



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



[DOKTORA TEZİ]

**[YÜKSEK GÜÇ VERİMLİ BİYOUYUMLU ENERJİ DEPOLAMA
SİSTEMLERİ İÇİN İNCE FİLM ÜRETİMİ]**

[Sibel YAZAR AYDOĞAN]

**[DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten ATUN]**

[Kimya Anabilim Dalı]

[Fiziksel Kimya Programı]

[Kasım, 2020]

Bu çalışma, [16.11.2020] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı]nda [Doktora tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [Gülten ATUN] (Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Saadet Kevser PABUCCUOĞLU]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Nevim SAN]
[Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Süheyla PURA ERGİN]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Arzu HATİPOĞLU]
[Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi]

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

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 32886 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez kapsamında, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa 2. Fikri Haklar Değerlendirme Kurulunca 2 Ulusal, 1 Uluslararası patent başvuru kararı alınmış olup TR 2020/19226 numaralı “Sulu Elektrolit Sistemde Yüksek Enerji ve Güç Yoğunluğu Sağlayan Bir Elektrot ve Bunu İhtiva Eden Süperkapasitör”, TR 2020/19228 nolu “Bir Fizyolojik Sıvı ile Çalışan İmplant Edilebilen Yüksek Enerji ve Güç Yoğunluğu Sağlayan Yeni Bir Biyosüperkapasitör” ve PCT/TR2020/051480 “Yüksek Enerji ve Güç Yoğunluğu Sağlayan Bir Elektrot ve Bunu İhtiva Eden Süperkapasitörler” patent başvuruları yapılmıştır.

ÖNSÖZ

[Bu dünyada varlığımızı sürdürebilmek amacıyla yaptığımız işlerin en güzeli, hiç bilmediğimiz yerlerde hiç tanımadığımız kimselerin hayatlarını kolaylaştırabilmek için elimizden geleni yapmaktır.

Tezimin her aşamasında büyük emeği olan, tez çalışmam boyunca aynı heyecanı taşıdığımız danışman hocam Prof. Dr. Gülten ATUN'a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca tez sürecimde bana yol göstericiliği ile her zaman destek olan Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCOĞLU hocama, tezimi kapsayan birçok analizin yapılması için büyük desteği olan Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörümüz Sayın Prof. Dr. Serhat PABUCCUOĞLU hocama, doktora tez çalışmalarımındaki buluş ile ilgili desteğini esirgemeyen İÜC-PROTEK Müdürümüz Prof. Dr. Ali AYDIN hocama, görev yaptığım anabilim dalındaki tüm hocalarıma ve iş arkadaşlarıma desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her koşulda desteğini gördüğüm aileme ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Teoman AYDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Dilerim emek veren herkesin emeğine değen faydalı bir keşif olmuştur.

]

Kasım 2020

[Sibel YAZAR AYDOĞAN]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

[ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvii
ÖZET	xviii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	5
2.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ	5
2.2. SÜPERKAPASİTÖRLER	7
2.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler	11
2.2.2. Psödokapasitörler.....	13
2.2.3. Hibrit Kapasitörler	14
2.3. İLETKEN POLİMERLER.....	16
2.4. GRAFİT, GRAFEN OKSİT, GRAFEN	19
2.5. METAL OKSİTLER.....	23
2.6. SÜPERKAPASİTÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU	25
2.6.1. Çevrimsel voltametri (CV) tekniği	25
2.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği	26
2.6.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	28
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	30
3.1. MALZEME	30
3.2. YÖNTEM.....	31
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	31
3.2.2. Grafit Oksit Sentezi	31
3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem ile Kaplama İşlemi.....	31
3.2.4. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Kaplama İşlemi.....	33
3.2.5. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu.....	33

3.2.6.	Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu	33
3.2.7.	Kalp Pili olarak Kullanılabilir Biyolojik Uyumlu Süperkapasitörün Biyouyumluluk Testleri	34
3.2.7.1.	<i>Sitotoksisite Testi</i>	34
3.2.7.2.	<i>İmplantasyon Testi</i>	34
3.2.8.	Elektrotların 3 Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Karakterizasyonu	35
3.2.9.	Süperkapasitörlerin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	35
4.	BULGULAR	37
4.1.	ELEKTROPOLİMERİZASYON	37
4.1.1.	PPy Temelli Elektropolimerizasyonlar.....	37
4.1.1.1.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PPy Elektropolimerizasyonu</i>	37
4.1.1.2.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PPy Elektropolimerizasyonu</i>	37
4.1.1.3.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Grafit oksit varlığında Polipirol Elektropolimerizasyonu</i>	40
4.1.2.	PEDOT Temelli Elektropolimerizasyonlar	41
4.1.2.1.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PEDOT Elektropolimerizasyonu</i>	41
4.1.2.2.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PEDOT Elektropolimerizasyonu</i>	42
4.1.2.3.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Grafit oksit varlığında PEDOT Elektropolimerizasyonu</i>	45
4.1.3.	PPy PEDOT Temelli Elektropolimerizasyonlar.....	46
4.1.3.1.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PPy PEDOT Polimerizasyonu</i>	46
4.1.3.2.	<i>Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PPy PEDOT Elektropolimerizasyonu</i>	47
4.1.3.1.	<i>Karbon Fiber Yüzeyine Grafit oksit varlığında PPy PEDOT Elektropolimerizasyonu</i>	49
4.2.	YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	51
4.2.1.	Grafit Oksitin Raman ve FTIR İncelemeleri	51
4.2.2.	Elektrotların FTIR İncelemeleri	51
4.2.3.	Elektrotların SEM İncelemeleri.....	55
4.3.	ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ	57
4.3.1.	Polipirol Temeli Elektrotlar.....	57
4.3.1.1.	<i>Elektrot Performanslarının İncelenmesi</i>	57
4.3.1.2.	<i>Süperkapasitör Performans İncelemesi</i>	62
4.3.2.	PEDOT Temelli Elektrotlar.....	65
4.3.2.1.	<i>Elektrot Performansının İncelenmesi</i>	65

4.3.2.2. Süperkapasitör Performansının İncelenmesi	70
4.3.3. PPy PEDOT Temelli Elektrotlar	73
4.3.3.1. Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Elektrotların Performansının İncelenmesi.....	73
4.3.3.2. Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Elektrotların Süperkapasitör Performansının İncelenmesi	77
4.3.3.3. Hidrotermal Yöntemle Üretilen Elektrotların Süperkapasitör Performanslarının İncelenmesi.....	80
4.4. BİYOUYUMLULUK TESTLERİN İNCELEMESİ.....	87
4.4.1. Hücresel sitotoksisite testi	87
4.4.2. İmplantasyon testi.....	89
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	90
KAYNAKLAR	103
EKLER	111
ÖZGEÇMİŞ	112

|

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: a)İmplant edilebilir biyomedikal cihazlar, b) Triboelektrik nanogeneratör, c)Kalp pili jeneratörü,(Mosa ve diğ. 2017) d) Poliüretandan üretilmiş Kurşun kalp pili (Teo ve diğ. 2016), e)Yeni nesil implant edilebilir enerji depolama birimi (Mosa ve diğ. 2017).....	2
Şekil 2.1: Ragone Grafiği.....	5
Şekil 2.2: Bir süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.3: Süperkapasitör Tipleri; Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler, Psödokapasitörler, Hibrit Kapasitörler	9
Şekil 2.4: Süperkapasitör hücresinin sabit akımda potansiyel-zaman grafiği (González ve diğ. 2016).....	11
Şekil 2.5: Elektriksel çift tabaka süperkapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi(Muzaffar ve diğ. 2019)	12
Şekil 2.6: Psödokapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi(Muzaffar ve diğ. 2019).....	13
Şekil 2.7: Hibrit süperkapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi(Muzaffar ve diğ., 2019).....	15
Şekil 2.8: Hibrit süperkapasitör elektrotların sınıflandırılması.....	15
Şekil 2.9: Doğada bulunan bazı malzemelerin iletkenlik aralığı	18
Şekil 2.10: Karbon allotropları(Lemine ve diğ., 2018)	19
Şekil 2.11: Grafen temelli nanomalzemelerin özellikleri.....	20
Şekil 2.12: Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin kimyasal yapıları(Lemine ve diğ., 2018).....	21
Şekil 2.13: Tipik çevrimsel voltametri eğrisi	25
Şekil 2.14: Tipik galvanostatik şarj-deşarj eğrisi	27
Şekil 2.15: Bir elektrot ile elektrolitin örnek Randles eşdeğer devresi(Yeşiller G.Ş., 2014).....	28
Şekil 3.1: Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre şeması	32

Şekil 3.2: Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi	35
Şekil 4.1: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri monomeri varlığında 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	38
Şekil 4.2: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	38
Şekil 4.3: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri monomeri varlığında 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	39
Şekil 4.4: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri monomeri varlığında 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	39
Şekil 4.5: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamına grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	40
Şekil 4.6: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ elektrolit ortamına grafit oksit ve 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	41
Şekil 4.7: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	42
Şekil 4.8: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.005 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	43
Şekil 4.9: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	43
Şekil 4.10: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	44
Şekil 4.11: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	44

Şekil 4.12: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.....	45
Şekil 4.13: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına grafit oksit ve 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	46
Şekil 4.14: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.....	47
Şekil 4.15: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	48
Şekil 4.16: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	48
Şekil 4.17: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	49
Şekil 4.18: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına grafit oksit eklenmesiyle eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	50
Şekil 4.19: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.02 mol/L MS ve grafit oksit eklenmesiyle eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı	50
Şekil 4.20: Gr ve GrO' in karşılaştırmalı FTIR Spektrumu ve GrO' in Raman Spektrumu.....	51
Şekil 4.21: KF/PPy, KF/PPy/MS(0.01), KF/GrO/PPy, KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.22: KF/PEDOT, KF/PEDOT/MS, KF/GrO/PEDOT, KF/GrO/PEDOT/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.23: KF/ePPy/ePEDOT, KF/ePPy/ePEDOT/MS, KF/GrO/ePPy/ePEDOT, KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları	54

Şekil 4.24: KF/Kompozit, KF/Kompozit/MS, KF/GrO/Kompozit, KF/GrO/Kompozit/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları	54
Şekil 4.25: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektrodunun SEM mikrograftları.....	55
Şekil 4.26: KF/ GrO/Kompozit/MS elektrodunun SEM mikrograftları.....	56
Şekil 4.27: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	58
Şekil 4.28: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA/cm ² de galvanostatik şarj-deşarj profilleri	58
Şekil 4.29: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber elektrodun 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.....	59
Şekil 4.30: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber elektrotların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	60
Şekil 4.31: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 5 mA/cm ² de elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri	61
Şekil 4.32: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri	61
Şekil 4.33: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu.....	62
Şekil 4.34: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları	63
Şekil 4.35: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	63
Şekil 4.36: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği	64
Şekil 4.37: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 500 mV s ⁻¹ tarama hızında 10000 çevrime kadar % kapasitans performans testi	64
Şekil 4.38: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün için Nyquist grafiği	65
Şekil 4.39: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	66

Şekil 4.40: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mAcm ⁻² , da galvanostatik şarj-deşarj profilleri	67
Şekil 4.41: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri	67
Şekil 4.42: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	68
Şekil 4.43: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA cm ⁻² de elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri	69
Şekil 4.44: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri	69
Şekil 4.45: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları	70
Şekil 4.46: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GSD eğrileri	71
Şekil 4.47: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği	71
Şekil 4.48: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s ⁻¹ tarama hızında 25000 çevrime kadar % kapasitans performans testi	72
Şekil 4.49: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörü için Nyquist grafiği	72
Şekil 4.50: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	73
Şekil 4.51: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA cm ⁻² , de galvanostatik şarj-deşarj profilleri	74
Şekil 4.52: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy ve PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri	74
Şekil 4.53: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı	75
Şekil 4.54: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri	76

Şekil 4.55: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri	76
Şekil 4.56: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları	78
Şekil 4.57: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	78
Şekil 4.58: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün GSD eğrisinde IR düşme grafiği	79
Şekil 4.59: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s ⁻¹ tarama hızında 2000 çevrime kadar % kapasitans performans testi	79
Şekil 4.60: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörü için Nyquist grafiği	80
Şekil 4.61: Hidrotermal sentez ile üretilen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodlarının 3 M NaCl elektrolit ortamında akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları ile kıyaslaması	81
Şekil 4.62: Hidrotermal sentez ile üretilen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodlarının 3 M NaCl elektrolit ortamında 60 mA cm ⁻² de galvanostatik şarj-deşarj profillerinin kıyaslaması	81
Şekil 4.63: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu	82
Şekil 4.64: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V aralığında farklı tarama hızlarında CV voltamogramları	83
Şekil 4.65: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V aralığında farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	83
Şekil 4.66: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +2.0 V aralığında farklı tarama hızlarında CV voltamogramları	84
Şekil 4.67: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri	84
Şekil 4.68: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği	85
Şekil 4.69: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün 500 mV s ⁻¹ tarama hızında 100000 çevrime kadar % kapasitans performans testi	85
Şekil 4.70: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün için Nyquist grafiği	86
Şekil 4.71: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün kırmızı LED, sarı LED, yeşil LED, mavi LED, beyaz LED lambaları yaktığı digital fotoğrafları	87

Şekil 4.72: KF/GrO/Kompozit/MS elektrot malzemesinden hazırlanan ekstraktlar ile yapılan canlılık analizleri	88
Şekil 4.73: KF/GrO/Kompozit/MS elektrodun canlı üzerinde implantasyon öncesi ve sonrası digital fotoğrafı.....	89
Şekil 5.1: Farklı MS konsantrasyonlarındaki elektrodların ve KF/GrO/PPy, /KF/PPy/MS(0.01) ve KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrodlarının galvanostatik şarj-deşarj tekniğinden yararlanarak oluşturulan spesifik kapasitans grafiği	91
Şekil 5.2: KF/GrO/PPy/MS(0.01) //Gr süperkapasitörün a) CV b) GSD' den hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği	92
Şekil 5.3: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün tarama hızına ve farklı akım yoğunluklarında alınan ölçümleri ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği	95
Şekil 5.4: Farklı MS konsantrasyonlarındaki ve GrO varlığında sentezlenen elektrotların ve GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans grafiği.....	97
Şekil 5.5: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün a) CV b) GCD' den hesaplanan kütle spesifik kapasitans değerleri grafiği	97
Şekil 5.6: Bu tez çalışmasında üretilen süperkapasitörlerin Enerji-Güç yoğunluğu Ragone grafiği	100

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2-1: Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin bazı özelliklerinin kıyaslanması [16].....	7
Tablo 4-1: 28 günlük implantasyon testi sonunda yapılan histopatolojik incelemeler	88
Tablo 5-1: Polipirol temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	90
Tablo 5-2: Polipirol temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	91
Tablo 5-3: Polipirol temelli elektrotların GrO varlığında 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	91
Tablo 5-4: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	92
Tablo 5-5: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	92
Tablo 5-6: PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	93
Tablo 5-7: PEDOT temelli elektrotların GrO varlığında 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	94
Tablo 5-8: KF/PEDOT/MS(0.02) //Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	94
Tablo 5-9: KF/PEDOT/MS(0.02) //Gr asimetrik süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	94
Tablo 5-10: Elektrokimyasal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	96
Tablo 5-11: Elektrokimyasal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	96
Tablo 5-12: KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) //Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	98
Tablo 5-13: KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) //Gr asimetrik süperkapasitörün GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	98

Tablo 5-14: Hidrotermal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	99
Tablo 5-15: Hidrotermal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	99
Tablo 5-16: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	99
Tablo 5-17: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr asimetrik süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler	100
Tablo 5-18: Son yıllarda sulu sistemlerle üretilen süperkapasitörlerin kıyaslaması	101



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C	: Kapasitans
C_s	: Kütle spesifik kapasitans
C_i	: Alan spesifik kapasitans
C_v	: Hacim spesifik kapasitans
ϵ_0	: Vakumun dielektrik sabiti
V	: Tarama hızı[V/s]
E	: Enerji yoğunluğu [Wh/kg]
P	: Güç yoğunluğu [W/kg]
R_s	: Çözelti direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
W	: Walburg empedansı
V	: Çalışma potansiyeli

Kısaltmalar	Açıklama
ESR	: Eşdeğer seri direnci
E	: Eşdeğer dağılmış direnç
CV	: Çevrimsel Voltametri
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
KF	: Karbon fiber kumaş
PPy	: Polipirol
PEDOT	: Poly(3,4-Etilendioksitiyofen)
GrO	: Grafit oksit
MS	: Mono sütfatlar grubundan bir dopant

ÖZET

[YÜKSEK GÜÇ VERİMLİ BİYOUYUMLU ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN İNCE FİLM ÜRETİMİ]

[DOKTORA TEZİ]

[Sibel YAZAR AYDOĞAN]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Anabilim Dalı]

[Danışman : Prof. Dr. Gülten ATUN]

Süper kapasitörler çeşitli elektronik ve bioelektronik cihazlara takılabilen enerji depolama aparatlarıdır. Son araştırmalar özellikle kalp pilleri ve yapay organlar gibi acil sağlık düzenleyici biyoelektroniklere düzenli ve devamlı bir şekilde enerji sağlayan implant edilebilir süperkapasitörler üzerine odaklanmaktadır. Yeni nesil esnek ve biyoyumlu süperkapasitörler hızlı şarj edilebilirlikleri sebebiyle bu alandaki pratik uygulamalar için özel ilgi çekmektedir. Bir biyokapasitör iki biyoyumlu elektrot ve vücut sıvılarındaki iyonları içeren bir elektrolitten oluşan basit bir alettir. Biyosüperkapasitörün performansı yüksek kapasitans, enerji ve güç etkinliğinden sorumlu olan operasyon voltajını arttırarak geliştirilebilir. Sulu çözeltilerde suyun 1.3 V luk ayrışma potansiyeli ile sınırlı olan operasyon voltaj aralığını arttırmak için hafif, toksik olmayan ve esnek biyoyumlu yeni elektrotların geliştirilmesi süperkapasitör uygulamalarında büyük ilgi çekmektedir. Toksik olmayan polimer filmle kaplanmış karbon temelli elektrotların etkinliği polimerizasyon ortamına dopant katılarak yükseltilir.

Bu tezde karbon fiber (KF) temelli tekstil elektrot üzerine kaplanmış iletken polimer ince filmlerle yeni elektrotların geliştirilmesi hedeflendi. Elektrotların performansları polimerizasyon ortamına grafit oksit (GrO) tozu ve mono-sulfonat (MS) anyonik uç grup içeren monomer dopant katılarak iyileştirildi. Elektrotların kapasitif performansı hem bilinen

3-elektrot sisteminde (yarı-pil) hem de 2-elektrot sisteminde (tam-pil, kapasitör) incelendi. Pirol (Py) ve 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) KF elektrot üzerinde ardışık çevrimsel voltametri (CV) yöntemi ile sülfürik asit ve asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak polimerize edildi. Kapasitif özellikler üzerine dopant etkisi polimerizasyon ortamına 0.01, 0.02 ve 0.03 M MS dopant katılarak incelendi. Elektrotlar MS nin molaritesi parantez içinde yanına yazılarak isimlendirildi. Elektrotların kapasitif performansları yarı pilde CV, galvanostatik şarj deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelendi. En iyi performanslar KF/e-PPy/MS(0.01), KF/e-PEDOT(0.02) ve KF/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01) elektrotlar için elde edildi. Elektrotların çalışma voltaj aralığı modifiye edilmiş Hummer's metoduyla grafit (Gr) tozu kullanılarak sentezlenen grafit oksitin polimerizasyon ortamına katılması ile büyük ölçüde iyileştirildi. GrO ile modifiye edilmiş KF/GrO/e-PPy/MS(0.01), KF/GrO/e-PEDOT(0.02) ve KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01) elektrotların operasyon voltajları 2.1, 2.3 ve 2.8 V'a kadar arttı. 1.3 V tan daha büyük olan bu değerler tuzlu suda bu elektrotların kapasitör dizaynında başarıyla kullanılabileceğini gösterir. Polimer filmlerde Py, GrO ve EDOT arasındaki etkileşimler Difüz Reflektans Furrier Transform Infrared (DRIFT) Spektrumları kıyaslanarak aydınlatıldı.

KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr kapasitörün operasyon voltajı 2.2 V a kadar yükseldi. Kapasitörlerin performansı KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr > KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr > KF/GrO/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr sırasını izledi. PPy ve PEDOT arasındaki sinerjistik etkileşimler dolayısı ile KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr sistemi için en iyi performans elde edildi. En yüksek spesifik kapasitans (C_s), güç (P) ve enerji (E) yoğunluğu 5 mV/s de 618.2 F/g, 14.3 A/g da 38760 W/kg ve 0.86 A/g da 1090.8 Wh/kg olarak hesaplandı. Polimer karışımı elektrot (KF/GrO/Kompozit/MS) kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak hidrotermal yolla da sentezlendi. Grafit elektrotla oluşturulan iki elektrotlu kapasitör hücresinin tuzlu suda operasyon voltajı 5.0 Volta yükseldi. Bu kadar yüksek bir değere daha önce herhangi bir sulu çözeltide henüz ulaşamamıştır. Kapasitörün deşarj süresi 2.5 A/g da yaklaşık bir saattir. KF/GrO/Kompozit/MS//Gr kapasitör sisteminin en yüksek C_s , P ve E değerleri 5.0 V ta 1137.6 F/g, 100 A/g da 500000 W/kg ve 5 A/g da 3806.7 Wh/kg dır. Nyquist grafiklerinin biçimi CV ve GCD sonuçlarıyla uyumludur.

KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01) ve KF/GrO/Kompozit/MS taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri KF elektrot üzerinde homojen karnabahar ve süngerimsi nanoyapılar oluştuğunu gösterdi. İkincinin kapasitör performansındaki muazzam artış elektrolitin süngerimsi yapıya difüzyonu ile ilişkilendirilebilir.

İletken polimer filmlerin ticari kapasitör uygulamalarında kullanımını sınırlandıran en büyük problem şarj/deşarj prosesinde şişme ve büzülme ile dökülmesinden kaynaklanan düşük çevrim ömürleridir. Genellikle, kapasitans 1000-2000 çevrimden sonra azalır. Kapasitörlerin çevrim ömrü 1000 mV s^{-1} tarama hızında ardışık CV çevrimlerini kaydederek test edildi. Şaşırtıcı bir şekilde KF/GrO/e-PPy/e-EDOT/MS(0.01)//Gr dışındaki hiçbir kapasitörde kapasitans azalması gözlenmedi. KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr aparatında başlangıç kapasitansı 10000 çevrim sonunda tamamen korundu. KF/GrO/e-EDOT/MS(0.01)//Gr ın kapsitansı ~ 24000 çevrim sonrasında başlangıç değerinin %114 üne yükseldi. Sadece KF/GrO/e-PPy/e-EDOT/MS(0.01)//Gr ın kapasitansı 2000 çevrimi takiben % 80 nine düştü. KF/GrO/(Kompozit)/MS//Gr cihazının kapasitansı ~ 30000 çevrimden sonra % 210 nuna arttı ve 100000 çevrimden sonra bile % 156 oldu. Ultra yüksek kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu ve çevrim ömrüne sahip olan KF/GrO/(Kompozit)/MS//Gr kapasitörü ticari uygulamalar için ideal bir adaydır.

