesi),
2. Geçiş metali oksitlerinin redoks reaksiyonları (örneğin RuO_2),
3. İletken polimer esaslı elektrotlarda, tersinir elektrokimyasal katkılama-katkı giderme [45].

Bu faradik elektrokimyasal süreçler, çalışma voltajını uzatmakla kalmayıp aynı zamanda süperkapasitörlerin spesifik kapasitansını arttırdığı gözlenmiştir [34]. Elektrokimyasal süreçler hem katı elektrotun yüzeyinde hem de yüzeye yakın yük yığımında olduğundan, faradik süperkapasitörler elektrostatik süperkapasitörlerden çok daha büyük kapasitans değerleri ve enerji yoğunluğu sergiler. Literatürde bir elektrostatik süperkapasitörün kapasitansından 10-100 kat daha yüksek olabileceği rapor edilmiştir [54]. Bununla birlikte, bir pseudokapasitör bir çift katmanlı kapasitöre oranla nispeten daha düşük güç yoğunluğuna sahiptir. Bunun nedeni faradik süreçlerin normalde faradik olmayan süreçlerden daha yavaş olmasıdır [55]. Maalesef elektrotlarda gerçekleşen redoks reaksiyonlarından dolayı faradik süperkapasitörler piller gibi tersinir işlem süresince çoğu zaman kararlılıktan yoksundur.

Söz edilmesi gereken başka bir konu ise, bu problemten kurtulmak için araştırmacıların son zamanlarda asimetrik elektrot konfigürasyonuna (bir elektrot elektrostatik karbon materyalinden oluşurken, diğərinin de faradik kapasitans materyalinden oluşması gibi) sahip olan hibrit süperkapasitörlerde elektrot materyalleri ile ilgili olarak hücre voltajını ve enerjisini arttırmaya yönelik çalışmalarının yanı sıra yük yoğunluğunun da çalışılmasıdır [32, 44, 56]. Bu tür hibrit süperkapasitörlerde, hem elektrikli çift katlı kapasitans hem de faradik kapasitans mekanizmaları eşzamanlı olarak oluşur, ancak bunlardan birisi daha büyük bir rol oynamaktadır. Her iki mekanizmada da büyük yüzey alanı, uygun gözenek boyutu dağılımı ve

yüksek iletkenlik, daha büyük kapasitans elde etmek adına elektrot malzemelerinin sahip olması gereken temel özelliklerdir [47].

2.2.3. Hibrit Süperkapasitörler

Elektriksel çift katmanlı kapasitörler ve pseudokapasitörlere ek olarak hibrit kapasitör adı verilen özel bir kapasitör çeşidi vardır. Bu kapasitör çeşidinde, faradik elektrot (enerji kaynağı olarak) ile elektrostatik kapasitör hücresindeki (güç kaynağı olarak) diğer kapasitif elektrot birleştirilir [32]. Daha somut bir örnekle hibrit sistemde, bir batarya veya metal oksit elektrot gibi (bir enerji kaynağı olarak iletken polimer seçilmesi) ve bir kapasitör elektrot gibi (bir güç kaynağı olarak karbon nanotüp ya da grafen oksit seçilmesi) bir araya getirilir [57–60]. Pozitif ve negatif elektrotlarda aynı aktif maddeye sahip olan çift katmanlı ve pseudo kapasitörlerden farklı olarak hibrit kapasitörler, asimetrik elektrot konfigürasyonuna sahiptir.

Genelde faradik olmayan aktif maddeler negatif elektrot olarak, faradik aktif maddeler ise pozitif elektrotlar olarak kullanılır. Hibrit kapasitörlerin şarj işlemi sırasında, elektrotlara uygulanan voltaj ile birlikte negatif iyonlar pozitif elektrot tarafından çekilecek ve oksidasyon gerçekleşecektir. Serbest kalan elektronlar, pozitif elektrottan negatif olana geçecek ve negatif elektrot pozitif iyonları çekecektir. Deşarj sırasında süreç tersine çevrilecektir [29].

Bu tür sistemlerde faradik elektrot yüksek enerji yoğunluğu sağlarken, elektrostatik olan elektrot ise sistemde yüksek güç kapasitesini sağlar. Hibrit kapasitörler genelde elektrostatik kapasitörlere kıyasla çok daha gelişmiş kapasitans ve geliştirilmiş enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, faradik elektrotların sınırlı döngüsellliği bu tip kapasitörlerin en önemli dezavantajıdır [56, 61, 62]. Bu yargıya pozitif ve negatif elektrotlar için dengeli kapasiteler göz önüne alınarak varılmıştır [63].

Genel olarak, yüksek güç ve enerji yoğunluğu ile uzun çevrim süresine sahip hibrit süperkapasitörler elde etmenin kilit noktası; malzeme kombinasyonu, morfolojisi, boyutun rasyonel tasarımı, yüksek voltajda çalışan ve mükemmel iyonik iletkenlik ile elektrokimyasal kararlılığa sahip elektrolitlerin doğru seçimi ve yeni elektrot malzeme sistemlerinin keşfedilmesidir [59].

Hibrit kapasitörlerin tasarlanmasında elektrot malzemesi çok dikkatli seçilmelidir. Bununla ilgili bazı önemli noktalar aşağıda verilmiştir [29]:

1. Faradik ve faradik olmayan elektrotların şarj/deşarj oranı yeteneği yüksek olmalıdır.
2. Faradik elektrotlar, faradik olmayan elektrotlara göre daha yüksek kapasitans değeri sergilerler. Bu nedenle her iki tarafın kapasitans değerini dengelemek için daha düşük faradik özelliği olan elektrotlar kullanılmalıdır.

3. Faradik olmayan elektrotlar mümkün olan en yüksek elektronik iletkenliğe, gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip olmalıdır.

2.2.4. Süperkapasitörlerin Avantajları

Piller ile karşılaştırıldığında süperkapasitörlerin pek çok avantajı vardır. Bunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1. Yüksek güç yoğunluğu

Şekil 2.4'de modern depolama aygıtlarının spesifik gücü ve spesifik enerjisi karşılaştırılmaktadır. Süperkapasitörler lityum iyon piller (150 Wkg^{-1}) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek güç iletimi ($1-10 \text{ kWkg}^{-1}$) gösterdiği açıktır. Bir süperkapasitör elektrotun tamamında değil elektrot yüzeyinde ve katı elektrotun yüzeyinin yakınında elektrik yükü depoladığından, şarj-deşarj reaksiyonu, elektrot topluluğuna olan iyonik iletimle sınırlanmaz. Bu nedenle şarj ve boşaltma oranları pillerdeki elektrokimyasal redoks reaksiyonlarından çok daha hızlıdır. Bu hızlar süperkapasitörlerde yüksek güç yoğunluğuna neden olur. Örneğin, bir süperkapasitör saniyeler içerisinde (~ 30 saniye) tam şarj edilebilir veya boşaltılabilir ve enerji 0.1 s içinde çok hızlı bir şekilde alınabilir. Piller için şarj süresi ise normalde saatlik bir ölçektir [47].

2. Uzun ömür beklentisi

Pillerde elektrokimyasal enerjinin depolanması çoğunlukla kimyasal elektrot reaktiflerinin geri alınamayacak olan dönüşümünden ve geri dönüşümsüz faz değişikliklerini içeren faradik reaksiyonlarla gerçekleşir. Bunların aksine enerji bir süperkapasitör içinde depolandığında, şarj vedeşarj işleminde hiç ya da önemsiz derecede küçük kimyasal yük transfer reaksiyonları ve faz değişiklikleri söz konusudur. Bu nedenle bir süperkapasitörün neredeyse sınırsız döngüsellığı olabilir. Süperkapasitörler, ömürleri boyunca herhangi bir bakıma ihtiyaç duymaz ve ~ 1000000 şarj-deşarj döngüsüne dayanabilir. Ayrıca, süperkapasitörler, 500000-1000000 döngü boyunca yüksek oranlarda çalışabilir. Bu döngüler sırasında sadece küçük karakteristik değişimler gözlenir. Deşarj derinliği toplam enerjinin %10-20'si kadar küçük olsa bile, piller için böyle uzun ömürlülük imkânsızdır. Süperkapasitörün ömrünün 30 yıl kadar olduğu tahmin edilmektedir. Bu, lityum iyon pillerinkinden (1000-10000 devir ve yalnızca 5-10 yıllık bir ömür) daha uzun süredir. Pseudokapasitörlerin bile, her ne kadar hızlı redoks reaksiyonları sırasında şarj vedeşarj işlemi gerçekleşse de ömrü pillerinkinden çok daha uzundur [34, 40, 44, 45].

3. Uzun raf ömrü

Süperkapasitörlerin bir diğer avantajı raf ömrünün uzun olmasıdır. Çoğu şarj edilebilir pil, rafta aylarca kullanılmadan bırakılırsa kendiliğinden deşarj olur veya korozyon nedeniyle kullanılamaz hale gelir. Aksine, bir süperkapasitör kapasitesini korur. Bu nedenle başlangıç durumdaki hali gibi şarj edilebilir. Buna rağmen kendiliğinden boşalmasına bağlı olarak zamanla daha düşük voltaj görülebilir. Süperkapasitörler birkaç yıl kullanılsa bile halen orijinal durumuna çok yakın halde olacağı bildirilmiştir [44].

4. Yüksek verimlilik

Süperkapasitörlerde yükleme ve boşalma esnasında ısıya dönüşen enerji kaybı nispeten küçük ve kolayca ortadan kaldırılabilir (ısı yönetimi kolaydır). Bu durum süperkapasitörün dönüşüm etkinliğinin 1 kilovat kg'dan fazla olsa bile yüksek (~ %95) olduğu anlamına gelir [47].

5. Geniş çalışma sıcaklığı aralığı

Süperkapasitörler çok yüksek ve düşük sıcaklıklarda etkili bir şekilde çalışır. Tipik süperkapasitörler için çalışma sıcaklığı -40°C ile 70°C arasındadır ve doğal afet gibi kontrol dışı gerçekleşen durumlarda çalışması beklenen elektronik cihazlar için çok büyük avantajlar sağlar [47].

6. Çevre dostu

Süperkapasitörler, genel olarak tehlikeli veya toksik materyaller ve atıklar içermez ve kolayca yok edilebilir [47].

7. Güvenlik

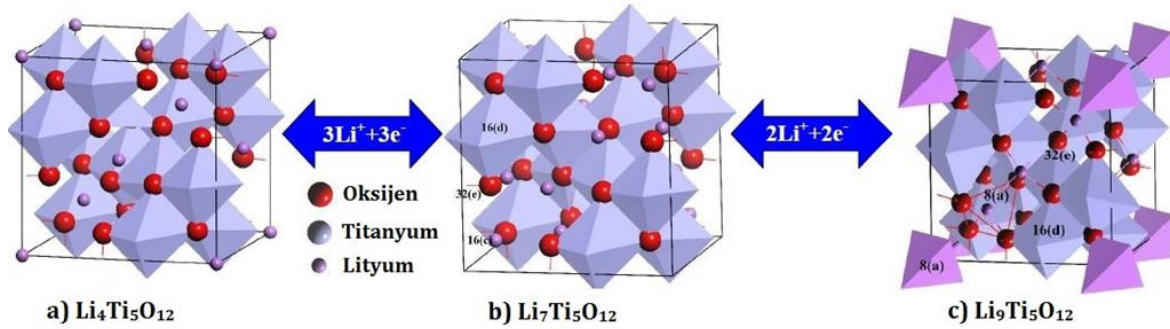
Normal şartlar altında süperkapasitörler, pillerden özellikle de lityum iyon pillerinden daha güvenlidir.

Özetle, pil ve enerji hücreleri gibi diğer enerji depolama sistemleri ile karşılaştırıldığında, süperkapasitörlerin yaşam alanlarında (uzun süreli kullanımlarda performans düşüşü olmaksızın), geri dönüştürülebilirlik, güç yoğunluğu, raf ömrü, verimlilik, çalışma sıcaklığı, çevre dostu ve güvenliği ile çok daha üstündür [34, 44, 45, 47].

2.3. Lityum Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Lityum-iyon piller keşfedildikleri zamandan günümüze, elektrikli veya hibrit elektrikli araçlar gibi çok çeşitli uygulamalarda, enerji depolama sistemi için en umut verici güç kaynaklarından biri olarak düşünülmüştür. Anot malzemesi seçimi, genellikle enerji depolama sistemlerinin güvenilirliğini ve çevrim ömrünü belirlemede önemli bir rol oynar [12]. İlk kez 1970'lerin başında Lityum-iyon pillerde bir anot malzemesi olarak spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ uygulanmıştır [64]. Tüm anot malzemeleri arasında sLTO, elektrikli araçlar veya hibrit elektrikli araçlar için tasarlanan yeni nesil lityum-iyon piller için en umut vaadeden anot malzemesi olarak kabul edilir. Çünkü $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, şarj ve deşarj sırasında 1.55 V civarında yüksek bir potansiyele sahiptir. Ayrıca ihmal edilebilir hacim değişimi nedeniyle mükemmel çevrim ömrüne, yüksek termal stabiliteye sahip ve yüksek güvenilirlik sağlamaktadır [12]. Grafit ile karşılaştırıldığında ise son derece küçük oranlarda genleşme-büzülme oranı ve uzun kullanım ömrü özelliği göstermektedir [64].

Şarj edilebilir lityum iyon bataryalar (LIBs: Lithium-Ion Batteries) ve süperkapasitörlerde sLTO/rGO kompozitlerin dikkate alınmasının başlıca nedeni, sLTO'nun benzersiz yapısal özellikleridir. sLTO'nun yapısal örgüsü Şekil 2.7'de görüldüğü üzere bir Fd-3m uzay grubu, kübik bir simetri ve 0.8364 nm'lik bir kafes sabiti ile açıklanmaktadır [13, 65–67].



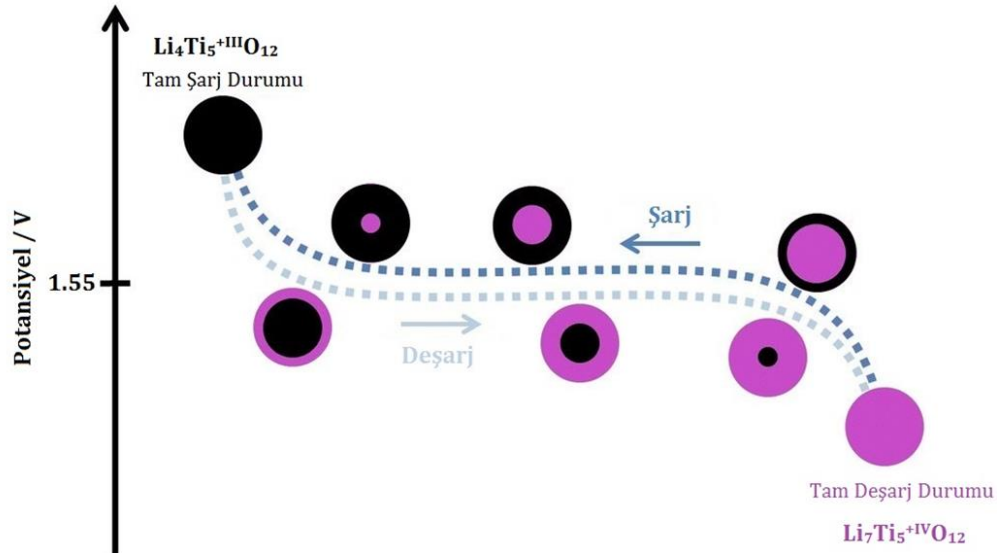
Şekil 2.7. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin kafes yapıları [64].

Bu yapı, sLTO'yu iyi bir lityum-iyon iletkeni yapan şarj/deşarj işlemi (Denklem (1.1)) sırasında, formül birimi başına üç lityum iyonuna kadar interkalasyon için mevcut serbest oktahedral bölgeler sunmaktadır [13, 68, 69]. sLTO'nun teorik kapasitesi 175 mAh g^{-1} dir [13, 68, 69]. Beş Ti^{IV} atomunun üçünün indirgenmesi ve bunu takip eden elektrokimyasal reaksiyon sırasında üç Li^+ atomunun eklenmesi esasına dayanır [13, 14, 67, 70].

Spinel/rock-salt faz geçişi için, çekirdek-kabuk (core-shell) modeli makul bir tanımlamadır [13–18]. Bu modele göre, parçacık yüzeyindeki yapısal dönüşüm (denklemin sol tarafı), çekirdek (spinel yapı) boyutunun ve kabuk (rock-salt yapı) kalınlığının (denklemin sağ

tarafı) değişmesi olarak kabul edilebilir. Denklem 1.1'de gösterilen elektrokimyasal reaksiyon sırasında tersinir dönüşüm (şarj – deşarj) eşzamanlı olarak gerçekleşir.

Şekil 2.8'de şarj/deşarj işleminin temel avantajı kafes sabitinin (0.011 Å) ve hacminin (%0.2 – 0.3) ihmal edilebilir değişimidir [13]. sLTO'nun bu birim hücrede sıfıra yakın gerilme özelliği, malzemeye güvenilir karakter kazandırır ve yüksek bir tersinir performans sağlar.



Şekil 2.8. 1.55 V potansiyelinde şarj / deşarj işlemi sırasında spinel-rock-salt faz geçişi için çekirdek kabuk modelinin çizimi [13, 65, 68].

Bu umut verici özelliklere rağmen, LIB'lerde kullanmak için saf sLTO'nun tercih edilmesi çok yaygın değildir. Bunun sebeplerinden biri, sLTO yapısındaki titanyumun (+IV) mümkün olan en yüksek oksidasyon durumunda olmasıdır ve bu da çok zayıf bir elektrik iletkenliğine ($10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$) yol açar. Bu durum, yüksek akım performansı için düşük bir özgül kapasite oluşturmasından dolayı düşük kapasite ile sonuçlanır [13, 16, 71–75]. Mekanik olarak düşük iletkenlik, iyonların hareketi sırasında (Li^+) kutuplaşma alanlarının oluşturulmasıyla açıklanabilir (Tablo 2.2). Bu unsurların bir sonucu olarak, saf sLTO'nun kullanımı şu anda sadece elektrotların boyut ve ağırlığının önemli olmadığı sabit modüller için popülerdir. Bu nedenle, sLTO esaslı malzemelerin geliştirilmesindeki temel odak noktası, ümit vaat eden sLTO özelliklerinin ve ikinci bir malzeme ile birlikte kullanılarak elektrik iletkenliğinin yükseltilmesine dayanmaktadır.

Tablo 2.2. LIB'lerde uygulama için dikkate alınan çeşitli malzemeler arasındaki performansın karşılaştırılması.

Malzeme	Göreceli pratik özgül kapasite / mAh g ⁻¹	Potansiyel / V
sLTO [13]	1 – 160	1.0 – 2.0
Karbon kaplı doğal grafit [13]	360 – 365	0.05
Grafen [13]	540	0.05
LiC ₆ [13]	372	0.1 – 0.2
Li ₂ Ti ₃ O ₇ [13]	240	1.3 – 2.1
LiTi ₂ O ₄ [13]	133.6	1.17 – 1.75
sLTO/rGO [76]	168 – 193	1.0 – 2.5

Li₄Ti₅O₁₂ malzemesi beyaz renkte, yalıtkan, kristal ve havada kararlı olabilir. Yukardaki paragrafta bahsedilen ve şekilde gösterildiği gibi spinel yapıdan oluşan LTO, uzayda kübik Fd-3m grubunda yer alır [64]. Li₄Ti₅O₁₂'de, tüm tetrahedral 8a bölgeleri lityum tarafından doldurulur ve oktahedral 16d bölgeleri kübik oksijen dizisinde 1:5 atomik oranla lityum ve titanyum tarafından paylaşılır. Li₄Ti₅O₁₂, [Li₃]_{8a}[Ti₅Li]_{16d}[O₁₂]_{32e} olarak da ifade edilebilir. İnterkalasyonda, 8a bölgelerindeki üç lityum atomu boş 16c bölgelerine hareket eder ve yeni lityum atomları da 16c bölgelerinde yer alır. Böylece, sLTO bir rock-salt yapısına (Li₇Ti₅O₁₂) dönüşür ([Li₆]_{16c}[Ti₅Li]_{16d}[O₁₂]_{32e}). Bu bölgelerdeki yeni lityum iyonlarının yerleşmesi ile Li₄Ti₅O₁₂'nin yapısını değiştirmemesi şaşırtıcıdır. Yapılan araştırmada, Li₄Ti₅O₁₂, Li₇Ti₅O₁₂ ve Li_{8.5}Ti₅O₁₂'nin oluşum entalpisinin ($\Delta_f H_m$) sırasıyla (6061.45 ± 4), (-6558.58 ± 4) ve (-6490.78 ± 4) kJ mol⁻¹ olduğu bulunmuştur. Li₇Ti₅O₁₂ ve Li_{8.5}Ti₅O₁₂ arasındaki fark oldukça azdır [64]. Bu değerlere göre, Li₄Ti₅O₁₂'nin termodinamik stabilitesi, 3Li⁺'nin interkalasyonundan sonra artırılabilir, ancak termodinamik stabilite daha fazla Li⁺ eklenerek olarak ortadan kaldırılabilir [64]. Yine de Li₇Ti₅O₁₂ ve Li_{8.5}Ti₅O₁₂, Li₄Ti₅O₁₂'den daha yüksek termodinamik stabiliteye sahiptir. Li₄Ti₅O₁₂'de Ti ve O arasında kuvvetli kovalent bağların varlığını da doğrularız. Bu nedenle, kuvvetli kovalent bağlar, bisiklet sürme sırasında Li₄Ti₅O₁₂'nin yapı stabilitesi için elverişlidir [64]. Li₄Ti₅O₁₂, sıkı paket kübik oksijen kafesi içinde, tetrahedral konum üzerindeki A türünün ve oktahedral konum üzerindeki B türünün kübik AB₂O₄ spinel yapısına aittir. A-tipi katyonların tetrahedral pozisyonları tamamen lityum iyonları (Li⁺) tarafından doldurulurken, B-tipi katyonların oktahedral pozisyonları sırasıyla, 5/6 ve 1/6 doluluk oranıyla hem titanyum iyonları (Ti⁴⁺) hem de Li⁺ iyonları tarafından doldurulur. İyonlar istatistiksel olarak dağılır; (Li_{8a}[Li_{0.33}Ti_{1.67}]_{16d}O₄) [12].

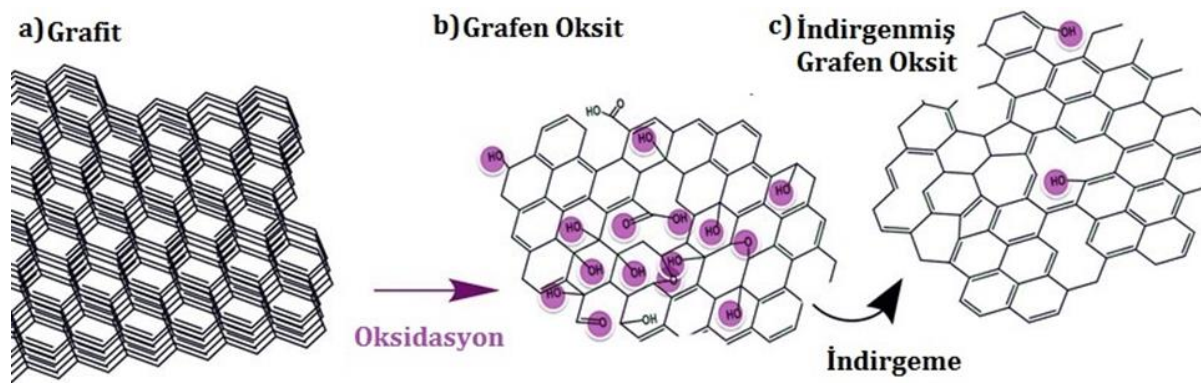
Spinel Li₄Ti₅O₁₂'nin yukarıda belirtilen avantajlarına rağmen, en büyük dezavantajı karbon (285 S cm⁻¹) ile karşılaştırıldığında, zayıf elektrik iletkenliğidir (<10⁻¹³ S cm⁻¹). Li₄Ti₅O₁₂

iletkenliğini geliştirmek için tanecikler nanometre boyutlarına indirilmeli, grafen, grafen oksit, karbon nanaotüp, Ag veya Cu gibi iletken malzemelerle kaplanmalı ve Li, Ti veya O bölgelerine ilave metal iyonları (Mn^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} vb) katkılandırılmalıdır. Daha büyük yüzey alanlarına (yüzey-hacim oranlarına) sahip daha küçük parçacıklar malzeme yapısına girmek için daha fazla erişime sahiptir. Nano boyutlu numuneler, daha kısa ortalama serbest difüzyon mesafelerine sahiptir ve bu kısaltılmış mesafeler, lityum iyonlarının yapı içinde denge pozisyonlarını daha hızlı bulmasını sağlar [12].

2.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Grafen, sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan bir karbon allotropudur. Altıgen şeklinde bir yapıya sahip olan bu nanomalzeme oldukça dayanıklı karbon-karbon bağlarına sahiptir ve iki boyutlu düzlemdir [77]. 2004 senesinde bilim adamları iki boyutlu grafen kristallerini ayırmayı başardıklarından beri grafen nanoteknoloji, malzeme bilimi, fizik gibi çeşitli bilim dallarının en gözde ilgi alanlarından bir olmuştur [78, 79]. Mükemmel optik, mekanik, kimyasal ve termal özellikleri barındırır [80, 81]. Kimyasal reaksiyonlarla modifiye edilebilir. Nanopartiküller, nanokablolar, nanotüpler gibi nanomalzemelerle kombine edilerek kullanılabilir. Çeşitli polimerler ile bir araya gelerek kompozit oluşturmaya elverişlidir [82].

Grafen, sLTO esaslı gelişmiş malzemelerde ikincil bileşik olarak, birlikte çalışan uygulamalar için umut verici bir malzemedir. sp^2 karbon atomlarının bir petek benzeri iki boyutlu ağ içinde düzenlendiği tek bir atomik tabakaya sahiptir [19, 83, 84]. Bu eşsiz yapısal özellikler, yüksek özgül bir yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), yüksek ısı iletkenliğine ($5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve aynı zamanda yük taşıyıcılarının yüksek içsel hareketliliğini ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) sağlar [19, 20, 84–87].



Şekil 2.9. Grafen (a), grafen oksit (b) ve indirgenmiş grafen oksit (c) yapılarının çizimi.