1 × 1 cm² elektrod alanları ve 3M NaCl ile ıslatılmış süzgeç kâğıdı ile hazırlanan asimetric kapasitör değişik renkteki ışık yayan diyodları (LED) yakmakta kullanıldı. Kapasitör en az 1.5, 1.8, 2.2, 3.4 and 3.4 V luk potansiyel gerektiren kırmızı, sarı, yeşil, mavi ve beyaz LED leri başarıyla yaktı.

KF/GrO/(Kompozit)/MS elektrodun biyouyumluluğunu test etmek için daha ileri incelemelere maruz bırakıldı. Uygun ISO standart prosedürlerine göre yapılan sitotoksitite ve implantasyon testleri materyalin toksik olmadığını ve herhangi bir iritasyon olmadan dokuyla iyi bir şekilde uyduğuna gösterdi. KF/GrO/(Kompozit)/MS//Gr kapasitör ticari kalp pilleri ve yapay organlar gibi ticari uygulamalar için çok umut vericidir.

Kasım 2020, [136] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Enerji depolama, biyosüperkapasitör, yapay kalp pili, implant süperkapasitör, sulu elektrolit, ultra yüksek kapasitans, ultra yüksek enerji yoğunluğu.]

SUMMARY

[THIN FILM PRODUCTION FOR BIOCOMPATIBLE ENERGY STORAGE SYSTEMS WITH HIGH POWER EFFICIENCY]

[Ph.D. THESIS]

[Sibel YAZAR AYDOĞAN]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemistry]

Supervisor : [Prof. Dr.] [Gülten ATUN]

[Supercapacitors are light weight portable energy storage devices which can be implemented in varying electronics and bioelectronics. Recent investigations have focused on implantable supercapacitors which supply energy in a regular and continuous way to emerging health monitoring bioelectronics like pacemakers and artificial organs. Next generation flexible and biocompatible supercapacitors pay special attention for practical applications in this field due to their fast charging ability. A bio-supercapacitor is a simple device which consists of two biocompatible electrodes and an electrolyte containing ions in body fluids. Capacitive performance of a bio-supercapacitor can be improved by enlarging operating voltage which responsible for its high capacitance, energy and power efficiency. Development of novel light-weight, nontoxic and flexible biocompatible electrodes has great interest in supercapacitor research to enlarge operation voltage which limited by decomposition potential of 1.3 V in aqueous solution. Efficiency of non-toxic conducting polymer films covered on flexible carbonaceous substrates are enhanced by adding dopants to polymerization medium.

The goal of this thesis was the developing of novel conducting polymer thin film on carbon fiber (KF) based fabric electrodes which have ultra-high capacitive properties. Their

performance was improved by adding graphitic oxide (GrO) powder and an organic monomer dopant involved in mono sulfonate (MS) anion as end group to the polymerization medium. Capacitive performance of the electrodes were investigated both in conventional three-electrode system (half-cell) and two electrode capacitor system (full-cell). Pyrrole (Py) and 3,4-Ethilendioksitiyophene (EDOT) were electrochemically polymerized on the KF by repetitive cyclic voltammetry (CV) in sulfuric acid and acetonitrile medium, respectively. Effect of dopant concentration on the capacitive properties of KF/e-PPy, KF/e-PEDOT and KF/e-PPy/e-PEDOT electrodes has been investigated by adding 0.01, 0.02 and 0.03 M MS to the polymerization medium. The electrodes were nominated by molarity of the MS in parenthesis. The capacitive performance of the electrodes was investigated in half-cell by CV, galvanostatic charge discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The best performance was obtained for KF/e-PPy/MS(0.01), KF/e-PEDOT(0.02) and KF/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01) electrodes. The operation voltage ranges of the electrodes greatly improved by addition of the GrO synthesized using graphite (Gr) powders by modified Hummer's method to the polymerization medium. They enlarged up to 2.1, 2.3 and 2.8 V for the GrO modified electrodes KF/GrO/e-PPy/MS(0.01), KF/GrO/e-PEDOT(0.02) and KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01), respectively. The values of > 1.3 V show that saline water can be successfully used in capacitor design with these electrodes. Interactions among Py, GrO and EDOT in polymer films were elucidated by comparing the Diffuse Reflectance Furrier Transform Infrared (DRIFT) Spectra. The structure of the GrO was also characterized by RAMAN spectroscopy.

The operation voltages of the KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr capacitor further increased up to 2.2 V in two-electrode system. The performance of the capacitors follows the order of KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr $>$ KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr $>$ KF/GrO/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr. The best performance was obtained for KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01)//Gr system due to synergetic interactions between PPy and PEDOT. Its highest specific capacitance (C_s), power (P) and energy density (E) were calculated as 618.2 F/g at 5 mV/s, 38760 W/kg at 14.3 A/g and 1090.8 Wh/kg at 0.86 A/g, respectively. The mixed polymer electrode (KF/GrO/Composite/MS) was also synthesized by hydrothermal way by using chemical oxidation method. The operation voltage of the two electrode capacitor cell against Gr electrode increased up to 5.0 V in saline water. Such high value has never been attained before in any aqueous solution. Its discharge time enhanced to $\sim$ one hour at 2.5 A/g. The highest C_s , P and E values of KF/GrO/Kompozit/MS//Gr capacitor system are 1137.6 F/g at 5.0 V, 500000 W/kg at 100 A/g and 3806.7 Wh/kg at 5 A/g, respectively. The shape of Nyquist are well consistent with the CV and GCD results.

A comparison of the scanning electron microscopy (SEM) images of the KF/GrO/e-PPy/e-PEDOT/MS(0.01) and KF/GrO/Kompozit/MS showed that cauliflower and sponge like nanostructures are formed on the KF substrate. Enormous enhancement of the capacitor performance of the latter may be correlated to electrolyte diffusion in the sponge structure.

Major drawback limited to usage of the conducting polymer films in commercial capacitor applications is their low cyclic-life due to its pulverization with swelling and shrinkage during charging/discharging process. In general, the capacitance reduces after 1000-2000 cycles. The cyclic-life of the capacitor were tested by recording their repetitive CV cycles at 1000 mV s⁻¹ scan-rate. Surprisingly, no capacitance reduction was observed for the capacitors except for KF/GrO/e-PPy/e-EDOT/MS(0.01)//Gr device. The initial capacitance was fully preserved after 10000 cycles for KF/GrO/e-PPy/MS(0.01)//Gr device. The capacitance of KF/GrO/e-EDOT/MS(0.01)//Gr enhanced to 114 % of its initial value after $\sim$ 24000 cycles. Following

2000 cycles, the capacitance retention diminished to 80 % for the KF/GrO/e-PPy/e-EDOT/MS(0.01)//Gr device. The capacitance KF/GrO/(Composite)/MS//Gr enhanced to 210 % after ~ 30000 cycles and it was ~ 156 % even at 100000. The KF/GrO/(Composite)/MS//Gr having ultra-high capacitance, power and energy density and cyclic-life is an ideal candidate for potential commercial applications.

The asymmetric capacitor assembled with the $1 \times 1 \text{ cm}^2$ area electrodes and filter paper wetted with 3M NaCl was used for lighting the light emitting diodes (LED) with different colors. The capacitor successfully lighted red, yellow, green, blue and white LEDs which require at least 1.5, 1.8, 2.2, 3.4 and 3.4 V potentials, respectively.

The KF/GrO/(Composite)/MS electrode was also subjected to further examinations to test its biocompatibility. Cytotoxicity and implantation tests made according to suitable ISO standard procedures also showed that the material is non-toxic and well conformed with tissue without any irritation. This KF/GrO/(Composite)/MS//Gr capacitor hold great promise for commercial applications in pacemakers and artificial organs. |

November 2020, [136] pages.

Keywords: |Energy storage, biosupercapacitor, pacemaker, implantable supercapacitor, aqueous electrolyte, ultra high capacitance, ultra high energy density. |

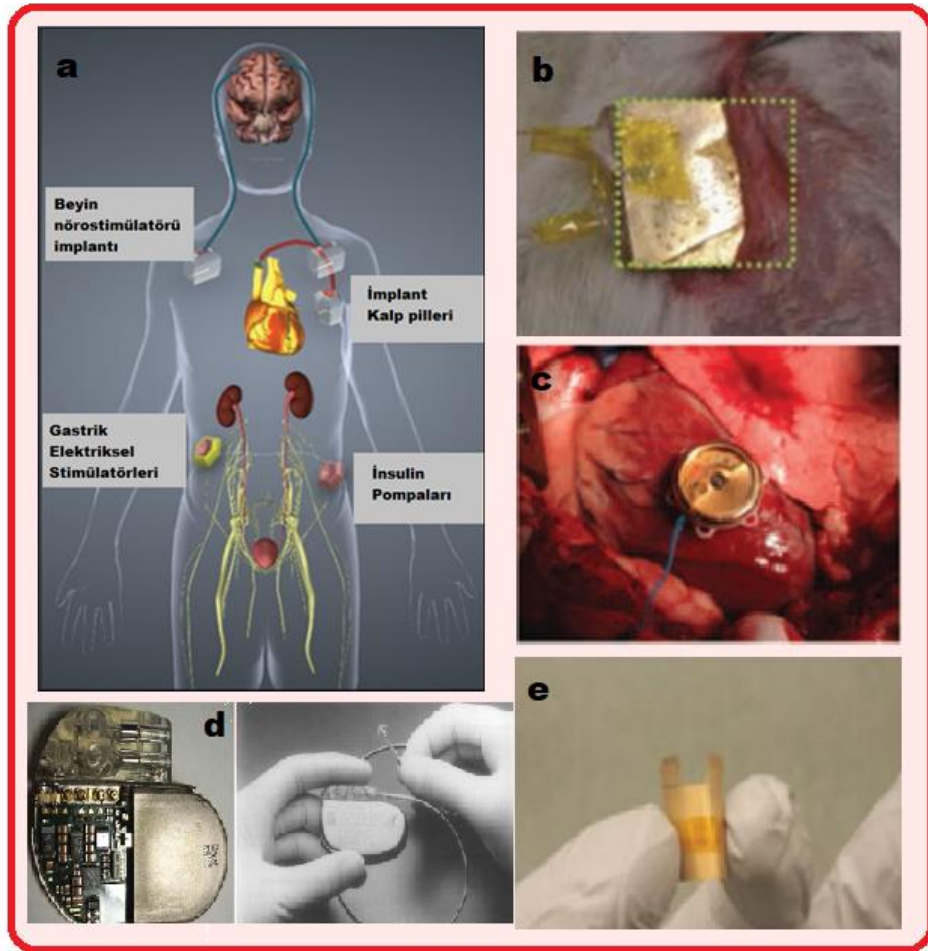
1. GİRİŞ

[Dünyada yaşayan tüm canlılar için enerji hayati önem taşır. Temel ihtiyaçlarımızın başında gelen enerjinin herhangi bir alandaki yoksunluğu insanlığı için ciddi yaşam tehlikesi oluşturmaktadır. Enerji ihtiyacı dediğimizde bunu dar bir çerçevede değerlendirmemek gerekmektedir. Evrenin oluşmasından, bir atomu oluşturan parçacıkların bir araya gelmesine, bir hücrenin bölünmesinden, canlı vücudundaki organların işlevlerini yerine getirebilmesine, alıp verdiğimiz nefese kadar bir işin gerçekleşmesi için en önemli şey gerekli enerjiye sahip olmaktır.

Günlük hayatımızı sürdürmek için de farklı enerji türlerinin üretimi ve depolanması ile ilgili otomotiv, tekstil, gıda, sağlık gibi birçok alanda ihtiyaca yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar içerisinde sağlık hizmetlerinde hastalıkların tedavisi konusunda birçok gelişmeyle birlikte yaşam süresi ve yaşam kalitesi arttırılmıştır. İnsan sağlığında birbirinden farklı hastalıkların tedavisinde kullanılmaya başlayan implantlar, protezler, uzun süreli ilaç kullanımı gibi tedavi teknikleri, bilimsel ve tıbbi endüstrilerde büyük ilgi görmüştür. Özellikle implante edilebilir beyin nörostimülatör implantları, koklear implantlar, yapay kalp pilleri, gastrik elektriksel stimülatörleri, insülin pompaları gibi implante tıbbi cihazlar vücudun birçok yerinde Şekil 1.1’ de gösterildiği gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Mosa ve diğ. 2017).

Son yıllarda kablosuz sensör ağları ve iletişim teknolojileri hastalık teşhislerinin ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Birçok hayati tehlikeleri olan hastalıkların tespiti ve teşhisi implante edilebilir cihazlar kullanılarak uzaktan izlenebilirken, vücuda yerleştirilen implantlar sayesinde de ameliyat, ilaç ve geleneksel tedavi uygulamalarının yetersiz kaldığı durumlarda bu cihazlar kullanılarak hastalıklar tedavi edilebilmektedir. Neredeyse tüm implante edilebilir biyoelektronikler implantasyonu kısıtlayacak hacimde pillerle çalışır. Cihazın boyutunu küçültmek kullanım ömrünü sınırlayan bir durumdur (Su ve diğ, 2017) (Mosa ve diğ. 2017). Daha küçük boyutlarda kullanılmak için tasarlanan entegre devreler için sürekli ve güvenilir bir şekilde yeterli enerji ve güç yoğunluğu sağlayabilecek materyallerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Biyomedikal cihazlar ile insan dokusu arasında etkinliği sağlamak ve oluşabilecek karmaşıklıkların önüne geömek amacıyla belirli güvenlik kontrol seviyelerine göre sınıflandırılmıştır (Teo ve diğ. 2016) (Wellman ve diğ. 2018) (Cho ve diğ. 2017). Fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak biyomedikal uygulamalar için kullanılacak enerji depolama malzemelerinin daha küçük boyutlarda, biyouyumlu, biyobozunur özellikler göstermesi istenmektedir. Ayrıca geleneksel piller toksik malzemeler ve elektrolitler içerdii için bir sızıntı olması ciddi tehlikelere yol açmaktadır (Mosa ve diğ. 2017).



şekil 1.1: a)İmplant edilebilir biyomedikal cihazlar, b) Triboelektrik nanojeneratör, c)Kalp pili jeneratörü,(Mosa ve diğ. 2017) d) Poliüretandan üretilmiş Kurşun kalp pili (Teo ve diğ. 2016), e)Yeni nesil implante edilebilir enerji depolama birimi (Mosa ve diğ., 2017).

Karbon bazlı nano malzemeler, metaller, metal oksitler, biyopolimerler ve kompozitler bu alanda araştırmalarda sıklıkla kullanılan malzemelerdir (Chae ve diğ. 2019). Yeni nesil

taşınabilir ve implante edilebilir elektroniklerin esnek, hafif, çevre dostu ve yüksek depolama kapasitesi gibi özellikler gösterebilmeleri için yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler olarak bilinen enerji depolama sistemleri diğer geleneksel pillerle karşılaştırıldığında yüksek güç ve enerji yoğunluğu sunma kabiliyetleri, kısa sürede şarj olma süreleri ve uzun döngü ömürleri gibi kullanım özelliklerine sahip olması bu alandaki çalışmaların süperkapasitörler üzerinde yoğunlaşmasına sebep olmuştur (Mosa ve diğ. 2017). Ancak şu anda süperkapasitörlerin kullanımını en kısıtlayıcı özelliği küçük boyutlarda birim hacim veya birim kütle başına depolanan enerji yoğunluğunun düşük olmasıdır.

Fiber, tel gibi küçük boyutlardaki süperkapasitörlerin lifli ve iç içe geçmiş yüzeylerde kullanılabilmesi doğrudan giyilebilir veya implante edilebilir cihazlarda kullanım olanağı sağlamaktadır (Cai ve Peng, 2014). Bu alanda kullanılacak süperkapasitörlerin çalışma sırasında yüksek güvenilirlik ve yüksek performans göstermesi önemlidir. İkinci olarak hiçbir bakım gerekmeden uzun yıllar boyunca kullanılabilir olması da dikkat edilen özelliklerindendir.

Bu alanda son yıllarda yapılmış çalışmalardan (He ve diğ. 2017) biyoyumlu karbon nanatüp fiber elektrotlar sentezlenmiştir. Elektrolit olarak fosfat tamponu, serum ve kan kullanarak yeni bir süperkapasitör üretmişlerdir. Fosfat tamponu içerisinde alan kapasitans değeri 10.4 F/cm^2 spesifik kapasitans değeri 20.8 F/g elde etmişlerdir. Ayrıca 10,000 çevrimde kapasitansının % 98.3'ü korunmuştur. Serum ve kandan elde ettikleri kapasitans değerleri ise sırasıyla 11.4 F/g ve 13 F/g dır.

Mosa ve diğ. (2017) tarafından grafen-protein temelli bir biyosüperkapasitör sentezlemişlerdir. Elektrolit olarak buzağı serumu ve insan idrarı kullanmışlardır. Elde ettikleri malzeme $1 \mu\text{m}$ kalınlığında olup insan idrarında 100 mV/s tarama hızında 655 F/cm^3 , 2.5 A/g akım yoğunluğunda 534 F/cm^3 değerine ulaşmışlardır. Buzağı serumunda ise 100 mV/s tarama hızında 563 F/cm^3 , 2.5 A/g akım yoğunluğunda 372 F/cm^3 değerine ulaşmışlardır.

Sim ve diğ. (2018) ise çok duvarlı karbon nanotüp tabakaları (MWNT) içinde poli(3,4-etilendioksitiyofen)poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS)/ferritin nano yapılı elektrot üretmişlerdir. Biyoyumluluk gösteren bu malzeme fosfat tamponu çözeltisinde 32.9 mF/cm^2

alan kapasitans değeri ve $0.82 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ enerji yoğunluğu değeri elde etmişlerdir. Bir fare üzerinde çalıştırdıkları süperkapasitörün sekiz gün boyunca kapasitans değerinin %90'ını koruduğu belirtilmiştir.

Lamberti ve Pirri, (2016) TiO_2 nanotüplerin implante edilebilir süperkapasitörler için biyouyumlu elektrot malzeme olarak kullanılabileceğini önerdikleri çalışmada elektrot tasarımı için PDMS (poli dimetil siloksan), elektrolit ortam için fosfat tampon çözeltisi kullanmışlardır. Alan kapasitans değeri 10 mV/s tarama hızında $1.42 \text{ mF}/\text{cm}^2$, enerji yoğunluğu $0.18 \text{ mWh}/\text{cm}^2$, elde ettikleri güç yoğunluğu ise $136 \text{ mW}/\text{cm}^2$ dir.

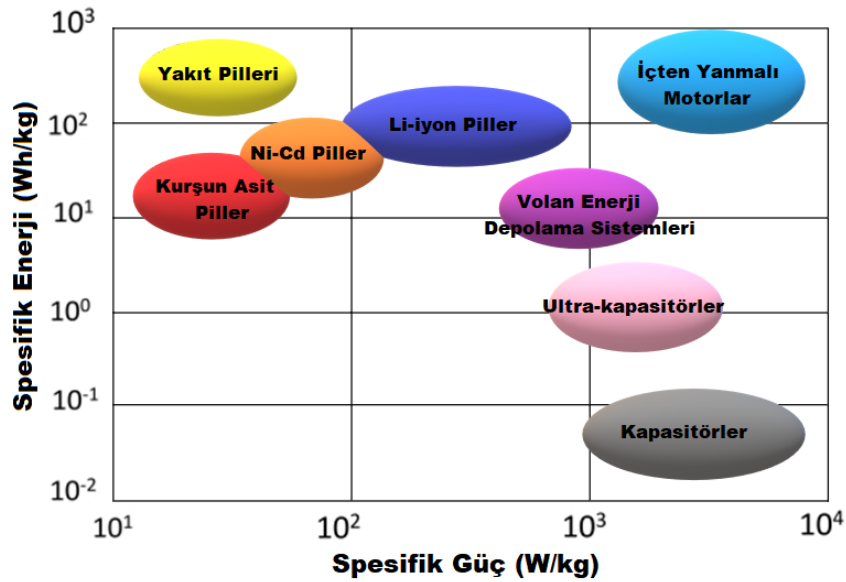
Bu tez çalışmasında implant edilebilir, biyouyumlu özellik gösteren geniş çalışma potansiyel aralığına sahip yeni bir süperkapasitör geliştirilmiştir. Üretilen malzemenin biyouyumluluk özelliklerinin incelenmesi için sitotoksitesite ve in vivo koşullarda implantasyon testleri yapılmıştır. Uygulama alanı olarak kalp pillerinde kullanımına yönelik o bölgede implant özelliğine bakılmışsa da vücudun enerjiye ihtiyaç duyduğu herhangi bir bölgesinde kullanılabileceğini öngörülmektedir. Ayrıca malzemenin ucuz maliyetli ve yüksek performanslı oluşu geliştirdiğimiz süperkapasitörlerin elektronik alanda birçok cihazda kullanılabileceğini bize göstermektedir.

İlk aşamada çeşitli polimerler ve karbon temelli malzemeler kullanılarak elektrotlar sentezlenmiştir. Elektrot performanslarını incelemek için elektrokimyasal analiz teknikleri kullanılmış ve üç elektrotlu sistemde elektrot performansları incelenmiştir. En yüksek özellik gösteren elektrotlardan süperkapasitörler oluşturulmuştur. İki elektrotlu sistemlerde alan kapasitans, spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunlukları hesaplanmıştır. Ardından malzemenin dayanıklılığını ölçmek için uzun çevrim sayıları yaptırılarak % kapasitans performansları incelenmiştir. Elektrokimyasal olarak en iyi özellik gösteren malzemenin sitotoksitesite ve implantasyon testleri yapılmıştır. Ayrıca çalışma potansiyel aralığını kanıtlamak amacıyla kırmızı, sarı, yeşil, mavi ve beyaz renklerdeki tüm LED'ler tek bir birim hücrede yakılmıştır.]

2. GENEL KISIMLAR

2.1.ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak için enerjinin üretiminin yanı sıra enerjinin verimli bir şekilde kullanımı ve elektrik enerjisini depolama ihtiyaçları önem kazanmaktadır. Bataryalar, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler ve benzeri birçok enerji depolama sistemleri araştırılmıştır (Simon ve Gogotsi, 2008). Şekil 2.1’ de enerji depolama sistemleri için enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunluğu değerlerini gösteren Ragone grafiği verilmiştir (Farag, 2013). Enerji depolama çalışmalarında temel amaç; enerjiyi daha kolay ve hızlı bir biçimde depolama, daha fazla kapasitede depolama ve depolanan enerjinin uzun süre kullanılmasıdır.



Şekil 2.1: Ragone Grafiği.

Enerji depolama sistemlerinin uzun ömürlü olması da üzerinde çalışılan en önemli özelliklerinden biridir. Yaygın olarak kullanılan elektrik enerjisi depolama sistemleri arasında kurşun-asit piller, lityum iyon piller ve süperkapasitörler bulunur. Lityum iyon piller 150-200 Wh/kg’ a kadar yüksek miktarda enerji depolayabilirler ancak düşük güç yoğunlukları (1000 W/kg altında) ve genellikle 1000 çevrimden az düşük çevrim ömürleri bu pillerin kullanımını

sınırlamaktadır (Zhang ve diğ. 2013). Günümüzde en yaygın ve sıklıkla kullanılan enerji depolama cihazlarının başında lityum iyon piller gelmektedir. Şarj edilebilme özellikleri sayesinde tekrar tekrar kullanılabilme imkanı sunan ayrıca yüksek enerji yoğunluğu ve hafifliği nedeniyle cep telefonları dizüstü bilgisayarlar gibi çok sayıda taşınabilir elektronik cihazların gelişimine elektrikli/hibrit araçların üretimine imkan sağladığı için büyük talep görmektedir. Kapasitörler (kondansatör) ise oldukça az miktarda enerji depolarlar ve elektronik cihazlarda sıkça kullanılan devre elemanlarından.