Saf grafen kullanılarak gelişmiş malzemelerin sentezi çok karmaşıktır (Şekil 2.9(a)). Bu nedenle, grafen oksit (Şekil 2.9(b)) kullanımı, gelişmiş malzemelerin üretimi için çok popülerdir. Bu şekilde yüksek okside tek tabakalı GO, genellikle iyi bilinen Hummers yöntemi kullanılarak doğal grafitten sentezlenir [19, 88]. Oksidasyon işleminin ardından, sentezlenmiş GO'nun elektrokimyasal indirgenmesiyle, saf grafene benzer özellikler gösteren indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir [19, 83]. Bu reaksiyon yönteminin temeli, oksidasyon işlemi sırasında oksijen gruplarının katılmasıyla grafitin çok katmanlı yapısının genişletilmesidir. Uygulanan indirgeme işlemi sırasında eklenen oksijen fonksiyonel grupları tamamen ortadan kaldırılamaz ve elde edilen tek tabakalı yapıda kusur olarak kalır. Bu nedenle, üretilen rGO'nun kalitesi, bırakılan oksijenli fonksiyonel grupların sayısı ile belirlenir [89]. sp^3 hataları, rGO'nun aromatik petek yapısını bozmaktadır ve saf grafen ile karşılaştırıldığında elektriksel özelliklerinde hafif düşümlere neden olur [22]. Özetle, GO'nun kimyasal indirgemesi, yüksek kaliteli grafenin üretilmediği, maliyet açısından verimli bir yöntemi temsil etmektedir [19, 83].

Sentezlenen rGO'nun kalitesini analiz etmek için, sürekli dalga-elektron paramanyetik rezonans (CW-EPR) spektroskopisi güçlü bir yöntemdir. Çoğunlukla kusurların paramagnetik doğasından dolayı bu yüksek duyarlı yöntem, ölçülen g -değerlerine dayalı olarak, rGO kusur yapısı ve konsantrasyonu hakkında değerli bilgiler sağlar. Yüksek bir g değeri (> 2.004), analiz edilen rGO numunesinin, aromatik bal peteği ağında bulunan yüksek sayıda kusurdan kaynaklanan düşük bir kaliteye sahip olduğu anlamına gelir [23, 25, 89, 90].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

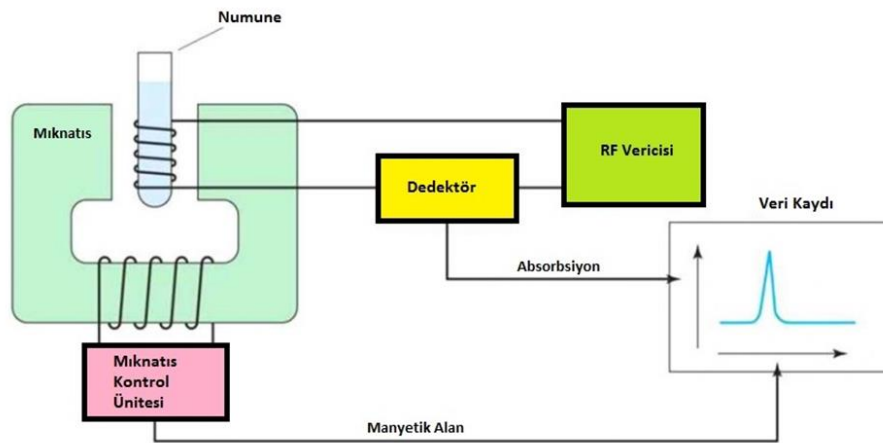
Tüm örnekler standart ve ileri karakterizasyon yöntemleri ile (XRD, UV-Vis, TEM, SEM, TG-DTA, CW-EPR, Raman, ATR-FTIR, EIS) analiz edilmiştir.

3.1.1.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü teknik olarak kabul edilebilir. Eğer bir atomun, atom numarası ve/veya kütle numarası tek sayı ise nükleer spine sahiptir (1H , 7Li , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F). Spin hareketi yapan ve elektrik yüküne sahip bir atomun çekirdeği kendi manyetik alanını oluşturur. Kendi etrafında dönen bu protonlar bir dış manyetik alan içine bırakıldığında çubuk mıknatıslar gibi davranırlar. Kendi oluşturdukları manyetik alan, dış alanla aynı doğrultuda ya da dış alana tam ters doğrultuda yönlenebilir. Protonun manyetik

alanının doğrultusu yeterli miktarda enerji içeren bir fotonun absorblanması ile değişebilir. Bu doğrultunun değişmesi için harcanan enerji manyetik alanın gücüyle (mıknatısın gücü) doğru orantılıdır. Protonların dışını saran elektronlar sayesinde dış manyetik alanın etkisinden korunurlar. Sürekli dönen elektronlar dış manyetik alana zıt yönde bir uyarılmış manyetik alan oluşturarak dış manyetik alanın etkisini azaltırlar [91].

NMR sinyallerinin sayısı ile numunede kaç çeşit proton olduğuna ulaşılabilir. Sinyallerin konumu (kimyasal kayma) protonun ne kadar perdelendiğinin anlaşılmasını sağlar. Elektronegatiflik arttıkça perdelenme azalır ve bu durum daha yüksek kayma değerlerini meydana getirir. Sinyallerin şiddeti ise aynı tip protonlardan kaç tane bulunduğunu gösterir. Her pikin altında bulunan alan proton sayısı ile doğru orantılıdır. Sinyallerin yarılmaları ise komşu atomların kaç tane protonu olduğunu göstermektedir. Komşu atomlara bağlı farklı protonların oluşturduğu manyetik alan, dış manyetik alan ile aynı doğrultuda ise protonun absorplama alanı düşer ama zıt doğrultuda ise absorplama alanı daha yüksek olur. Bu iki durum da olasıdır. Durumlardan birinin varlığı ile sinyal ikiye yarılar. Eşdeğer protonlarda ise bu görülmez. Bu protonlar birbirlerinin sinyallerini yarmazlar[91].



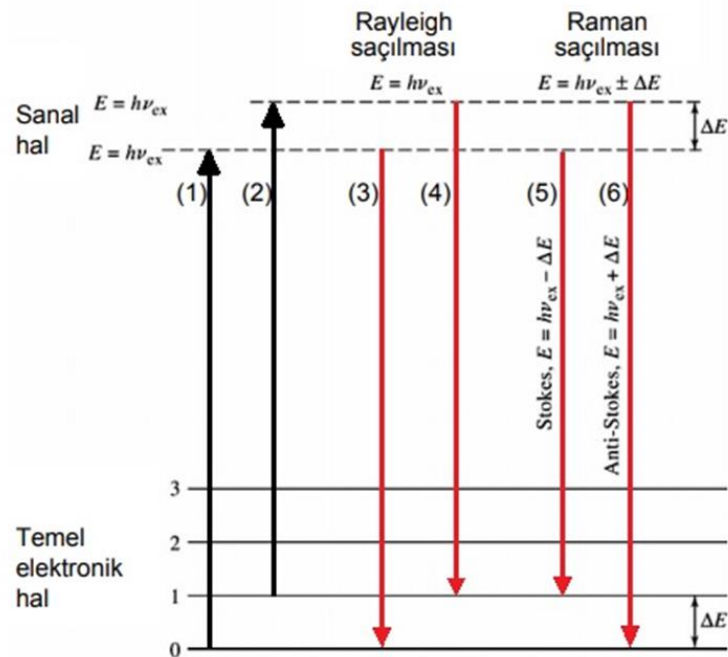
Şekil 3.1. NMR cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim.

NMR ölçümleri oda sıcaklığında, Bruker AVANCE III HD spektrometresiyle alınmıştır. Saf sLTO ve Fe^{+3} katkılanmış sLTO numuneleri Bruker'in 2.5 mm'lik MAS milleriyle preslenmiştir. İlgili bir PPM standardı ile birlikte, aynı döner milde LiCl çözeltisi de kullanılmıştır. 90°'lik sinyaller ve 20 kHz ile çalışan dönen millerle, ^7Li izotopunun Larmor frekansı 14.07 T manyetizması altında 233.233 MHz olarak ölçülmüştür.

3.1.1.2. Raman spektroskopisi

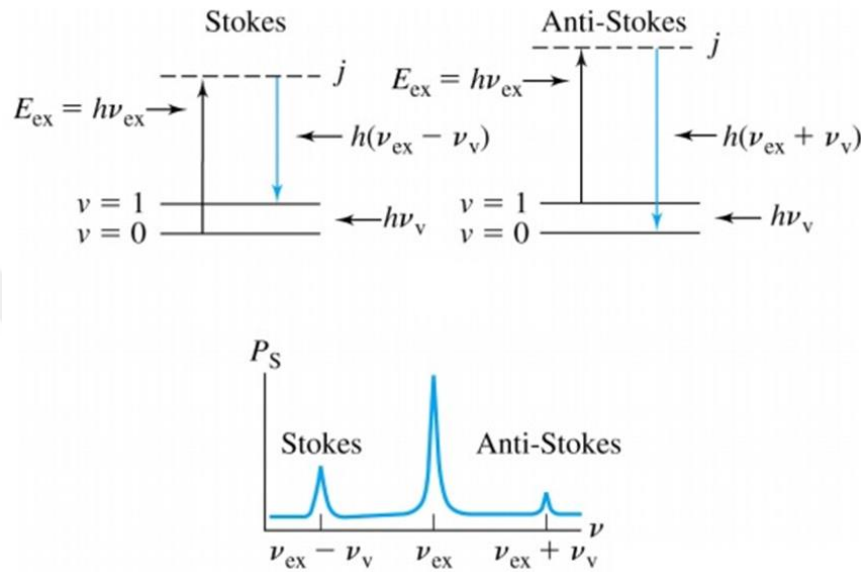
Analiz edilen malzemeler hakkında kimyasal ve yapısal bilgiler elde etmek için Raman spektroskopisi kullanılabilir. Spektrumun detaylarındaki değişiklikler (Raman bantlarının yüksekliği, genişliği ve konumu gibi) incelenebilir ve numune bileşiminin nicel değerlendirilmesi yapılabilir. Örneğin malzemenin nispi miktarı belirlenebilir, tabaka kalınlığı tek katmandan yüzlerce nanometreden oluşan katmanlara kadar tabaka kalınlığı ölçülebilir.

Raman saçılması, ışığın moleküler titreşimlerle etkileştiği zaman ortaya çıkar. Bu daha yaygın olarak bilinen kızılötesi absorpsiyon spektroskopisine benzer ancak farklı kurallara geçerlidir. Raman etkisinin oluşması için titreşim sırasında moleküler polarizasyonda bir değişiklik gereklidir. Raman spektrumunda kızılötesi spektrumda görünmeyen veya tersi olan bazı titreşimler görülebilir. Örneğin, Raman spektroskopisi, kızılötesi absorpsiyon spektroskopisinin aksine elmas yapısını oluşturan karbon atomlarını incelemek için mükemmel bir karakterizasyon yöntemidir [92]. Bir Raman spektrumunun üretilmesindeki ilk adım numuneyi lazer gibi tek renkli bir ışık kaynağı ile aydınlatmaktır. Işık kaynağından gönderilen ışığın enerji değişimi olmadan saçılması durumuna Rayleigh saçılması denir. Gönderilen ışık bir dakikalık süre içinde 10 milyonda 1 oranda enerji kaybedilir ya da kazanabilir bu durum ise Raman saçılması olarak adlandırılır. Bu Raman değişimi fotonların (ışık parçacıkları) enerjilerinin bir kısmını, malzemedeki moleküler titreşimlerle değiştirmeleri nedeniyle oluşur [92].



Şekil 3.2. Rayleigh ve Raman saçılmasına ait şematik gösterim [93].

Enerjinin kaybolduğu yerde Raman saçılması 'Stokes' olarak, enerjinin elde edildiği yer olan Raman saçılımı ise 'anti-Stokes' olarak adlandırılır. Stokes'den daha az yoğun olduğu için nadiren anti-Stokes Raman ışığı kullanılır, ancak molekülün eşdeğer titreşim bilgisini temsil eder. Enerjideki değişim, molekülün titreşim sıklığına bağlıdır. Çok hızlı yani yüksek frekanslı ise (güçlü bağlarla birlikte tutulan hafif atomlar) enerji değişimi büyüktür. Çok yavaş yani düşük frekanslı ise (zayıf bağlarla birlikte tutulan ağır atomlar) enerji değişimi küçüktür [93].



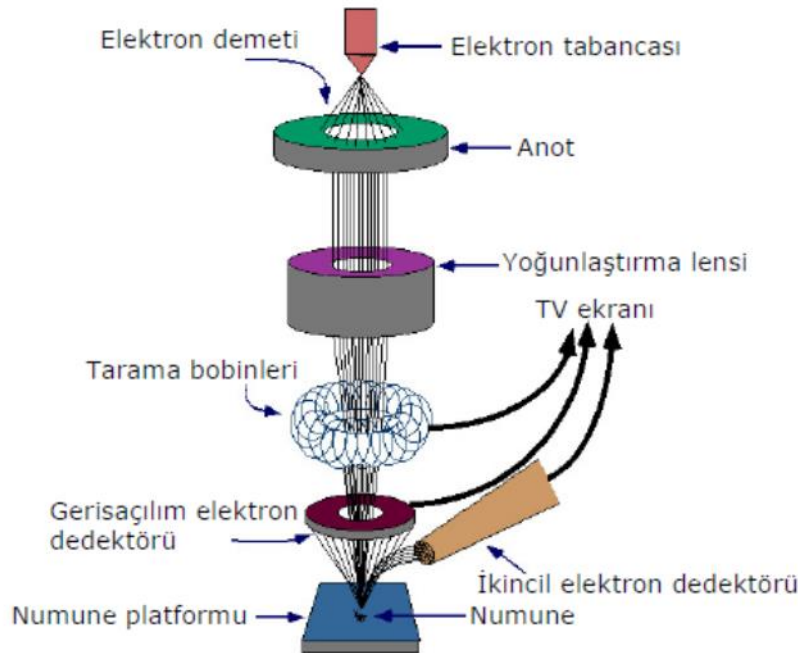
Şekil 3.3. Stokes ve Anti-Stokes şematik gösterimi [93].

Ölçüm sonuçları Raman spektrası şeklinde grafiksel olarak elde edilir. Frekans genelde, dalga boyu (cm^{-1} cinsinden) olarak adlandırılan bir ünite de ölçülür. Kristallerin Raman spektrumunu, hepsi aynı konfigürasyonda (elmadaki karbon atomları gibi) düzenli bir dizi özdeş atomla anlamak kolaydır. Bu durumlarda genellikle tek bir baskın Raman bandı görülmektedir (çünkü kristalin sadece bir moleküler ortamı vardır). Polistirenin gibi bir malzemenin Raman spektrumu ise çok daha karmaşıktır, çünkü molekül daha az simetriktir ve karbon atomlarına ek olarak hidrojen atomlarına sahiptir. Atomları bağlayan farklı bağ tipleri de mevcuttur [92].

Raman ölçümleri, kimyasal bağlanma değişikliklerini incelemek ve sentezlenmiş sLTO/rGO kompozitlerinin saflığını analiz etmek için Freiburg Üniversitesi (Almanya)'da yapılmıştır. Raman spektrumları, azotla soğutulmuş Ge detektörü ve Bruker RAM II modülü (1064 nm lazer) ile donatılmış bir Bruker VIRTEX 70 spektrometresi ile oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Numuneler 4 cm^{-1} çözünürlüğe sahip, 80 ile 4000 cm^{-1} bölgesinde sızdırmaz cam pipetler içinde ölçülmüştür. Veri işleme OPUS 7.0 yazılım paketi ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.3. Alan emisyon-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu temelde numunelerin yüzeylerini çok küçük skalalarda tarayarak yüksek çözünürlüklü resimler elde etmek için kullanılır. Bu mikroskoplar ile yapılan ölçümler, vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkânı sunar. Mikroskopta incelenen numunelerin görüntüleri, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar veya geri yansıyan elektronlar ile oluşturulur. Bu elektronlar, numuneyi oluşturan atomlar ile etkileşerek farklı sinyaller oluşturur ve bu da yüzey topografyası hakkında bilgi verir. Ölçüm öncesinde numune, yüksek vakum altında iletken bir malzeme (altın, platin vs.) ile çok ince bir film gibi kaplanır. Çünkü numunenin yüzeyi ölçüm esnasında elektron bombardımanına tutularak karakterizasyon yapılır. Eğer organik bileşenler içeriyorsa malzeme, yüzeyin yanmaması için kaplanmaktadır. İşlem sonunda SEM görüntüsü ikincil elektronların algılandığı ikincil dedektörden elde edilen görüntüdür. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm ve daha düşük derinliklerine inebilen elektronlardır. Ayrıca bu cihazda EDX sistemiyle örneklerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir [94].



Şekil 3.4. FE-SEM Cihazına ait şematik gösterim [95].

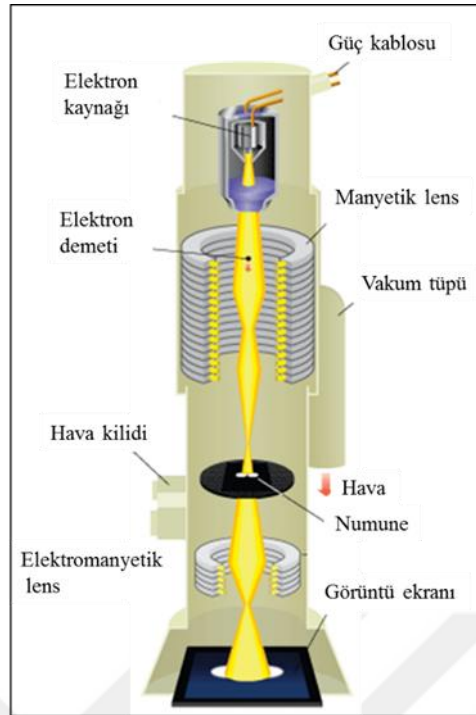
Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılarak saf sLTO ve farklı molaritelerde Fe^{+3} katkılanmış sLTO numunelerinin görüntüleri Zeiss/Supra 55 FE-SEM cihazı

ile elde edilmiştir. Verilerin bu yöntemle elde edilebilmesi için numuneler platin ile ölçüm prosesine uygun bir şekilde kaplanmıştır.

3.1.1.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Bu yöntemin esası, incelenecek bir numuneden elektronların geçirilmesi yoluyla görüntüsünün alınmasıdır. Çalışma prensibi açısından klasik bir projeksiyon cihazına benzetilebilir. Elektron demeti mercekle lens sistemi kullanılarak numune üzerine odaklanır. Nesnedeki bir noktadan gelen tüm ışınlar mercek tarafından toplanır ve görüntü üzerinde bir noktaya yakınsanır. Tüm paralel ışınlar odak düzlemine odaklanır. Objektif merceğin arka odak düzlemi nesneden aynı açıda çıkan ışın gruplarını içerir. Arka odak düzlemi numunenin kırınım desenini içerir. Kırınım deseni ve görüntü, görüntüleme sürecinde birlikte oluşur. Daha sonra ara mercekler ışını görüntü oluşumu için görüntü düzlemine ya da kırınım deseni için arka odak düzlemine odaklar. Odaklanmış elektron demetlerinden oluşan görüntü floresan bir ekran üzerine düşürülür ve objektif lensler yardımı ile görüntünün boyutu değiştirilebilir. Elektromanyetik lenslere uygulanan akımın değiştirilmesi, görüntünün büyütülüp küçültülmesini sağlayan bu lenslerin odak uzaklığını değiştirir. Bu görüntü fotografik bir film üzerine ya da görüntüleme ekranının altına bir kamera yerleştirilerek kaydedilebilir [96].

SEM ve TEM, numunelerin nano boyutta görüntülenmesi için kullanılan iki yöntemdir. Fakat bu iki görüntüleme yöntemi temel farklılıklar içermektedirler. En önemli fark TEM ölçümü sırasında elektronlar numunenin içerisinden geçerek dedektörde bir sinyal oluştururken SEM’de elektronlar numune yüzeyine çarpıp yansyarak dedektörde toplanmaktadır. Ayrıca TEM ölçümünde numunenin yüzeyinin iletken ya da yalıtkan olması ölçüm parametresi değildir. Ancak SEM ölçümü için numunenin mutlaka iletken olması veya numune yüzeyinin iletken bir tabaka ile kaplanması gerekmektedir. SEM ve TEM ölçümlerinde ortak nokta ise ölçüm için kullanılan elektronların sapmalarını önlemek için bütün olay vakum ortamında gerçekleşmesidir.



Şekil 3.5. TEM cihazına ait şematik gösterim [97].

TEM ölçümleri ile sentezlenen sLTO/rGO kompozitlerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. TEM görüntüleri 200 kV çalışan Carl Zeiss LEO 912 Omega ile Freiburg Üniversitesi, (Almanya)'da alınmıştır. TEM numuneleri, sLTO/rGO kompozitlerinin etanol içinde dispers edilerek karbon kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve daha sonra kurumaya bırakılarak ölçüme hazır hale getirilmiştir.

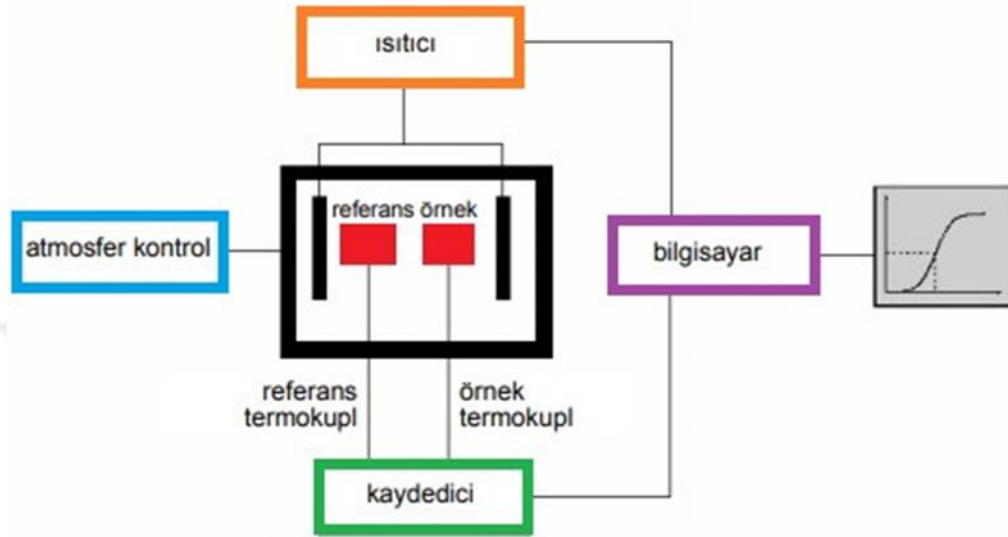
3.1.1.5. Termogravimetrik analiz (TG-DTA)

Bir maddenin değişik şartlarda kütlesini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Termogravimetrimin esası, bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen reaksiyonların, malzemenin kütlesindeki değişimlerin özel bir terazide sürekli olarak tartılması vasıtasıyla incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termo-balans denilmektedir. Kısaca, termogravimetrik analiz (TG), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir [98].

Diferansiyel Termal Analiz'de (DTA) ise bir kimyasal sistem (numune) ile inert bir referans bileşik arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorpladığı ısı gözlenir. Çalışmada sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Numune ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir [99].

Şekil 3.6'da diferansiyel termal analiz sistemi görülmektedir. Tartılmış miktarlardaki numune ve referans küçük tavalar içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol

termokupl, fırının sıcaklığının doğrusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Numune ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Numune veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve değişen akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir [99].



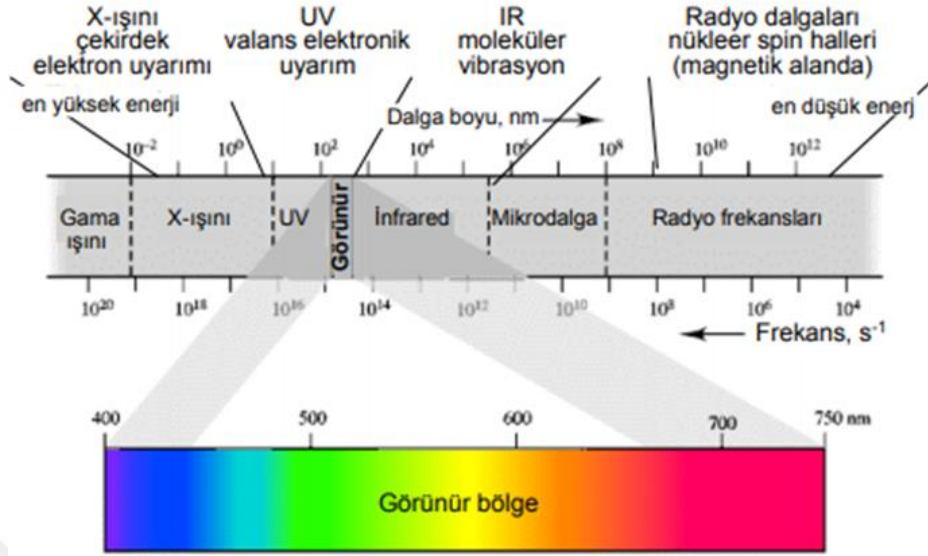
Şekil 3.6. TG-DTA cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim [99].

Bir DTA cihazda numune ve referans odacıkları inert veya reaktif gazların dolaşabileceği şekilde dizayn edilirler. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır. DTA'nın ordinatı kalori/saniye veya milikalori/saniye cinsinden verilir [99].

Sentezlenmiş sLTO/rGO kompozitlerinin bileşimini belirlemek için TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. TG ölçümleri bir Seiko SII TG / DTA 7200 cihazı ile $250 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$ akışı altında $10^\circ \text{C min}^{-1}$ bir ısıtma hızında yapılmıştır.

3.1.1.6. UV-Vis spektroskopisi (UV-Vis)

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir (Şekil 3.7). Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki absorpsiyonunu ölçerek bulunur. UV-Vis spektroskopi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır. Birçok molekül UV veya Vis dalgaboylarını absorplar ve molekül yapısına göre bu absorpsiyon dalga boyu değişiklik gösterir. Bir absorpsiyon spektrumu molekülün yapısını gösteren birçok absorplama bantlarından oluşmaktadır [100].



Şekil 3.7. Elektromanyetik ışık spektrumu [101].

Ultraviyole ve görünür absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtiviteler 0 – 10⁵ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ϵ değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır. ϵ ve bu parametreler arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikle verilir [101].

$$\epsilon = (8.7 \times 10^{19}) \cdot P \cdot A \quad (3.1)$$

Eşitlikte yer alan P parametresi, geçiş olasılığını ve A parametresi, kesit hedef alanını (cm² olarak) temsil etmektedir. Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile yaklaşık olarak bulunabilir. Değeri 10⁻¹⁵ cm² dolayındadır ve geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0.1 – 1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bantları elde edilir. Molar absorbtiviteleri 10³ 'den küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0.01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir [101].