Kondansatör teknolojisinin başlangıcı 1745-1746 yılları arasında Pieter Van Musschenbroek tarafından Leyden şişesinin dielektrik görevi gördüğü metal folyoların elektrot işlevi gördüğü bir sistem oluşturularak bir elektrodun pozitif yüklenip diğer elektrodun negatif yüklenmesi ve bu iki elektrodun bir tel yardımıyla bağlandığında elektriksel bir boşalma işleminin gerçekleştirilmesi ile olmuştur. Kapasitans (C) birimi Farad olarak ifade edilir. Elektrotların üzerinde biriken yükün (Q) potansiyele (V) oranı kapasitansı verir.

İlk elektrolitik konsansatör 1920 yıllarında bulunmuştur. 1957 yılında ilk süperkapasitör General Electric tarafından plakalar arasında aktif kömür kullanılarak elektrikli çift tabaka kapasitör elde edilmiş ve patenti alınmıştır (Poonam ve diğ. 2019).

Enerji depolama cihazlarıyla karşılaştırılmasına olanak veren Ragone grafiği enerji ve güç yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu skalasında süperkapasitörler bataryalarla kapasitörlerin arasındaki boşluğu doldurmaktadır. Süperkapasitörler pillerle kıyaslandığında daha fazla güç yoğunluğuna sahipken kapasitörlerden ise daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden uzun süre enerji gerektiren uygulamalarda piller kullanılırken kısa sürede yüksek güç gerektiren uygulamalarda süperkapasitörler tercih edilir. Süperkapasitörler elektrodun tamamında değil de sadece elektrot yüzeyinde elektrik yükü depoladıklarından dolayı bataryalarla karşılaştırıldıklarında daha az enerji yoğunluğuna sahip olma eğilimindedirler.

Ultrakapasitörler olarak da adlandırılan süperkapasitörler yüksek kapasitansları, uzun çevrim ömürleri, hızlı şarj/deşarj özellikleri ve düşük maliyetleri gibi avantajlarıyla enerji depolama alanındaki gereksinimleri karşılayabilmek için umut vadeden malzemelerdendir. Süperkapasitörler, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki ara tabakaya yük transferiyle elektrik enerjisini depolayabilen malzemelerdir. Pillere oldukça benzerler, fakat piller gibi kimyasal

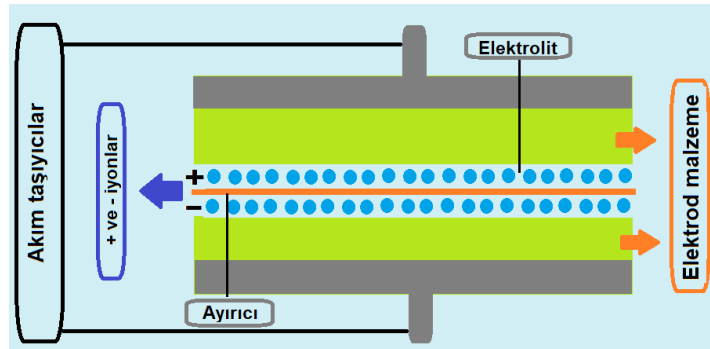
enerji değil elektrostatik enerjiyi depolarlar. Tablo 2.1’ de klasik bataryaların, kapasitörlerin ve süperkapasitörlerin özelliklerindeki temel farklılıklar karşılaştırılmıştır (González ve diğ., 2016).

Tablo 2-1: Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin bazı özelliklerinin kıyaslanması (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

Özellikler	Kapasitör	Süperkapasitör	Batarya
Spesifik enerji (Wh/kg)	<0.1	1 - 10	10- 100
Spesifik güç (W/kg)	>10,000	500 - 10,000	<1000
Deşarj süresi	10^{-6} - 10^{-3}	saniye, dakika	0.3- 3 saat
Şarj süresi	10^{-6} - 10^{-3}	saniye, dakika	1-5 saat
Kulombik verim (%)	100	85 - 98	70 - 85
Çevrim sayısı	Sonsuz	>500,000	1000

2.2.SÜPERKAPASİTÖRLER

Süperkapasitörler iletken iki elektrod arasına yerleştirilen yalıtkan bir malzeme ve elektrolitten oluşan elektrokimyasal kapasitörlerdir. Tipik bir süperkapasitörün şematik gösterimi Şekil 2.2’ de verilmiştir. Süper kapasitörlerin avantajlı özelliklerinden biri çevrim ömürleridir. Bu sistemler geri dönüşü olmayan kimyasal reaksiyonlar içermediğinden elektriksel çift tabaka elektrod yüzeyleri sayesinde fiziksel olarak yükleri depolayan şarj mekanizmaları sayesinde milyonlarca döngüye dayanabilirler. Ayrıca bu depolama özelliği ile elektrodların hacimlerinde bir değişiklik olmamaktadır. Bir süperkapasitör elektrod polarizasyon direnci ile elektrokimyasal olarak redoks pil elektrotları gibi kinetiğe bağlı olarak hız sınırlaması göstermemektedir (Kelly-Holmes, 2016).



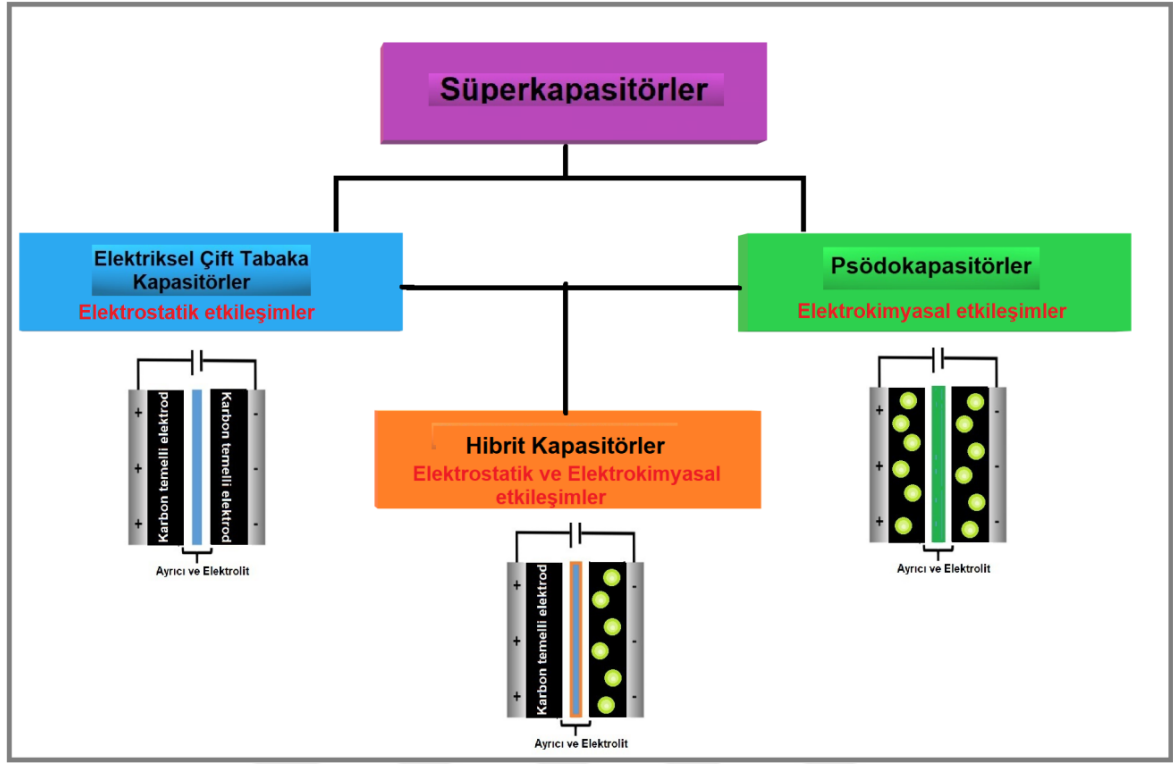
Şekil 2.2: Bir süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.

Yük depolama mekanizmasına bağlı olarak en büyük dezavantajı elektrolitlerin kimyasal olarak ayrışmasını önlemek amacıyla süperkapasitör hücresinin çalışma voltajının düşük olmasıdır. Bu özelliklerinin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Çalışma sıcaklığı aralığı da diğer bir önemli özelliğidir. Şu anda pillerle pek mümkün olmayan $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' e kadar olan sıcaklıklarda süperkapasitörlerden yüksek güç performansı elde edilebilmektedir (Kelly-Holmes, 2016). Ayrıca süper kapasitörler yüksek güç yoğunluğunda şarj deşarj özellikleri pillerden çok daha güvenlidir. Elektriksel çift tabaka süperkapasitörlerin çalışma prensibi metallerin kimyasal reaksiyonlarına dayanmadığı için metalden kaynaklı önemli bir pil arızası, kısa devre ya da kontrol edilemeyen kimyasal reaksiyonlara sebep olabilecek güvenlik problemi oluşturmazlar (González ve diğ. 2016).

Bir süperkapasitör hücreyi oluşturan elektrotların aynı olduğu sistemler simetrik süperkapasitör olarak adlandırılırken, farklı türden elektrotların bir araya getirilmesiyle asimetrik süperkapasitörler olarak adlandırılırlar. İki elektrot arasına yerleştirilecek olan ayırıcı elektrolit çözeltisine emdirilerek kullanılır. Bu sistem iki elektrodun birbirine temasını önleyerek sadece elektrotlar arası iyon geçişine izin vermektedir. O yüzden ayırıcı malzeme iyon yük transferine izin verecek geçirgenlikte olmalı aynı zamanda süperkapasitör hücresinin performansını etkilememesi için yüksek elektrik direncine yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Genellikle polimer, kağıt ayırıcılar organik elektrolit ile kullanılırken, seramik veya cam fiber ayırıcılar sulu elektrolitler için kullanılmaktadır (Sharma ve Bhatti, 2010). Süperkapasitör hücrelerin eşdeğer seri direnci (ESR) elektrolit iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca elektrolitler süperkapasitörün çalışma voltajını sınırlamaktadır. Sulu elektrolitletin genel olarak 1V civarında iken organik elektrolitlerle 3V civarında çalışma potansiyeli sergilemektedir. Sulu elektrolitler önemli derecede organik elektrolitlerden düşük bir potansiyel gösterse de organik elektrolitlerin iletkenliğinden daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Ayrıca sulu elektrolitler düşük maliyet ve kullanım kolaylığı gibi önemli özelliklere sahiptir (González ve diğ., 2016).

Şarj depolama mekanizmalarına göre elektriksel çift tabaka kapasitörler, psödokapasitörler ve hibrit kapasitörler olarak üç kategoriye ayrılırlar (Oyeniran ve Pretoria, 2018). Bu sistemlerin enerji depolama mekanizmaları Şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.3: Süperkapasitör Tipleri; Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler, Psödokapasitörler, Hibrit Kapasitörler.

Elektriksel çift tabaka süperkapasitörler gözenekli karbon temelli elektrodların nano gözenekli yüzeylerinde elektrostatik etkileşimler ile yük depolayabilen sistemlerdir. Psödokapasitörler polimerler veya metal oksit yapıları elektrotlar ile yük depolama mekanizmalarını oluşturmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörlere kıyasla çok daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptir ve şarj-deşarj mekanizmaları elektrotların yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonlara dayanır. Hibrit kapasitörler elektrostatik ve redoks reaksiyonlarının gözlendiği hem elektriksel çift tabaka hem de psödokapasitör sistemlerinin özelliklerinin ikisinin bir arada olduğu sistemlerdir. Lityum-iyon kapasitörler böyle bir sistem için bir örnektir (González ve diğ., 2016). Elektriksel çift tabaka kapasitörler ve psödokapasitörler ile ilgili iki temel araştırma mevcuttur (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006). Makroskopik olarak kapasitörler gibi çalışan bu sistemlerde kapasitans (C), elektrolitin dielektrik sabitine (ϵ), çift tabakanın etkin kalınlığına (r), yükler arasındaki mesafeye (d) ve etkin yüzeye (A) bağlıdır.

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

Formülde ϵ_0 vakumun dielektrik sabitidir. Karbon yüzeylerdeki elektriksel çift tabaka kapasitansı genellikle 5 ve 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ arasındadır(Simon ve Burke, 2008).

Bir süperkapasitörde depolanan enerji (E), hücrenin kapasitansı ve hücre voltajının (V) karesi ile orantılı olduğunu göstermektedir. Bu nedenle her iki parametreyi arttırmak hücrenin enerji yoğunluğunu arttırmak için gerekli koşuldur.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2)$$

Bir süperkapasitör için anlık maksimum güç (P_{maks}) eşitlikte hücre voltajına ve sistemin iç direncine (R) bağlı olduğu görülmektedir.

$$P_{\text{maks}} = \frac{V^2}{4R} \quad (2.3)$$

Ayrıca süperkapasitördeki akım aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir. Süperkapasitörlerin sabit akımda kapasitans değeri deşarj süresi ölçülerek hesaplanmaktadır.

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2.4)$$

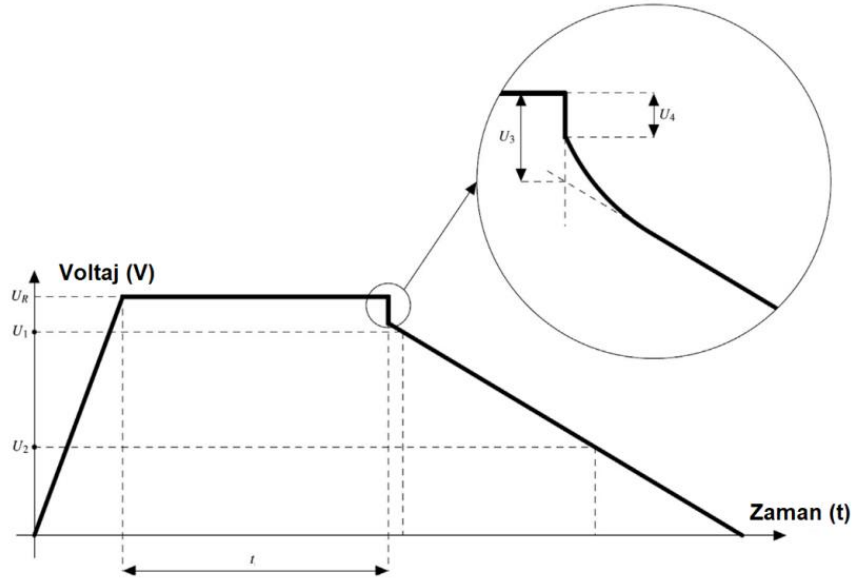
Bu kapasitans değeri sistemin eşdeğer seri direnci (ESR) ve eşdeğer dağılmış direnç (EDR) ile ilgili dirençleri içerir. Örnek deşarj grafiği şekil 2.4' de verilmiştir. İlgili parametreler aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak hesaplanmaktadır(González ve diğ. 2016).

$$C = \frac{I_{\text{deşarj}} t_{\text{deşarj}}}{U_1 - U_2} \quad (2.5)$$

$$ESR = \frac{U_4}{I_{\text{deşarj}}} \quad (2.6)$$

$$EDR = \frac{U_3}{I_{\text{deşarj}}} \quad (2.7)$$

Bir süperkapasitör hücresinin ohmik düşüşü azalmak için akım toplayıcı elektrot yüzeyleri ile kaplanan aktif materyal arasındaki direncin az olması istenmektedir. Bu yüzden aktif materyal kaplanmadan önce elektrodun yüzey alanını arttıran işlemlerin yapılması büyük önem taşımaktadır (Portet ve diğ., 2004), (González ve diğ., 2016).



Şekil 2.4: Süperkapasitör hücresinin sabit akımda potansiyel-zaman grafiği (González ve diğ., 2016).

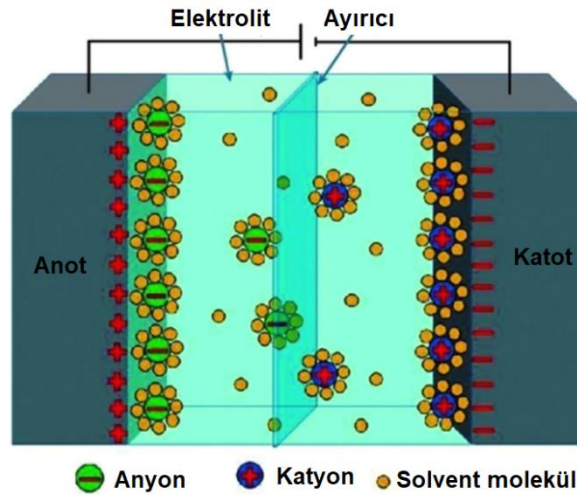
2.2.1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler

Elektriksel çift tabaka süperkapasitörler iyonların geçişine izin veren bir ayırıcıya emdirilmiş elektrolit ortamında gözenekli karbon temelli elektrodların nano gözenekli yüzeylerinde elektrostatik etkileşimler ile iyonların dönüşümlü adsorpsiyonu ile yük depolayabilen sistemlerdir. Çift katmanlı tabaka elektrolit elektrot ara yüzeyinde polarizasyon sonucu oluşan yük ayrımı sonucu meydana gelir. Elektriksel çift tabaka kapasitörün mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.5’ de verilmiştir (Muzaffar ve diğ., 2019). Elektrotlara dışardan bir akım uygulanarak şarj edildiğinde elektronlar pozitif elektrottan negatif elektroda doğru hareket ederler. Deşarj olurken de elektronlar negatif kutuptan pozitif kutba doğru ilerlerler. Yük depolanırken elektrot yüzeyleri ile elektrolit ara yüzeyinde elektriksel bir çift tabaka oluşmaktadır. Bu tabakanın ilki elektrot yüzeyine adsorplanmış yükler ile Hemholtz tabakası oluşturur. Diğer tabakayı ise kolombik kuvvetlerin etkisi ile zıt yüklü yüzeyde difüzlenmiş halde bulunan serbest halde bulunan elektrolit iyonları oluşturur. Çift katmanın kalınlığı elektrolit konsantrasyonuna ve iyonların büyüklüğüne bağlıdır. Konsantre elektrolitler için bu tabaka 5-10 Å civarındadır (Muzaffar ve diğ., 2019).

19.yy da Von Helmholtz koloidal partiküllerin elektrot yüzeyinde zıt yük dağılımlarını araştırırken yük depolama mekanizmasını göstermiştir (Petreus ve diğ., 2008). Elektriksel çift tabakadaki şarj depolama modeline göre elektrot-elektrolit arayüzeyindeki mesafeleri koruyan

iki zıt yük katmanının aynı anda oluştuğunu belirtmiştir (Kruusma ve diğ., 2016). Helmholtz modeli elektrolit yoğunluğunu açıklayamamıştır ve elektrolitteki iyonların serbest bir şekilde hareket etmediğini öne sürmüştür. Gouy ve Chapman modeline göre yükün elektrolit çözeltisinde dağınık bir şekilde sürekli dağıldığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte Stern 1924 yılında yeni bir model öne sürerek bu iki modeli birleştirmiş ve iyonların farklı boyutlarda ve farklı bölgelerde bulunabileceğini belirtmiştir. Elektrod yüzeyinde iyonların yoğun bir şekilde bulunduğunu elektrod yüzeyinden elektrolite doğru difüzyona uğramış iyonların bulunduğunu belirtmiştir (Burke, 2007) (Endo ve diğ., 2001) (Piacenza, Presentato ve Turner, 2018).

İyonların gözeneklere hareket etmesi elektrod yüzeyinin gözenek boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Eğer gözenekler iyon çapından çok küçükse iyonlar gözeneklere erişemez ve süperkapasitörün kapasitesinin düşük olmasına sebep olmaktadır (Sharma ve Bhatti, 2010). Çeşitli çalışmalar hidratize olmuş iyonların 0.5 nm boyutun altındaki gözeneklere erişemediği ve 1 nm' den küçük gözeneklerin organik elektrotlar için uygun olmadığı düşünülmektedir (Gamby ve diğ., 2001), (Shi, 1996).



Şekil 2.5: Elektriksel çift tabaka süperkapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi (Muzaffar ve diğ., 2019).

Elektrotların üretiminin kolaylığı ve düşük maliyeti ise bu tip süperkapasitörleri avantajlı kılmaktadır. Birçok bilimsel araştırmada yüzey alanı büyük ve aktif karbon gibi hafif elektrod malzemeleri seçilerek spesifik kapasitesinin en üst seviyeye çıkarılması ve aynı zamanda sulu olmayan elektrolitlerin kullanımı ile çalışma voltaj aralığının artırılması sağlanmıştır. Örneğin

Bir psödokapasitif elektrotta farklı yük depolama mekanizmaları olabilmektedir. Sisteme potansiyel uygulandığında geçiş metali oksitlerin redoks reaksiyonları görülürken, iletken polimerlerde dönüşümlü olarak elektrokimyasal doping-redoping olayları görülmektedir (Conway ve Pell, 2003), (Simon ve Burke, 2008). Bu elektrotları oluşturmak için karbon bazlı malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Faradayik olaylar bir elektrodun spesifik kapasitansını arttırmaktadır. Bir psödokapasitörün kapasitansı, elektriksel

çift tabaka kapasitörünkinden 10-100 kat daha yüksek olabilmektedir. Ancak faradik olaylar nedeniyle güç performansı elektriksel çift tabaka kapasitörlerden daha düşüktür (Béguin ve diğ. 2006),(González ve diğ., 2016). Geleneksel pillerdeki gibi redoks reaksiyonlar elektrotların şişmesine ve bükülmesi neden olarak süperkapasitörün mekanik dayanımını azaltabilmektedir. Düşük çevrim ömrü materyalin kullanımını kısıtlayan bir dezavantajdır.

RuO_2 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 gibi elektroaktif maddelere potansiyel uygulandığında elektrosorpsiyon veya redoks reaksiyonları ile elektrotların kapasitansları yükselebilmektedir. Elektrosorpsiyon işlemi Cl^- Br^- vb. gibi anyonların elektrot yüzeyinde elektrosorpsiyon ile elektroda elektron katkısında bulunmasıdır (Chen,ve diğ., 2017).

Geçiş metali oksitleri arasında ideal kapasitif davranışı sebebiyle en çok araştırılan malzeme 1300 F/g teorik kapasitansa sahip RuO_2 'dir. Ancak bu zaman kadar maksimum 720 F/g spesifik kapasitansa ulaşılmıştır. Yüksek kapasitans veriminin nedenleri, elektrokimyasal geri dönüşüm gerçekleştirmesidir. RuO_2 ' de sulu elektrolit içerisinde gerçekleşen yük depolama reaksiyonunda gösterilen elektrokimyasal protonasyondur (Boehm, 2002).



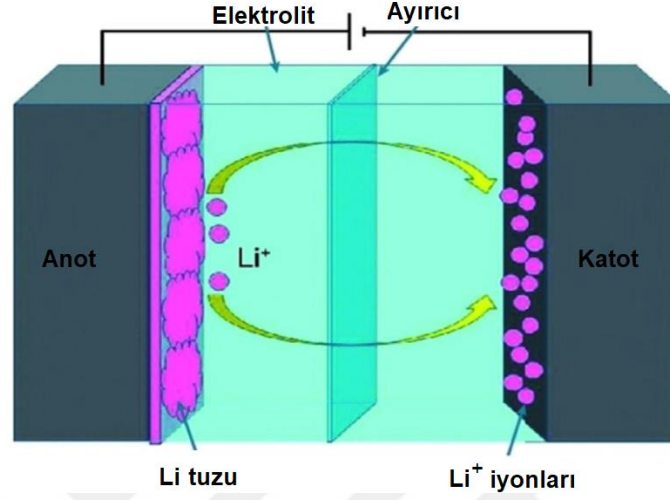
Sulu ortamda RuO_2 'nin asidik ortamda 350 F/g spesifik kapasitansa sahipken sulu ortamda daha yüksek spesifik kapasitans göstermesinin nedeni RuO_2 ' nin redoks reaksiyonlarını kolaylaştıran yüksek protonik ve elektronik iletkenliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Muzaffar ve diğ., 2019).

Faradik reaksiyonların meydana gelebilmesi voltaja bağlı difüzyon faktörüne bağlıdır. Bu reaksiyonlar solvate olmuş iyonlardan daha küçük boyuta sahip desolvate iyonları içerir (Sathyamoorthi ve diğ., 2016). Özetle elektrodun yüzeyi, gözenek boyutları iyon adsorpsiyon için kimyasal afinitesi psödokapasitörlerin kapasitans değerlerini arttırmak için en önemli özellikleridir.

2.2.3. Hibrit Kapasitörler

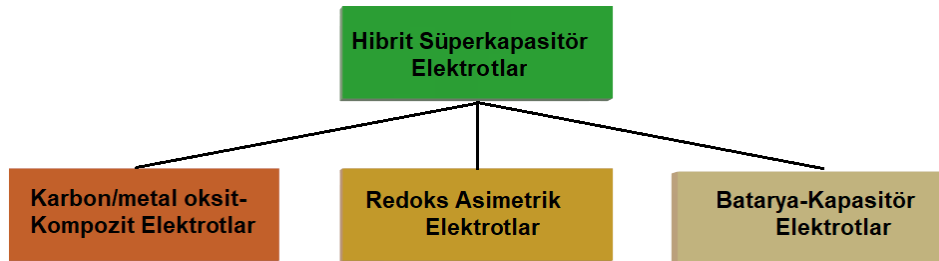
Hibrit kapasitörler elektrostatik ve redoks reaksiyonlarının gözlendiği hem elektriksel çift tabaka hem de psödokapasitör sistemlerinin özelliklerinin ikisinin bir arada olduğu sistemlerdir. Hibrit süperkapasitörler grafen, grafit, metal oksitler, iletken polimerler ve aktif karbon gibi materyallerin bir araya getirilmesiyle oluşmaktadır(Poonam ve diğ., 2019).

Yapılan çalışmalarla diğer süperkapasitör tiplerine kıyasla enerji yoğunluğunun artırılması amaçlanmıştır. Şekil 2.7’ de Li tuzu ve karbon elektrottan oluşan hibrit süperkapasitörün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.7: Hibrit süperkapasitörün yük depolama mekanizmasının şematik gösterimi (Muzaffar ve diğ., 2019).

Polimer esaslı hibrit kapasitörlerde iletken polimerlerde ise yükün şarj ve deşarjı sırasında redoks reaksiyonundan yararlanılır. Oksidasyon veya doplama işlemi sırasında iyonlar polimer zincirine aktarılır sonrasında ise tekrar iyonlar çözeltiye transfer olurlar. Hibrit süperkapasitörün performansı hem elektrotlara hem de elektrolite bağlıdır. Bu yüzden elektrot malzemeleri için uygun elektrolit tipinin seçilmesi önemlidir. Şelik 2.8’ de gösterildiği gibi hibrit süperkapasitörleri oluşturan elektrotların tipine göre 3 sınıfta incelenmektedir.



Şekil 2.8: Hibrit süperkapasitör elektrotların sınıflandırılması.

İlki iletken polimerler veya metal oksitler ve karbon içeren elektrotlardır. Bu sistemlerde hem fiziksel hem kimyasal olarak yükün depolanmasını mümkün kılmaktadır. Karbon temelli malzeme elektriksel çift tabaka kapasitörü olarak işlev görürken metal oksitler veya iletken polimerler psödokapasitör olarak çalışırlar. İkinci tip hibrit süperkapasitörler redoks özelliği gösteren iki farklı malzemenin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Üçüncü tip hibrit süperkapasitör ise batarya tipi özelliği gösteren elektrot malzemeleriyle oluşturulan kapasitörlerdir (Muzaffar ve diğ., 2019).

Süperkapasitörlerde enerji ve güç yoğunluğu oldukça önemlidir. Bu kriterlerin sağlanması ile cihazlarda kullanılabilmesi mümkündür.

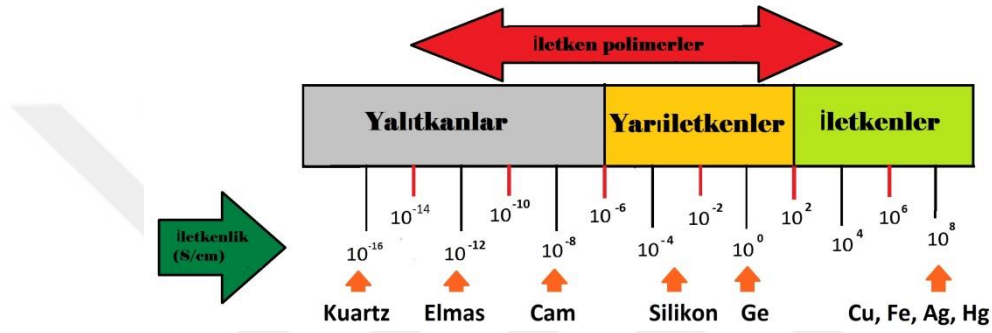
2.3.İLETKEN POLİMERLER

Bilim insanları farklı birçok çalışma alanlarında düşük maliyetli, hafif, kolay sentez yöntemleri ile arzu ettikleri yüksek performans özellikli malzemeleri elde etmek amacıyla birçok alanda yoğun çalışmalar yapmaktadır. Polimerler bu koşulları karşılayabilecek maddelerin başında gelmektedir. Monomer adı verilen basit birimlerin çeşitli reaksiyonlarla bir araya gelmesiyle oluşan bu makromoleküller doğal veya sentetik maddelerin de bir sınıfını oluşturmaktadır. Örneğin proteinler, selüloz, nükleik asitler dahil olmak üzere elmas, kuartz, beton, cam, plastik, kauçuk gibi malzeme bu gruba girmektedir. Enerji, inşaat, sağlık, gıda ve sayılabilecek çok sayıda alanda daha fonksiyonel malzemeler elde etmek için polimerler kullanılmaktadır. İletken polimerlere fonksiyonel çeşitli grupların bağlanmasıyla oluşan çeşitli özellikteki malzemeler biyoelektronik alanında alternatif birçok uygulama alanı bulmaktadır. İletken özellik gösteren metallerin bu zamana kadar göstermiş olduğu özelliklerin ötesinde bu malzemeler çok yönlü benzersiz özellikler gösterdiği görülmüştür. Ayrıca hidrojeller, karbon bazlı malzemeler gibi organik veya inorganik malzemelerle bir araya getirilerek yüzey, elastikiyet, biyobozunurluk gibi özellikler geliştirilmiş, ilaç salım sistemleri, enerji depolama sistemleri, (bio)sensörler gibi birçok uygulama alanında kullanılmıştır (Song ve diğ., 2019). Yüksek iletkenlikleri, kimyasal ve termal kararlılıkları, düşük maliyet, iyon doplama yeteneği, kolay sentezlenebilmesi gibi özelliklere sahip olması geçiş metallerinin oksitlerinden ve karbon temelli malzemelerden çok daha fazla ilgi görmesine neden olmuştur. Özellikle süperkapasitörlerde polimer yapılarının nano boyutta olması, geniş aktif yüzey alanına sahip olması ve bu aktif alanlar arasındaki bağlantılar sayesinde yüksek elektron transferine, elektrolitin de polimer içerisine daha fazla nüfus etmesine kolaylık sağlar. Böylelikle

elektrotlarda şarj depolama özelliğini arttırmıştır (Zhang ve diğ., 2019). Malzeme kalınlığının kontrol edilebilmesi, sentezleme sırasında katkılama yapabilme imkânı ve film şeklinde malzemelerin üretilmesine olanak sağladığı için elektrokimyasal yöntem de sıkça kullanılır. Biyomedikal uygulamalarda kompleks malzemeler elde etmek için proteinler, polisakkaritler gibi negatif yüklü biyolojik makromoleküller gibi herhangi bir anyonik türün eklenmesiyle elektrokimyasal olarak üretilebilirler. Ppy (Polipirol) bazlı iletken polimerlerin biyolojik olarak doğrudan dokularla temas halinde bulunduğu birçok araştırma mevcuttur (Ateh, Navsaria ve Vadgama, 2006). Bu fonksiyonel özellikleri yönüyle yeni nesil biyomalzemelere katkıda bulunabilecek bir malzeme olabileceği sonucunu bize vermektedir. Son yıllarda biyomedikal uygulamalar için kullanılan polimerlerin biyouyumluluk ve biyobozunur özelliklerinin yanı sıra ayrıca elektroaktif özellik gösteren polipirolün anti-kanser çalışmaları için ilaç salım sistemlerinde kullanılan çalışmaları mevcuttur (Samanta ve diğ., 2018).

Polimer sınıfında yer alan iletken özellik gösteren polimerler ileri araştırmalara yeni bir platform sağlayan umut verici organik malzemelerdir. Aynı zamanda zincir yapılarında tek ve çift bağ bulundurdıklarından dolayı konjuge polimerler olarak da adlandırılırlar. Polimerlerin iletkenlik özellik gösterebilmeleri için konjuge çift bağ içeren yapıların olması gerektiği Grarum ve diğ. (1963) tarafından yapılan araştırmalarla literature kazandırılmıştır (S. H., 1963). Oluşan iletken polimerde karbon atomları arasındaki bağların tek ve çift bağlar şeklinde dizilmesiyle oluşturduğu konjuge yapıda kuvvetli bir olan sigma (σ) bağı ve zayıf bağ özelliği gösteren bir pi (π) bağı mevcuttur. Diğer taraftan yapılarındaki delokalize elektronlar ve bu elektronların ortak kullanımı sayesinde monomer yapılarına göre farklı özellikler kazanırlar (Dast, 1996). Polianilin (PANI) (Gupta ve Miura, 2006), polipirol (PPy) (Duchet, Legras ve Demoustier-Champagne, 1998), politiyofen (PTh)(Meer, Kausar ve Iqbal, 2016), polivinilpirolidon (PVP)(Meer, Kausar ve Iqbal, 2016), poly(3,4-Etilendioksitiyofen) (PEDOT) (Mantione ve diğ., 2017), poliasetilen (PAC)(Bernier, Rolland ve Bernier, 1980), poli(m-fenilendiamin (PMPD) (Meer, Kausar ve Iqbal, 2016), polinaftalinamin (PNA) (Riaz ve diğ., 2008), poli(p-fenilen sülfür) (PPS) (Meer, Kausar ve Iqbal, 2016) bu grupta örnek gösterilen bazı polimerlerdir. İletken polimerin sentezi kimyasal veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Olay ortamda katyonik bir radikal oluşması ile başlar. Kimyasal oksidasyon işleminde genellikle HClO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , H_2O_2 ve Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} tuzları kullanılır(Ashraf ve diğ., 2007), (Meer ve diğ., 2016). Elektrokimyasal polimerizasyon ise herhangi bir kaynaktan sisteme monomer oksidasyonunun başlayacağı potansiyelden daha

pozitif bir potansiyel uygulanması ile sağlanır (Dast, 1996). Yalıtkan grup ve yarı iletken grup aralığında yer alan iletken polimerlerin iletkenlik aralığı Şekil 2.9’ da verilmiştir (Jaiswal ve Menon, 2006). Yük transfer yoluyla kimyasal olarak, elektrokimyasal olarak, foto-doping yöntemi ve şarj-enjeksiyonu gibi çeşitli tekniklerle metallere yakın yüksek iletkenlik göstermeleri sağlanabilir (Jaiswal ve Menon, 2006). Kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonlarında zincire katılamayan iyonlar da dop-iyon olarak adlandırılır ve bu iyonlar da polimerin iletkenliğine katkı yapar (Meer ve diğ., 2016).



Şekil 2.9: Doğada bulunan bazı malzemelerin iletkenlik aralığı.

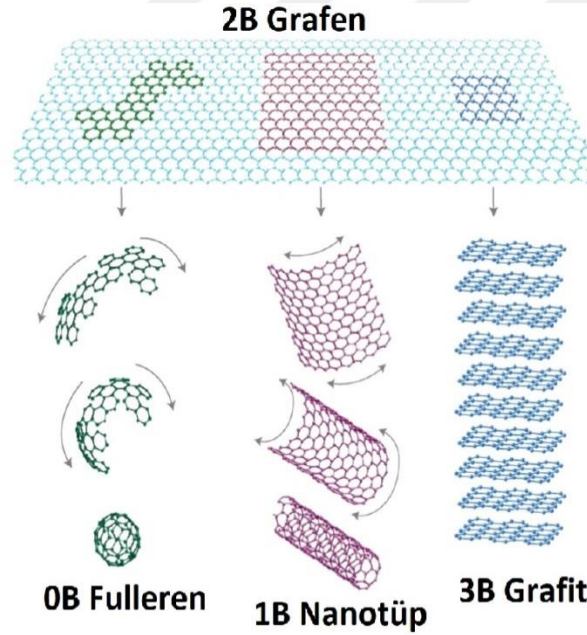
Polimerlerin elektronik iletkenliği Band Teorisi ile açıklanmaktadır. Yapıdaki moleküler orbital sayısı arttıkça değerlik ve iletkenlik bant mesafesi birbirine yaklaşır. Yasak enerji band eşik enerjisinin büyüklüğü ve bu eşik enerjisiyi geçen elektronların sayısı ile malzemelerin iletkenlikleri gruplandırılır. İletken polimerlerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak enerjinin yarı iletkenlerde olduğu gibi 1.4-3 eV olduğu bulunmuştur (A. N. Papathanassiou, J. Grammatikakis, 2005).

Devredeki elektriği iyonik yapılar ile ileten polimerler de mevcuttur. İyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında genellikle elektron verici bir grup vardır. NaCl’ ün elektriği iletme mekanizmasının dayanarak ortamda bulunan elektrolitin anyonik veya katyonik grupların zayıf bir bağ oluşturmasıyla bir ya da iki polimerin eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında elektronlar taşınacaktır. Polimerin esnek yapıda olması, iyon göçüne izin verecek kanallarının olması iyonların bir gruptan başka bir polimer zincirine transfer olması ile iletkenlik sağlanabilir (M, 2005).

Yüksek elektriksel ve iyonik iletkenlikleri, çevresel ve termal kararlılıkları ve kolay işlenebilir olması açısından enerji depolama sistemleri süperkapasitörlerde, sensörlerde, biyomedikal cihazlarda, güneş pillerinde, elektromanyetik malzemelerde, giyilebilir malzeme teknolojilerinde gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Zhang ve diğ., 2019).

2.4.GRAFİT, GRAFEN OKSİT, GRAFEN

Doğada yaygın olarak bulunan karbon elementinin sıfır boyutlu fulleren, 1 boyutlu nanotüp, 2 boyutlu grafen ve 3 boyutlu grafit ve elmas gibi çeşitli allotropları vardır. Grafit, nanotüp ve fulleren yapısı grafen tabakasının sırasıyla istiflenmesi, yuvarlanarak silindirik veya küresel bir yapıların oluşmasıyla Şekil 2.10’ da gösterildiği gibidir (Lemine ve diğ., 2018).

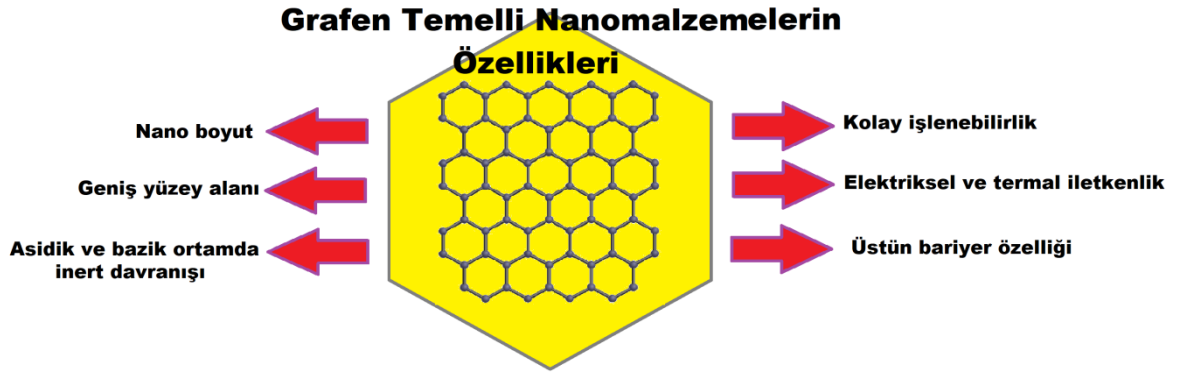


Şekil 2.10: Karbon allatropları(Lemine ve diğ., 2018).

Doğal bir mineral olan grafit, elektriksel, termal ve fonksiyonel özellikleri nedeniyle enerji depolama sistemleri ve birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle enerji depolama sistemlerinde uzun çevrim ömrüne sahip bir malzemedir (Ke ve Wang, 2016).

Grafitin çeşitli tekniklerle tek tabakalı hale dönüştürülmesiyle elde edilen yapıya grafen denir. Grafen üstün elektrik, elektronik ve optik özelliklere, ayarlanabilir enerji bant aralığına, mükemmel ısı iletkenliğe ve yüksek mukavemete sahip olması sebebiyle küresel anlamda ilgi duyulan bir malzemedir (Lemine ve diğ., 2018).

Günümüzde çevre dostu ve ekonomik olması açısından elektrokimyasal enerji depolama uygulamalarında, süperkapasitörlerde veya ultrasüperkapasitörlerde, ve bunların uygulama alanları olan elektrikli araçlarda, hibrit elektrikli araçlarda, taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Süperkapasitörler diğer enerji depolama sistemlerine kıyasla uzun çevrimsel ömürleri (>100000), yüksek güç yoğunluğu ve hızlı şarj özellikleri gibi avantajlarıyla dünya çapında talep görmektedir. Süperkapasitörler için birkaç karbonlu nanaomalzeme elektrotlar kullanılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüpler yaygın olarak kullanılan nanomalzemelerden biridir. Teorik olarak $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ özgül yüzey alanına sahiptir ve hazırlanan süperkapasitör elektrotları aynı zamanda iyi bir spesifik kapasitans sergilemektedir (Izadi-Najafabadi A. ve diğ., 2010). Ancak tek duvarlı karbon nanotüplerin sınırlı yüzey alanı ve üretim maliyetinin yüksek olması süperkapasitörler alanında kullanımını kısıtlamıştır (Li Li ,Zhanga X. S., 2009). Teorik olarak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ özgül yüzey alanına sahip grafen ise yüksek elektriksel iletkenliği, geniş potansiyel aralığı, kimyasal kararlılığı ve esnekliği sebebiyle bu alanda çok daha umut verici bir malzemedir (Shao, Y.ve diğ., 2015).

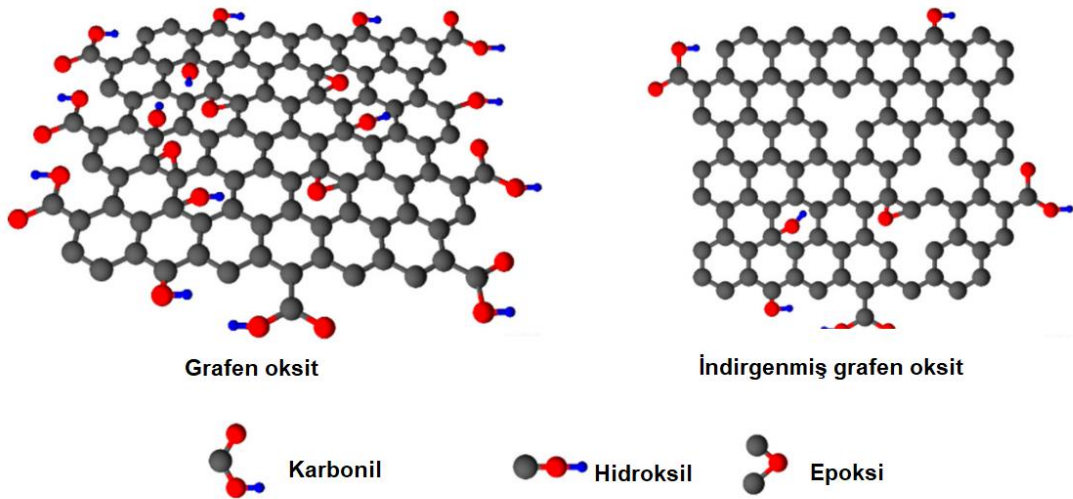


Şekil 2.11: Grafen temelli nanomalzemelerin özellikleri.

Grafen için en çok kullanılan hazırlama teknikleri, Geim ve Novosev tarafında geliştirilen mekanik eksfoliyasyon, kimyasal buhar birikimi (CVD) ve kimyasal olarak grafen şeklinde sıralanmaktadır. Mekanik eksfoliyasyon ve kimyasal buhar birikimi yöntemi ile sentezlenen grafen mükemmel özellik gösterir ancak üretim veriminin düşük maliyetinin yüksek olması süperkapasitör alanında kullanımı için avantajlı olmamaktadır (Li ve diğ., 2019). Kimyasal yöntemlerle elde edilen grafen oksit ve buradan elde edilmiş indirgenmiş grafen oksit çok daha ucuz ve kullanışlı bir yöntemdir. Grafen oksit genellikle Hummers metoduna göre

üretir. Bu yöntemde nitrik asit, sülfürik asit, potasyum permanganat gibi oksidanlar ile grafit tabakalarının pul pul dökülmesi sağlanır. Sonrasında çeşitli hidrazin, borhidrit gibi indirgeyiciler kullanılarak grafit oksit grafit indirgenir (Lemine ve diğ., 2018). Şekil 2.12’de kimyasal yapıları verilmiştir. Grafitin tek bir tabakasının Elektriksel çift tabaka kapasitansı teorik olarak ölçüldüğünde ~550 F/g olarak hesaplanmıştır. Çeşitli yöntemlerle elektrotlara modifiye edilen grafitin yüzey alanının büyük bir kısmına elektrolit nüfuz edemediğinden grafit dayalı süperkapasitörlerde spesifik kapasitesinin ~200 F/g olduğu görülmüştür (Wang, Y. ve diğ., 2009).