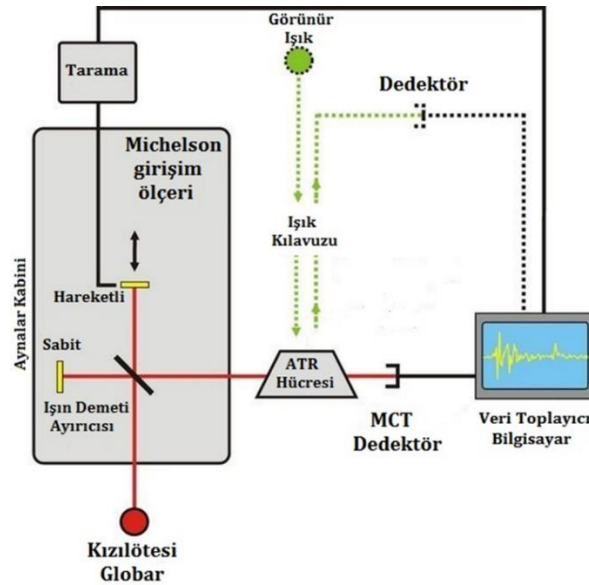
Analiz edilen bir numunenin konsantrasyonu ile absorbans arasındaki bağlantı, Lambert-Beer yasası kullanılarak bulunur [102]:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (3.2)$$

Eşitlikte yer alan A , I_0 , I , ϵ , d ve c parametreleri sırasıyla numunenin absorbansını, gelen ışığın yoğunluğunu, iletilen ışığın yoğunluğunu, tükenme katsayısını, yol uzunluğunu ve numunenin konsantrasyonunu temsil etmektedir. Sentezlenmiş GO ile hazırlanan dispersiyonların UV-Vis ölçümleri ile saflıklarının yanı sıra absorbans niteliklerini de analiz etmek için gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektrumları, 190 – 900 nm'lik bir ölçüm dalga boyu aralığına ve 0.1 nm çözünürlüğe sahip bir SHIMADZU UV-2450 UV-VIS spektrometresi ile oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Veri işleme yazılımı UVProbe ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1.7. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (ATR-FTIR)

FTIR Spektrum Cihazı ile yapılan ölçümler organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR (Kızılötesi) spektrumları birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer almaktadır ve bu bölge $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır [103]. IR absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. FTIR spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak ele alınır. FTIR'da yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmez. Ayrıca her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmez, bu sebeple hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar birkaç saniyede elde edilebilir. Buna ek olarak alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olması bantların net ve şiddetli bir şekilde gözlemlenebilme avantajını sağlar [104].



Şekil 3.8. FTIR-ATR cihazının çalışma prensibine ait şematik gösterim.

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi ışık, kaynağından ayrıldıktan sonra bir ışın ayırıcıya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansyarak ışın ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür [104].

FTIR-ATR metodu, absorpsiyon bantlarının dalga boyunu azaltarak daha kolay ölçüm alınmasını sağlar. Ayrıca ATR metodu, numune kalınlığından bağımsız olarak soğurma kapasitesi yüksek olan farklı numunelerinde spektrum analizlerinin yapılmasına olanak sağlar. ATR tekniğinin temeli, ışının numune tarafında soğrulup yansıtılması (geçirgenlik metodu) yerine ışının numuneden saçılımının ölçülmesine dayanan karakterizasyon yöntemidir [104].

Kimyasal bağlanma değişikliklerini incelemek ve sentezlenmiş sLTO/rGO kompozitlerinin içerdiği bağ yapılarını analiz etmek için ATR-FTIR ölçümleri yapılmıştır. ATR-FTIR spektrumları, 1 cm çözünürlükte ve 0.2 cm s⁻¹ tarama hızında 4000 ile 400 cm⁻¹ bölgesinde bir Perkin Elmer IR spektrometresi ile oda sıcaklığında kaydedilmiştir.

3.1.1.8. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, bir elektrokimyasal cihazda yer alan iyon taşıma mekanizmalarını analiz etmek için iyi bir karakterizasyon yöntemidir. EIS bir sistemin tepkisini frekansın yörüngesindeki sapmanın bir fonksiyonu olarak ölçer. Çünkü iyonik iletkenlik sisteme uygulanan frekansa bağlıdır [105]. EIS analizi yapılarak sistemin kapasitansını hesaplamak mümkündür. EIS sadece elektrokimyasal kapasiteyi değil ayrıca elektrostatik kapasiteyi de ölçer. Bu ölçümü de yapabilmesinin sebebi elektrostatik kapasitede yerleştirme mekanizmasının çift tabakanın oluşum mekanizmasına kıyasla daha yavaş olmasıdır. EIS yöntemi, voltajın etkisinin azaltılıp sabitlenmesi ve DC yerine AC uygulaması ile yüzey morfolojisini yüksek miktarda değiştirmeden, süratli veriler elde edilmesini sağlayan bir metottur. Bu metotta üç elektroda sahip elektrokimyasal hücre içerisinde, çalışma ve referans elektrotları arasına çoğunlukla 10⁻¹ – 10⁵ Hz frekansta AC gerilimi uygulanarak yapılır. Gerilim genliği 5 mV’den 50 mV’ye kadar değişebilir ya da daha yüksek olabilir. Bu işlem sonucunda sistemin empedans değeri elde edilir [106].

Empedans, Ohm kanunundan ($E = I.R$) ortaya çıkan bir tanımdır. Direnç ile kapasitörden oluşan bir devreden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile bağlantılıdır [107].

$$E = -jX_c I \quad (3.3)$$

Değişken AC frekansı ile birlikte X_c devredeki direncin boyutunun belirlenmesinde rol oynayan bir fonksiyondur. Bir seri direnç (R) ve kapasitöre (C) belirli frekansta alternatif akım ve gerilim uygulanırsa devrede oluşan toplam gerilimin azalması aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanabilir [106].

$$E = E.R + E.C \quad (3.4)$$

$$E = i(R - jX_c) \quad (3.5)$$

$$E = i.Z \quad (3.6)$$

Yukarıda verilen denklemler doğrultusunda akım-gerilim arasında oluşan vektörel bağlantı, empedansı tanımlamaktadır [106]. Bu tanım, Eşitlik (3.7) ile ifade edilir.

$$Z = R - jX_c \quad (3.7)$$

Genel empedans (Z), Z' (gerçek bileşen) ve Z'' (sanal bileşen) olmak üzere iki bileşene sahiptir. AC açısal frekansı ω 'dir.

Genel empedans,

$$Z(\omega) = Z_{gerçek} - jZ_{sanal} \quad (3.8)$$

veya

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Z empedansı, Eşitlik (3.10) ve (3.11) kullanılarak genlik ve faz açısı (θ) cinsinden iki alt bileşene bağlı olarak ifade edilebilir:

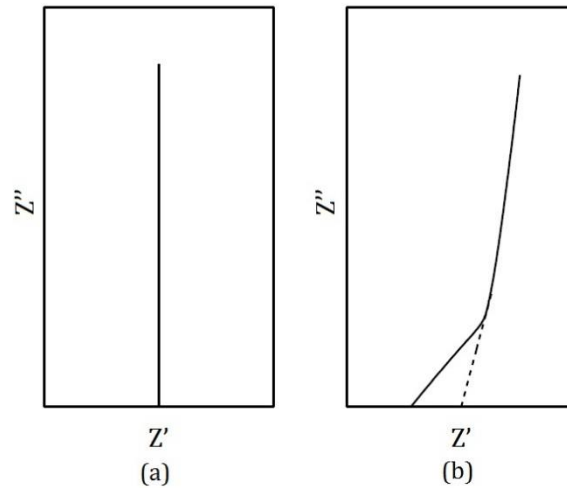
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.10)$$

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.11)$$

Gerçek ve sanal bileşenlerin arasındaki faz açısı, sistem yalnızca dirençten oluşuyorsa 0° , yalnızca kapasitörden oluşuyorsa 90° 'dir. Farklı büyüklüklere sahip direnç ve kapasitör bulunan bir sistemde faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri almaktadır. Empedans, grafiksel olarak iki farklı biçimde gösterime sahiptir [107]. Bunlar;

- Nyquist Grafiği: $Z_{\text{sanal}} - Z_{\text{gerçek}}$
- Bode Grafikleri: $\log|Z| - (\theta)$ ile $\log|Z| - (\log w)$

İdeal bir kapasitörün empedans ölçümü sonucunda Z' (gerçek) sabit iken Z'' (sanal) eksenini boyunca doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Buna karşılık ideal bir süperkapasitörün empedans ölçüm sonucu incelendiğinde, $Z' - Z''$ eksenlerinde eğim bulunan bir grafik elde edilmiştir. Bu eğimin sebebi elektro aktif tabakada bulunan elektrolitin difüzyon direncidir [108].



Şekil 3.9. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği [109].

Nyquist Çizimi

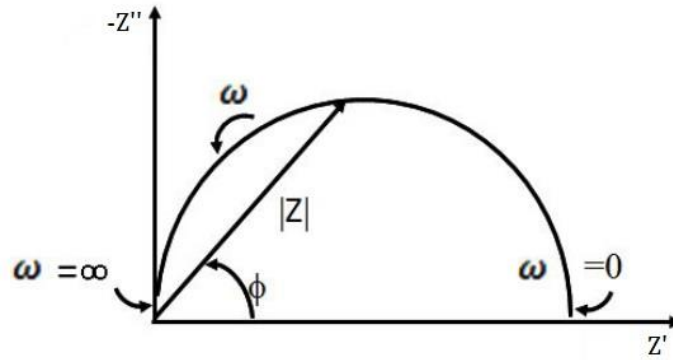
EIS ölçümü sonucunda elde edilen veriler bir Nyquist çizimi ile tanımlanabilir. Bir Nyquist çizim, doğrusal sistemlerin frekans tepkilerinin bileşenlerden oluşan öz direncin kompleks biçimde çizilmesini ifade eder. Kompleks öz direncin (empedans) x bileşeni (x-ekseni) gerçek kısmını ve y bileşeni (y-ekseni) sanal kısmını ifade eder. Aynı zamanda x-ekseni numunedeki harcanan enerjinin, y-ekseni ise depolanan enerjinin bir ölçüsüdür [110].

Kısaca ifade etmek istersek Nyquist çizimi bir numunenin empedansını tanımlar. Şekil 3.10'da teorik bir Nyquist çizimi gösterilmiştir. ' Φ ' gerçek kısım ile $|Z|$ sembolü ile gösterilen

vektörel ölçümün arasındaki faz açısıdır. Yani ölçülen empedansın genliği, belirli bir frekansı tanımlar. Fakat kullanılan frekansı sadece bir noktayı baz alarak belirlemek imkansızdır. Genellikle Nyquist çizimlerinde düşük frekanslı data verileri sağ tarafta, yüksek frekanslı data verileri sol tarafta yer alır [26].

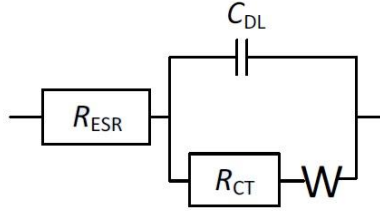
Eşdeğer Devre

Eşdeğer devrelerin bileşimi, incelenen elektrokimyasal hücrede yer alan reaksiyonlara bağlıdır. Reaksiyonlarda çözelti direnci (R_s) önemli bir unsurdur. Genellikle bir kapasitans içeren seri devreler bir sistemin elektrik yükünü depolayabilme özelliğini tanımlar. Bu çalışmada bulunan kapasitans, elektriksel çift katmanlı (C_{DL}) olarak adlandırılmaktadır. Devrede bulunan diğer direnç ise yük transferi (R_{CT}) ile meydana gelen dirençtir. Yük transferi, bir fazdan (örneğin katı faz olan elektrot) diğer faza (örneğin sıvı faz olan elektrolit) elektron aktarımıdır [26].



Şekil 3.10. Nyquist şematik gösterimi.

Warburg faktörü (W) difüzyon işlemini modellemektedir. Difüzyon işlemini temel olarak meydana gelen çift katmanlı kapasitans durumu neredeyse her zaman bu faktör ile bağlantılıdır. Nyquist çiziminde $1/w$ orantısı, sadece çok küçük frekanslarda w gözlenmesine sebep olur. Bir Nyquist çizimi içinde 45 derece eğimli bir köşegen çizgisinin bulunması karakteristik bir durumdur. Sabit faz unsuru, empedans tepkisini Young direnç dağılımı aracılığı ile açıklar. En çok kullanılan devre tipi Şekil 3.11'de gösterilen Randles hücresidir. Randles hücresi olarak adlandırılan devre, bir çözelti direnci, bir çift katmanlı kapasitans, bir Warburg ögesi ve bir yük transferi direncinden oluşan devre elemanlarını içermektedir [26].



Şekil 3.11. Randles devresi.

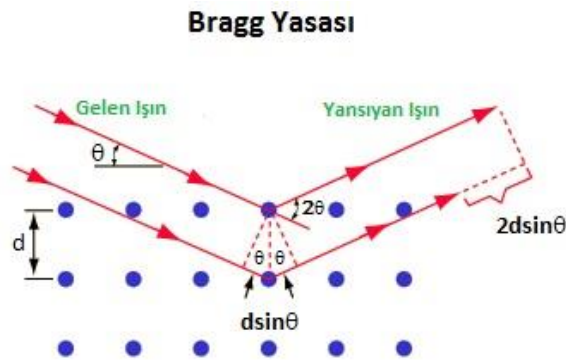
EIS ve kronopotansiyometri ölçümlerinin her ikisi de VersaSTAT 4 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DC yönteminde kondansatör sabit akım $I = 10 \text{ mA}$ ile yüklenmiş ve sırasıyla 3 V ve 0 V arasında $I = -10 \text{ mA}$ ile deşarj edilmiştir. Kapasitans değerleri kronopotansiyometri (DC) ve EIS (AC) ölçümlerinden hesaplanmıştır. Potansiyostatik EIS spektrumları 10 mV alternatif voltaj ve 10 Hz ila 0.1 Hz frekans aralığında 0 V DC ile elde edilmiştir.

3.1.1.9. X-Işını difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı, Bragg Yasası'nı temel almaktadır. X-ışınları birbirine paralel düzlemlerden yansyarak detektörde toplanmakta ve bu şekilde numunelerin kristal fazı hakkında bilgi elde edilmektedir. Düzlemlerden yansıyan ışınlar bağli olarak elde edilen pikler miller indisleriyle (hkl) konumlandırılır. Pik şiddetine bağli olarak yansımaların hangi düzlemden kaynaklandığını öğrenilmektedir. Bragg Yasası, Eşitlik (3.12) ile verilmiştir [111].

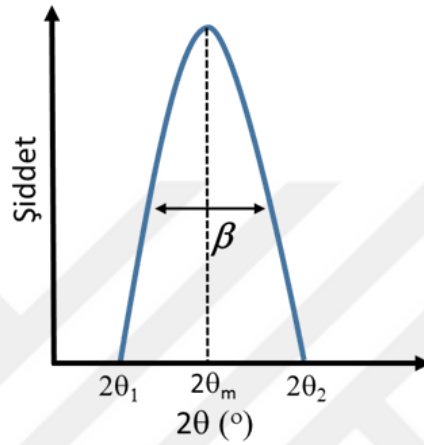
$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.12)$$

Eşitlikte yer alan n , λ , d ve θ parametreleri sırasıyla pozitif tam sayıyı, gelen dalganın dalga boyunu, düzlemler arasındaki mesafeyi ve kırınım açısını temsil etmektedir.



Şekil 3.12. Bir kristalde Bragg Yasası'na göre oluşan X-ışının kırınımına ait şematik gösterim [111].

XRD cihazıyla farklı formlara sahip malzemelerin (ince film, toz vb.) karakterizasyonu yapılabilir. X-ışını analiziyle numunelerin kristal yapısı hakkında ayrıntılı bilgi edinmenin yanı sıra kalitatif, kantitatif faz analizi ya da ince filmin fazı ve kalınlığı gibi birçok farklı alanda analiz yapılabilmektedir. Yapılan faz analizinde numunenin tanecik boyutu, kusur yoğunluğu, stres ve örgü sabiti gibi değerler bazı hesaplamalarla elde edilebilmektedir. XRD faz analizi sonuçlarından elde edilen veriler ile yapılan bu hesaplamalarda kullanılan yarı maksimum genişliği ve maksimum $2\theta_m$ açısı Şekil 3.13’de gösterilmektedir [112].



Şekil 3.13. Bir XRD pikinde yarı maksimum genişliğinin (β) gösterimi [112].

Tanecik boyutu Eşitlik (3.13) ile verilen Debye-Sherrer formülüyle hesaplanmıştır [111].

$$d_{hkl} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.13)$$

Eşitlik (3.13)’te κ , şekil faktör sabiti olup hesaplamalarda 0.9 olarak alınmıştır. λ parametresi, 1.54 Å değerinde olup XRD cihazında kullanılan Cu $K\alpha$ ’nın dalgaboyudur. , β ve θ ise sırasıyla yarı maksimum genişliği ve maksimum pike karşılık gelen $2\theta_m$ değerinin yarısını temsil etmektedir. Numunelerin kusur yoğunluğu ve stres hesabında, Eşitlik (3.14) ve (3.15) kullanılmaktadır [112].

$$\delta = \frac{1}{(d_{hkl})^2} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (3.15)$$

Sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapılarını tanımlamak ve saflığını analiz etmek için XRD ölçümleri yapılmıştır. XRD desenleri bir Cu-K α 1 radyasyon kaynağı (Ge-(111)-monokromatör) ile transliterasyon geometrisinde bir STADIP toz difraktometre (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt) ve $\lambda = 0.154$ nm dalga boyunda $5^\circ - 120^\circ$ (açısal çözünürlük 0.02°) tarama aralığında bir görüntü plakası detektörü ile kaydedilmiştir. Numunelerin hazırlanması polivinil asetat film kullanılarak gerçekleştirilmiş ve tipik olarak kullanılan "Scotch-Magic Tapes" tekniği yerine izoamil alkol bazlı özel yapıştırıcı kullanılmıştır. Sentezlenen katkısız sLTO ve demir katkılı sLTO numuneleri, Rigaku Smartlab XRD cihazı ile 40 kV, 30 mA, Cu K α , 1.5405 Å dalga boyu parametrelerinde ölçülmüştür.

3.1.1.10. Sürekli dalga-elektron paramanyetik rezonans spektroskopisi (CW-EPR)

EPR spektroskopisi, paramanyetik molekülleri ve radikalleri analiz etmek için güçlü bir yöntemdir. Fonksiyonel prensip, manyetik alandaki mikrodalga frekansları ile uyarım sırasında serbest elektronların yer alma oranının değişmesine dayanır. Harici bir manyetik alanın varlığında bir elektronun manyetik momentinin enerjisi şöyle tanımlanır [113–115]:

$$E = g_e \mu_B m_s B_0 \quad (3.16)$$

Eşitlikte verilen g_e , μ_e , m_s ve B_0 parametreleri sırasıyla serbest elektronun g-faktörünü, Bohr magnetonunu, elektron spininin manyetik kuantum sayısını ve manyetik alanın rezonansını temsil etmektedir. g_e , μ_e ve m_s parametreleri, 2.0023, 9.274×10^{-24} J T $^{-1}$ ve $\pm \frac{1}{2}$ değerlerine sahiptir. Serbest elektronlar üzerinde bir manyetik alan uygulanarak,

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (3.17)$$

ile ayrılan farklı enerji durumları, $m_s = +\frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ cinsinden spin yöneliminin "Zeeman etkileşimi" olarak adlandırılır. Yüksek ve düşük uyarılmış durumlar arasındaki ilgili işgal oranı Boltzmann dağılımı ile açıklanabilir [113, 114]:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k.T}} = e^{-\frac{g_e \mu_B B_0}{k.T}} \quad (3.18)$$

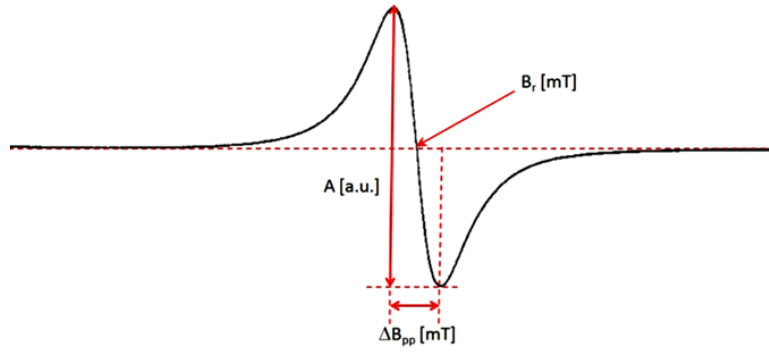
Eşitlikte yer alan k^{-1} , T , N_0 ve N_1 parametreleri sırasıyla Boltzmann sabitini, sıcaklığı, düşük uyarılmış durumda elektron sayısını ve yüksek uyarılmış durumda elektron sayısını temsil etmektedir ve k parametresi, 1.381×10^{-23} J değerine sahiptir. Eğer uyarıcı radyasyon $E = h\nu$ 'nin enerjisi, ilgili enerji durumlarının (Eşitlik (3.17)) enerji farkına karşılık gelirse, bu işgal oranının değişimi sabit sıcaklıkta elde edilebilir.

İlgili absorpsiyon sinyalleri bir EPR spektrometresi ile tespit edilebilir ve analiz edilen numunelerin karakterizasyonu için kullanılabilir [113, 114]. rGO'da bulunan radikaller gibi karbon radikalleri genellikle tek bir geniş rezonans ile karakterize edilir [89].

EPR spektrumlarının karşılaştırılması amacıyla, frekans ve manyetik alan yoğunluğundan bağımsız olarak, "g-faktörü" olarak adlandırılmaktadır [113, 114]:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} = (7.1447 \times 10^{-11}) \frac{\nu}{B_0} \quad (3.19)$$

Eşitlik (3.19)'da verilen ν ve μ_B parametreleri sırasıyla mikrodalga frekansı ve Bohr magnetonunu temsil etmektedir. h ve μ_B parametreleri ise sırasıyla 6.626×10^{-34} ve 9.274×10^{-24} J T^{-1} değerlerine sahiptir. Mikrodalga radyasyon kaynağı, elektromagnet, rezonatör ve dedektör CW-EPR spektroskopisinin temel uygulamaları için gerekli bileşenlerdir. Belirli bir frekansta, genlikte ve fazda dalga ayarlayabilme özelliğine sahip bir klistron tarafından radyasyon üretilir ve güçlendirilir [113, 116]. EPR spektroskopisi bilimsel araştırmalarda birçok alanda uygulaması olan, malzeme içerisindeki yapı kusurları hakkında bilgi edinmeyi sağlayan ve temeli manyetik rezonansa dayanan bir spektroskopi cihazıdır. EPR çalışma prensibinde, sabit bir manyetik alan uygulanarak manyetik momentlerin her birinin miknatis gibi davranması sağlanır. Ölçümü yapılan numunenin elektronlarının sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerinde yarıma gözlenir [113, 116]. Manyetik alan içinde devrim yapan atoma gönderilen mikrodalga radyasyonu ile uyarılan atomun elektronları enerjilerinin fazlasını ortama aktarırken bir mikrodalga sinyali oluştururlar. Oluşan sinyaller dedektör tarafından algılanır. Sinyaller her atom için karakteristik kabul edilen Larmor frekansındadır [113, 116].



Şekil 3.14. EPR spektrumunun birinci türevi. Genlik (A), çizgi genişliği (ΔB_{pp}) rezonansa manyetik indüksiyon (B_r) [112, 117].

Çizgi genişliği, eşleşmemiş elektronlar arasındaki etkileşim hakkında bilgi vermektedir. Çizgi genişliği, numune bulunan serbest radikallerin güçlü dipolar etkileşimleri durumunda artar. Dipolar etkileşimler ve serbest radikaller arasında ters orantı mevcuttur [115].

Sentezlenen saf sLTO ve Fe katkılı sLTO, rGO ve sLTO/rGO kompozit türevlerinin CW-EPR ölçümleri Freiburg Üniversitesi-Almanya/Fizikokimya Enstitüsü'nde yapılmıştır. Bu karakterizasyon yöntemi ile sentezlenen nano malzemelerin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla EPR çalışması yapılmıştır. EPR ölçümleri bir dikdörtgen TE102 (X-bandı) rezonatör kullanılarak bir Bruker EMX spektrometresi ile kaydedilmiştir. Manyetik alanın kalibrasyonu için bir NMR Gaussmetre (ER 035M, Bruker) kullanılmıştır. Manyetik alandaki yarıma (off-set) için, $g = 2.0036$ olan polikristalin DPPH (2-diphenyl-1 picrylhydrazyl) kullanılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. CW-EPR ölçümleri ile eşleştirilmemiş elektronların elektronik ortamı anlaşılmıştır. Böylelikle sentezlenen sLTO/rGO kompozit türevlerinin saflığı ve rGO yüzeyi hakkında bilgi edinilmiştir. Veri işleme yazılımı WIN-EPR® (Bruker) ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Sodyum nitrat, sülfürik asit (AlliedSignal Riedel-de Häen ve Sigma Aldrich), potasyum permanganat (AnalaR Normapur VWR Prolabo ve Sigma Aldrich), grafit (Alfa Aesar), benzil alkol (Sigma Aldrich ve Carl Roth), L-askorbik asit (Carl Roth), demir(III)nitrat (Sigma Aldrich), titanyum izopropoxide (Sigma Aldrich), fosforik asit (Merck), lityum karbonat (Sigma Aldrich), etanol (Sigma Aldrich), Hidrojen Peroksit (Chemsolute) ve ticari spinel lityum titanat (Sigma Aldrich) bu tez çalışmasının deney aşamalarında kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Lityum Titanat Sentezi

Benzil alkol (6.5 ml) ve saf su (2.5 ml) bir buz banyosu içinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Etanol (10 ml) içinde çözülmüş titanyum izopropoxide (2 ml) damla damla benzil alkol ve saf su ile yapılan ilk çözeltinin içine eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. 2 saat süren karıştırma sonrasında santrifüj yapılarak defalarca etanol ile yıkanmış ve elde edilen numune 60 °C'de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan malzeme, 0.1 M Li_2CO_3 içinde disperse edilmiştir. 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra Teflon-Çelik otoklav kaba alınmış, 80 °C'de 10 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Hidrotermal işlem sonlanınca oluşan beyaz çökelti saf su ile santrifüj yapılarak defalarca yıkanmıştır. Temizlenen çökelti kuruması için 60 °C'de 12 saat bekletilmiş ve inert ortamda 800 °C'de 3 saat boyunca sinterlenerek $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ elde edilmiştir.