Süperkapasitör alanında sıklıkla çalışılan PEDOT, PPy, PANI iletken polimerlerin düşük maliyetleri, iyi elektriksel iletkenlikleri ve teorik olarak büyük spesifik kapasitelere sahip olması bir yandan bu malzemeleri çekici kılarken diğer yandan düşük çevrimsel ömürleri, şarj-deşarjları sırasında yapısındaki hacimsel değişimler bu malzemeleri bu alanda sınırlamaktadır. Araştırmacılar bu organik moleküllerin özelliklerini geliştirmek için iletken polimerlerle grafiti bir araya getirerek oluşturdukları kompozitlerin olağanüstü elektrokimyasal ve mekaniksel davranışlar sergilediğini görmüştür. Yüksek yük mobilite özelliğine sahip iletken polimerlerin daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabilmeleri için psödokapasitif özellik gösteren karbon bazlı malzemelerle bir araya getirildiğinde süperkapasitörlerin özelliklerinin arttığı görülmüştür. Grafit birçok aktif yüzeyi sayesinde monomeri adsorbe edebildiği için polimerizasyonlarda iyi bir substrat görevi de görür.



Şekil 2.12: Grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksitin kimyasal yapıları (Lemine ve diğ., 2018).

Grafen üretiminde en büyük sorunlardan biri grafen tabakalarının toplanması ve yeniden bir araya gelmesidir. Bu sorunu gidermek için sülfonatlanmış grafen kullanılmıştır. Saf grafen ile kıyaslandığında sülfonatlanmış grafen (SG) çok daha yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduğu görülmüştür. Lai ve ark. (2012) PPy/SG polimerizasyonu ile hazırlanan kompozitin 1M H₂SO₄ içinde 1A/g' da 360 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır (Lai, L. ve diğ., 2012).

Zhu ve diğ. (2015) aynı şekilde kompozitlerin morfolojisini ve yapısını kontrol edebilmek amacıyla Polpirol ile grafen içeriğini ayarlayarak homojen bir nano yaprak kompoziti elde etmiştir. 0.2 A/g' da 255.7 F/g kapasitans değeri sergilemiştir ve 1000 çevrimden sonra bile % 93 kapasitans değerini koruduğu görülmüştür. Bu yapı elektrolit iyonlarının adsorpsiyonu için daha erişilebilir bir yüzey alanı sağlamıştır (Zhu, J. ve diğ., 2015).

Grafen başka bir çalışmada çekirdek/kabuk tipi yapıdaki kompozitlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır. Qi ve diğ. (2018) Katı hal esnek süperkapasitörler için çekirdek/kabuk yapıdaki boru şeklinde PPy nanotüpleri elde etmişlerdir. Oluşan bu yapı ile yüzeyin tamamen korunduğu gibi elektron transferi içinde işlev gördüğünü tespit etmişlerdir. 1.8 mA/cm²' de 128 F/cm² alan kapasitans değerine, 11.4 µWh/cm² güç yoğunluğu, 720 µWh/cm² enerji yoğunluğu değerlerine ulaşmışlardır. Ayrıca %80' in üzerinde çevrimsel kararlılık göstermiştir (Qi, K. ve diğ 2108).

PEDOT' un polimerizasyon metoduna bağlı olarak 70 ile 130 F/g arasında kapasitans değeri vardır. Diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında PEDOT' un oksitlenmiş halinin çevrimsel stabilitesi yüksektir ancak düşük spesifik kapasitans değeri süperkapasitör uygulamalarını kısıtlamıştır. Alvi ve ark. (2011) grafen ile PEDOT' un kompozitini oluşturarak 2 M HCl' de 304 F/g ve 2 M H₂SO₄' de 10 mV/s tarama hızında 261 F/g değerlerine ulaşmışlardır (Alvi ve diğ., 2011).

Son yıllarda birçok metal oksit grafen/PEDOT ile kompozit oluşturularak süperkapasitör elektrodu olarak kullanılmaktadır. Grafen elektriksel iletkenliği artırırken metal oksitlerin yapıya eklenmesiyle spesifik kapasitansı arttırmıştır. EDOT indirgeyici ajan ve monomer görevi görürken grafen oksit oksitleyici şekilde davranır. Bunun yanında grafen, PEDOT 3 boyutlu ağ yapısı oluşturarak iyon transferinin artmasını sağlar ve böylelikle yüzey alanı artmış olur.

2.5.METAL OKSİTLER

Gelişmiş yüksek performanslı enerji depolama sistemleri için geçiş metal oksitlerin spesifik enerji yoğunluklarının yüksek olmasından dolayı elektriksel çift tabaka kapasitörler ile kıyaslandığında psödokapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılması büyük ilgi görmüştür. Rutenyum oksit (RuO_2), mangan oksit (MnO_2), nikel oksit (NiO), kobalt oksit (Co_3O_4) ve vanadyum oksit (V_2O_5) gibi çeşitli geçiş metalleri oksitleri yüksek teorik spesifik kapasitansları sebebiyle yaygın olarak kullanılan metal oksitlerdendir. Geçiş metali oksitlerden yüksek spesifik kapasitans elde etmeyi engelleyen faktör yüksek miktarlarda sentezlendiğinde toprak oluşturmastır. Bu da dayanımını azaltıp iletkenlik özelliklerini düşürmektedir (Agnihotri ve diğ., 2017). Elektriksel çift tabaka özellik gösteren malzemelerle bir arada kullanılarak farklı bileşenlerin sinerjik etkisi ile iyonik ve elektronik iletkenlikleri önemli ölçüde arttırılabilir (Fan ve diğ., 2015).

İyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olan RuO_2 , yüksek spesifik kapasitans davranışına sahip (700-2000 F/g) önemli bir elektrod malzemesidir. RuO_2 ' nin hazırlanması yüksek maliyetli olmasına rağmen elektriksel çift tabaka elektrotlarına ve iletken polimer elektrotlarla kıyaslandığında spesifik enerjisinin yüksek olması RuO_2 ' i önemli bir malzeme yapmıştır. Aynı zamanda kompozit yapılarının oluşturulması ile yüksek performanslı süperkapasitörler elde edilmiştir. Balan ve diğ. (2013) karbon nanofiber- RuO_2 -benzimidazol üçlü kompoziti oluşturarak 1.3 V'luk çalışma potansiyeline sahip 20 mV/s tarama hızında 1060 F/g spesifik kapasitansa sahip malzeme elde etmişlerdir (Balan ve diğ. , 2013), (Amirul ve diğ., 2020).

MnO_2 faradik özellik gösteren yüksek spesifik kapasitansa sahip (1370 F/g) tercih edilen metal oksitlerdendir(Radhamani, Krishna Surendra ve Ramachandra Rao, 2018). Bununla birlikte pratikte MnO_2 ' nin ticari uygulamalarda kullanımını kısıtlayan yönü zayıf iyonik(10^{-13} S/cm) ve elektronik iletkenliğe ($10^{-5} - 10^{-6}$ S/cm) sahip olmasıdır (Yu ve diğ., 2016). Son zamanlarda metal oksitlerin karışımları kullanılarak süperkapasitör uygulamalarında daha yüksek kapasitans değerlerine ulaşıldığı görülmüştür. Radhamani ve diğ. ZnO@MnO_2 çekirdek-kabuk yapıları nanofiberler sentezlemişlerdir. MnO_2 nanoyapıların yüzey üzerinde TEM ile görüntülenen muazzam yayılımı ile iyon difüzyonu için mesafeyi kısaltarak 3 elektrotlu sistemde 907 F/g'lık spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır (Conway ve Pell, 2003).

NiO 2584 F/g teorik spesifik kapasitansa sahip toksik olmayan, büyük yüzey alanına sahip ucuz üretim maliyetli metal oksit türlerindendir. Kolay bir şekilde birçok nano yapısı hidrotermal, kimyasal daldırma, solvotermal, mikrodalga ve elektrokimyasal olarak hazırlanabilmektedir (Poonam ve diğ., 2019). Araştırmacıların son zamanlarda odaklandıkları en önemli konu hızlı bir şekilde elektron transferi yapabilen modifiye yapıların geliştirilmesidir.

Kolay sentezlenebilmesi, redoks özellik göstermesi, yüksek teorik spesifik kapasitansa (3560 F/g) sahip olması nedeniyle Co_3O_4 ideal bir psödokapasitör elektrot malzemesi olarak görülmektedir. Co_3O_4 'ün elektrokimyasal özellikleri büyük ölçüde üretilen malzemenin yapısal, morfolojik özelliklerine ve yapının Co^{+3} veya Co^{+2} gibi hangi değerlikte olduğuna bağlıdır (Nguyen ve Montemor, 2019). Bu sebeple daha iyi bir yük depolama performansı elde edebilmek için nanokompozit formlarının geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Lityum iyon pillerle kıyaslandığında düşük üretim maliyeti, 3625 F/g (Fe_2O_3), 2606 F/g (FeOOH) ve 2299 F/g (Fe_3O_4) yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip demir oksit bazlı yapıların süperkapasitör uygulamalarında kullanılması için umut vadeden malzemelerden olduğu öne sürülmüştür (Ho ve diğ., 2014).

TiO_2 çevre dostu n-tipi metal oksiti yarı iletken olarak kabul edilmektedir. Hava ve güneş ışığı sistemlerinde veya içmekan flüoresan ışınlaması altında ortamda bulunan zararlı organik veya inorganik kirleticilerin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır (Lin, Yu ve Liou, 2009). Zayıf iletkenlik gösteren TiO_2 elektrokimyasal kapasitörler için elektrot malzemesi olarak çok uygun olmasa birçok araştırmada bu amaçla kullanılmıştır (Ho ve diğ., 2014), (Tao ve diğ., 2007).

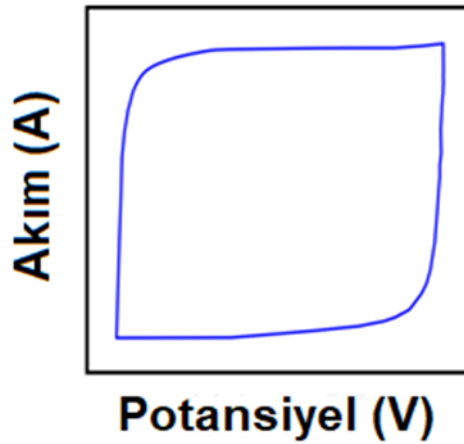
Redoks aktif geçiş metalleri arasında olan V_2O_5 çeşitli oksidasyon basamakları (V^{2+} ile V^{5+}), katmanlı yapısı nedeniyle psödokapasitif elektrot olarak kabul edilmektedir. Süperkapasitörler için V_2O_5 ve karbon temelli kompozitler ile çalışmalar yapılmıştır (Ndiaye ve diğ., 2018), (Amirul ve diğ., 2020). Thangappan ve diğ. (2014) elektrospining yöntemi ile $\text{GO}/\text{V}_2\text{O}_5$ nanofiber yapıları elde etmişlerdir. $550\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsinasyon işlemi ile boyutlarını 200 ile 90 nm' a kadar küçültmüşler ve oldukça pürüzlü bir yüzey elde ederek 2 M KOH elektroliti ortamında 10 mV/s tarama hızında 453.8 F/g spesifik kapasitans değerine ulaşmışlardır (Thangappan ve diğ., 2014).

2.6.SÜPERKAPASİTÖRLERİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Süperkapasitörleri oluşturan elektrotların ve süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarının incelenmesi için çevrimsel voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden yararlanılır.

2.6.1. Çevrimsel voltametri (CV) tekniği

Çalışma ve karşıt elektrot ile oluşturulan bir elektrokimyasal hücrede belirli bir potansiyel aralığında tarama hızına bağlı olarak pozitif ve negatif yönde yapılan tarama ile sistemde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan akım-potansiyel voltammogramından yararlanılan bir analiz yöntemidir. Bir süperkapasitörün kapasitif özeliğinin incelenmesi için en yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal analiz yöntemlerindendir. Çevrimsel voltametrde elektriksel çift tabaka süperkapasitörler dikdörtgen bir alan verirken psödokapasitörlerde faradik reaksiyonlar sonucu redoks pikleri görülür. Pozitif alana doğru oksidasyon gözlemlenirken negatif alandaki pik ise redüksiyon olayını simgelemektedir.



Şekil 2.13: Tipik çevrimsel voltametri eğrisi.

Ayrıca süperkapasitörü oluşturan çalışma elektrodunun kapasitans özelliği incelenmesi için sisteme referans ve karşıt elektrodun eklenmesiyle üç elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.13’ de tipik elektriksel çift tabaka kapasitörlere ait çevrimsel voltametri eğrisi voltamogramı verilmiştir.

Süperkapasitörlerin performanslarının incelenmesi için değerlendirilen en önemli parametrelerden biri spesifik kapasitans değerleridir. C_s ile gösterilen bu parametre çevrimsel voltametri eğrisinin altında kalan alandan yararlanılarak hesaplanabilmektedir (Waheed vd., 2015).

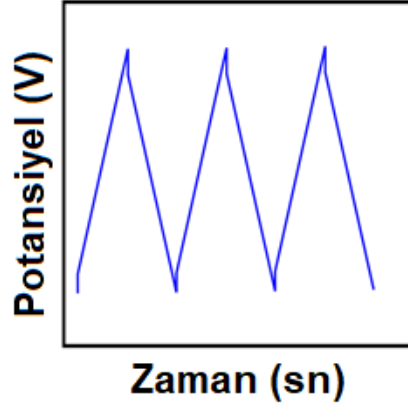
$$C_s = \frac{1}{m \nu (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I dV \quad (2.9)$$

Burada:

- ❖ C_s = spesifik kapasitans [F/g]
- ❖ V_1 = anodik potansiyel [V]
- ❖ V_2 = katodik potansiyel [V]
- ❖ ν = tarama hızı [V/s]
- ❖ I = akım yoğunluğu [A/cm^2]
- ❖ V = potansiyel [V]
- ❖ m = elektrottaki aktif malzeme miktarı [g/cm^2]

2.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği

Bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodu ve karşıt elektrotta oluşan sistemin sabit akım altında potansiyelin zamanla değişim grafiğini veren voltamogramlardır. Çevrimsel voltametrimin yanında bir malzemenin kapasitif özellik gösterip göstermediğinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Öncelikle sistemin sabit akım altında şarj edilmesi sağlanır. Ardından uygulanan akım durdurularakdeşarjı sırasında potansiyel değişimi incelenerek süperkapasitör davranışı incelenmektedir. Şekil 2.14’ de tipik elektriksel çift tabaka kapasitörlere ait galvanostatik şarj-deşarj eğrisi voltamogramı verilmiştir. Ayrıca süperkapasitörü oluşturan çalışma elektrodunun kapasitans özelliği incelenmesi için sisteme referans ve karşıt elektrodun eklenmesiyle üç elektrotlu sistem ile ölçümler alınabilmektedir. Süperkapasitör hücresinin döngü ömrü testleri de süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığında belirli bir akım uygulanarak gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.14: Tipik galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

Galvanostatik şarj-deşarj eğrileri kullanılarak süperkapasitör sistemlerinin spesifik kapasitans değerleri hesaplanabilmektedir (Waheed ve diğ., 2015) (Meng ve diğ., 2017).

$$C_s = \frac{I \cdot t}{m \cdot \Delta V} \quad (2.10)$$

Burada:

- ❖ C_s = spesifik kapasitans [F/g]
- ❖ I = akım [A]
- ❖ ΔV = deşarj potansiyeli [V]
- ❖ t = deşarj süresi [sn]
- ❖ m = elektrottaki aktif malzeme miktarı [g/cm²]

Enerji depolama sistemlerinin performanslarının belirlenmesinde ve kıyaslanmasında kullanılan güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerleri süperkapasitörün spesifik kapasitans değerleriyle ilişkili olarak aşağıda verilen iki ana denklem ile hesaplanmaktadır (Muzaffar ve diğ., 2019).

$$E = \frac{1}{2} C_s V^2 \quad (2.11)$$

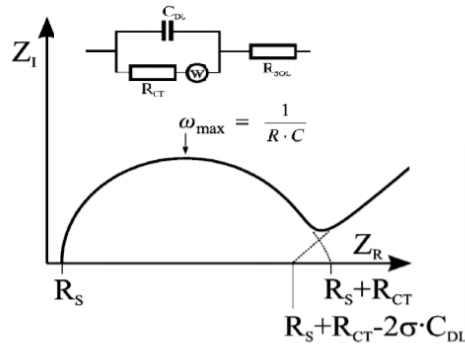
$$P = \frac{E}{t} \quad (2.12)$$

Burada:

- ❖ E = enerji yoğunluğu [Wh/kg]
- ❖ P = güç yoğunluğu [W/kg]
- ❖ t = deşarj süresi [sn]
- ❖ C_s = spesifik kapasitans [F/g]
- ❖ V = çalışma potansiyel [V]

2.6.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi belirli bir frekans aralığında uygulanan akım ile elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen olaylar hakkında bilgi edinilebilen elektrokimyasal karakterizasyon tekniğidir. Çözelti direnci, yük taşıma kapasitesi, difüzyon empedansı gibi elektrokimyasal özellikleri inceler. Sonuçlar genellikle Bode grafiği ve Nyquist grafiği olarak bilenen belirli frekans aralıklarında empedans spektrumları olarak elde edilir. Bu grafiklerden malzemelerin elektriksel dirençlerini, yüzey miktarlarındaki değişimleri, difüzyon olaylarını analiz edilebilmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyineki yük aktarımı ve elektrot çözelti ara yüzeyleri arasındaki olayların karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde empedans davranışı; ohmik direnç, kapasitans, sabit faz bölgesi ve Warburg empedansı ile tanımlanır. Birçok elektrokimyasal sistemde bu parametreler ile oluşturulan eşdeğer devrelere analiz edilmektedir (Ray ve diğ., 2018) (Muzaffar ve diğ., 2019) (Kelly-Holmes, 2016).



Şekil 2.15: Bir elektrot ile elektrolitin örnek Randles eşdeğer devresi (Yeşiller G.Ş., 2014).

Şekil 2.15’ de gösteriken Nyquist grafiğinde örnek bir empedans analizi verilmiştir. R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, C_{dl} çift tabaka kapasitansı ifade ederken W' de Walburg empedansı ifade etmektedir. Süperkapasitörler için çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci ve çözelti direnci bu grafiklerden hesaplanabilmektedir (Yeşiller G.Ş., 2014). |



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEME

- [• Karbon fiber kumaş elektrot (KF), $1 \times 6 \text{ cm}^2$ uzunluğunda çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.
- Grafit levha, $1 \times 6 \text{ cm}^2$ uzunluğunda karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.
- Pirol (Py), 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT): Karbon fiber elektrotları yüzeylerinde elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile yüzeyde polimerleşme reaksiyonu için kullanılan monomerlerdir.
- Polimerizasyon sırasında mono sülfonik asit grubuna sahip bir monomer katkılama malzemesi olarak kullanılmıştır.
- H_2SO_4 : Sülfürik asit % 99.8 saflıktadır. Pirol monomerinin polimerleşme çalışmalarında destek elektrolit olarak kullanılmıştır.
- 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat: Analitik saflıktaki bu iyonik likit 3,4-Etilendioksitiyofen monomerinin polimerleşme çalışmalarında elektrolit olarak kullanılmıştır.
- Asetonitril: Analitik saflıktaki bu madde 3,4-Etilendioksitiyofen monomerinin polimerleşme çalışmalarında solvent olarak kullanılmıştır.
- Grafit tozu: Çalışma elektrotlarına katkılama malzemesi olarak kullanılmıştır ($> 5 \text{ } \mu\text{m}$ boyutunda).
- NaCl: Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için üçlü ve ikili elektrot sistemlerinde elektrolit olarak kullanılmıştır.
- Platin Elektrot: Üçlü elektrot sisteminde polimerleşme işleminde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

- Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl): Üçlü elektrot sisteminde polimerleşme işlemlerinde ve süperkapasitörlerin üç elektrotlu sistemlerinde referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.YÖNTEM

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş kullanılmıştır. $1 \times 6 \text{ cm}^2$ boyutunda elektrotlar kesilmiştir. Kaplama işlemi yapılmadan önce safsızlıklardan arındırmak amacıyla 4/1 oranında hazırlanan su-etanol çözeltisinde ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

3.2.2. Grafit Oksit Sentezi

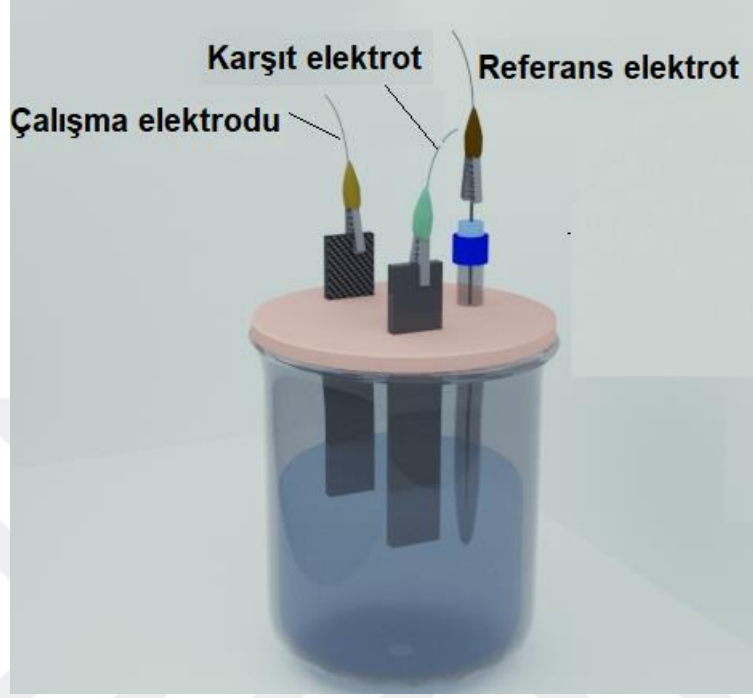
Hummers metodunun ön işlemleri kullanılarak grafit oksit sentezlenmiştir. 2 g grafit, 2 g sodyum nitrat (NaNO_3), 50 ml hidroklorik asit (HCl) içerisine eklenmiştir. Buz banyosunda manyetik karıştırıcı altında karıştırılmıştır. 2 saat sonunda karışıma 6 g potasyum permanganat (KMnO_4) yavaşça eklenmiştir. Karışım sıcaklığı 35°C 'e yükseltip 2 gün boyunca kahverengi olana kadar karıştırılmıştır. Sıcaklık 98°C 'ye çıkarılıp 200 mL su eklenmiştir. Ardından 10 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) karışıma eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır ("Chapter 3 Synthesis of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide", 2015). Elde edilen çözelti etüvde 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş ve toz halde grafit oksit elde edilmiştir.

3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem ile Kaplama İşlemi

Pirol, 3,4-Etilendioksitiyofen ve mono sülfonik asit monomerleri kullanılarak oda sıcaklığında dönüşümlü voltametri tekniği ile polimerizasyon parametreleri belirlenmiştir.

Karbon fiber kumaş elektrot yüzeyine Polipirol kaplamak için 0.5 mol/L H_2SO_4 elektrolit ortamında 0.1 mol/L Pirol monomeri içeren çözelti için 0 ve +0.9 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında 12 çevrim yaptırılarak kaplama elde edilmiştir. Daha sonra MS monomerinin Polipirol filmlerin üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda ortama katkılایıcı eklenerek aynı parametrelerde kaplama çalışmaları yapılmıştır. Bu kaplama çalışmasında çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt

elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Deney düzeneği şematik gösterimi Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1: Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre şeması.