3.2.1.1. Demir katkılama işlemi

Fe^{3+} katkılı spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanopartiküller, katkılanmamış sLTO nanopartiküller gibi aynı metot ile sentezlenmiştir. Katkılama işleminde kullanılmak üzere demir kaynağı olarak farklı molar konsantrasyonlarda (7 adet) Ferrik nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltileri hazırlanmıştır. Bunlar %0.001 mol Fe^{3+} , %0.01 mol Fe^{3+} , %0.1 mol Fe^{3+} , %0.5 mol Fe^{3+} , %1 mol Fe^{3+} , %2 mol Fe^{3+} ve %5 mol Fe^{3+} olarak sıralanmıştır. Daha sonra her ferrik nitrat çözeltisinin 100 μl 'si $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin öncü çözeltisine ilave edilmiştir. Takip eden tüm deney adımları $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'ye benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Grafen Oksit Sentezi

Hummer yöntemi ile dört farklı şekilde modifiye edilerek rGO örnekleri sentezlenmiştir [88]. A yönteminde grafit (0.618 g, ağırlıkça %1), NaNO_3 (0.543 g), H_2SO_4 (%97 - 99, 23 mL) ve KMnO_4 (2.985 g, ağırlıkça %5) malzemeleri kullanılmıştır. Buz banyosunda manyetik karıştırıcıda güçlü bir şekilde karıştırılmıştır. 2 saatin sonunda ekzotermik oksidasyon reaksiyonunun sonucu olarak siyah-yeşil renkteki karışım oda sıcaklığında 50 saat daha karıştırılmıştır. Bu işlem süresince, reaksiyonda siyah-yeşil renkten kahverengi-turuncuya doğru yavaş bir renk değişiminin yanı sıra viskozitede de artış gözlemlenmiştir. Reaksiyon sonunda karışım, 46 mL saf su ile seyreltilmiş ve 90 °C'de 1.5 saat süreyle ısıtılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyona girmemiş KMnO_4 'ü nötralize etmek için açık kahverengi-turuncu reaksiyon karışımına H_2O_2 (%30, 10 mL) ilave edilmiştir. Oksitlenmiş grafit,

HCl (1 M, 25 mL) ile santrifüj işlemi yapılarak yıkanmıştır. Buna ek olarak karışımı daha fazla saflaştırmak için, H₂O/EtOH karışımı (1:5, 18 mL) hazırlanmış ve bu solüsyon ile tekrar santrifüj edilmiştir. Sentezlenen malzeme, 160 mL saf su içinde 2 saat süreyle sonifiye edilerek dispers edilmiş ve tekrar santrifüj işlemi yapılmıştır. Son olarak, siyah grafen oksit tabakaların ayrılmasını kolaylaştırmak için numune 2 saat daha sonifiye edilmiştir. A yöntemi, endüstriyel ölçek düzeyinde rGO elde etmek için daha verimli, daha hızlı ve ekolojik olarak uygun bir yol bulmak için değiştirilmiş ve B yöntemine geçiş yapılmıştır. Bu yöntemde ise A yönteminden farklı olarak KMnO₄'ün miktarında (%4) azaltma ve 90 °C'de 1.5 saat ısıtmak yerine 12 saatin üzerinde bir ısıtma süresi uygulanmıştır. C yönteminde ise A yönteminde kullanılan NaNO₃, yerine daha ekolojik ve güvenli olması için fosforik asit (%85 -H₃PO₄) kullanılmıştır. C yönteminde, grafit yongaları (0.506 g, ağırlıkça %1), KMnO₄ (3.264 g, ağırlıkça %6) ve H₂SO₄ / H₃PO₄ (9:1, 66 ml) kullanılarak hazırlanan karışım buz banyosu içinde güçlü bir şekilde 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra buz banyosu, bir yağ banyosu ile değiştirilmiştir. Siyah-yeşil çözelti 48 °C'ye kadar ısıtılmış ve 17 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma sırasında viskozitenin artması ve yavaş yavaş kahverengiye doğru bir renk değişimi gözlenmiştir. Reaksiyona girmemiş KMnO₄, buz banyosu koşulları altında bir H₂O/H₂O₂ karışımı (9:1, 100 mL) ilave edilerek reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Meydana gelen yüksek dereceli asidik reaksiyon karışımı (pH-değeri <0.5), bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Suda çözünebilen safsızlığı gidermek için reaksiyon karışımı birkaç kez santrifüj ile yıkanmıştır. Oksitlenmiş grafiti daha fazla saflaştırmak için sırasıyla, saf su (160 mL), HCl (1M, 100 mL) ve EtOH (2 kez, 200 mL) ile yıkanarak santrifüjlenmiştir. Son olarak, sentezlenmiş grafen oksit 160 mL saf suda dispers edilmiştir. D yöntemi, C yönteminden sadece kimyasal indirgeme sürecinde farklılık göstermektedir.

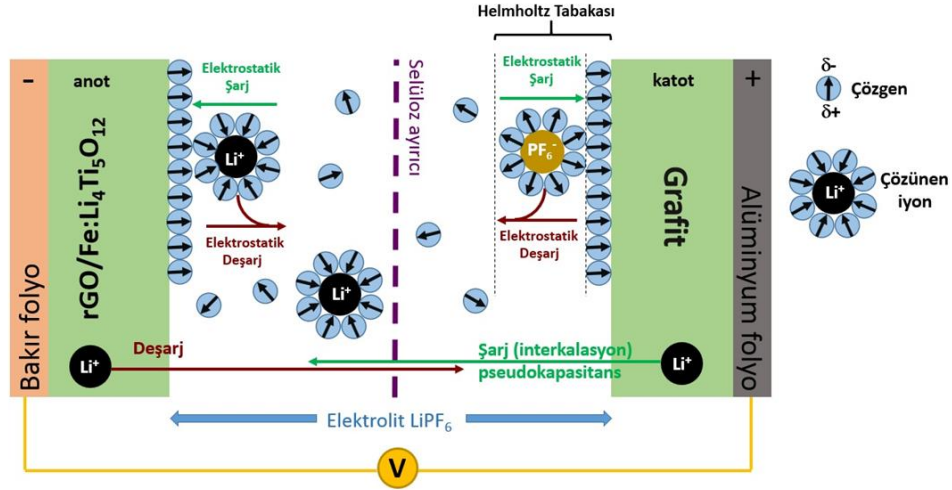
3.2.3. sLTO/rGO Kompozit Sentezi

A yönteminde elde edilen GO-su süspansiyonu (340 ml), manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve daha sonra bir buz banyosuna alınarak 1.08 g sLTO ile 5.02 g L-Askorbik asit (L-AA,) eklenip karıştırmaya devam edilmiştir. Üç gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, reaksiyon karışımının renginin (pH-değeri = 1.5) açık kahverengiden siyaha doğru değiştiği gözlenmiştir. Bu renk değişimi GO'nun indirgenmesinin başarılı olduğunun bir göstergesidir. Sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapıları saf su ile defalarca santrifüj yapılarak yıkanmıştır. Kurutma işlemi 80 °C'de 36 saat süreyle yapılmıştır. Kurutulduktan sonra reaksiyon ürünü koyu gri bir toz halinde elde edilmiştir. B ve C yöntemlerinde indirgeme işlemi, A yönteminde olduğu gibi aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. D yönteminin indirgeme işlemi için daha önce sentezlenen GO dispersiyonu (160 mL) 1 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmış

[19], dispers edilen karışım 100 mL saf su ile seyreltilmiş ve daha sonra 1.072 g sLTO ile 9.949 g L-AA ortama eklenmiştir. Karışım 80 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1.5 saat süreyle karıştırılmıştır. Viskozitede hafif bir artışın yanı sıra açık kahverengiden siyaha bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Bu renk değişimi GO'nun indirgenmesinin başarılı olduğunun bir göstergesidir. Asit-reaksiyon karışımı (pH-değeri = 2.0) oda sıcaklığında 2.5 saat süreyle karıştırılmıştır. Sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapıları saf su ile defalarca yıkanarak santrifüj yapılmıştır. Kurutma 80 °C'de 24 saat süreyle yapıldıktan sonra reaksiyon ürünü açık gri bir toz olarak elde edilmiştir.

3.2.4. Süperkapasitör Yapımı

Yukarıda sunulan sentez yöntemleri, süperkapasitörler için karşılaştırılabilen ve en kaliteli elektrot materyallerini elde etme imkânı sunan yöntemlerdir. Sadece D yöntemiyle elde edilen GO ile yapılan rGO/sLTO ve rGO/Fe:sLTO kompozit malzemeler süperkapasitör üretimi için kullanılmış ve iki tip süperkapasitör elde edilmiştir. Bunlar, %5 mol Fe³⁺ katkılı sLTO ve Fe katkısının belirgin bir şekilde etkisini gözlemlemek için katkısız sLTO ile yapılan sistemlerdir. Bunların elektrokimyasal ölçümleri karşılaştırılmıştır. Hibrit süperkapasitör tipi için farklı elektrotlar kullanılmıştır. Bunlardan anot; ağırlıkça %80 sLTO/rGO kompozit malzeme ve ağırlıkça %20 PTFE içermektedir. Katot malzemesi ise ağırlıkça %70 grafit ve bağlayıcı olarak ağırlıkça %30 PTFE tozu içermektedir. Her iki elektrot malzemesi de yoğun biçimde öğütülmüştür. Öğütülen malzemeler, 740 mm boyutunda alüminyum folyo (katot) ve bakır folyo (anot) elektrotlar üzerine kaplanmıştır. Kaplanan folyolar 24 saat 80 °C'de fırında kurutulmuştur. Her iki elektrot, 0.1 mm kalınlığında bir selüloz ayırıcı (membran) ile birbirinden ayrılmıştır. Kapasitörde kullanılan elektrolit çözeltisi (80 µl LiPF₆, 1.0 M etilenkarbonat/etilmetilkarbonat içinde, %50:50,), kapatılmış hücreye doldurulmuş ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 3.15. Hibrit süperkapasitör tasarımı.

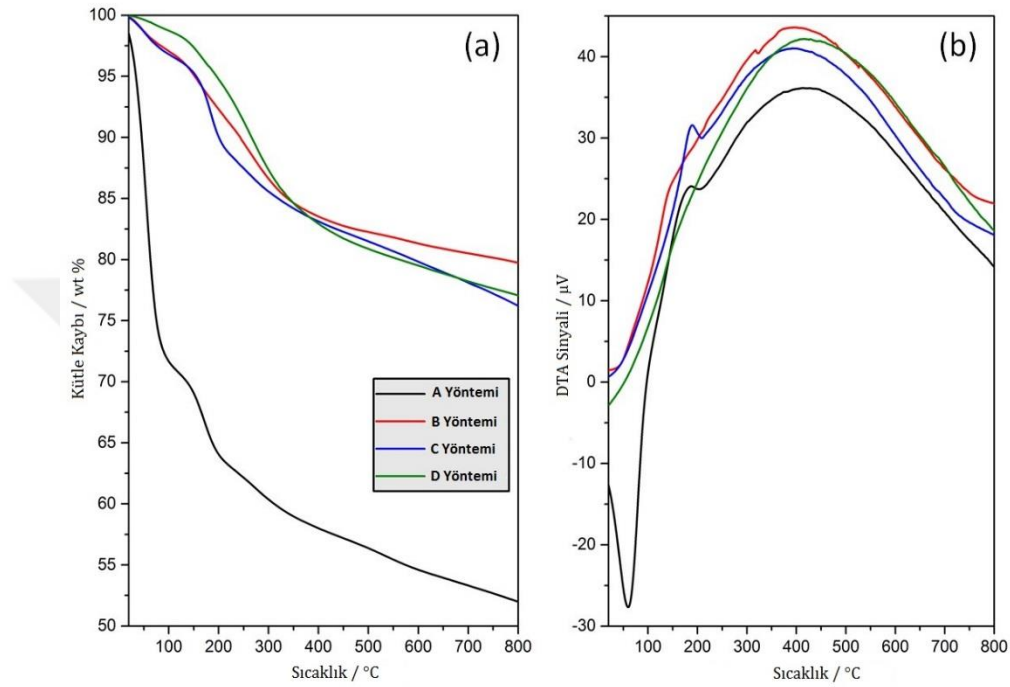


Şekil 3.16. Hibrit süperkapasitör ölçümü.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Termogravimetrik / Diferansiyel Termal Analiz (TG / DTA)

Tüm sLTO/rGO kompozit yapılarının TG/DTA ölçümü ile elde edilen grafikler Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. sLTO/rGO kompozit yapılarına ait (a) TGA, (b) DTA sonuçlarının karşılaştırmalı gösterimi.

Şekil 4.1 (a)'da analizi yapılan dört numunenin karakterizasyon sonucunda üç ana noktada kütle kaybı alanı gözlemlenmektedir. Bu bölgelerden birincisi, Şekil 4.1 (b)'de görüldüğü üzere 20 – 100 °C arasında bulunmaktadır. Bu durumun yapıya bağlı su kalıntılarının oluşturduğu endotermik kayıptan meydana geldiği düşünülmüştür [9]. Şekil 4.1 (a) incelendiğinde A yönteminin TGA eğrisindeki değişimin bu sebeple oluştuğu ve yüksek miktarda su kalıntısına (~%28) sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bunun aksine, diğer yöntemlerde su kalıntısının (~%1 – 3) çok daha az olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.1 (b)'de ikinci kütle kaybı 150 – 220 °C civarında bulunmaktadır. Burada bulunan değişimin sebebi kararsız oksijen fonksiyonel gruplarının CO, CO₂ ve buhar içerisinde ekzotermik ayrışmasından kaynaklandığı varsayılmaktadır [9, 19, 118, 119].

220 °C'nin üzerindeki kütle kaybı alanı, kararlı oksijen gruplarının ve rGO/sLTO bağlarının ekzotermik ayrışmasını temsil eder (Şekil 4.1 (b)) [9, 19]. sLTO'nun yüksek erime

noktası nedeniyle (>1000 °C), geriye kalan miktarların sLTO/rGO kompozitlerindeki sLTO miktarına tamamen uyduğu varsayılabilir.

Şekil 4.1 (a)'da A ve C yönteminde eş kütle kaybı ($\sim 5\%$) gözlenmiştir ve bu durum indirgenme işleminin yüksek verim ile gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. (B) ve (D) yöntemlerinin ($\sim 3\%$) ağırlık kaybı, (A) ve (C) yöntemleri için gözlenen değerden daha düşüktür.

Farklı yöntemlerin materyal bileşimi Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapılarının tahmini malzeme kompozisyonu.

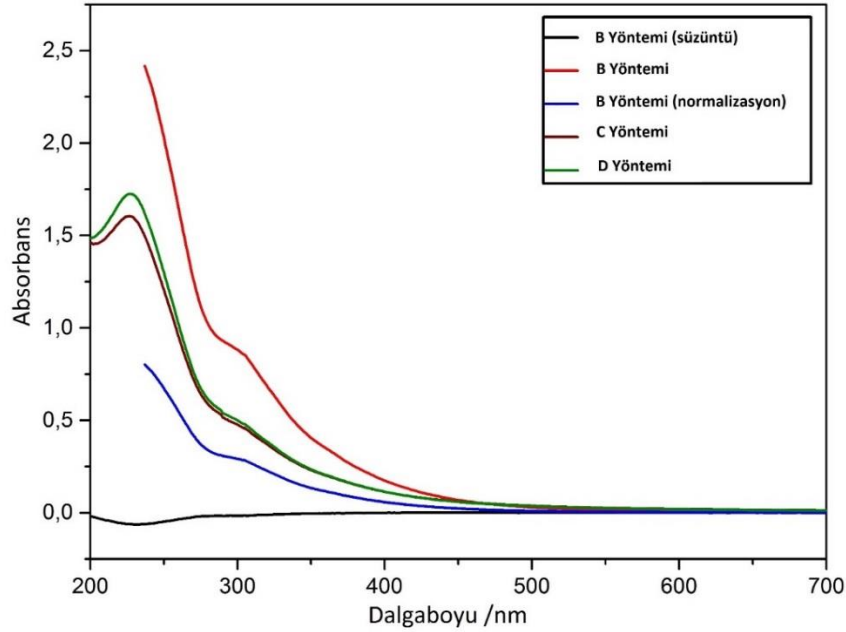
Bileşim	Yöntem (A)/wt %	Yöntem (B)/wt %	Yöntem (C)/wt %	Yöntem (D)/wt %
H ₂ O	~ 28	~ 3	~ 3	~ 1
rGO	~ 20	~ 17	~ 20	~ 23
sLTO	~ 52	~ 80	~ 77	~ 76

Farklı bileşikler için ağırlıkça yüzde kullanımı, rGO'nun reaksiyon veriminin tahmin edilmesine olanak verir. Tablo 4.2'de sonuçlar özetlenmiştir.

Tablo 4.2. Kullanılan yöntemler için reaksiyon verim değerleri.

Bileşim	Yöntem (A)	Yöntem (B)	Yöntem (C)	Yöntem (D)
Grafit (g)	0.618	0.494	0.506	0.506
sLTO/rGO-kompozit (g)	2.813	1.242	1.368	1.277
rGO (g)	0.563	0.211	0.274	0.294
Reaksiyon verimi (%)	91.1	42.7	54.2	58.1

4.2. UV-VIS Spektroskopisi (UV-VIS)



Şekil 4.2. Farklı yöntemlerle sentezlenen GO dispersiyonlarının UV-Vis spektrumları.

Şekil 4.2’de verilen siyah eğri; (B) yönteminde yıkama işlemi sırasında dışarı atılan turuncu renkli süzüntüye ait UV-Vis spektrumunu ve mavi eğri (B) yöntemiyle elde edilen sonucun normalize edilmiş UV-Vis spektrumunu göstermektedir.

(B), (C) ve (D) yöntemlerinin UV karakterizasyonunda, üç absorpsiyon eğrisinin tümü, grafen oksite ait karakteristik $n-\pi^*$ (~310 nm) ve $\pi-\pi^*$ (~230 nm) plazmon piklerini mükemmel bir şekilde göstermektedir [120–122]. 310 nm’de $n-\pi^*$ plazmon pikine karşılık gelen omuzlar tüm GO numuneleri için benzer olsa da, 230 nm civarındaki diğer omuzların yoğunluğu ve pozisyonu numuneler arasında farklılıklar göstermektedir [120]. $\pi-\pi^*$ plazmon tepe noktalarındaki bu yoğunluk ve pozisyon farklılıkları, sp^2 gruplarının nanometre boyutunda olmasına ve ayrıca bu sp^2 gruplarının C=C, C=O ve C-O gibi bağların kromofor birimlerine bağlı olmasından kaynaklanmaktadır [123–126].

Tüm sp^2 grupları tek bir fenil halkası olarak davranması ile optik absorpsiyon yoğunluğunun yaklaşık 230 nm civarındaki değişimi, sentez sırasında kullanılan potasyum permanganat miktarına bağlanabilir [120]. Potasyum permanganatın daha yüksek miktarda bulunması, kromofor ünitesine daha yüksek sayıda bağlanmayı ve bu durumda daha ince GO katmanlarının oluşmasına yol açmaktadır [120]. Bu durumda, oksidasyon işleminde kullanılan potasyum permanganat miktarı ve optik absorpsiyon yoğunluğunu ifade eden $\pi-\pi^*$ plazmon pikinin 230 nm’ye yakın olmasına dayanarak GO katmanlarının sayısının belirlenmesi için UV-Vis spektroskopisi uygun bir karakterizasyon yöntemidir.

Şekil 4.2'de sunulan absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırması, analiz edilen (B) yöntemindeki turuncu renkli süzüntünün sentezlenen GO izlerini içermediğini açıkça göstermiştir. Sonuç olarak, bu yöntem LTO/rGO kompozit yapılarının sentezi için uygun olmadığı görülmektedir.

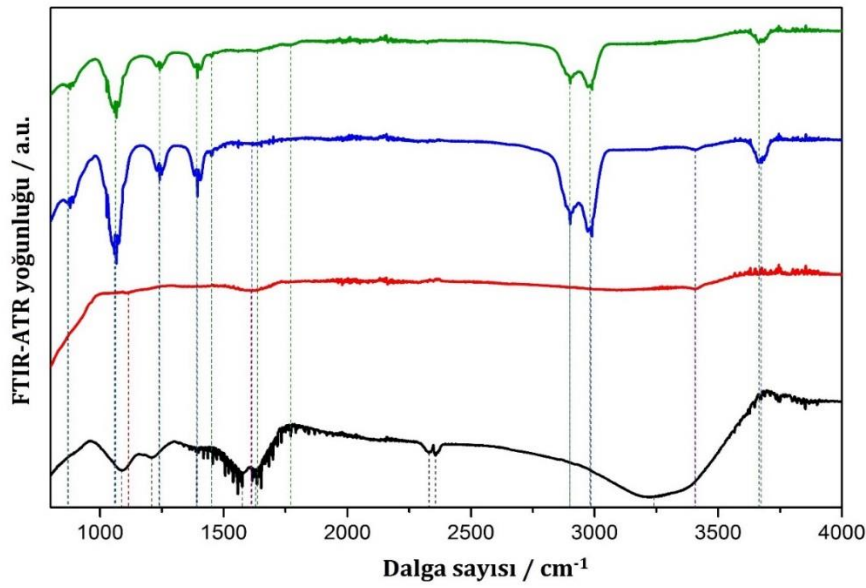
Şekil 4.2'de farklı yöntemlerin absorpsiyon eğrilerine bakıldığında, tahmin edildiği gibi C ve D yöntemlerine ait spektrumların hemen hemen aynı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca C ve D yöntemlerinde gözlenen $\pi-\pi^*$ plazmon tepe noktalarının, B yönteminde gözlenen plazmon tepe noktasından daha şiddetli oldukları gözlenmiştir. Bu durum, dispers edilmiş GO konsantrasyonunun numunelerin absorpsiyon kabiliyeti üzerinde büyük bir etkisinin olduğunu göstermektedir. B yöntemiyle elde edilen örneğin daha seyreltik halinin ölçüm sonucu, diğer numuneler ile karşılaştırabilmek için normalize edilmiştir.

Şekil 4.2'de elde edilen verilerden yola çıkarak (C) ve (D) yöntemleri kıyaslandığında, potasyum permanganatın yüksek miktarının ~ 230 nm'de daha şiddetli bir $\pi-\pi^*$ plazmon pikine yol açtığı görülmektedir. Ayrıca, (C) ve (D) yöntemleri için kullanılan ekolojik GO sentezinin karakterizasyon sonuçları, bu yöntemleri tekrar kullanılabilirlik imkânı sunar. Özetle, farklı iki oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş grafen oksitlerin benzer kalite sağladığı görülmüştür. Böylece çevreye duyarlı ve geliştirilmiş GO sentezinin uygulama çalışmalarında daha fazla tercih edileceği ön görülmektedir.

4.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR)

Bu tez çalışmasında ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) spektroskopisi, GO'nun indirgeme sürecindeki fonksiyonel grupların değişimlerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Değişiklikler, GO'da bulunan fonksiyonel oksijen gruplarının yoğunluklarının azalması şeklinde gözlemlenebilir. [127, 128]. Bu fonksiyonel oksijen gruplarına karşılık gelen karakteristik pikler FTIR-ATR grafiklerinde 3223'te (O-H gerilmesi), 1727 (C=O gerilmesi), 1368 (O-H deformasyonu), 1221 (C-O epoksi gerilmesi) ve 1046 cm^{-1} (C-O alkoksi gerilmesi) olarak görünmesi beklenmektedir [118, 122, 127, 129, 130]. Bu bilgi ışığında sLTO/rGO kompozit türevlerinin ATR-FTIR-spektrumlarında oksijen ile ilgili sinyallerin zayıflaması beklenmektedir. Bu varsayım, özellikle (B) yöntemi ile yukarıda belirtilen karakteristik pozisyonlarda neredeyse tamamen ortadan kalkmış sinyaller sayesinde kanıtlanabilir. (B) ve (C) yöntemleri için özdeş indirgeme işleminin uygulanmasına rağmen, (C) yöntemi için karakteristik piklerin daha zayıf bir düşüş sergilediği gözlemlenmektedir. (C) yöntemine ait spektrum (B) yönteminin aksine, büyük olasılıkla rGO'da bulunan COOH-grupları nedeniyle yaklaşık 3700 cm^{-1} civarında yoğun bir pik göstermektedir. Yapılan aynı gözlemlerin bir sonucu olarak, grafen oksit sentezi için uygulanan çevre dostu (D)

yönteminin, geleneksel Hummer yöntemine göre daha yüksek rGO sağladığı anlaşılmaktadır. (C) ve (D) yöntemi için kullanılan kimyasallar açısından tek farklılık, yukarıda belirtildiği gibi, (D) yönteminde indirgeme için kullanılan L-AA'nın daha yüksek miktarda olmasıdır. Bu farklılığın etkisi, (D) yöntemine ait karakteristik piklerin (C)'ye oranla daha fazla azalması şeklinde gözlemlenmiştir. Şekil 4.3'deki dört örnek karşılaştırıldığında, özellikle (A) yönteminin halen yapıya bağlı su kalıntıları içerdiği görülmektedir. Bu varsayımın doğruluğuna dair bir gösterge ise (B), (C) ve (D) yöntemlerinden elde edilen numunelerde yaklaşık 3350 cm^{-1} 'de dar pikler mevcutken (A) yöntemi için aynı konumda geniş pikin bulunmasıdır. Bu geniş pikin sebebi su moleküllerindeki O-H gerilme titreşimleri ile ilişkili olabilir.



Şekil 4.3. A yöntemi (siyah eğri), B yöntemi (kırmızı eğri), C yöntemi (mavi eğri) ve D yöntemi (yeşil eğri) karakteristik ATR-FTIR pikleri.

Şekil 4.3'de 1620 cm^{-1} civarında dört eğri için de karakteristik bir pik değeri gözlemlenmiştir. Bu pik C=C gerilimi titreşimlerinden kaynaklanır ve karbon atomlarının sp^2 yapısında kaldığını gösterir [127, 131]. 1300 cm^{-1} ve 2400 cm^{-1} arasındaki gürültü, ATR-FTIR spektrometresinin elmas kristalinden kaynaklanmaktadır.

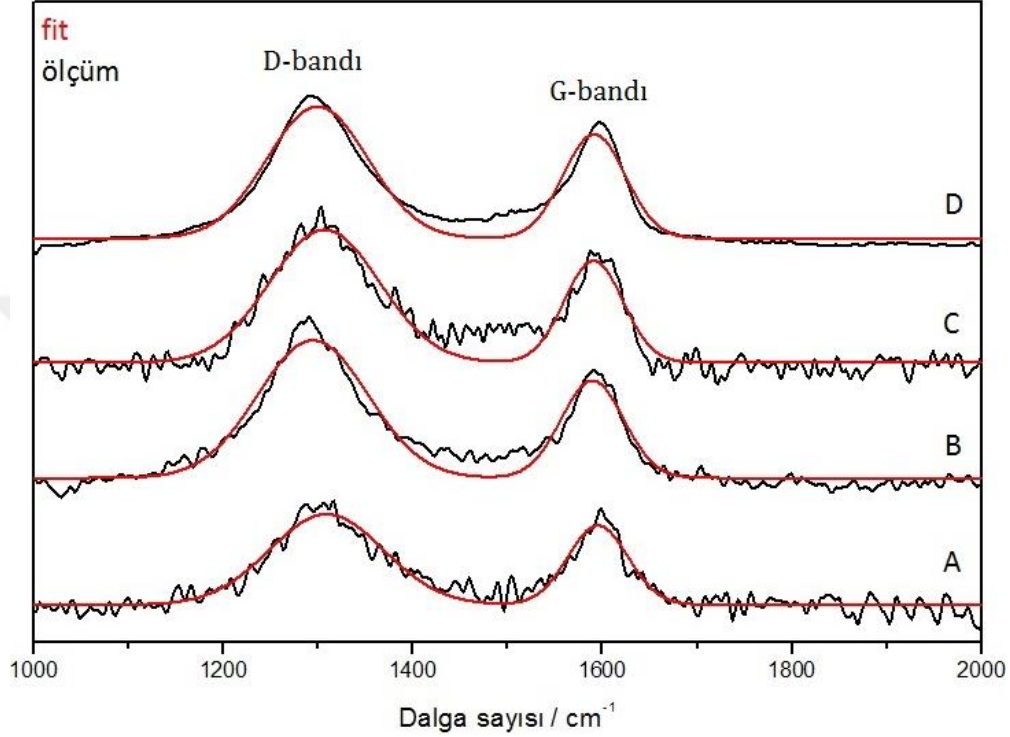
Tablo 4.3. Gözlemlenen FTIR-ATR piklerinin özeti ve yorumu.

Titreşim	(A) Yöntemi/cm ⁻¹	(B) Yöntemi/cm ⁻¹	(C) Yöntemi/cm ⁻¹	(D) Yöntemi/cm ⁻¹
C-H deformasyonu [131]	--	--	869	871
C-O alkoksi gerilimi [123, 128, 130–132]	1087	1115	1060	1062
C-O epoksi gerilimi [26, 123, 128, 131]	1208	--	1239	1240
O-H deformasyonu [123, 128, 130, 132]	1389	--	1394	1391
C-OH gerilimi [131]	1574	--	1451	1451
C=C gerilimi [26, 128, 130, 132]	1629	1610	1613	1636
C=O gerilimi [26, 123, 128, 130–132]	--	--	--	1772
C-H deformasyonu [131]	2331	--	--	--
C-H deformasyonu [131]	2357	--	--	--
C-H gerilimi [131]	--	--	2900	2900
C-H gerilimi [131]	--	--	2984	2981
O-H gerilimi [26, 123, 128, 130–132]	3239	3406	3406	--
O-H gerilimi [26]	--	--	3672	3664

4.4. Raman Spektroskopisi

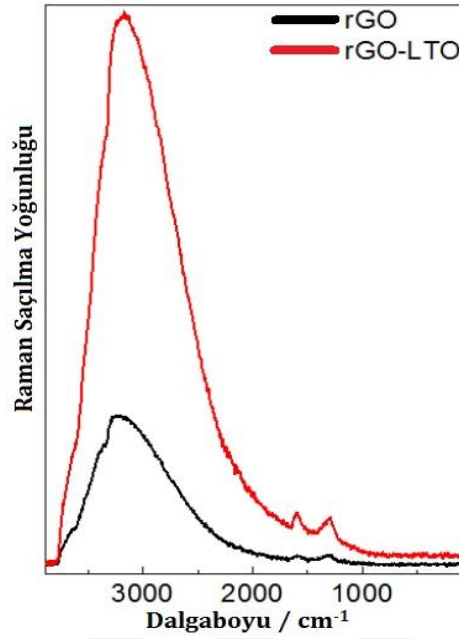
Raman Spektroskopisi ile rGO'nun kalitesi ve saflık derecesi başarılı bir şekilde incelenebilir. Şekil 4.4'de gösterilen rGO'ya ait Raman grafiğinde yaklaşık 1350 cm⁻¹ ve 1590 cm⁻¹ civarında D ve G bantları olarak adlandırılan iki tane karakteristik pik vardır. D-bantının yoğunluğu, grafit kenarlarına atfedilen düzensiz sp³ karbon miktarı ile orantılıdır. G-bantının yoğunluğu ise analiz edilen numunede yer alan sıralı grafitik (sp²) karbon miktarı ile orantılıdır [76, 133]. Bu iki bağıntı, iki bandın (D ve G) bağıl yoğunluk oranı I_D/I_G hesaplanarak sentezlenen numunelerin grafitleşme derecesinin belirlenmesini sağlar. (Tablo 4.4). Bununla

birlikte, numunelerdeki grafitik sp^2 miktarı çok zayıftır, bu nedenle sadece hesaplama ile bu orana ulaşılabilmektedir. Bu tez çalışmasında grafitleşme derecelerinin, numunelerin seçilen bölgeleri için geçerli olduğu göz önünde bulundurulmuştur. Literatüre göre, (I_D/I_G) oranının düşük değerlere sahip olması teorik olarak daha iyi bir elektrik iletkenliği sağlayacak grafitleşme derecesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir [76, 134, 135].



Şekil 4.4. rGO/sLTO kompozit türevlerine ait Raman spektrumları.

Şekil 4.4’de 35 mW’lık bir lazer yoğunluğu için D ve G bantlarının Gaussian düzeltme işlemi (Gaussian fitting) uygulanmış Raman spektrumları verilmektedir. Bu karakteristik pikler, sp^3 ve sp^2 karbon bağları ile ilgili titreşim modlarını temsil etmektedir. Ti-O kovalent bağının titreşimi ile 670 cm^{-1} ’de oluşan ve Li-O iyonik bağının titreşimi 431 cm^{-1} ’de oluşan sLTO’ya karşılık gelen zayıf karakteristik piklerin yokluğu, rGO’nun Raman pikleri ile gerçekleşen kuvvetli örtüşme ile açıklanabilir [136]. Bu rGO karakteristik piklerine ek olarak Şekil 4.5’de yaklaşık 3200 cm^{-1} civarında çok yoğun üçüncü bir pik gözlemlenmektedir [135].



Şekil 4.5. rGO ve kompozit malzemenin geniş dalga boyu aralığındaki Raman spektrumu.

Şekil 4.4’de sunulan D-bandının aksine, Şekil 4.5’te gösterilen baskın 2D-bandı aynı zamanda düzensiz sp^3 karbonunun miktarı ile de bağlantılıdır. Fakat bu pikin yoğunluğuna başka etkenler de sebep olabilir; örneğin kullanılan lazerin performansı bunlardan birisidir. Bu nedenle 2D-bandı, sentezlenen rGO’nun detaylı yorumlanması için güvenilir bir kaynak değildir. Dolayısıyla Şekil 4.5 çalışmalarında dikkate alınmamıştır.

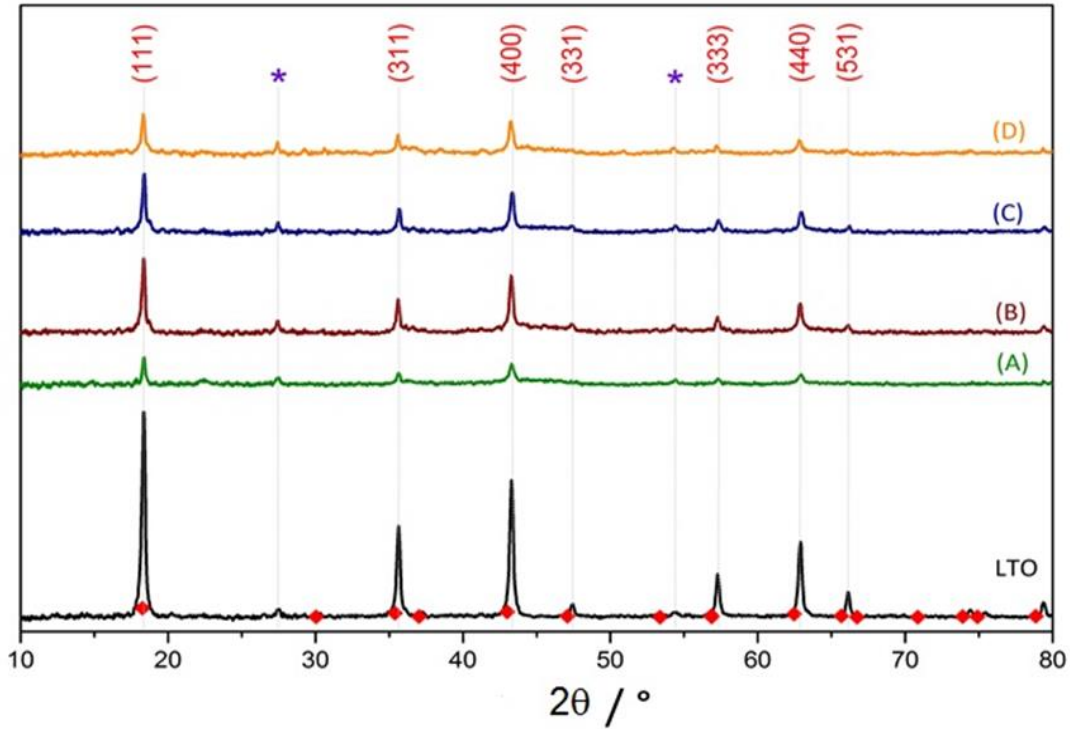
Tablo 4.4. Karakteristik rGO bantlarının özeti ve Şekil 4.4’de gösterilen eğriler için hesaplanan yoğunluk oranları.

Yöntem	D-bandı / cm^{-1}	$I_D / 10^{-3}$	G-bandı / cm^{-1}	$I_G / 10^{-3}$	I_D / I_G
(A)	1304	2.90	1597	2.53	1.146
(B)	1290	4.25	1590	3.31	1.284
(C)	1304	4.26	1594	3.43	1.242
(D)	1299	4.45	1590	3.35	1.328

Sentezlenen rGO/sLTO nanokompozit malzeme yapıları (Şekil 4.4), Raman ölçümünde aktif rGO’nun sırasıyla yaklaşık 1350 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} civarında, D ve G-bantları olarak adlandırılan iki karakteristik ana pik göstermiştir [76, 137]. Bu şekildeki D-bandının yoğunluğu düzensiz sp^3 karbonunun miktarı ile orantılıdır ve G-bandının yoğunluğu analiz edilen numunede yer alan sıralanmış grafitik sp^2 karbon miktarı ile orantılıdır [76, 137].

4.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı, kristal yapıdaki numunelerin yapısını tanımlamak için güçlü bir karakterizasyon yöntemidir. XRD metodu, elektromanyetik radyasyonun saçılmasından kaynaklanan dalgaların numunenin atomlarıyla çarpışarak yapıcı ve yıkıcı müdahalelerine dayanmaktadır. GO gibi amorf numunelerde bu müdahalelerin toplamı, atomların düzensiz yapıları nedeniyle her zaman yıkıcıdır. Bu da tüm yapıcı girişimleri sönmeye neden olur. Sonuç olarak amorf numunelerin yapısal detaylarının XRD kullanılarak tanımlanması, düzenli bir kristal yapıya sahip olmamasından dolayı zordur. Bununla birlikte kristal yapıdaki numunelerde atomların düzenlenmesi iyi tanımlanmıştır, böylece yapıcı müdahalelerin hepsi söndürülemez ve analiz edilen numuneler için karakteristik sinyaller verir.



Şekil 4.6. Sentezlenen sLTO / rGO-kompozit yapılarına ait XRD modellerinin sLTO nano parçacıkları ile karşılaştırılması.

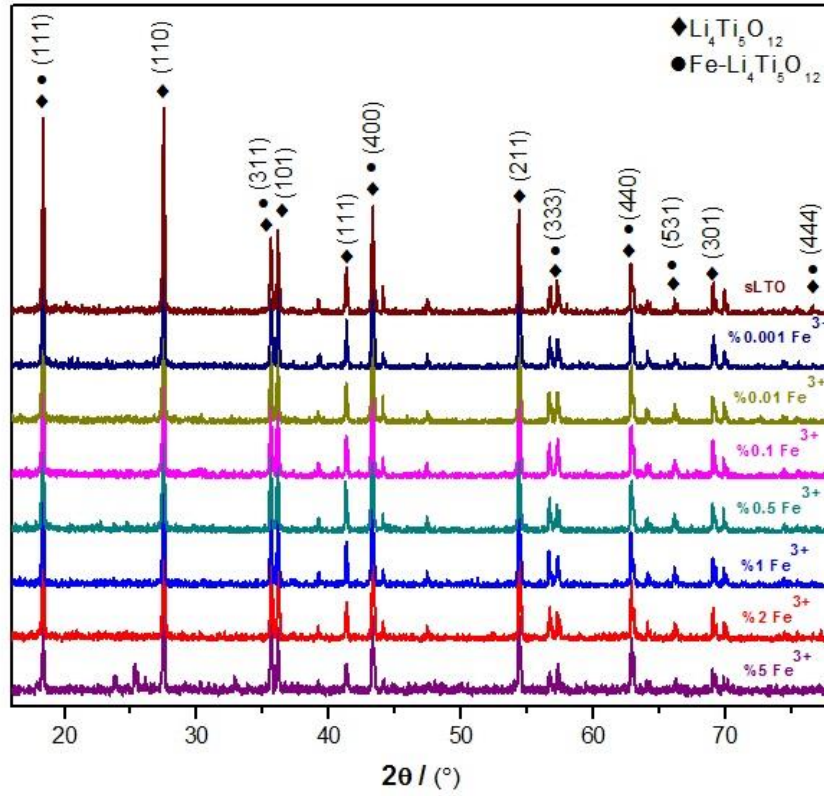
Şekil 4.6'da mor renkli yıldız şeklindeki (*) belirteçler bilinmeyen pikleri, kırmızı renkli (◇) şeklindeki belirteçler ise LTO'nun literatür araştırmaları ile eşleşen piklerini temsil etmektedir [76, 138, 139]. Sentezlenen sLTO/rGO kompozit türevlerinin XRD ölçüm sonuçlarının kristal sLTO yapısı ile çok benzer olması beklenir. Saf sLTO'nun XRD deseniindeki tek fark, amorf rGO fazıyla ilgili olan $\sim 26^\circ$ 'de neredeyse tespit edilemeyen, geniş bir pikin

varlığıdır [71]. Şekil 4.6'da verilen (A), (B), (C) ve (D) yöntemleriyle elde edilen örneklerle ait pikler, sentez için kullanılan saf sLTO nano parçacık pikleri ile mükemmel bir şekilde örtüşmektedir. Aradaki tek fark, sentezlenen numunelerde bulunan amorf rGO'nun bir sonucu olan yansıma piklerinin yoğunluğundan oluşur. Buna ek olarak, sentezlenen tüm numuneler için sLTO/rGO kompozitlerin $\sim 28^\circ$ 'de ince ve zayıf yansıma piki vermesi, ortamda reaksiyona girmemiş kristalin grafit safsızlıklarının varlığını göstermektedir.

Potasyum permanganatın oksidasyon işlemi için kullanılmasından dolayı, XRD desenlerinde MnO artıklarından kaynaklanan zayıf yansıma piklerinin gözlenmesi beklenmiştir. Desenlerde bu sinyallerin çıkmamasının nedeni olarak MnO miktarlarının XRD tespit seviyesinin altında kalmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Tablo 4.5. Scherrer denklemiyle hesaplanan kristal sLTO nanopartiküllerine ait parçacık boyutları.

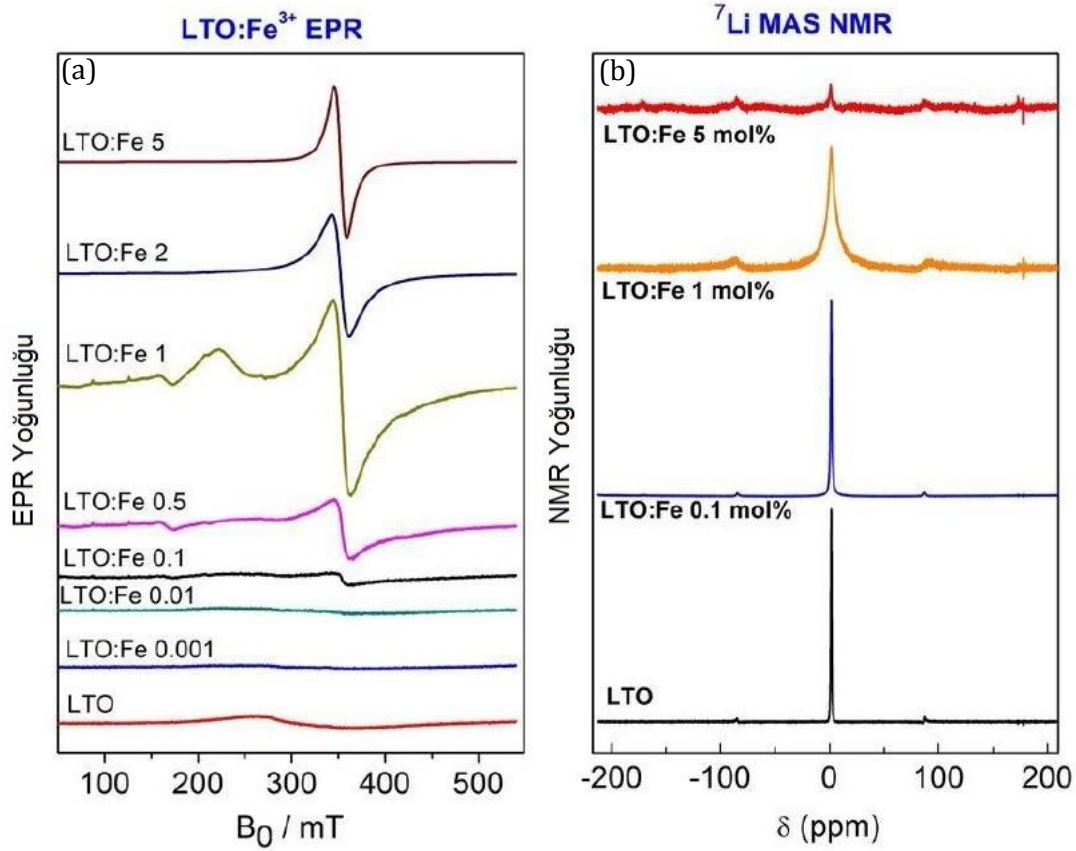
Yöntem	$d_{(111)}$ / nm	$d_{(311)}$ / nm	$d_{(400)}$ / nm	$d_{(331)}$ / nm	$d_{(333)}$ / nm	$d_{(440)}$ / nm	$d_{(531)}$ / nm	d_{ortalama} / nm
(A)	68.133	48.144	46.973	3.490	52.807	34.019	61.849	45.059
(B)	54.222	57.739	59.605	3.431	45.677	40.941	51.514	44.733
(C)	53.578	58.092	56.306	3.747	46.722	46.888	75.250	48.655
(D)	46.070	9.787	53.424	3.961	50.952	54.808	5.470	32.067



Şekil 4.7. Saf sLTO ve Fe³⁺ katkılı sLTO numunelerine ait XRD ölçümleri.

Bu XRD ölçümleriyle katkılanan demir miktarının sLTO kafes yapısında ve dolayısıyla sahip olduğu XRD piklerinde değişim gerçekleşip gerçekleşmediğinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere katkilama işlemi piklerde herhangi bir değişime sebep olmamıştır.

4.6. Sürekli Dalga-Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (CW-EPR)

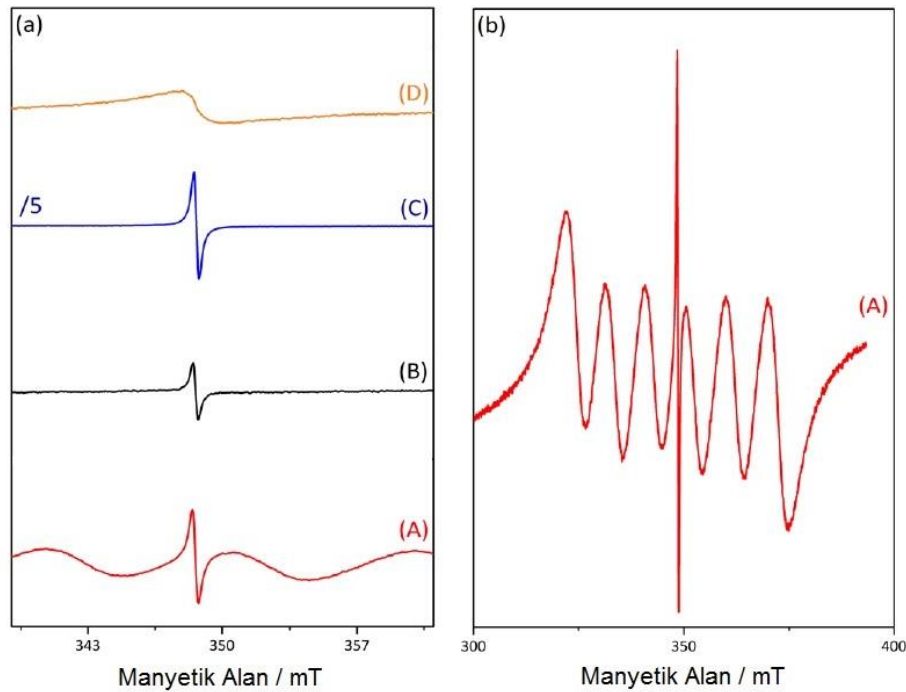


Şekil 4.8. Katkısız ve katkılı sLTO örneklerine ait (%0.001 mol – %5 mol) EPR spektrumları (a), NMR-MAS spektrumları (b).

Şekil 4.8(a)'daki katkısız ve katkılı sLTO örneklerine ait (%0.001 mol – %5 mol) EPR spektrumları ~250 mT'de geniş bir hat ile kısa menzilli bir spin-spin etkileşimi ve dipolar etkileşimleri açıklamaktadır. Şekil 4.8(b)'deki NMR-MAS spektrumları ise Fe katkılama işlemi (%0 – %5 mol) sonucunda nükleer spin-spin etkileşimi ile ortaya çıkan benzer bir etkiyi göstermektedir ve bu da Li-MAS sinyalinin genişlemesine neden olmaktadır. sLTO'ya Fe katkılama miktarının etkisi iki yöntemle de izlenebilir. Her iki ölçümün sonuçlarının aynı gözlemi temsil edebileceği bu şekilde kanıtlamıştır. Bu durum, Fe iyonlarının artmasının spin-spin etkileşime yol açtığını göstermektedir.

EPR spektroskopisi yardımıyla, grafen oksidasyon prosesinde potasyum permanganat kullanımından dolayı genel olarak rGO'da bulunan Mn²⁺ iyonlarını safsızlık olarak tespit etmek kolaydır. Manyetik alan tarama aralığını 100 mT'ye çıkardığımızda tipik Mn²⁺ ile ilişkili altı adet çok ince bölme çizgileri görülebilir (Şekil 4.8(b)). 100 mT tarama aralığı ile ölçtüğümüzde, bu tür Mn²⁺ hiper ince yarıkların tüm örnekler için gözlemlenebileceğini unutmamak önemlidir. Şekil 4.8(a), Fe konsantrasyonunu arttırarak manyetik dipol-dipol etkileşimlerinin ve spin

değişim etkileşimlerinin etkisinin EPR hat genişlemesine yol açtığını sistematik olarak göstermektedir. Gerçekten de daha yüksek konsantrasyonlardaki Fe^{3+} iyonları ikinci fazlar oluşturmali ve XRD veya TEM'de gözlemlenebilir olmalıdır. Ancak böyle bir ikinci aşama gözlenmemiştir. Tabii ki, tek bir kristal faz için X-ışını yöntemlerinin duyarlılığının yaklaşık %3 olduğunu not etmek önemlidir. İncelenen örnekte 200 mT'deki tipik Fe^{3+} parmak izi sinyali sLTO:Fe %1, Fe_2O_3 fazını gösterebilen tek örnektir. Bununla birlikte diğer örnekler, sLTO kafesi boyunca iyi çözünmüş Fe iyonlarını temsil eder ve yöntemlerimizle ikinci fazlar görünmez. sLTO kafesinden gelen lityum atomları da belirtilmelidir: oksit kafesindeki Li genellikle $g = 1.9998$ veya 350 mT'de çok keskin bir sinyal gösterir ve ayrıca çok küçük modülasyon genliklerinde tüm sLTO örneklerinde de çözülebilir.



Şekil 4.9. (a) (A), (B), (C) ve (D) yöntemleriyle elde edilen rGO ve saf sLTO'yu içeren kompozitlerin EPR spektrumlarının karşılaştırması ve (b) daha geniş manyetik tarama aralığı ile ölçülen A yöntemi ve Mn^{+2} iyonunun karakteristik altı çizgi sinyalini içeren EPR spektrumu.

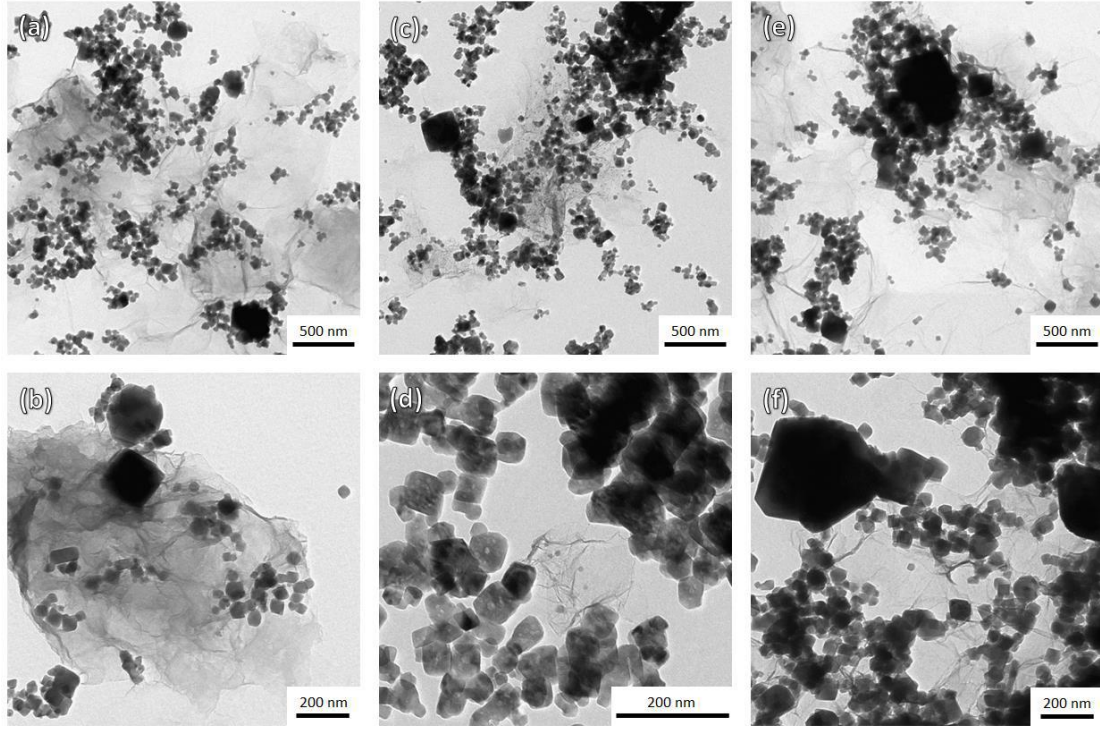
g -faktörü, 2.0023 (Eşitlik (3.16)) değeri olan serbest elektronlar için tanımlanmıştır. Bununla birlikte bu değer, eşleşmemiş elektronun orbital açısal momentumuna ve kimyasal ortamı içeren manyetik etkileşimlerin oluşturduğu etkiye bağlı olarak değişebilir [89]. Örneğin organik radikallerde, manyetik moment mümkün olduğunca bastırılır. Böylece ölçülen g değeri yukarıda belirtilen serbest elektronlardan birine benzerdir.

Tablo 4.6. Ölçüm koşullarının özeti ve hesaplanan “g faktörü” değerleri.