3,4-Etilendioksitiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan EDOT polimerizasyonu için çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Elektrolit ortam olarak 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti kullanılmıştır. 3 elektrotlu sistem kurulduktan sonra ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için henüz monomer yokken 2 dakika boyunca N_2 gazı geçirilmiş ve -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 2 çevrim yaptırılarak ortam koşulları şartlandırılmıştır. Ortama 0.1 mol/L 3,4-Etilendioksitiyofen eklenmiş ve 2 dakika boyunca tekrar N_2 gazı sistemden geçirilmiştir. Aynı elektropolimerizasyon koşullarında 10 çevrim yaptırılarak ince film elde edilmiştir. Kaplamalar üzerinde MS monomeri etkisini inceleyebilmek kaplama yapılırken çeşitli MS konsantrasyonlarda aynı ortam koşullarında ince filmler üretilmiştir.

Son olarak Pırol ve 3,4-Etilendioksitiyofen monomerlerinin birlikte asetonitril çözücüsü ve 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak

Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır. Kaplama yapmadan önce sistemden 2 dakika boyunca N_2 gazı geçirilmiş ve -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 2 çevrim yaptırılarak şartlandırılma işlemi sağlanmıştır. Monomerler ortama eklendikten sonra ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için N_2 gazı geçirilmiş ve aynı elektrokimyasal koşullarda 10 çevrim yaptırılarak kaplamalar elde edilmiştir. Son olarak, hazırlanan kopolimer filmler üzerine MS etkisini inceleyebilmek için çeşitli MS konsantrasyonlarında kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Süperkapasitörün performanslarına etkisini inceleyebilmek için tüm elektrotların elektrokimyasal kaplamaları sırasında polimerizasyon ortamına belirlenen miktarda grafit oksit katkılayıcı olarak eklenerek aynı koşullarda elektrotlar hazırlanmıştır.

3.2.4. Hidrotermal Sentez Yöntemi ile Kaplama İşlemi

1/1 oranında hazırlanan etanol-su karışımının içerisine EDOT, pirol, ve bir metal tuzu eklenerek 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti hidrotermal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için teflon hazneli otoklav hücresine aktarılmıştır. Temizlenen karbon fiber kumaş elektrot da otoklav içerisindeki çözeltinin içerisine konmuştur. $180^{\circ}C$ ' de 12 saat etüvde bekletilmiştir. Hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanan elektrotlar etanol-su karışımında yıkanmıştır ve $90^{\circ}C$ ' de kurutulmuştur. Ortama MS monomeri ve GrO eklenerek aynı işlemler gerçekleştirilmiş ve bu malzemelerin etkisi incelenmiştir.

3.2.5. Elektrotların Yapısal Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotların yapısal karakterizasyonu için Bruker marka 528/D model Difüz Reflektans Fourier Transform (DRIFT) spektrometresi kullanılmıştır. Grafit oksit karakterizasyonu için Renishaw inVia Raman Microscope kullanılmıştır.

3.2.6. Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

Elektrotların yüzey morfolojilerinin aydınlatılması amacıyla Quanta FEG-450 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.2.7. Kalp Pili olarak Kullanılabilir Biyolojik Uyumlu Süperkapasitörün Biyouyumluluk Testleri

Üretilen Biyolojik uyumlu süperkapasitörlerin sitotoksosite ve implantasyon testleri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Marmara Araştırma Merkezi, Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü tarafından yapılmıştır.

3.2.7.1. Sitotoksosite Testi

“Medikal ürünlerin biyolojik değerlendirilmesi: ISO 10993-5: 2009 Tests for in vitro sitotoksosite” standartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. İncelemeler hücre ortamına elektrot malzeme maruz bırakılarak kontrol grubu ile karşılaştırılarak hücre ölümüne sebep olma potansiyeli incelenmiştir. L929 fare hücre soyu, ISO 10993-5 tarafından tavsiye edilen hücre soylarından biri olduğu için memeli sistemini temsil etmeye uygunluğu dolayısı ile seçilmiştir. L929 hücreleri sayılarak 80 x 103 hücre/kuyu olacak şekilde 12’lik kuyulara ekilmiştir. 37°C’ de % 5 CO₂ 24 saat inkübe edilmiştir. Örnekler ve kontroller hiç bekletilmeden hücrenin üzerine eklenmiş ve 24 saat 37°C’ de % 5 de inkübe edilmiştir. Örnekler, hücreler ile 24 saat temas etmiş, daha sonra mikroskopik olarak gözlemlenmiştir. Bunu takiben hücrelerin üzerine 1:50 oranında WST-1 ajanı eklenmiş ve 2 saat süre ile renk oluşumu beklenmiştir. Her kuyudan 100’er µL sıvı, 3 adet 96’lık kuyuya aktarılarak canlılık testi için mikrotplate okuyucuda 450 nm’ de ve 650 referans dalga boyunda absorbans ölçümü gerçekleştirilmiştir.

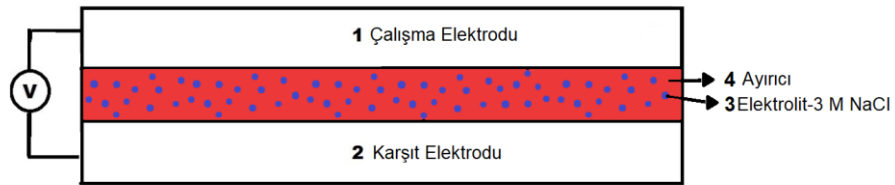
3.2.7.2. İmplantasyon Testi

İmplantasyon testi, “ISO 10993-6: 2016 Biological evaluation of medical device - Part 6: Tests for local effect after implantation”, “ISO 10993-2: 2006 Biological evaluation of medical device - Part 2: Animal welfare requirements” ve “ISO 10993-12: 2012 Biological evaluation of medical device - Part 12: Sample Preparation” protokollerine göre gerçekleştirilmiştir. Elektrot materyali uygun form ve büyüklükte olduğu için doğrudan teste tabi tutulmuştur. Negatif kontrol olarak ISO 10993-12: 2012 başlıklı dökümanda önerildiği üzere silikon kullanılmıştır. İmplantasyon testi kullanılan biyomalzemelerin implantasyon sonrası lokal etkilerinin ortaya konmasını amaçladığından dolayı mikroskopik ve makroskopik histolojik incelemeleri kapsamaktadır. Histopatolojik değerlendirme için, 3 adet 250-300 gr ağırlığında 3-4 aylık Rat/Sprague Dawley uygulama hayvanının lumbodorsal

bölgesine implante edilen elektrot malzemesinin 28 gün uygulama süresi sonunda, 10 adet test-kontrol bölgesi ve 3 adet negatif kontrol bölgeleri kullanılarak %4 paraformaldehit ile fiksasyon işlemi yapılmıştır. Fiksasyonu takiben gece boyu yıkama işlemi yapılarak ardından dehidrasyona tabi tutulmuştur. Dehidre edilen dokular parafin bloklar halinde hazırlanmıştır. Parafin bloklardan 5µm kalınlığında doku kesitleri alınarak hematoksilin-eozin boyamaları yapılmıştır. Doku kesitleri 30 dakika ksilol ile muamele edildikten sonra rehidratasyon işlemi (%100-%70 Alkol 10'ar dakika) yapılmıştır. Hematoksilin boyasında 5 dakika tutulmuş ve ardından 10 dakika çeşme suyu ile yıkandıktan sonra eozin ile 5 dakika muamele edilmiştir. Eozin boyamasının ardından çeşme suyu ile yıkama yapılarak artan alkol serilerinden 5'er dakika geçirilerek dehidratasyon yapılmıştır. Ksilol ile şeffaflandırılarak entellen ile kapatılmış ve inceleme yapılmıştır.

3.2.8. Elektrotların 3 Elektrotlu Sistemde Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrotların enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirliğini incelemek amacıyla elektrot performansları için 3 elektrotlu sistemde grafit elektroda karşı, referans olarak Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı sistemde 3 M NaCl elektroliti ortamında çalışmalar yapılmıştır. 3 elektrotlu elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi şekil 3.1' de verilmiştir. Enerji depolama sistemlerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi çevrimsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri incelenerek yapılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında Ivium Vertex Instruments Potentiostat/Galvanostat (Ivium Technologies B.V, Netherlands) potanstiotat ile alınmıştır.



Şekil 3.2: Süperkapasitör hücresinin şematik gösterimi.

3.2.9. Süperkapasitörlerin Oluşturulması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotların süperkapasitör performansları asimetrik süperkapasitör hücre oluşturularak incelenmiştir. Asimetrik süperkapasitör oluşturulurken grafit levha

kullanılmıştır. Elektrolit olarak 3M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında oluşturulan süperkapasitörlerin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Süperkapasitörlerin elektrokimyasal özelliklerinin çevrimsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Tüm ölçümler Ivium Vertex Instruments Potentiostat/Galvanostat (Ivium Technologies B.V, Netherlands) marka potanstiotat ile yapılmıştır. |



4. BULGULAR

4.1.ELEKTROPOLİMERİZASYON

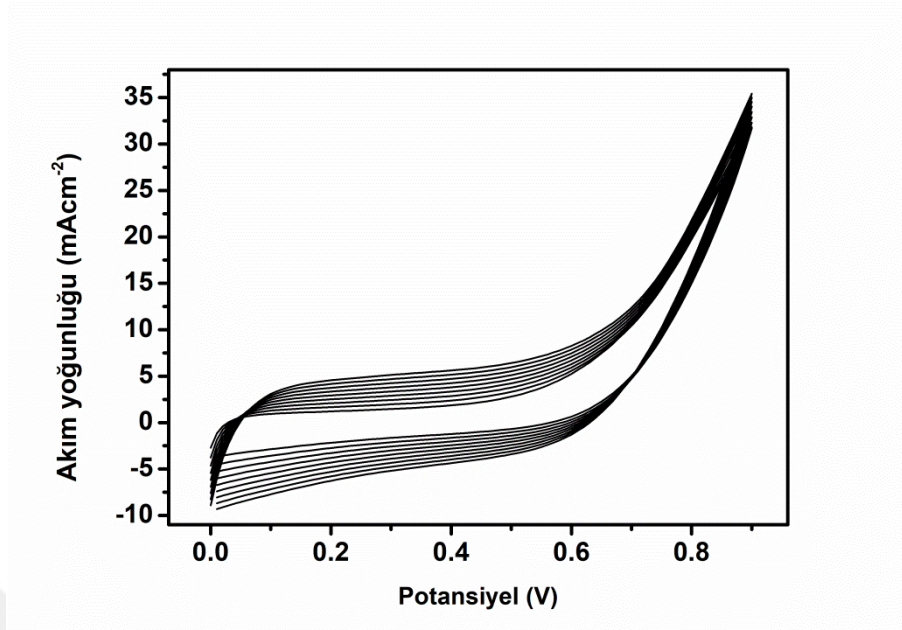
4.1.1. PPy Temelli Elektropolimerizasyonlar

4.1.1.1.Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PPy Elektropolimerizasyonu

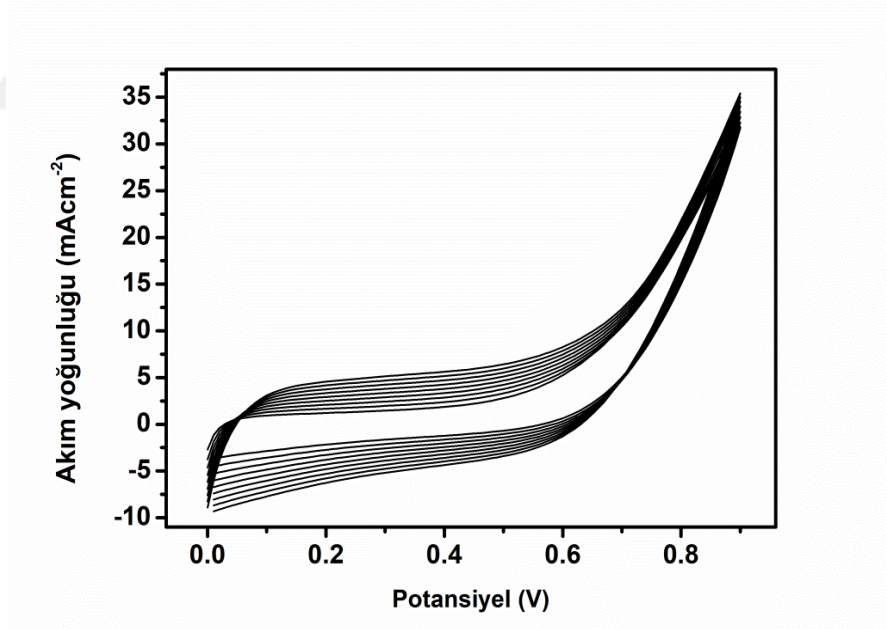
Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılarak kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Pirol monomerinden polipirol sentezi için en iyi potansiyel aralığı 0 ve +0.9 V, en uygun tarama hızı 100 mV/s, 2 çevrim şartlama ve 10 çevrim sayısının kaplama için en iyi koşullar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.1’ de polimerizasyon sırasında alınan akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı verilmiştir.

4.1.1.2.Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PPy Elektropolimerizasyonu

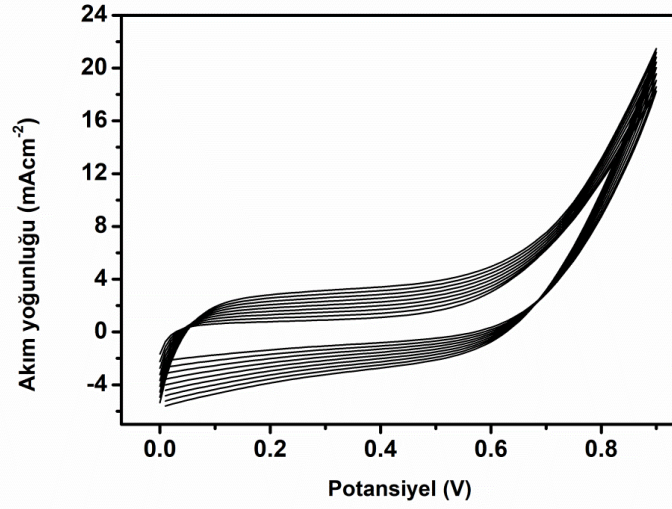
Polipirol polimerizasyonu için belirlenen en uygun tarama hızı, potansiyel aralığı ve çevrim sayısı koşullarında 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamına sırasıyla 0.01 mol/L, 0.02 mol/L 0.03 mol/L konsantrasyonlarında mono sülfatlar grubundan (MS) organik bir monomer dopant olarak eklenerek kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılmıştır. Pirol monomerinden polipirol sentezi için potansiyel aralığı 0 ve +0.9 V tarama hızı 100 mV/s ve 10 çevrim sayısının bu çalışmada en iyi koşullar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’ de sırasıyla 0.01 mol/L, 0.02 mol/L 0.03 mol/L konsantrasyonlarında MS’ nin ortama eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı verilmiştir.



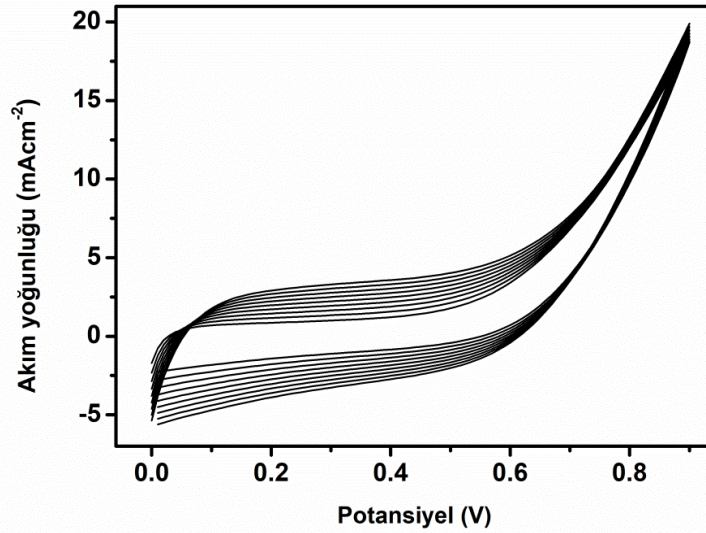
Şekil 4.1: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri varlığında 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.



Şekil 4.2: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



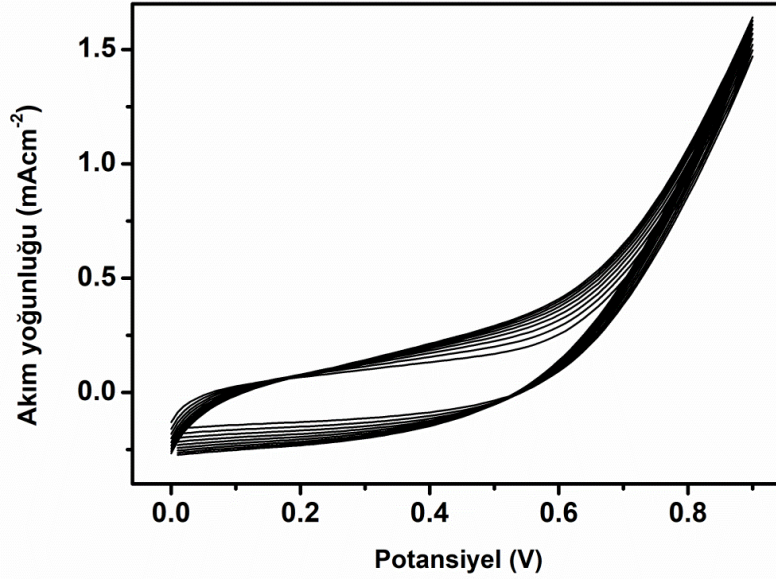
Şekil 4.3: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri monomeri varlığında 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.



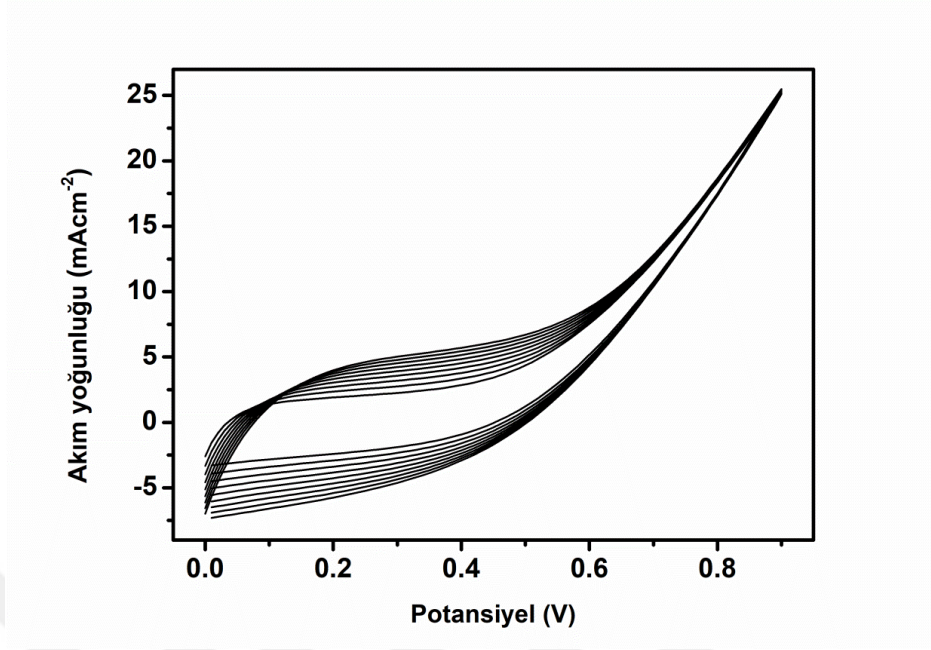
Şekil 4.4: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri monomeri varlığında 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

4.1.1.3. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Grafit oksit varlığında Polipirol Elektropolimerizasyonu

0.5 mol/L H_2SO_4 elektrolit ortamında 0 ve +0.9 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında polipirol elektropolimerizasyonu gerçekleşirken ortama belirlenen miktarda grafit oksit katılmıştır. Aynı şekilde MS eklenerek yapılan kaplamalarda en yüksek akım yoğunluğuna ulaşan MS konsantrasyon ortamına da grafit oksit eklenerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılmıştır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.5: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H_2SO_4 elektrolit ortamına grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

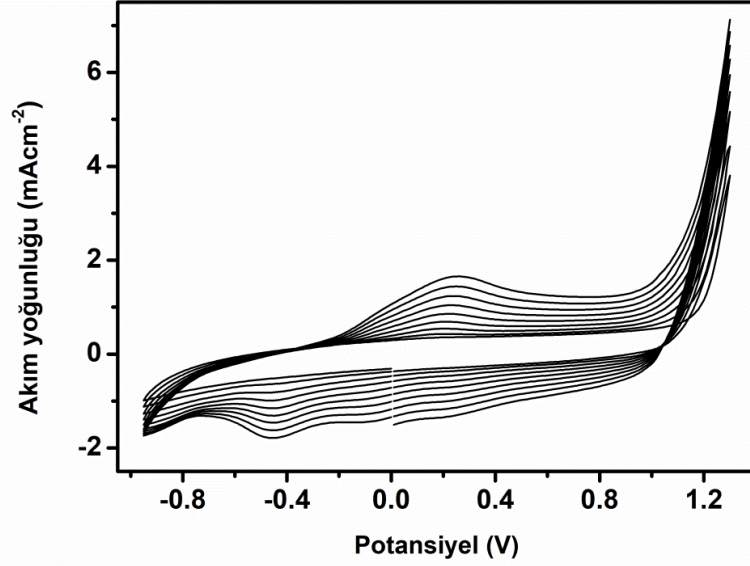


Şekil 4.6: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L pirol monomeri ve 0.5 mol/L H₂SO₄ elektrolit ortamına grafit oksit ve 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.2. PEDOT Temelli Elektropolimerizasyonlar

4.1.2.1. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PEDOT Elektropolimerizasyonu

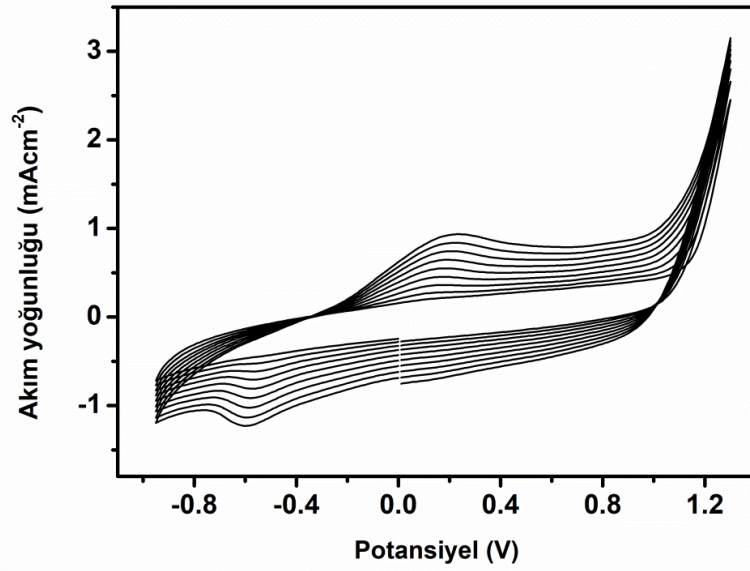
Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotları kullanılarak oluşturulan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniğinden yararlanarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. 3,4-Etilendioksitiyofen monomeri kullanılarak elde edilen PEDOT polimer filmi sentezinin optimum potansiyel aralığı -0.95 ve +1.3 V, tarama hızı 50 mV/s ve çevrim sayısının 10 olduğu koşullarda en iyi kaplamaların elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil 4.7' de elektropolimerizasyon sırasında alınan akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı verilmiştir.