Yöntem	Frekans / MHz	B_0 / mT	Zayıflama aralığı / dB	Kalite faktörü (Q)	Alıcı kazancı	<i>g</i> -factor
A	9.773364	348.60	20	2100	10^3	2.0031
B	9.773346	348.65	20	2500	10^3	2.0028
C	9.776050	348.70	20	1100	10^3	2.0031
D	9.775312	348.70	20	1600	10^3	2.0029

Farklı kimyasal ortamların bir sonucu olarak *g*-değerinin değişimi sayesinde ilgili radikallerin doğası EPR spektroskopisi ile belirlenebilir. Örneğin karbon merkezli radikaller *g*e değerine yakın olurken, oksijen merkezli radikallerin *g*-değerleri > 2.004 olacaktır. İndirgeme işlemi sırasında, oksijen merkezli karbon-merkezli radikallerden bir transfer gözlemlenebilir. Böylece teorik olarak GO'nun *g*-değeri, oksijen merkezli radikallerin miktarı ile eşzamanlı olarak düşmelidir [89]. sLTO/rGO kompozit türevleri incelendiğinde (Tablo 4.6), ilgili örneklerde bulunan radikallerin çoğunluğunun karbon merkezli olduğu görülmektedir. Şekil 4.9 (a) ve (b)'de sunulan EPR spektrumları karşılaştırıldığında, sadece yöntem (A) için gözlenebilen Mn^{2+} paramanyetik iyonların $g = 2.0000$ etrafında karakteristik altı çizgi sinyali gözlenmektedir [89]. Oksidasyon işlemi ile yapıda kalan mangan, yıkama işlemi sırasında tamamen ortadan kaldırılamaz. Bu yüzden, şayet oksidasyon işlemi için permanganat kullanılmışsa, bu sinyaller normal olarak EPR spektrumlarında görülebilir. Yöntem (A) haricindeki metotlarla elde edilen örnekler için yapılan ölçümlerde bu sinyallerin olmaması, EPR'nin tespit seviyesinin altında mangan miktarlarının bulunmasıyla açıklanabilir [89].

4.7. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)



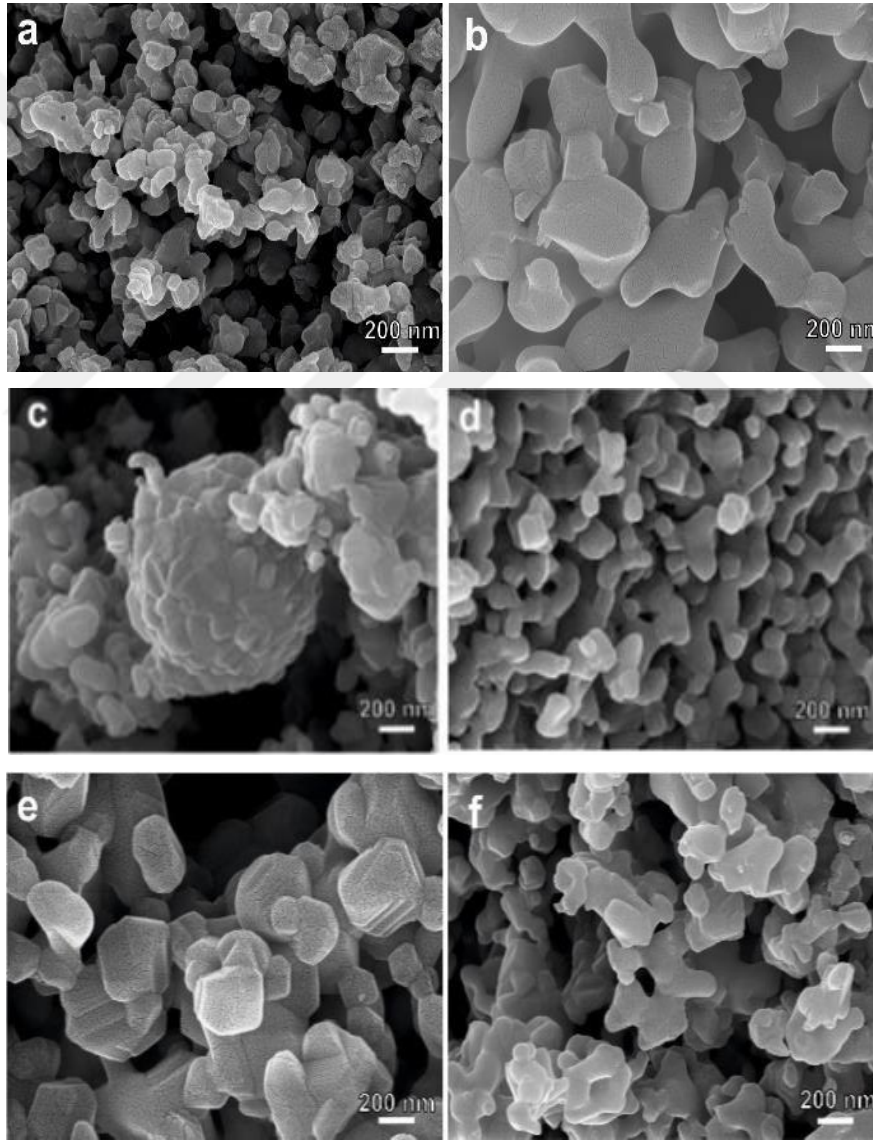
Şekil 4.10. (a) – (b) (A) yöntemi, (c) – (d) (B) yöntemi, (e) – (f) (C) yöntemi ile elde edilen nanoparçacıkların farklı çözünürlüklerdeki TEM görüntüleri.

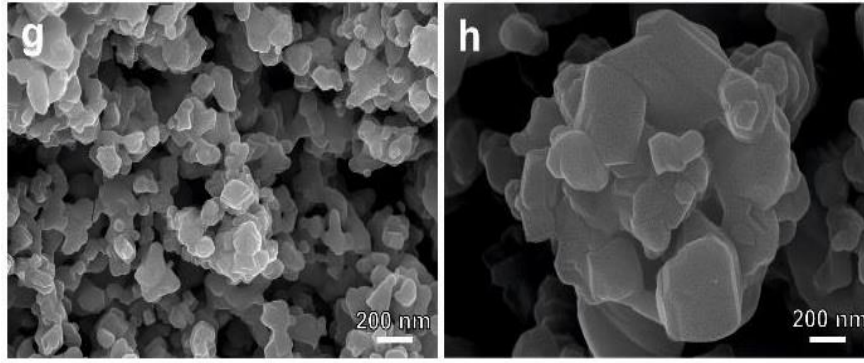
Şekil 4.10'da, (a), (c) ve (e) örneklerinde özellikle (A) yöntemi için sLTO nano parçacıklarının rGO nanolevhalar üzerinde iyi dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem rGO'nun eklenmesinin sLTO nanoparçacıklarının hafifletilmiş bir aglomerasyonun oluşacağı varsayımını kanıtlamıştır [9, 76]. Sunulan TEM görüntüleri detaylı olarak incelendiğinde, sonifikasyon işleminin rGO'nun homojen dağılımı üzerindeki olumlu etkisi de görülmektedir. Örneğin, (C) yöntemindeki (Şekil 4.10 (e)) rGO dağılımının, sonifike edilen (A) yönteminden (Şekil 4.10 (a)) daha az homojen olması durumu açıkça görünmektedir. Bu da (C) yöntemi için daha yüksek bir aglomerasyon eğilimi ile sonuçlanır. Şekil 4.10 (b), (d) ve (f)'de, kristal sLTO nanopartiküllerinin gözenekli yapısı ve ayrıca farklı nanopartiküller arasındaki yüksek miktarda rGO bazlı gözenekli kanalların oluştuğu görülmüştür. Numunelerin bu yüksek gözenekli yapısı, teorik olarak elektronların ve Li^+ iyonlarının transferi sırasında alacağı yolun kısalmasına yol açar. Buda, numunenin kapasitesinin ve hız oranının gelişmesi ile sonuçlanır [76]. Ayrıca, Şekil 4.10 (b), (d) ve (f), sLTO parçacık boyutunun belirlenmesi ve sonuçların Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılması için bir fırsatı sunmaktadır (Tablo 4.5). Bu nedenle, her yöntemin rastgele seçilmiş sekiz partikülünün büyüklüğü ölçülmüştür. Değerlerin ortalaması alınmış ve Tablo 4.7'de XRD sonuçlarıyla kıyaslanmıştır.

Tablo 4.7. TEM görüntüleri ve XRD sonuçlarından elde edilen karşılaştırmalı sLTO parçacık boyutları.

Yöntem	d_1 / nm	d_2 / nm	d_3 / nm	d_4 / nm	d_5 / nm	d_6 / nm	d_7 / nm	d_8 / nm	TEM d_{ortalama} / nm	XRD d_{ortalama} / nm
(A)	47.6	52.4	38.1	57.1	61.9	57.1	47.6	33.3	49.4	45.1
(B)	51.8	67.9	66.1	48.2	44.6	30.4	33.9	37.5	47.6	44.8
(C)	57.7	50.0	42.3	53.9	42.3	57.7	88.5	38.5	53.9	48.7

4.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)





Şekil 4.11. (a) Saf sLTO, (b) %0.001 Fe³⁺, (c) %0.01 Fe³⁺, (d) %0.1 Fe³⁺, (e) %0.5 Fe³⁺, (f) %1 Fe³⁺, (g) %2 Fe³⁺ ve (h) %5 Fe³⁺ katkılı örneklerin FE-SEM görüntüleri.

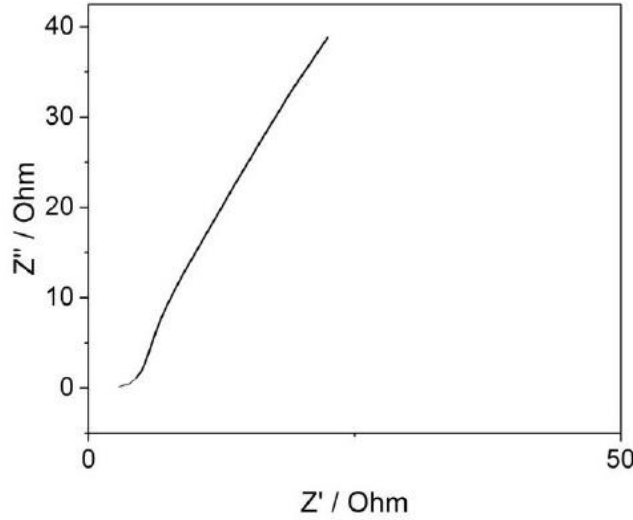
Şekil 4.11’de verilen SEM görüntülerinin incelenme amacı Fe³⁺ katkı miktarı ile sLTO’daki morfolojik değişimlerin gözlenmesidir. SEM görüntüleri, katkılama işleminin yapıda büyük değişimler meydana getirmediğini kanıtlamıştır.

4.9. Elektriksel Analizler (EIS)

Bu bölümde elektrik analizinin sonuçları sunulmakta ve tartışılmaktadır. Çalışma yöntemlerine aşina olmak için yapılan kontrol ölçümleri ve sLTO/rGO esas ölçümleri kapsayan iki bölümden oluşmaktadır. EIS tarafından ölçülen kapasitelerin sadece çift katmanlı kapasitenin bir kısmını içerdiği unutulmamalıdır. Burada interkalasyon reaksiyonunun çift tabakanın oluşumundan daha yavaş olması nedeniyle elektrokimyasal kapasite ölçülmez [140].

4.9.1. Kontrol Ölçümleri

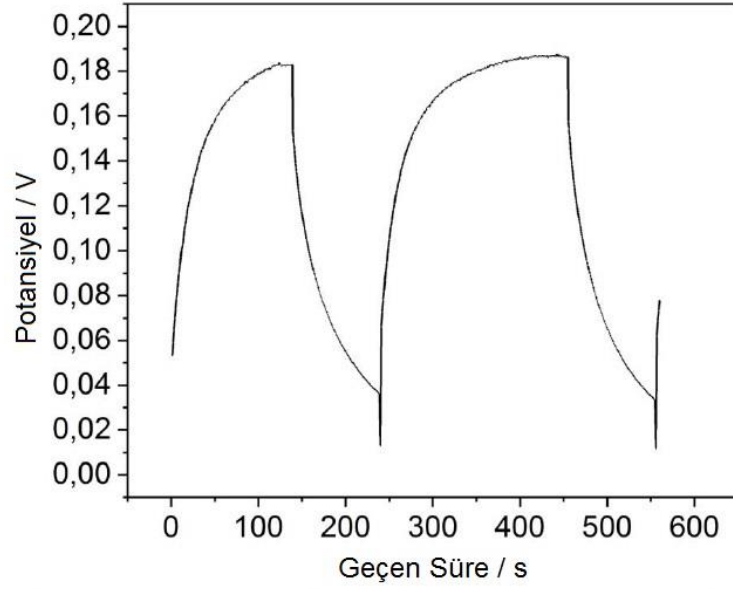
İlk olarak bir kontrol ölçümü ticari bir kapasitörün kapasitesi (22 F, 2.3 V, Samxon®, Man Yue Electronics Company Limited, Çin) EIS ile ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.11’de sunulmuştur. EIS spektrumu, ideal bir kapasitörün göstergesi olan tipik bir düz ve dikey çizgiye sahiptir. Ölçülen veriler, Zview programı yardımıyla analiz edilmiştir. Hesaplanan kapasite %1.7’lik bir hata ile 21.69 F olarak belirlenmiştir. Bu, ticari bir kapasitör için verilen 22 F kapasitesine karşılık gelmektedir. Bu sonuç cihazın ve kurulumun EIS ölçümleri için çok iyi çalıştığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.12. 22 F kapasitans değerine sahip ticari bir kapasitör için Nyquist grafiği.

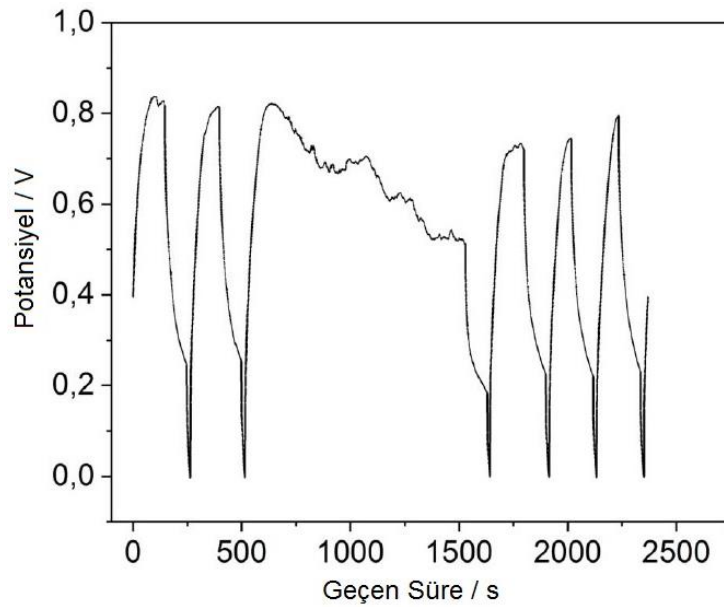
Şekil 4.12'nin elde edilmesinde kullanılan EIS parametreleri, $I = 10 \text{ mA}$, frekans aralığı ise 10 MHz ila 0.1 Hz'dir. Ölçülen ilk kapasitör montajlı olarak alınmıştır ve iki elektrottan oluşmaktadır. Her iki elektrot grafit (anot), Politetrafloretillen (PTFE, bağlayıcı) ve lityum klorürden (LiCl, katot olarak grafit ile karıştırılmış) yapılmıştır. Elektrolit olarak 47.24 (20 °C) nispi geçirgenliğe (ϵ_r) sahip DMSO kullanılmıştır.

Elektrotlar; grafit, PTFE ve LiCl (5:1:3) ile hazırlanmış ve bir bulamaç elde etmek amacıyla bir miktar DMSO ile karıştırılmıştır. Bu bulamaç daha sonra Cu-plakalar üzerine kaplanmıştır. İki elektrot bir selüloz kâğıt membran kullanılarak ayrılmıştır. LiCl, seyreltik HCl'nin LiOH ile karıştırılması ve suyun buharlaştırılmasıyla sentezlenmiştir. Bununla birlikte elde edilen tuz, kapasitörün kapasite değerlerini büyük ölçüde etkilemektedir ve su içermemektedir. Hazırlanan kapasitör kronopotansiyometri (sabit akım ölçümü) ile ölçülmüştür ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te görülebilir. Maksimum voltaj ve yükleme süresi sırasıyla 180 mV ve 210 s'dir.



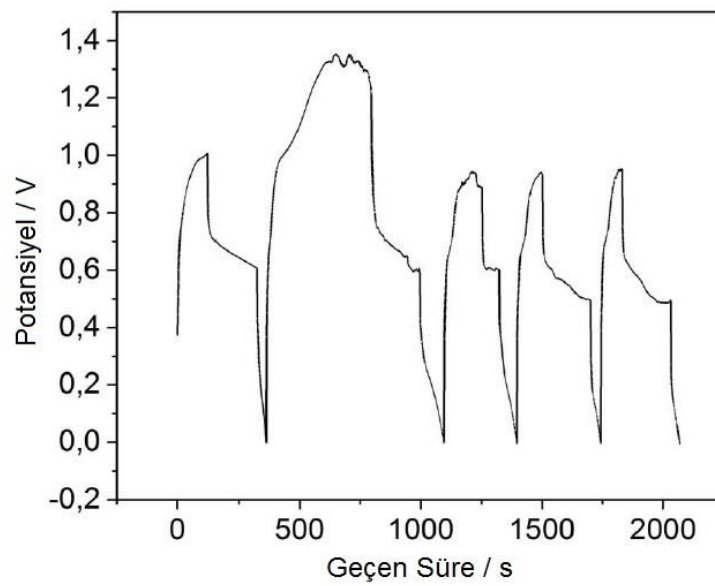
Şekil 4.13. Hazırlanan 1 numaralı kapasitörün DC ölçümü. Grafit/LiCl (anot), Grafit (katot) ve DMSO (elektrolit).

Aynı kapasitör ikinci kez kullanılmış ancak bu defa DMF ($\epsilon_r = 38.25$, 20°C) elektrolit materyal olarak kullanılmıştır. Bu durumda yükleme süresi 130 s ve maksimum kapasite $7.5 \mu\text{F}$ 'dir. Bununla birlikte kapasite değeri kronopotansiyometri verisinden çıkarılmış ve doğrudan EIS ile ölçülmüştür. Şekil 4.14'te suyun, üçüncü döngüdeki kapasitörün voltaj eğrisi üzerindeki etkisini görebiliriz. Anomali, suyun hidrojen ve oksijene indirgenmesi ile açıklanır.



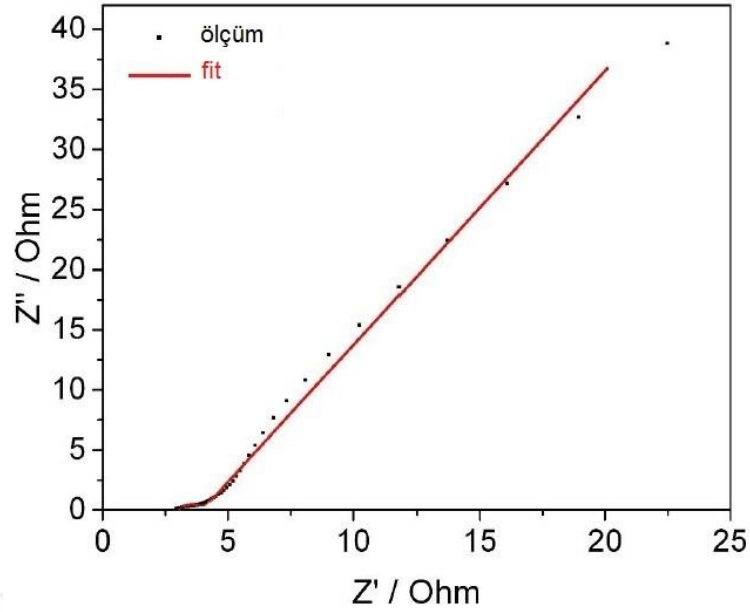
Şekil 4.14. Hazırlanan 2 numaralı kurulumu ait DC ölçümü. Grafit/LiCl (anot), Grafit (katot) ve DMF (elektrolit).

Üçüncü kurulumda, negatif elektrot ticari sLTO ve PTFE'den, pozitif elektrot mise grafit ve LiPF_6 'dan oluşmaktadır. Şekil 4.15'te, bu kapasitör için açık devre modunda boşalırken bir *plato* gözlemlenmiştir. Bu *plato*, herhangi bir gerilim uygulanmadan ulaşılan minimum potansiyel ile açıklanır ve kapasitörde depolanan denge potansiyeli olarak adlandırılır. Açık devrede, kondansatör 1 V'den 400 mV'ye kadar kendi kendine deşarj yapar. EIS ölçümünden alınan veriler Zview programıyla analiz edilmiş ve kapasite %5.7 hata ile 65.8 mF olarak hesaplanmıştır. Bu esnada yükleme süresi 100 s'dir. Elde edilen yüksek kapasite, elektrot üzerindeki daha geniş bir yüzey, daha az hava kabarcığı veya kapasitör plakaları arasında daha küçük bir mesafe ile açıklanabilir.

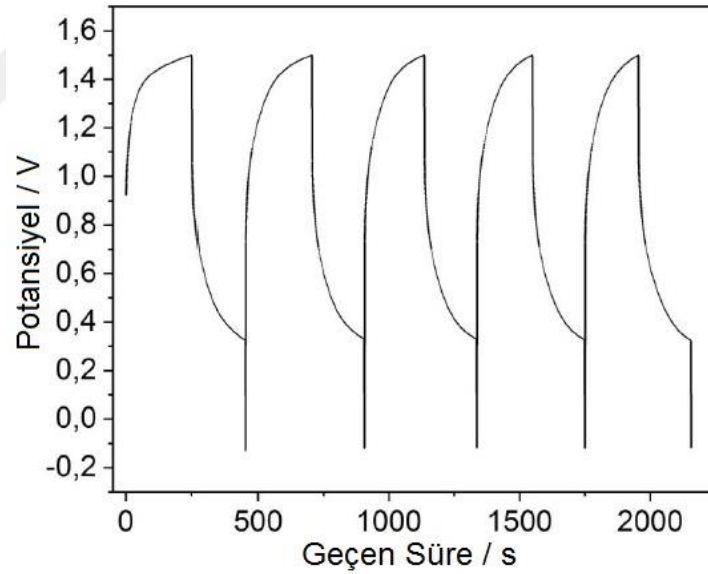


Şekil 4.15. Hazırlanan 3 numaralı kapasitörün DC ölçümü. sLTO (anot), Grafit (katot) ve LiPF_6 (elektrolit).

Dördüncü kurulumda, anot olarak sLTO (PTFE ile), katot olarak grafit/ LiCl ve elektrolit olarak DMF kullanılmıştır. Ölçülen kapasite %11'lik bir hata ile 1.91 mF'dir. Bu kapasitörün, EIS parametreleri olarak I , 10 mA ve frekans aralığı 10 MHz ila 0.1 Hz değerleri için Nyquist grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Bu sonuç ideal bir kondansatörün eğrisine yakındır. Ölçülen DC eğrisi Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Bu verilerden 68 sn'lik bir yükleme süresi okunmuştur.



Şekil 4.16. Hazırlanan 4 numaralı kapasitör için Nyquist çizimi. Kurulum 4, sLTO (anot), Grafit / LiCl (katot) ve DMF (elektrolit).

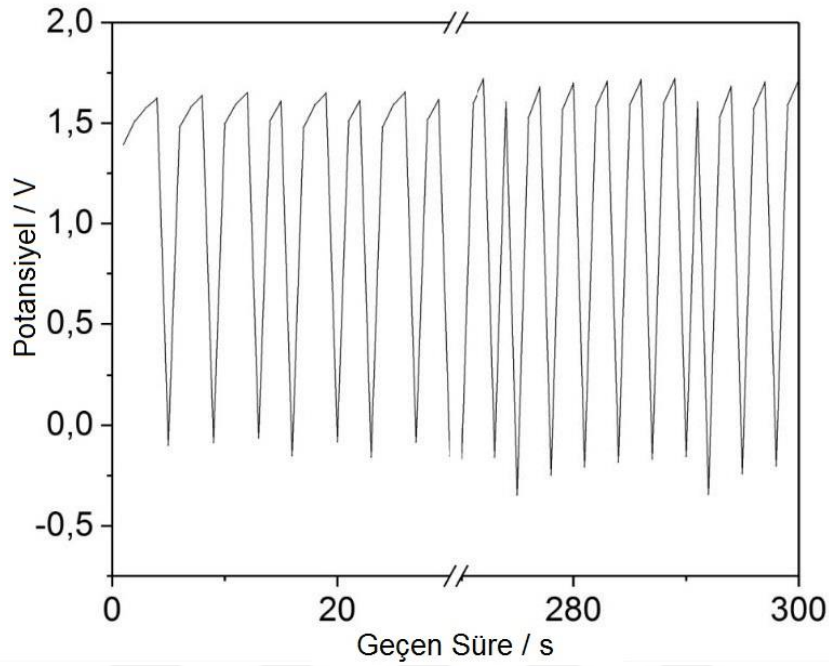


Şekil 4.17. Hazırlanan 4 numaralı kapasitörün DC ölçümü. sLTO (anot), Grafit/LiCl (katot) ve DMF (elektrolit).

4.9.2. Ana Ölçümler

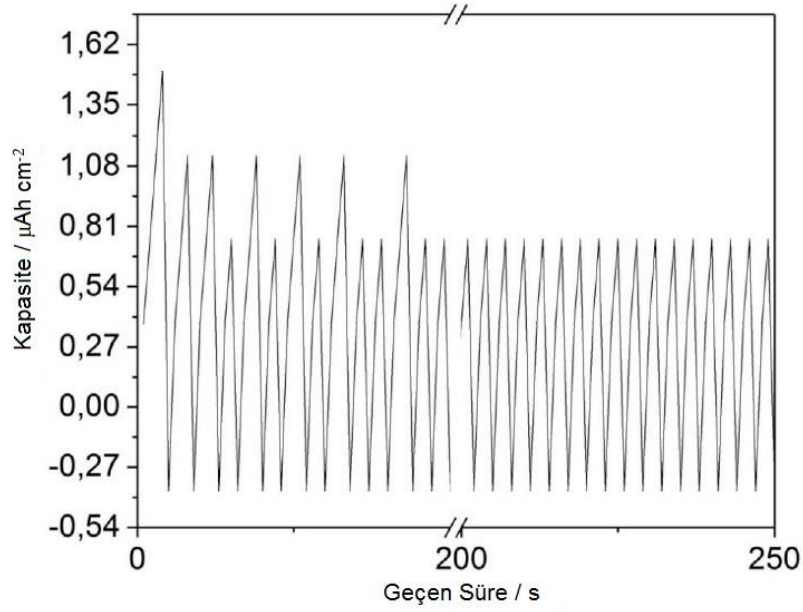
Ana ölçümler yapılırken kullanılan ilk süperkapasitörün anodu %70 sLTO, %15 PTFE (bağlayıcı) ve %15 grafitten, katot ise %80 grafit, %10 PTFE ve %10 LiCl'den yapılmıştır. İki elektrot bir selüloz membran ile ayrılmıştır. Ölçülen yüzey alanı 740 mm² ve anot ağırlığı 37

mg'dır. Kullanılan elektrolit 1.0 M'lık etilenkarbonat/etilmetilkarbonat içinde LiPF_6 çözülerek hazırlanmıştır. Kapasitör $I = 10 \text{ mA}$ ile şarj ve $I = -10 \text{ mA}$ ile deşarj edilmiştir.



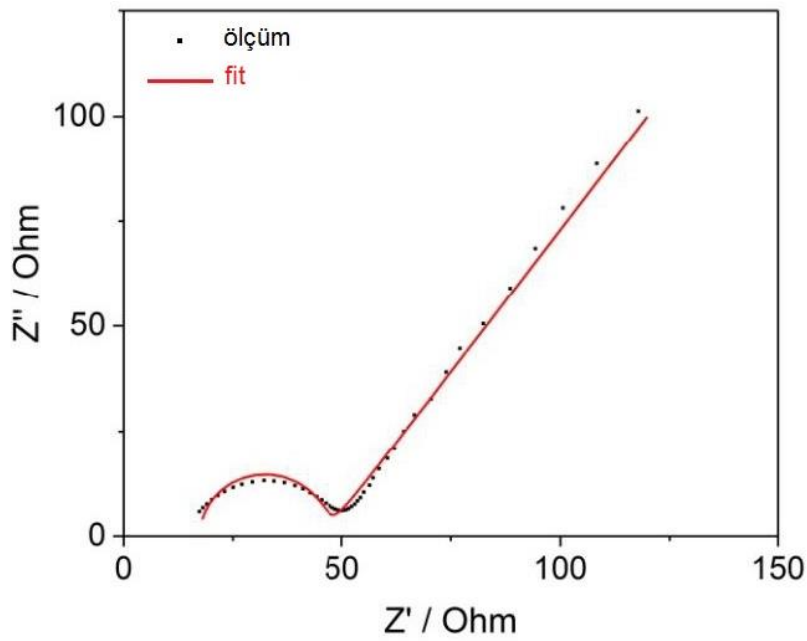
Şekil 4.18. DC ölçümü, LTO (anot), Grafit/LiCl (katot) ve LiPF_6 (elektrolit).

Şekil 4.18, 300 s'lik bir zaman aralığında 10 mA'lık bir akım uygulandığında süperkapasitörün ölçülen kapasitesinin sabit kaldığını göstermektedir. Şekilde görüldüğü üzere 1.6 V voltajın üst sınır değeri, DC ölçümündeki *plato* (düzlük) potansiyeline ulaşılmasından kaynaklanır. Döngü stabilitesine ek olarak, süperkapasitörün şarjı sadece birkaç saniye sürmüştür, bu da lityumun sLTO içine hızlı bir şekilde yerleşme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. Saf sLTO anot ile bir grafit elektrottan oluşan bir süperkapasitör için 250 s üzerinde kapasite kaybı.

Şarj döngüsü sayısı 500'e değiştirilip kapasitör 1.8 V'a kadar yüklenirken voltaj ve kapasitenin de sabit kalması sağlanmıştır. Bu kapasitörün, EIS parametreleri 1, 10 mA ve frekans aralığı 10 MHz ila 0.1 Hz için Nyquist grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. EIS'den alınan veriler Zview programıyla analiz edilmiş kapasite $3.9 \pm 0.1 \mu\text{F}$ olarak hesaplanmıştır.

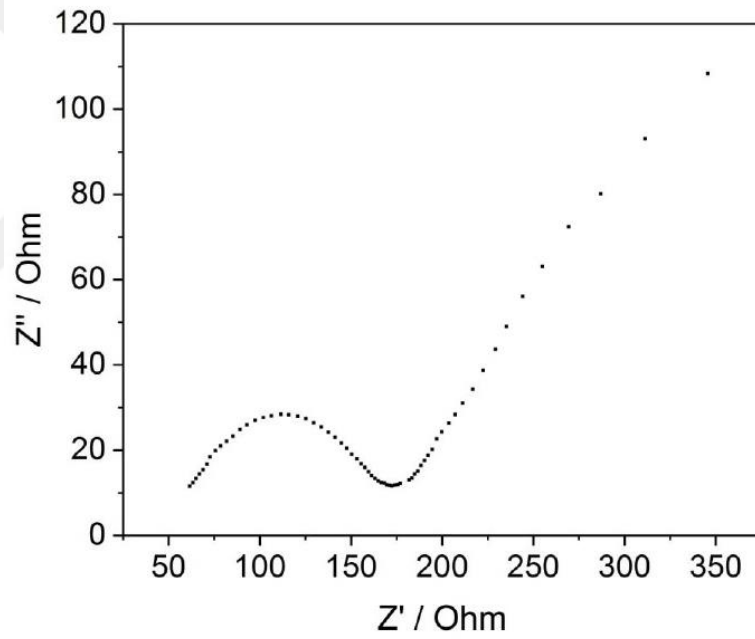


Şekil 4.20. Saf sLTO anodu için Nyquist grafiği.

Nyquist çiziminde, yarım daire yük transfer reaksiyonunu ve çift katmanlı kapasitansı, 45° eğimli diyagonal çizgi difüzyon reaksiyonunu temsil eder [26]. Yarım daire bir Randles hücresi devamında ki çizgi bir Warburg elemanı tarafından tanımlanabilir.

4.9.2.1. Saf bir rGO elektrot ile bir grafit elektrotun kombinasyonu

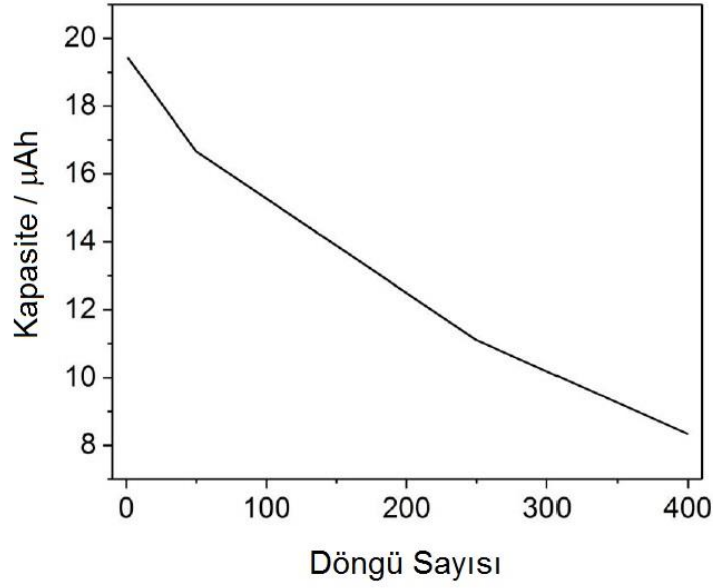
Anot materyallerinin etkisini anlamak için farklı anot, bağlayıcı ve elektrolit kombinasyonlarını denemiştir. Buna göre, anot Hummer yöntemi ile sentezlenmiş %90 rGO ve bağlayıcı olarak %10 PTFE'den, katot ise grafitten oluşmuştur. Bir selüloz membran ile saf sLTO elektrotlar kullanılmıştır. Ölçüm yüzey alanı 568 mm^2 'dir. Bu kapasitörün, EIS parametreleri I, 10 mA ve frekans aralığı 10 MHz ila 0.1 Hz için Nyquist grafiği Şekil 4.21'de verilmiştir. EIS ile ölçüldükten sonra elde edilen veriler Zview programıyla analiz edilmiş ve kapasite $C = 2.4 \pm 0.2 \text{ mF}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Saf bir rGO anot için Nyquist grafiği.

4.9.2.2. sLTO/rGO elektrot ile grafit elektrotun kombinasyonu

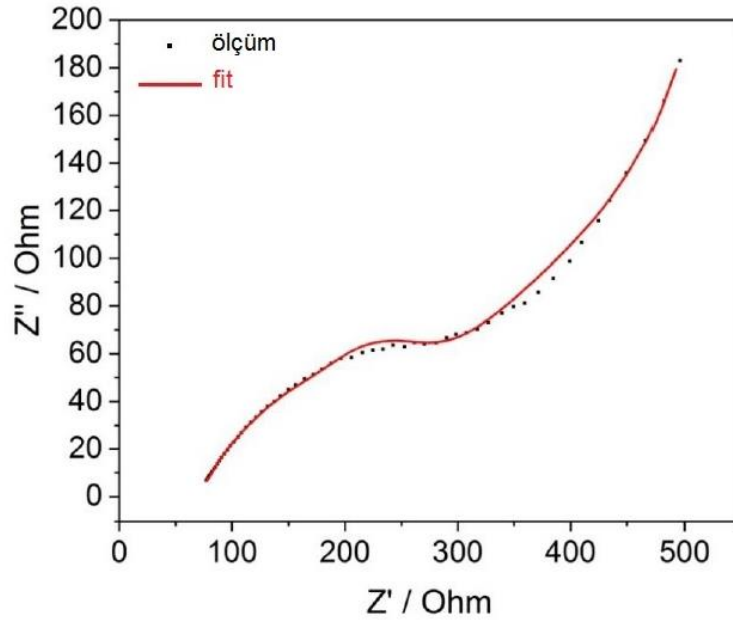
1. Katot %80 sLTO/rGO kompozitten ve %20 PTFE'den, anot ise grafit ve LiCl'den yapılmıştır. Her iki elektrot bir selüloz membran ile ayrılmıştır. Yüzey alanı 512 mm^2 ölçülmüş ve anotun ağırlığı yaklaşık 30 mg olarak tartılmıştır. LiPF_6 çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış ve kapasite kronopotansiyometri ile ölçülmüştür.



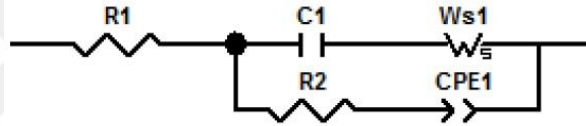
Şekil 4.22. Sırasıyla bir sLTO/rGO ve bir grafit elektrotdan oluşan bir süperkapasitör için kapasite ve döngü sayısı.

Şekil 4.22, belirli bir döngü sayısı üzerindeki kapasitif davranışı göstermektedir. Burada bir döngü, süperkapasitörün şarj ve deşarj edilmesine karşılık gelmektedir. Yaklaşık elli döngüden sonra kapasite başlangıç değerinin %85'ine düşmüştür. Deney tekrarlanmış ve bir EIS ölçümü alınmıştır. Elde edilen veriler Zview programıyla analiz edildikten sonra çift katman kapasite değeri 36 ± 3 mF ve pseudokapasitans değeri $0.093 \mu\text{F}$ olarak hesaplanmıştır. Yüksek çevrim sayılarında kapasitenin korunmasını geliştirmek mümkündür ve vakum altında çalışmak bu duruma örnek olarak verilebilir. Çünkü su redoks reaksiyonlarına maruz kalınca sonuçlarda yanlış yönlendirilmeler gözlenebilir.

2. Katot %90 sLTO/rGO kompozit ve %10 PTFE'den, anot ise %90 grafit ve %10 PTFE'den hazırlanmış ve ayırıcı olarak bir selüloz membran kullanılmıştır. Yüzey alanı 728 mm^2 ölçülmüş ve elektrolit olarak LiPF_6 tercih edilmiştir. Süperkapasitörün 3 V'a kadar yüklendiği bir kronopotansiyometri ölçülmüştür. Kapasite ölçümü 1000 döngüde sabit kalmıştır. Ölçüm, maksimum voltajın 4 V'a yükseltilmesiyle tekrarlanmıştır. Şekil 4.22'de verilen EIS sonuçları, I 10 mA ve frekans aralığı 10 MHz ila 0.1 Hz için elde edilmiştir. Zview programı kullanılarak elde edilen kapasitans değeri ($36.3 - 2.9$ mF), 1. denemede elde edilen kapasite değerine eşittir.



Şekil 4.23. Bir sLTO/rGO kompozit (anot) ve grafit (katot) için Nyquist grafiği.



Şekil 4.24. 4.23. grafiği için seçilen eşdeğer devre modeli.

Elde edilen EIS ve DC ölçümleri Tablo 4.8 ve 4.9'da özetlenmiştir.

Tablo 4.8. Elde edilen DC ölçüm sonuçlarının toplu gösterimi.

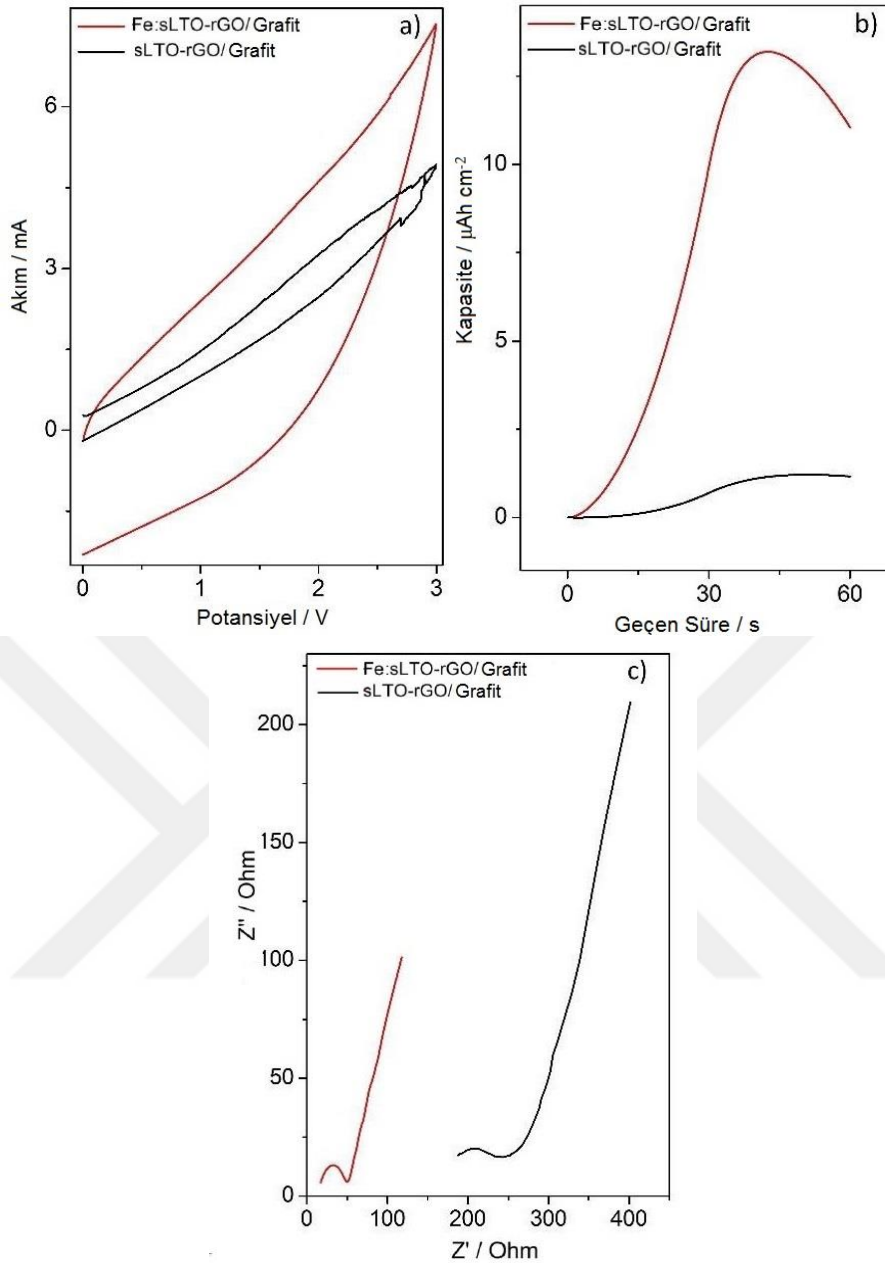
Anot	Katot	Elektrolit	Kapasite tutma	Hızlı şarj	$U_{\max}$ uygulanan / V
%70 sLTO %15 PTFE %15 Grafit	%80 Grafit %10 PTFE %10 LiCl	LiPF ₆	500 s	+	1.8
%90 rGO %10 PTFE	%100 Grafit	LiPF ₆	2000 s	+	2.8
%80 sLTO/rGO %20 PTFE	Grafit + LiCl	LiPF ₆	ilk 50 döngü sonrası %85	+	2
%90 sLTO/rGO %10 PTFE	%90 Grafit %10 PTFE	LiPF ₆	2000 s	+	3

Tablo 4.9. Elde edilen kapasite değerlerinin toplu gösterimi.

Anot	Katot	EDLC kapasitans	Pseudo kapasitans
%70 sLTO %15 PTFE % Grafit	%80 Grafit %10 PTFE %10 LiCl	0.0039	0.104
%90 rGO %10 PTFE	%100 Grafit	2.4	0.093
%80 sLTO/rGO %20 PTFE	Grafit + LiCl	36	0.093
%90 sLTO/rGO %10 PTFE	%90 Grafit %10 PTFE	36.3	0.093

4.9.2.3. Fe:sLTO/rGO elektrot ile grafit elektrotun kombinasyonu

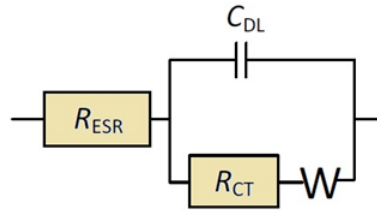
Üretilen sLTO/rGO kompozitlerine ek olarak, Fe^{+3} katkılı sLTO'nun anot materyali olarak kullanıldığı süperkapasitör üzerinde elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. sLTO/rGO kompozit ve Fe:sLTO/rGO kompozit için Nyquist grafikleri, EIS parametreleri I, 10 mA ve frekans aralığı 10 MHz ila 0.1 Hz için Şekil 4.25'te karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.25. İki tasarlanan hibrit süperkapasitörün 5.3 cm²'lik yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları. (a) Döngüsel voltametri (CV), (b) deşarj ve (c) empedans ölçüm sonuçları.

Empedans sonuçları karşılaştırıldığında, katkısız sLTO'ya kıyasla Fe³⁺ katkısı anlamlı ölçüde daha düşük bir ESR (ESR: The equivalent series resistance) göstermektedir. Şekil 4.25'de sunulan elektrokimyasal ölçüm sonuçları, kapasite ve iletkenlik performansında belirgin iyileşmeler sağlandığını göstermektedir. Şekil 4.25(a)'daki CV ölçümleri 0.1 V/s'de gerçekleştirilmiş ve hibrit kapasite değerleri integrasyon ile hesaplanmıştır. Doğrudan şarj-deşarj ölçümlerinde (Şekil 4.25(b)) sabit şarj ve deşarj için 10 mA akım uygulanmış, katkılanmamış LTO kullanılan cihaz için 1.2 μAh/cm², %5 mol Fe-katkılı LTO kullanılan cihaz için 13.2 μAh/cm² değerleri elde edilmiştir. Bu doğrudan yöntem, böylesi enerji depolama cihazlarının pratik kullanımına en çok benzeyen yöntemdir ve hibrit süperkapasitör cihazının

toplam enerji yoğunluğunu temsil eder. Bununla birlikte, EIS araştırması daha ayrıntılı ve gizli parametre bilgileri sağlayabilir. Bunlar, eşdeğer seri direnç (R_{ESR}), DL kapasitesi (C_{DL}), difüzyon parametreleri (W) ve yük transfer direnci (R_{CT}) gibi değerlerdir. EIS spektrumları Nyquist grafikleri (Şekil 4.25(c)) olarak sunulur. Randles devresi olarak modellenir (Şekil 4.26). Önerilen Randles modeli baz alınarak parametreler (R_{ESR} , R_{CT} , C_{DL} , W) dolaylı yoldan elde edilir. Bir Nyquist çiziminden parametre değerlerini okumak için en etkili yol, onun modelini anlamaktır. Yarım daire, yük transfer reaksiyonunu ve 45° eğimli köşegen çizgi ise çift katmanlı kapasitansı temsil eder.



Şekil 4.26. 4.25(c) için eşdeğer seri direnç çizimi.

Eşdeğer seri direnç (ESR), Nyquist çiziminin yüksek frekanslarda x-ekseni ile kesilmesinden okunabilir. Yarım daire, bir Randles hücre modeli ve bir Warburg elemanı (W) tarafından köşegen çizgisi ile tarif edilebilir. Warburg elemanı (W) elektrolit kalitesi ve difüzyon değerlerine bağlı olan bir devre elemanıdır. Sonuçta Warburg eleman değerleri Randles hücresinin montaj prosedürüyle elde edilir. Aynı hücre yapısı ve aynı elektrolit kullanıldığı için değerlerinin muhtemelen eşit çıkması düşünülmüştür.

Tablo 4.10. Üç farklı elektrik ölçüm yöntemiyle elde edilen hibrit süperkapasitörün kapasite değerleri.

Hibrit süperkapasitörün kapasite değerleri	CV / mF	Şarj-deşarj / $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$	EIS (Çift katmanlı kapasite için) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Saf sLTO-rGO/Grafit	25	1.2	3.9 ± 0.1
%5 mol Fe: sLTO-rGO/Grafit	260	13.2	5.4 ± 0.3

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Başarıyla sentezlenen sLTO/rGO kompozit numuneler ile süperkapasitörlerin imalatı, verim artışı ve maliyet düşüşü açısından makul olup olmadığı karşılaştırılmıştır. Buna ek olarak, yaygın kullanılan Hummer yöntemi ile daha ekolojik ve NO_3 içermeyen yeni geliştirilmiş GO sentez yöntemi karşılaştırılmıştır. D yöntemi, mükemmel rGO kalitesi veren üst düzey bir ürün için en uygun yol olarak kabul edilir. Bunu düşündüren ana argümanlar; yüksek tekrarlanabilirlik, güvenli uygulanabilirlik ve kısaltılmış üretim süresinden oluşmaktadır. Diğer yöntemler için verimler %42.7 ile %58.1 arasında değişim göstermektedir.

TEM görüntüleri, analiz edilen her üç sLTO/rGO örneği için sLTO nanoparçacıklarının rGO tabakalarına aglomerasyon olmadan dağıldığını göstermiştir. Gözlenen konumlanma istenen bir durumdur, çünkü sLTO'nun rGO üzerindeki bu şekilde homojen dağılımı, daha yüksek bir yüzey vaat etmektedir. sLTO nanoparçacıklarını rGO tabakaları yüzeyine homojen kaplamanın ikinci ve çok önemli sebebi, rGO tabakaların birbirine yapışmasını önlemek ve grafit gibi kompozit yapılar oluşturmaktır. Çünkü levhalarda yapışma gerçekleşmesi ile süperkapasitörlerin kapasite değerlerinin olumsuz etkilendiği literatürde bildirilmiştir [9].

Hesaplanan g-faktörü ile sentezlenen sLTO/rGO kompozit yapılarının içerdiği rGO'lar da bulunan radikal grupların türü ve farklı numunelerin saflığı hakkında bilgi edinilebilir. G faktörü kimyasal ortama bağlı olduğundan, bir numunenin g değeri, içerilen radikallerin karbon veya oksijen merkezli olup olmadığını gösterir. Analiz sırasında, beklentilerimize göre hesaplanan g-değerlerinin hepsinin yüksek karbon-merkezli radikal içeriğine işaret eden g_e -değerine yakın olduğu göstermiştir. Raman spektrumları, elde edilen kompozit malzemelerin elektriksel iletkenliği hakkında tahminler için yararlı olabilecek grafitleşme derecesini göstermektedir. Grafitleşme derecesi, ilgili numunelerde bulunan düzensiz sp^3 (D-bandı) ve düzenli sp^2 (G-bandı) karbon miktarı arasındaki oranı temsil eder. Düşük bir grafitleşme derecesi, aromatik bal peteği yapısının daha az kusur içerdiği anlamına gelir ki bu da daha iyi bir iletkenlik sağlamaktadır. Buna göre, (D) yöntemi kaliteli bir üretim için en uygun yol olarak kabul edilir. Dolayısıyla (D) yöntemindeki ana argümanlar, toksik NO_x oluşumunun önlenmesi, yüksek tekrarlanabilirlik, güvenli uygulanabilirlik ve kısaltılmış üretim süresinden oluşmaktadır.

Elektriksel analiz sonuçları sLTO ve rGO kompozitlerinin enerji depolama ürünleri için oldukça uygun olduğunu göstermiştir. Bu hibrit malzemeler üzerine yapılan elektrokimyasal çalışmalar, hızlı bir biçimde yeterli kapasite değerlerine ulaşabildikleri göstermiştir. Tablo 4.8'de görüldüğü üzere incelenen farklı kompozisyonlardaki elektrotlar, makul bir sürede yeterli kapasite değerlerine ulaşabilmektedirler ki bu da elektrokimyasal hücrelerin stabilitesini koruyabildiklerini doğrular niteliktedir. Tablo 4.9'a göre sLTO/rGO elektrotları en yüksek kapasite değerlerine sahiptir. Bu durum, sLTO'nun yüksek teorik spesifik kapasitesini vurgulamaktadır. İki süperkapasitör tipinin anlaşılması için, elektriksel çift katmanlı kapasitör

ile pseudokapasitörün kapasitansları karşılaştırılarak temsili olarak gösterilmiştir. Kapasitörlerin farklarına bakarak süperkapasitörler arasındaki spesifik farklılıklar gözlemlenebilir.

Farklı süperkapasitör modellerinin farklılıklarını görmek ve karşılaştırma yapmak için frekansa bağlı alternatif akımla (AC) çalışan birkaç farklı kurulum incelenmiştir. EIS metodunun anlaşılabilmesi için uygun empedans spekturumunun seçilmesine özellikle dikkat edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Buna ek olarak elektrokimyasal hücrelerin ve bunların elektrokimyasal değerlerinin tespit edilebilmesinde de önemli rol oynadıkları görülmektedir. Doğru akım ölçümleri ise bunun tam tersine, potansiyostatın yüksek hassaslığı ve ohmik ölçümlerin güçlüğü nedeniyle çok daha zorludur. Ancak elde edilen doğru akım sonuçlarından, elektrokimyasal düzeneğe yüklenen toplam kapasite ve geri alınan kapasite değerleriyle alakalı oldukça önemli sonuçlar elde edilmiştir. DC sonuçları, cihaz tasarımı ve ilgili kapasitörden elde edilen verimlilik değerleri ile ilgili olarak çok önemli bilgiler sunmaktadır.