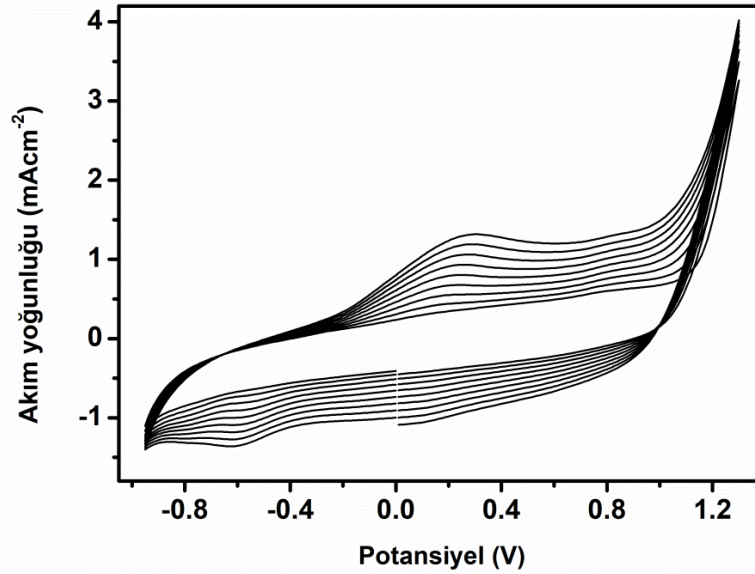
Şekil 4.7: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat ıyonık likiti ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.2.2. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PEDOT Elektropolimerizasyonu

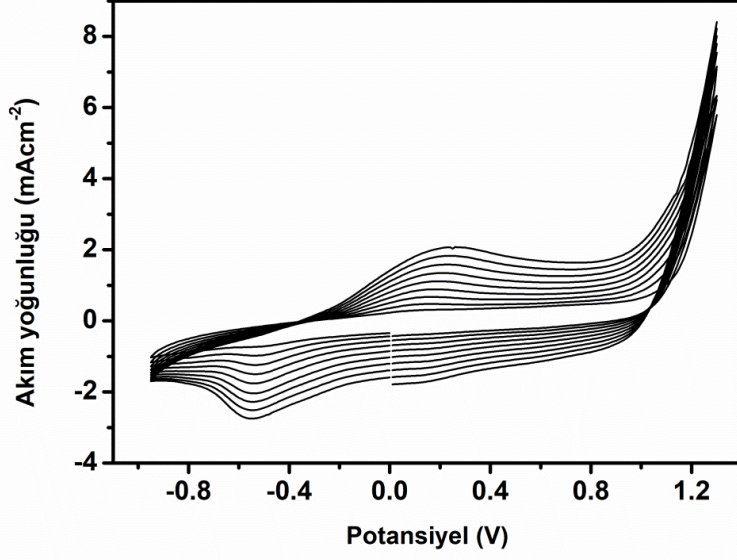
PEDOT elektropolimerizasyonu için belirlenen optimum tarama hızı, potansiyel aralığı ve çevrim sayısı koşullarında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat ıyonık likiti ortamında sırasıyla 0.005 mol/L, 0.01 mol/L, 0.02 mol/L 0.03 mol/L konsantrasyonlarında MS monomeri eklenerek kaplamalar oluşturulmuştur. Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11' de -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında sırasıyla 0.005 mol/L, 0.01 mol/L, 0.02 mol/L 0.03 mol/L konsantrasyonlarında MS monomeri eklenerek gerçekleşen elektropolimerizasyonlara ait akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniğı kullanılarak kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



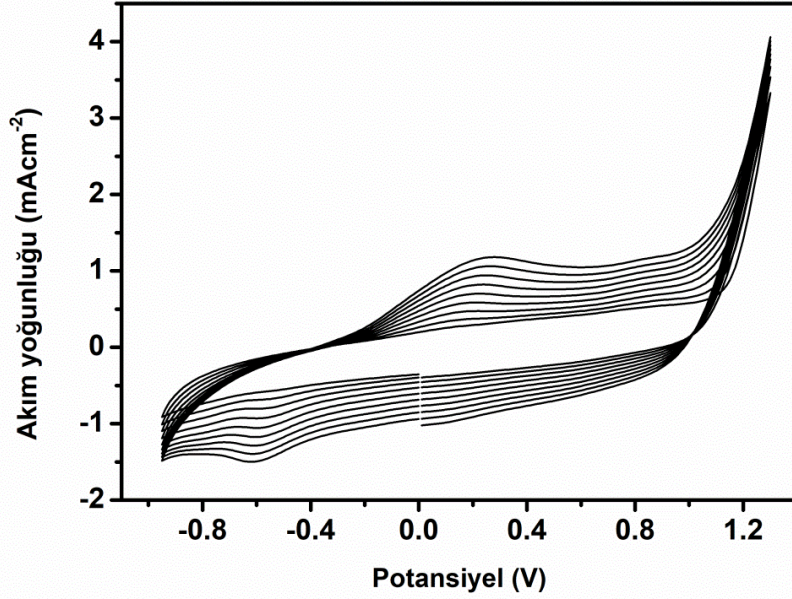
Şekil 4.8: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.005 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



Şekil 4.9: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



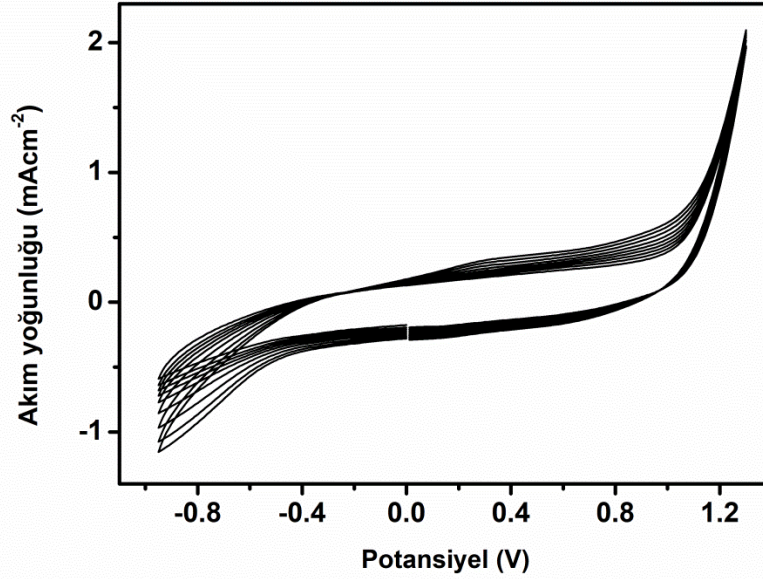
Şekil 4.10: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



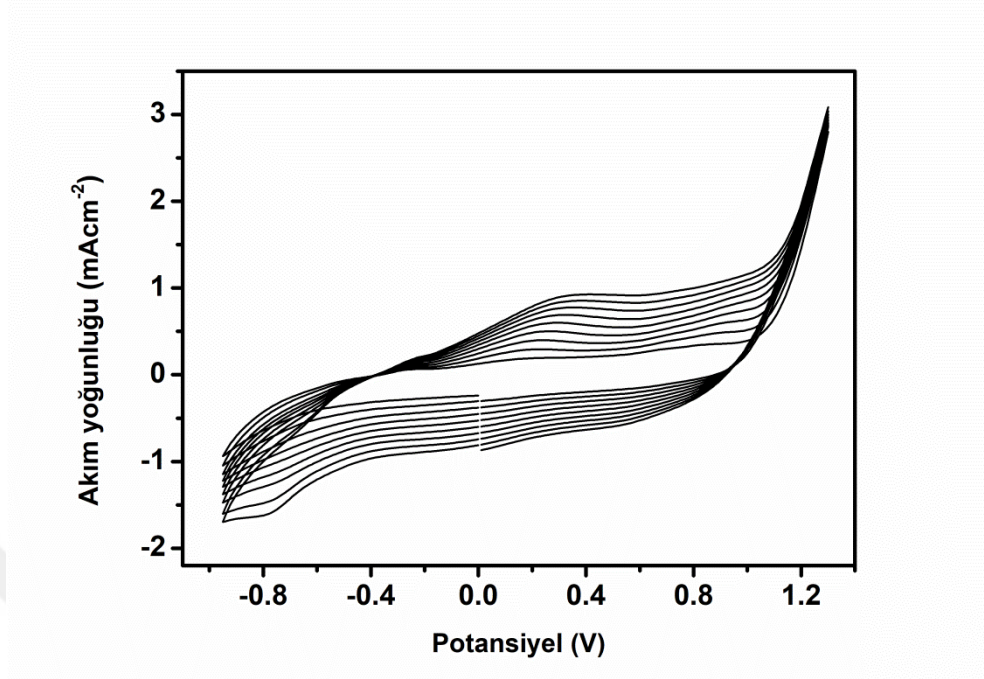
Şekil 4.11: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.2.3. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Grafit oksit varlığında PEDOT Elektropolimerizasyonu

1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında PEDOT elektropolimerizasyonu gerçekleşirken ortama grafit oksit katılmıştır. Çalışma elektrodu olarak karbon fiber, karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılmıştır Aynı şekilde MS monomeri eklenerek yapılan kaplamalarda en yüksek akım yoğunluğuna ulaşan konsantrasyon ortamına da grafit oksit eklenerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12 ve şekil 4.13’de akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.12: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

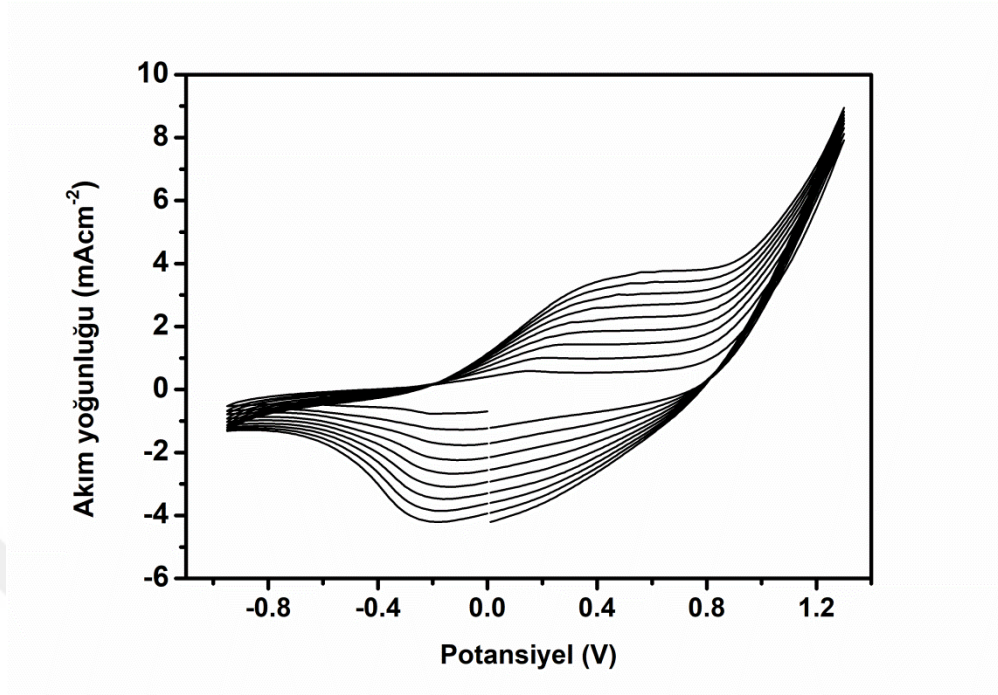


Şekil 4.13: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT monomeri varlığında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat ıyonık likiti ortamına grafit oksit ve 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.3. PPy PEDOT Temelli Elektropolimerizasyonlar

4.1.3.1. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine PPy PEDOT Polimerizasyonu

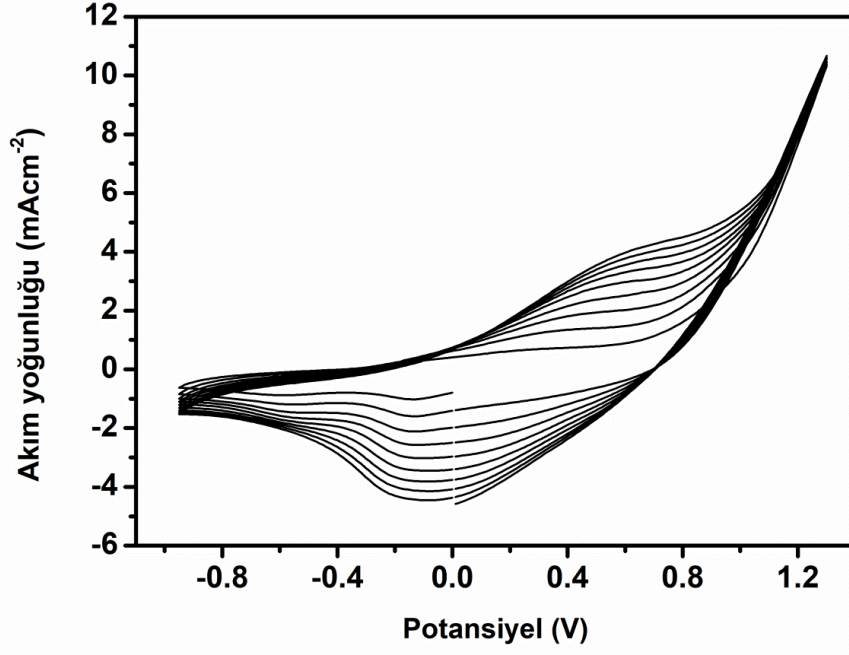
Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıit elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı 3 elektrotlu sistemde pirol ve 3,4-Etilendioksitiyofen monomerleri dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak ince film şeklinde sentezlenmiştir. Asetonitril ortamında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat ıyonık likiti varlığında -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 10 çevrim yaptırıldığında yüzeyde en iyi kaplamanın oluştuğı gözlenmiştir. Şekil 4.14’ de polimerizasyon sırasında alınan akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı verilmiştir.



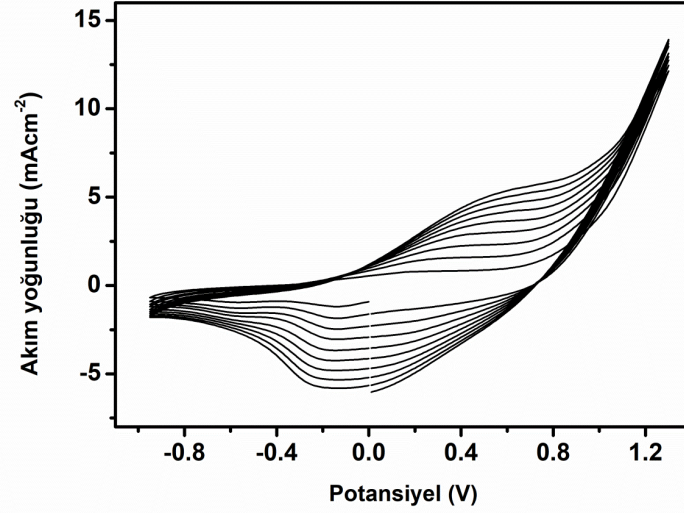
Şekil 4.14: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.3.2. Karbon Fiber Kumaş Yüzeyine Farklı MS Konsantrasyonlarında PPy PEDOT Elektropolimerizasyonu

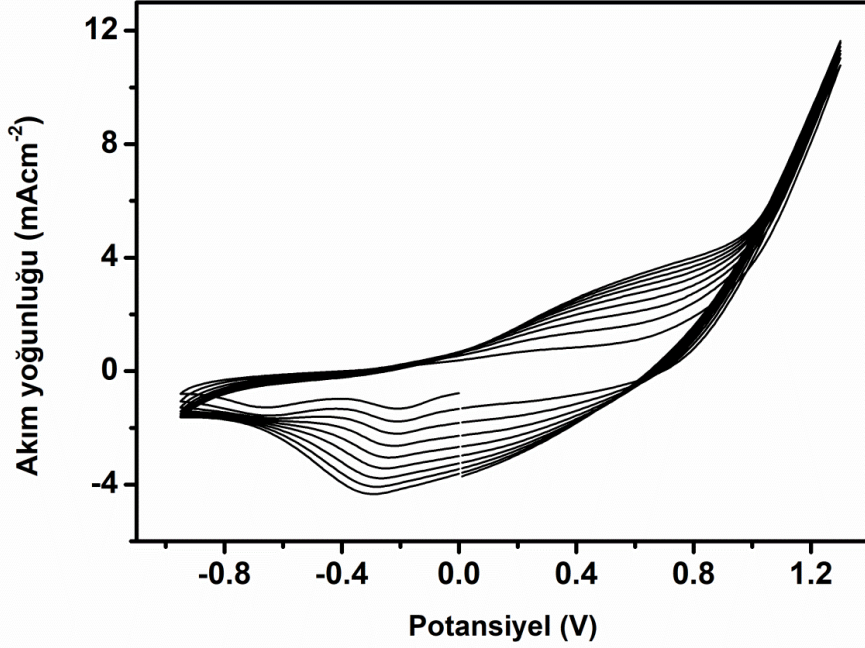
Çalışma elektrodu olarak karbon fiber kumaş, karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılarak kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ppy, PEDOT temelli elektrotların elektropolimerizasyonu için belirlenen optimum tarama hızı, potansiyel aralığı ve çevrim sayısı koşullarında 1-bütıl-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 0.01 mol/L, 0.02 mol/L ve 0.03 mol/L MS monomeri eklenerek gerçekleştirilen kaplamalara ait akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları sırasıyla şekil 4.15, 4.16 ve 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.15: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.01 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



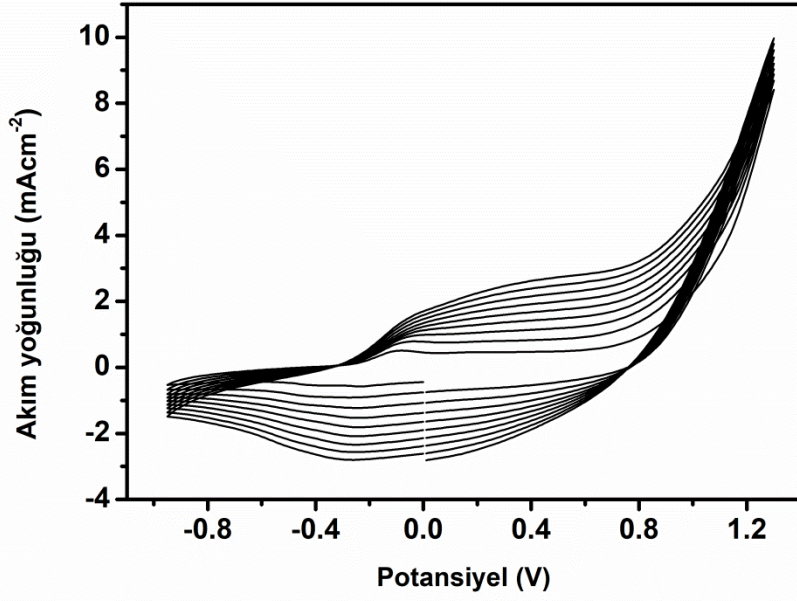
Şekil 4.16: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.02 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.



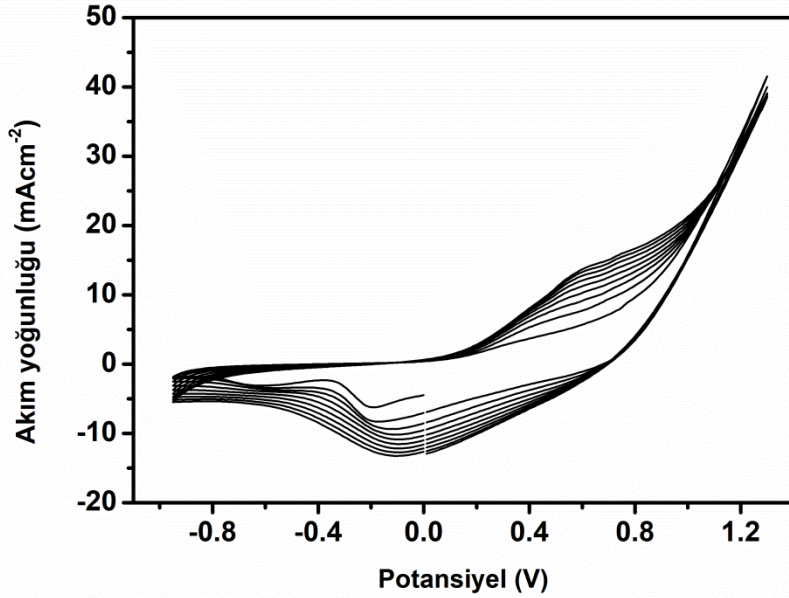
Şekil 4.17: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamına 0.03 mol/L MS eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.1.3.1. Karbon Fiber Yüzeyine Grafit oksit varlığında PPy PEDOT Elektropolimerizasyonu

Çalışma elektrodu olarak karbon fiber, karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrottan oluşan 3 elektrotlu sistemde çevrimsel voltametri tekniği kullanılan kaplamada sistemde pirol ve 3,4-Etilendioksitiyofen monomerleri kullanılarak 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında -0.95 ve +1.3 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında PPy PEDOT elektropolimerizasyonu gerçekleşirken ortama belirlenen miktarda grafit oksit katılmıştır. Aynı şekilde MS monomeri eklenerek yapılan kaplamalarda en yüksek akım yoğunluğuna ulaşan konsantrasyon ortamına da grafit oksit eklenerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 ve şekil 4.19’de akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları verilmiştir.



Şekil 4.18: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat iyonık likiti ortamına grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

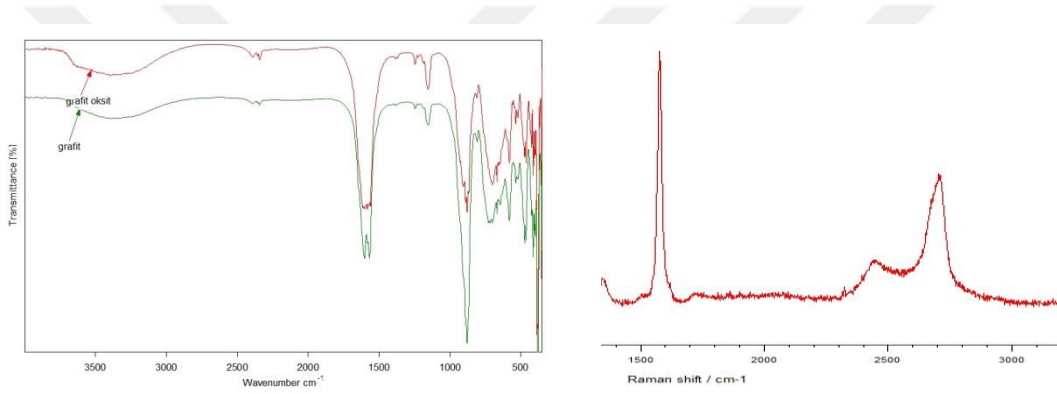


Şekil 4.19: Karbon fiber kumaş elektrodun 0.1 mol/L EDOT ve 0.01 mol/L pirol monomerleri varlığında 1-bütıl-3-metılımdazolyum hekzaflorofosfat iyonık likiti ortamına 0.01 mol/L MS ve grafit oksit eklenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel elektropolimerizasyon voltamogramı.