Coulomb verimini, kapasite değerleri arasındaki fark açıklamaktadır. Ölçülen değerler bu verimi hesaplamak için yetersiz kalmıştır ve olumsuz bir sonuca yol açmıştır. Mevcut kurulumlardaki en fazla şarj kapasitesine sahip tasarımda enerji uygun bir şekilde depolanamamış ve bu verimlilik boşa harcanmıştır. Sonuç olarak çok daha az enerji geri kazanılmıştır. Bunun nedeninin büyük ihtimalle hücrenin içindeki su içeriğinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Bu tez çalışmasındaki amaç süperkapasitörlerdeki farklı elektrot malzemelerinin incelenmesidir. Organik elektrolit LiPF_6 şu anda ticari lityum iyon bataryalar ve süperkapasitörler için en çok kullanılan elektrolittir. Bunun nedeni, yüksek devir ömrünü garanti eden mevcut süperkapasitör de uygulanan yüksek gerilime dayanmaktadır [26]. Bu süperkapasitörlere uygulanan yüksek voltaj değerlerine rağmen ömürlerinin fazla olduğu bilinmektedir. Ancak, bu süperkapasitörlerin imalatı kuru hava altında yapılmamaktadır ve buradan elektrolitlerin su aldığı sonucu çıkarılmaktadır. Bu bağlamda elektrolit yerine daha geniş bir elektrokimyasal alan elde edilmesi amacıyla iyonik bir sıvı kullanılabilir. Bu çalışmadan bir sonraki aşama kuru bir ortamda (yumurta kabuğu gibi) daha iyi sonuçların elde edilmesi için araştırmaların yapılması olabilir. Selüloz membran, süperkapasitör için gerek dayanıklılık gerek Lityum iyonlarının geçirgenliği için yeterince uygun ve düşük bir iç rezistansa sahiptir. Bu konuyla ilgili gelecekte yapılacak çalışmalar ise kullanılan metotların optimize edilerek daha yüksek bir toplam kapasite değerine ulaşılabilmesi yönünde olmalıdır.

Yapılan çalışmalar ışığında elde edilen sonuçlar, sLTO/rGO kompozit içeren süperkapasitörlerin 4 V ile 36 mF'lik kapasite değeri ile oldukça kararlı olmaları açısından hibrit süperkapasitörler için oldukça umut vericidir. Son olarak sLTO/rGO elektrotlar, daha da güçlü hibrit süperkapasitörlerin geliştirilebilmesi için oldukça iyi bir temel oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Gogotsi, Y.; ve Simon, P., True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science* **2011**, 334, (6058), 917 LP-918.
- [2]. Zhang, L.L.; ve Zhao, X.S., Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, (9), 2520–2531.
- [3]. Sun, L.; Yi, Z.; Lin, J.; Liang, F.; Wu, Y.; Cao, Z.; ve Wang, L., Fast and energy efficient synthesis of zn@rgo and its application in ni-zn secondary battery. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, (23), 12337–12343.
- [4]. Fisher, R. a.; Watt, M.R.; Jud Ready, W.; Cho, S. Il; Lee, S.B.; Snook, G. a.; Kao, P.; Best, A.S.; Lota, G.; Fic, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F.; Stoller, M.D.; Ruoff, R.S.; vd., Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. *Energy & Environmental Science* **2013**, 3, (6), 4889–4899.
- [5]. Piłatowicz, G.; Marongiu, A.; Drillkens, J.; Sinhuber, P.; ve Sauer, D.U., A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples. *Journal of Power Sources* **2015**, 296, 365–376.
- [6]. Winter, M.; ve Brodd, R.J., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews* **2004**, 104, (10), 4245–4269.
- [7]. Su, J.; Liu, S.; Wang, J.; Liu, C.; Li, Y.; ve Wu, D., Solution-based synthesis of carbon-hematite composite thin films for high-performance supercapacitor applications. *MRS Communications* **2016**, 6, (4), 367–374.
- [8]. Jung, H.G.; Venugopal, N.; Scrosati, B.; ve Sun, Y.K., A high energy and power density hybrid supercapacitor based on an advanced carbon-coated li₄ti₅o₁₂ electrode. *Journal of Power Sources* **2013**, 221, 266–271.
- [9]. Chen, C.; Huang, Y.; Zhang, H.; Wang, X.; Li, G.; Wang, Y.; Jiao, L.; ve Yuan, H., Small amount of reduce graphene oxide modified li₄ti₅o₁₂ nanoparticles for ultrafast high-power lithium ion battery. *Journal of Power Sources* **2015**, 278, 693–702.
- [10]. Lin, C.; Fan, X.; Xin, Y.; Cheng, F.; Lai, M.O.; Zhou, H.; ve Lu, L., Li₄Ti₅O₁₂-based anode materials with low working potentials, high rate capabilities and high cyclability for high-power lithium-ion batteries: a synergistic effect of doping, incorporating a conductive phase and reducing the particle size. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, (26), 9982–9993.
- [11]. HP, L.; GW, W.; SF, B.; CY, W.; JM, H.; ve Gao, P., High rate cycling performance of nanosized li₄ti₅o₁₂/graphene composites for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, 192, 38–44.
- [12]. Kaftelen, H.; Tuncer, M.; Tu, S.; Repp, S.; Göçmez, H.; Thomann, R.; Weber, S.; ve Erdem, E., Mn-substituted spinel li₄ti₅o₁₂ materials studied by multifrequency epr spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, (34), 9973–9982.
- [13]. Sun, X.; Radovanovic, P. V; ve Cui, B., Advances in spinel li₄ti₅o₁₂ anode materials for lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry* **2015**, 39, (1), 38–63.
- [14]. Scharner, S., Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the li_{1.33}ti_{1.67}o₄ spinel. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (3), 857.
- [15]. Lu, W.; Belharouak, I.; Liu, J.; ve Amine, K., Electrochemical and thermal investigation of

- li₄ti₅o₄ spinel. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, (2), A114.
- [16]. Ma, J.; Wang, C.; ve Wroblewski, S., Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, 164, (2), 849–856.
- [17]. Takami, N.; Hoshina, K.; ve Inagaki, H., Lithium diffusion in li₄/3ti₅/3o₄ particles during insertion and extraction. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 158, (6), A725.
- [18]. Takami, N.; Inagaki, H.; Kishi, T.; Harada, Y.; Fujita, Y.; ve Hoshina, K., Electrochemical kinetics and safety of 2-volt class li-ion battery system using lithium titanium oxide anode. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, (2), A128.
- [19]. Fathy, M.; Gomaa, A.; Taher, F.A.; El-Fass, M.M.; ve Kashyout, A.E.H.B., Optimizing the preparation parameters of go and rgo for large-scale production. *Journal of Materials Science* **2016**, 51, (12), 5664–5675.
- [20]. Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; ve Lau, C.N., Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters* **2008**, 8, (3), 902–907.
- [21]. Zou, Y.; Walton, A.S.; Kinloch, I.A.; ve Dryfe, R.A.W., Investigation of the differential capacitance of highly ordered pyrolytic graphite as a model material of graphene. *Langmuir* **2016**, 32, (44), 11448–11455.
- [22]. Moon, I.K.; Lee, J.; Ruoff, R.S.; ve Lee, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications* **2010**, 1, (6), 1–6.
- [23]. Dellinger, B.; Lomnicki, S.; Khachatryan, L.; Maskos, Z.; Hall, R.W.; Adoukpe, J.; McFerrin, C.; ve Truong, H., Formation and stabilization of persistent free radicals. *Proceedings of the Combustion Institute* **2007**, 31, (1), 521–528.
- [24]. Peres, N.M.R.; Guinea, F.; ve Castro Neto, A.H., Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, 73, (12), 1–20.
- [25]. Pol, S. V; Pol, V.G.; ve Gedanken, A., Encapsulating zns and znse nanocrystals in the carbon shell: a rapet approach. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (36), 13309–13314.
- [26]. Repp, S.; Harputlu, E.; Gurgun, S.; Castellano, M.; Kremer, N.; Pompe, N.; Wörner, J.; Hoffmann, A.; Thomann, R.; Emen, F.M.; Weber, S.; Ocakoglu, K.; ve Erdem, E., Synergetic effects of fe³⁺ doped spinel li₄ti₅o₁₂ nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors. *Nanoscale* **2018**, .
- [27]. Balakrishnan, A.; ve Subramanian, K., *Nanostructured ceramic oxides for supercapacitor applications*. Taylor and Francis: London, 2014, 206.
- [28]. Nishino, A., Capacitors: operating principles, current market and technical trends. *Journal of Power Sources* **1996**, 60, (2), 137–147.
- [29]. Béguin, F.; ve Frackowiak, E., *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. Wiley-VCH Verlags: Weinheim, 2013, 560.
- [30]. Sharma, P.; ve Bhatti, T.S., A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management* **2010**, 51, (12), 2901–2912.
- [31]. Sarjeant, W.J.; Zirnheld, J.; ve Macdougall, F.W., Capacitors. **1998**, 26, (5), 1368–1392.
- [32]. SIMON, P.; ve GOGOTSI, Y., Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and*

Technology **2009**, 320–329.

[33]. Pandolfo, A.G.; ve Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2006**, 157, (1), 11–27.

[34]. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; ve Zhang, L., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, (11), 4889–4899.

[35]. Lota, G.; Centeno, T.A.; Frackowiak, E.; ve Stoeckli, F., Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (5), 2210–2216.

[36]. Celine Largeot, Cristelle Portet, John Chmiola, Pierre-Louis Taberna, Yury Gogotsi, P.S., Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor.pdf. **2008**, 2730–2731.

[37]. Kandalkar, S.G.; Dhawale, D.; Kim, C.-K.; ve Lokhande, C., *Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application*. 2010, 1299-1302.

[38]. Frackowiak, E., Carbon materials for supercapacitor application. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, (15), 1774–1785.

[39]. Pan, H.; Li, J.; ve Feng, Y., Carbon nanotubes for supercapacitor. *Nanoscale Research Letters* **2010**, 5, (3), 654.

[40]. Inagaki, M.; Konno, H.; ve Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, (24), 7880–7903.

[41]. Frackowiak, E.; ve Béguin, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, 39, (6), 937–950.

[42]. Simon, P.; ve Burke, A., Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more. *Electrochemical Society Interface* **2008**, 17, 38–43.

[43]. W. Zhang, S.; ve Chen, G., Manganese oxide based materials for supercapacitors. *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems* **2008**, 3, 186–200.

[44]. Burke, A., Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources* **2000**, 91, (1), 37–50.

[45]. Yu, A.; Davies, A.; ve Chen, Z., Electrochemical supercapacitors. *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion* **2012**, 1, 317–382.

[46]. Zhang, Q.; Uchaker, E.; Candelaria, S.L.; ve Cao, G., Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, (7), 3127–3171.

[47]. Wang, G.; Zhang, L.; ve Zhang, J., A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, (2), 797–828.

[48]. Astle, M.J.; Beyer, W.H.; Wagner, W.; ve Bange, K., The limitations of energy density for electrochemical capacitors. **2000**, 144, (6), 2026–2031.

[49]. Vol, Y.M.; ve Serdyuk, T.M., Electrochemical capacitors. **2002**, 38, (9), 935–958.

[50]. Zhang, L.L., Carbon-based materials as supercapacitor electrodes carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **2010**, 172.

- [51]. Wu, M.; ve Chiang, P.J., Fabrication of nanostructured manganese oxide electrodes for electrochemical capacitors. **2004**, 123–126.
- [52]. Sugimoto, W.; Iwata, H.; Murakami, Y.; ve Takasu, Y., Electrochemical capacitor behavior of layered ruthenic acid hydrate. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A1181–A1187.
- [53]. Dong, X.; Shen, W.; Gu, J.; Xiong, L.; Zhu, Y.; Li, H.; ve Shi, J., MnO₂-embedded-in-mesoporous-carbon-wall structure for use as electrochemical capacitors. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (12), 6015–6019.
- [54]. Conway, B.E.; Birss, V.; ve Wojtowicz, J., The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources* **1997**, 66, (1), 1–14.
- [55]. Chuang, C.-M.; Huang, C.-W.; Teng, H.; ve Ting, J.-M., Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors. *Energy & Fuels* **2010**, 24, (12), 6476–6482.
- [56]. Zou, B.; Gong, S.; Wang, Y.; ve Liu, X., Tungsten oxide and polyaniline composite fabricated by surfactant-templated electrodeposition and its use in supercapacitors. **2014**, 2014, .
- [57]. Zhou, Y.; Ghaffari, M.; Lin, M.; EM, P.; Liu, Y.; BL, W.; ve QM, Z., High volumetric electrochemical performance of ultra-high density aligned carbon nanotube supercapacitors with controlled nanomorphology. *Electrochimica Acta* **2013**, 111, 608–613.
- [58]. Dubal, D.P.; Ayyad, O.; Ruiz, V.; ve Gómez-Romero, P., Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, (7), 1777–1790.
- [59]. Yu, G.; Xie, X.; Pan, L.; Bao, Z.; ve Cui, Y., Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy* **2013**, 2, (2), 213–234.
- [60]. El-Kady, M.F.; Ihns, M.; Li, M.; Hwang, J.Y.; Mousavi, M.F.; Chaney, L.; Lech, A.T.; ve Kaner, R.B., Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, 112, (14), 4233 LP-4238.
- [61]. Wu, Z.-S.; Ren, W.; Wang, D.-W.; Li, F.; Liu, B.; ve Cheng, H.-M., High-energy mno₂ nanowire/graphene and graphene asymmetric electrochemical capacitors. *ACS Nano* **2010**, 4, (10), 5835–5842.
- [62]. Chen, P.-C.; Shen, G.; Shi, Y.; Chen, H.; ve Zhou, C., Preparation and characterization of flexible asymmetric supercapacitors based on transition-metal-oxide nanowire/single-walled carbon nanotube hybrid thin-film electrodes. *ACS Nano* **2010**, 4, (8), 4403–4411.
- [63]. Naoi, K.; ve Simon, P., New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *Electrochemical Society Interface* **2008**, 17, 34–37.
- [64]. Yi, T.F.; Yang, S.Y.; ve Xie, Y., Recent advances of li₄ti₅o₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, (11), 5750–5777.
- [65]. Ohzuku, T., Zero-strain insertion material of li[li_{1/3}ti_{5/3}]o₄ for rechargeable lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, 142, (5), 1431.
- [66]. Borghols, W.J.H.; Wagemaker, M.; Lafont, U.; Kelder, E.M.; ve Mulder, F.M., Size effects in the li₄+x₂ti₅o₁₂ spinel. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (49), 17786–17792.
- [67]. Kubiak, P.; Garcia, A.; Womes, M.; Aldon, L.; Olivier-Fourcade, J.; Lippens, P.E.; ve Jumas, J.C., Phase transition in the spinel li₄ti₅o₁₂ induced by lithium insertion - influence of the

substitutions ti/v, ti/mn, ti/fe. *Journal of Power Sources* **2003**, 119–121, 626–630.

[68]. Zaghib, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; ve Gauthier, M., Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **1999**, 81–82, 300–305.

[69]. Mukai, K.; Kato, Y.; ve Nakano, H., Understanding the zero-strain lithium insertion scheme of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$: structural changes at atomic scale clarified by raman spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, (6), 2992–2999.

[70]. Lu, X.; Yu, M.; Wang, G.; Tong, Y.; ve Li, Y., Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. *Energy and Environmental Science* **2014**, 7, (7), 2160–2181.

[71]. Yoon, S.-B.; Kim, H.-K.; Roh, K.C.; ve Kim, K.-B., Electrochemical kinetics investigation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /reduced graphene oxide nanocomposite using voltammetric charge analysis. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, 162, (4), A667–A673.

[72]. Park, K.-S.; Benayad, A.; Kang, D.-J.; ve Doo, S.-G., Nitridation-driven conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (45), 14930–14931.

[73]. Kim, H.K.; Bak, S.M.; ve Kim, K.B., $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /reduced graphite oxide nano-hybrid material for high rate lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **2010**, 12, (12), 1768–1771.

[74]. Jung, H.-G.; Myung, S.-T.; Yoon, C.S.; Son, S.-B.; Oh, K.H.; Amine, K.; Scrosati, B.; ve Sun, Y.-K., Microscale spherical carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as ultra high power anode material for lithium batteries. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, (4), 1345–1351.

[75]. Yang, Z.; Choi, D.; Kerisit, S.; Rosso, K.M.; Wang, D.; Zhang, J.; Graff, G.; ve Liu, J., Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: a review. *Journal of Power Sources* **2009**, 192, (2), 588–598.

[76]. Chen, W.; Jiang, H.; Hu, Y.; Dai, Y.; ve Li, C., Mesoporous single crystals $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ grown on rgo as high-rate anode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Commun.* **2014**, 50, (64), 8856–8859.

[77]. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; ve Seal, S., Graphene based materials: past, present and future. *Progress in Materials Science* **2011**, 56, (8), 1178–1271.

[78]. Geim, A.K., Graphene: status and prospects. *Science* **2009**, 324, (5934), 1530 LP-1534.

[79]. Wang, Y.; Li, Z.; Wang, J.; Li, J.; ve Lin, Y., Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology* **2011**, 29, (5), 205–212.

[80]. Geim, A.K.; ve Novoselov, K.S., The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, 6, (3), 183–191.

[81]. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; ve Firsov, A.A., Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature* **2005**, 438, (7065), 197–200.

[82]. Liu, X.; Zhang, L.; Wei, S.; Chen, S.; Ou, X.; ve Lu, Q., Overoxidized polyimidazole/graphene oxide copolymer modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, guanine and adenine. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, 57, 232–238.

[83]. Bo, Z.; Shuai, X.; Mao, S.; Yang, H.; Qian, J.; Chen, J.; Yan, J.; ve Cen, K., Green preparation of

reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific Reports* **2014**, 4, 4684.

[84]. Zhu, B.Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; ve Ruoff, R.S., Graphene and graphene oxide : synthesis , properties , and applications. **2010**, 3906–3924.

[85]. Raimond, J.M.; Brune, M.; Computation, Q.; Martini, F. De; ve Monroe, C., Electric field effect in atomically thin carbon films. **2004**, 306, (October), 666–670.

[86]. Bolotin, K.I.; Sikes, K.J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; ve Stormer, H.L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **2008**, 146, 351–355.

[87]. Morozov, S. V.; Novoselov, K.S.; Katsnelson, M.I.; Schedin, F.; Elias, D.C.; Jaszczak, J.A.; ve Geim, A.K., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters* **2008**, 100, (1), 16602.

[88]. Preparation of Graphitic Oxide **1957**, 208, (1937), 1937.

[89]. Marciano, O.; Gonen, S.; Levy, N.; Teblum, E.; Nessim, G.D.; Ruthstein, S.; ve Elbaz, L., Modulation of oxygen content in graphene surfaces using temperature programmed reductive annealing : electron paramagnetic resonance (epr) and electrochemical study. **2016**, .

[90]. Kausteklis, J.; Cevc, P.; Arčon, D.; Nasi, L.; Pontiroli, D.; Mazzani, M.; ve Riccò, M., Electron paramagnetic resonance study of nanostructured graphite. *Physical Review B* **2011**, 84, (12), 125406.

[91]. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/gokcemerey_13.10.2015_7A4L.pdf (26.05.2018).

[92]. Raman spectroscopy in more detail <http://www.renishaw.com.tr/tr/raman-spectroscopy-in-more-detail--25806> (26.05.2018).

[93]. Raman http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopisi.pdf (26.05.2018).

[94]. SEM https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf (26.05.2018).

[95]. SEM Microscope <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html> (26.05.2018).

[96]. TEM <https://www.slideshare.net/iuslu/tem-sunum> (26.05.2018).

[97]. TEM http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html (26.05.2018).

[98]. Difraktometre
http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/80167/35911/termal_analiz_nedir.pdf
(26.05.2018).

[99]. DTA http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (26.05.2018).

[100]. UV-Vis spektroskopi <https://merlab.metu.edu.tr/tr/uv-vis-spektrofotometresi>
(26.05.2018).

[101]. UV-Vis spektroskopi http://www.bayar.edu.tr/besergil/7_BOLUM_4.pdf (26.05.2018).

[102]. Lambert-Beer https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_903_dosya.pdf (26.05.2018).

[103]. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR)
<http://gidaarge.akdeniz.edu.tr/cihazlar.i35.fourier-donusumlu-infrared-spektrofotometre-ftir->

(26.05.2018).

[104]. Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FTIR)-Biyoküre
<http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696/>
(26.05.2018).

[105]. Funke, K., Impedanzspektroskopie. *Praktikumsskript* **2002**, .

[106]. Barıştıran, C., TEMPLATE synthesis of poly(n-methylpyrrole) & polypyrrole based supercapacitor: fabrication and characterization, Sabancı Üniversitesi, 2007.

[107]. Bard, A.J.; ve Faulkner, L.R., *ELECTROCHEMICAL methods fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, Inc: New York, 1944, 833.

[108]. Choi, Y.C.; Lee, S.M.; ve Chung, D.C., Supercapacitors using single-walled carbon. **2001**, (7), 497–500.

[109]. Kötz, R.; ve Carlen, M., Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, (15–16), 2483–2498.

[110]. Momma, T.; Matsunaga, M.; Mukoyama, D.; ve Osaka, T., Ac impedance analysis of lithium ion battery under temperature control. *Journal of Power Sources* **2012**, 216, 304–307.

[111]. Suryanarayana, C.; ve Norton, M.G., Book review x-ray diffraction : a practical approach. **1999**, 13–15.

[112]. Yıldırımcan, S., Güneş'ten yakıt üretimi için nanoyapılı biyohibrit foto-elektrodların hazırlanması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.

[113]. Schweiger, A.; ve Jeschke, G., *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*. Oxford University Press: New York, 2001, 573.

[114]. Werts, J.E.; ve Bolton, J.R., *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. Chapman and Hall: New York, 1986, .

[115]. Eaton, G.R.; Eaton, S.S.; ve Salikhov, K.M., *Foundations of modern epr*. World Scientific: -, 1998, 832.

[116]. Williams, F., Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications, second edition (john a. weil and james r. bolton). *Journal of Chemical Education* **2009**, 86, (1), 33.

[117]. Zdybel, M.; ve Pilawa, B., *Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy in ophthalmology*. IntechOpen: Rijeka, 2014, 65-88.

[118]. Marcano, D.C.; Kosynkin, D. V; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; ve Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **2010**, 4, (8), 4806–4814.

[119]. Fernández-Merino, M.J.; Guardia, L.; Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; ve Tascón, J.M.D., Vitamin c is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (14), 6426–6432.

[120]. Lai, Q.; Zhu, S.; Luo, X.; Zou, M.; ve Huang, S., Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances* **2012**, 2, (3), 3–8.

[121]. Pham, V.H.; ve Dickerson, J.H., Reduced graphene oxide hydrogels deposited in nickel foam for supercapacitor applications: toward high volumetric capacitance. *Journal of Physical*

Chemistry C **2016**, 120, (10), 5353–5360.

[122]. Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; ve Guo, S., Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid. *Chemical Communications* **2010**, 46, (7), 1112–1114.

[123]. Mermoux, M.; Chabre, Y.; ve Rousseau, A., FTIR and ¹³C nmr study of graphite oxide. *Carbon* **1991**, 29, (3), 469–474.

[124]. Ishii, Y.; Yang, D.; Velamakanni, A.; An, S.J.; ve Stoller, M., Structural characterization of c-labeled graphite oxide. *Science* **2008**, 321, (September), 1815–1818.

[125]. Franklin, N.C.; Carr, J.B.; Anet, A.L.; Williams, H.; Schneider, W.G.; ve Bernstein, J., *JaV* = 7. **1964**, 445, (14), 1617–1619.

[126]. Hosoya, H.; Tanaka, J.; ve Nagakura, S., Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1962**, 8, (1–6), 257–275.

[127]. Xu, C.; Shi, X.; Ji, A.; Shi, L.; Zhou, C.; ve Cui, Y., Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PLoS ONE* **2015**, 10, (12), .

[128]. Chen, D.; Feng, H.; ve Li, J., Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews* **2012**, 112, (11), 6027–6053.

[129]. Zhu, C.; Guo, S.; Fang, Y.; ve Dong, S., Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano* **2010**, 4, (4), 2429–2437.

[130]. Kong, D.; Le, L.T.; Li, Y.; Zunino, J.L.; ve Lee, W., Temperature-dependent electrical properties of graphene inkjet- printed on flexible materials. *Langmuir* **2012**, 28, 13467–13472.

[131]. Su, X.; Wang, G.; Li, W.; Bai, J.; ve Wang, H., A simple method for preparing graphene nanosheets at low temperature. *Advanced Powder Technology* **2013**, 24, (1), 317–323.

[132]. ALLAHBAKHS, A.; SHARIF, F.; ve MAZINANI, S., The influence of oxygen-containing functional groups on the surface behavior and roughness characteristics of graphene oxide. *Nano* **2013**, 08, (04), 1350045.

[133]. Ghadim, E.E.; Manouchehri, F.; Soleimani, G.; Hosseini, H.; Kimiagar, S.; ve Nafisi, S., *An innovative synthesis of graphene oxide by hummer's method* , International Conference on Recent Advances in Chemical Sciences, India, 2013, , ss. 1–8.

[134]. Li, B.; Han, C.; He, Y.B.; Yang, C.; Du, H.; Yang, Q.H.; ve Kang, F., Facile synthesis of li₄ti₅o₁₂/c composite with super rate performance. *Energy and Environmental Science* **2012**, 5, (11), 9595–9602.

[135]. Chen, Y.; Fu, K.; Zhu, S.; Luo, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Hitz, E.; Yao, Y.; Dai, J.; Wan, J.; Danner, V.A.; Li, T.; ve Hu, L., Reduced graphene oxide films with ultrahigh conductivity as li-ion battery current collectors. *Nano Letters* **2016**, 16, (6), 3616–3623.

[136]. Xu, G.; Tian, Y.; Wei, X.; Yang, L.; ve Chu, P.K., Free-standing electrodes composed of carbon-coated li₄ti₅o₁₂nanosheets and reduced graphene oxide for advanced sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, 337, 180–188.

[137]. Khan, A.; Wang, J.; Li, J.; Wang, X.; Chen, Z.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Chen, Y.; ve Wang, X., The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, 24, (9), 7938–7958.

[138]. Cava, R.J.; Murphy, D.W.; Zahurak, S.; Santoro, A.; ve Roth, R.S., The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ anatase, LiTi_2O_4 spinel, and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. *Journal of Solid State Chemistry* **1984**, 53, (1), 64–75.

[139]. Liu, H.P.; Wen, G.W.; Bi, S.F.; Wang, C.Y.; Hao, J.M.; ve Gao, P., High rate cycling performance of nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composites for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, 192, 38–44.

[140]. Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; ve Jang, B.Z., Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Letters* **2010**, 10, (12), 4863–4868.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Seda GÜRGEN

Doğum Tarihi : 14/05/1992

E-mail : sedagrgrn@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011-2016
Yüksek Lisans	Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler	Mersin Üniversitesi	2016-2018

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Repp, S.; Harputlu, E.; Gorgen, S.; Castellano, M.; Kremer, N.; Pompe, N.; Wörner, J.; Hoffmann, A.; Thomann, R.; Emen, F. M.; Weber, S.; Ocakoglu, K.; Erdem, E. Synergetic Effects of Fe³⁺ doped Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for High Surface Electrode Hybrid Supercapacitors. *Nanoscale* **2018**,10, 1877-1884.