4.2. YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.2.1. Grafit Oksitin Raman ve FTIR İncelemeleri

Grafit oksitin FTIR spektrumu 400 ile 4000 nm dalga boyları arasında % Transmittans'a karşı alınmıştır. Şekil 4.20' de grafit ve grafit oksitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumundaki 1625cm^{-1} ve 1549cm^{-1} 'deki pikler grafit tabakalarında yer alan grafen halkalarına atfedilmektedir (Wang ve diğ., 2019). Grafen oksit spektrumunda 1248cm^{-1} 'deki C-O-C, 1151cm^{-1} 'deki C-O titreşim bantları şiddetli bir şekilde gözlenmiştir. $1000 - 500\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alan pikler C-H gerilmelerine aittir. 3383cm^{-1} 'deki geniş pikler O-H gerilme titreşimine aittir (Chen ve diğ., 2014) (Huang ve diğ., 2015).

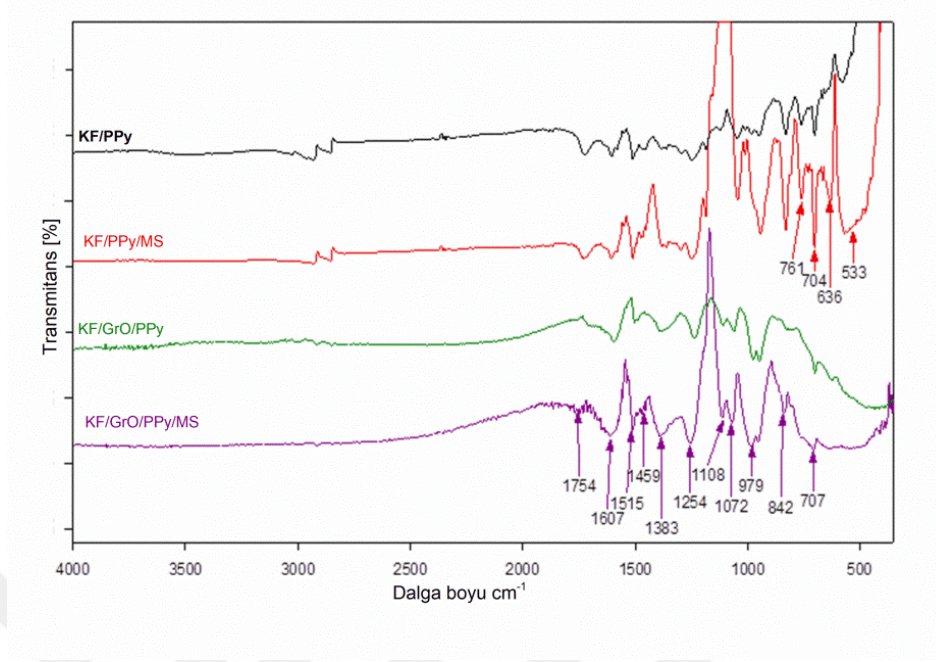


Şekil 4.20: Gr ve GrO' in karşılaştırmalı FTIR Spektrumu ve GrO' in Raman Spektrumu.

Şekil 4.20' de görüldüğü gibi GrO için ana karakteristik Raman D ve G bantları 1348 ve 1578cm^{-1} 'de bulunmaktadır. 2458cm^{-1} 'de (D + D') tepe noktası gözlenmiştir. 2705cm^{-1} 'de bulunan 2D bandın asimetrik şekli, oksitlenmemiş grafit partiküllerinde çok katmanlı grafitik oksidin (GrO) oluştuğunu göstermektedir (Roscher, 2019) (Mohan ve diğ., 2016).

4.2.2. Elektrotların FTIR İncelemeleri

Sentezlenen tüm elektrotların yapısal karakterizasyonunu inceleyebilmek için FTIR spektrumları 400 ile 4000 nm dalga boyları arasında % Transmittans'a karşı alınmıştır. Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24' de elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.21' de verilen FTIR spektrumunda elektrokimyasal olarak PPy temelli KF/PPy, KF/PPy/MS(0.01), KF/GrO/PPy, KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrotların yapıları incelenmiştir.

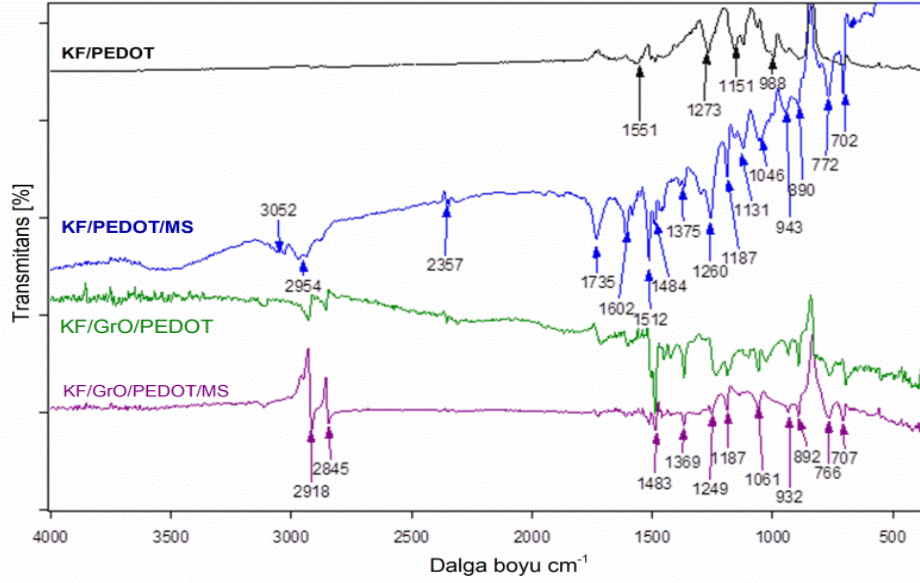


Şekil 4.21: KF/PPy, KF/PPy/MS(0.01), KF/GrO/PPy, KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.

PPy nin karakteristik pikleri 1607 cm^{-1} ' deki pik pirol halkasına ait C=C gerilme bandına aittir(Meng ve diğ., 2017a). 1513 ve 1467 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler pirol halkasındaki C – C ve C – N'nin asimetrik ve simetrik gerilme bantlarına karşılık gelmektedir(Zhang ve diğ., 2011). 762 ve 703 cm^{-1} ' deki pikler halka deformasyonundan kaynaklanıyor olup C-C ve C-H bantlarına aittir(Huang ve diğ., 2015). KF/GrO/PPy, KF/GrO/PPy/MS elektrotlarına ait spektrumlarda $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında gözlenen keskinleşmiş pikler ortamdaki MS katkı maddesinden etkilendiğini göstermektedir. Aynı zamanda KF/GrO/PPy, KF/GrO/PPy/MS elektrotlarına ait piklerde GrO katkısının etkisi $1200\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenen yoğun bantlar sentez sırasında yapı ile etkileştiğini göstermektedir.

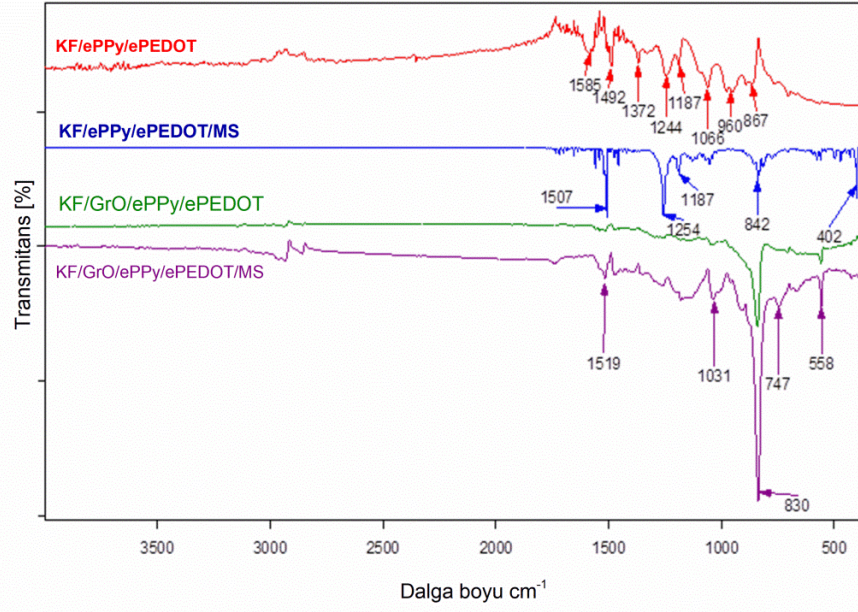
Şekil 4.22' de elektrokimyasal olarak sentezlenen PEDOT temelli elektrotların spektrumları verilmiştir. PEDOT' un 988 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} civarındaki piklerin C-S-C deformasyonuna ait olduğu düşünülmektedir. 1151 cm^{-1} bandın etilendioksi grubunun deformasyonunu ifade ettiği ve 1300 cm^{-1} civarındaki piklerin C-C gerilim bandına ait olduğu atfedilmektedir. 1600 cm^{-1} ve 1551 cm^{-1} de görülen bantların simetrik ve asimetrik titreşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Khan ve diğ., 2020). Spektrumlarda polimere doplanan grupların yapısına bağlı olarak dalga boylarında kaymalara sebep olmaktadır (Palma-cando, Tech ve Frontana-

uribe, 2019). KF/PEDOT/MS ve KF/PEDOT elektrotları kıyaslandığında keskinleşen pikler ortamdaki MS katkı maddesinin yapıyı etkilediğini açıkça ifade etmektedir.

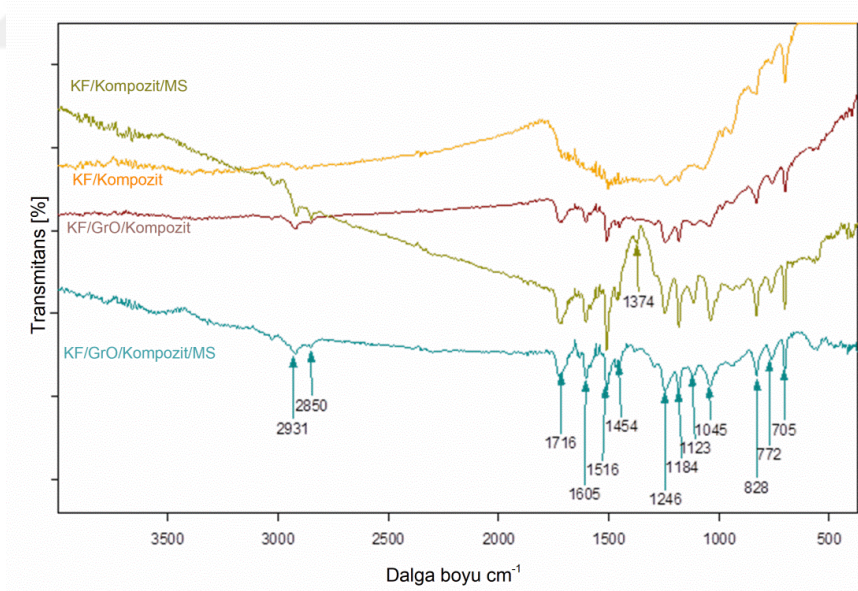


Şekil 4.22: KF/PEDOT, KF/PEDOT/MS, KF/GrO/PEDOT, KF/GrO/PEDOT/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.

Şekil 4.23' de elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy ve PEDOT temelli elektrotların karşılaştırmalı spektrumları verilmiştir. 1585, 1492, 1372, 1244, 1187, 1066, 960 ve 867 cm⁻¹ dalga boyundaki karakteristik pikler KF/ePPy/ePEDOT' a aittir. Her bir spektrumda 1200 cm⁻¹ civarında gözlenen pik pirol ve edot kopolimerine ait halka titreşimine atfedilmektedir. 1187 cm⁻¹ (C-C) ve 1244cm⁻¹ (C-H) deki pikler PEDOT' dan 1066 cm⁻¹ civarındaki piklerin PPy' den kaynaklandığı düşünülmektedir (Sarac, 2014). Ayrıca ortama GrO eklenmesiyle KF/GrO/ePPy/ePEDOT, KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS elektrotlarının spektrumlarında 840 cm⁻¹ dalga boyu civarında pik şiddetinin oldukça keskinleştiği görülmektedir. Bu sonuç elektrokimyasal olarak kaplama yapılırken ortama eklenen GrO' in dopant etkisi yarattığı ve yapısal olarak polimer malzemeye katıldığını göstermektedir.



Şekil 4.23: KF/ePPy/ePEDOT, KF/ePPy/ePEDOT/MS, KF/GrO/ePPy/ePEDOT, KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.



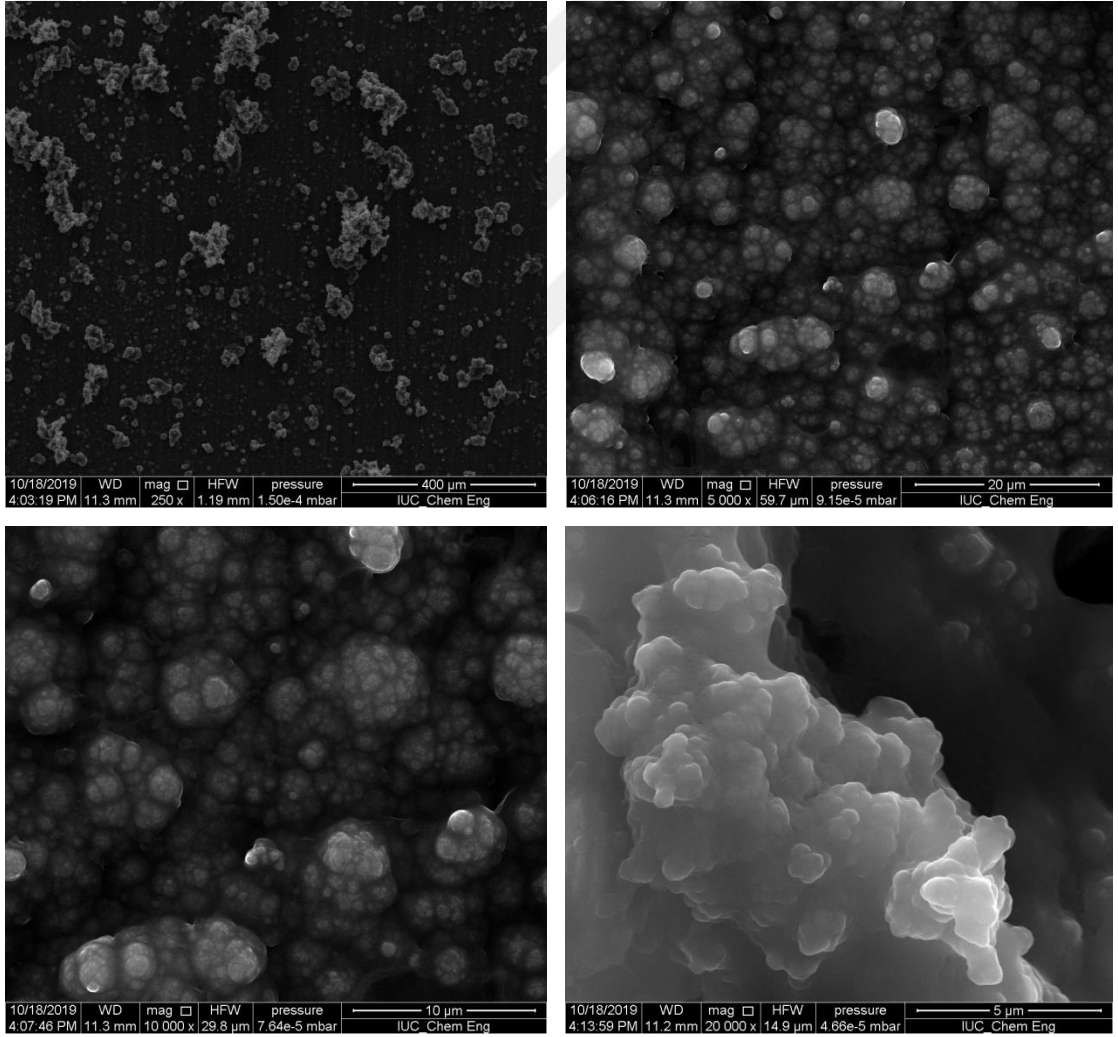
Şekil 4.24: KF/Kompozit, KF/Kompozit/MS, KF/GrO/Kompozit, KF/GrO/Kompozit/MS elektrotların karşılaştırmalı FTIR spektrumları.

Şekil 4.24’ de hidrotermal yöntemle sentezlenen PPy PEDOT temelli kompozit elektrotların karşılaştırmalı spektrumları verilmiştir. 400-1700 cm^{-1} bant aralığında bölge incelendiğinde elektrotlarına ait spektrumlarda pirol ve EDOT monomerlerinin yanında ortama dopant olarak

eklenen yapıların etkisini keskinleşmiş pikler göstermektedir. GrO katkısının etkisi 1700-1200 cm^{-1} bölgesinde gözlenen yoğun bantlar ile sentez sırasında yapı ile etkileştiğini göstermektedir.

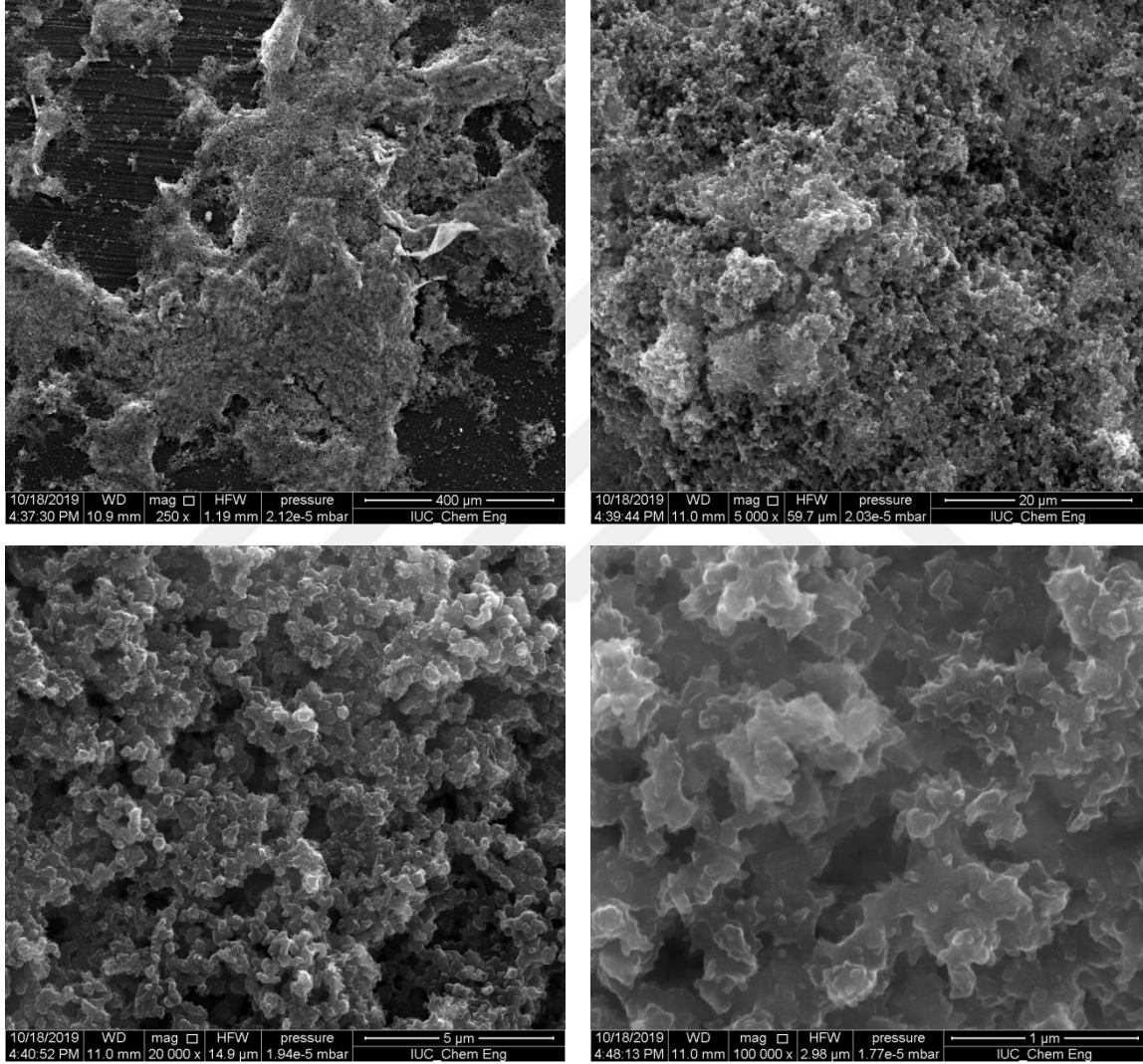
4.2.3. Elektrotların SEM İncelemeleri

Elektrokimyasal ve hidrotermal yöntemle hazırlanan elektrotların elektrot ve süperkapasitör performansları incelendikten sonra en yüksek kapasitans, enerji-güç yoğunluğu değerlerine sahip olan malzemelerin yüzey özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.25’ de elektrokimyasal yöntemle sentezlenen KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektrotun yüzey özelliklerini gösteren SEM mikrograftları verilmiştir.



Şekil 4.25: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektrodunun SEM mikrograftları.

Elektrot yüzeyi incelendiğinde karbon fiber yüzeyinin tamamen kaplandığını genel olarak yüzeyde homojen bir film şeklinde olduğu görülmektedir. Büyütmelerde Polipirol' e ait tipik karnabahar şeklindeki polimerik topaklanmalar görülmektedir. Parlak uç bölgeleri oluşturan yapının MS dopantı olduğu düşünülürken diplerdeki koyu bölgelerde grafit oksit tabakalarının bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26: KF/ GrO/Kompozit/MS elektrodunun SEM mikrograftları.

Şekil 4.26' de hidrotermal yöntemle sentezlenen KF/GrO/Kompozit/MS elektrotun yüzey özelliklerini gösteren SEM mikrograftları verilmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile kaplanan malzeme ile karşılaştırıldığında mikro yapıların çok daha fazla olduğu ve elektrot yüzey alanının büyüdüğü görülmektedir. Görüntülerin yaklaşmasıyla elektrot yüzeyinde süngerimsi ve gözenekli bir yapının olduğu görülmektedir. Bu da elektrolitin bu gözeneklerden içeri

girerek elektrot ile elektrolit arasında çok daha fazla etkileşime sebep olduğu düşünülmektedir. Her iki yöntemle sentezlenmiş elektrot için elde edilen bu görüntüler ile süperkapasitör performans testleri karşılaştırılacak olursa hesaplanan değerlerin doğruluğunu ispatlamaktadır.

4.3.ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında ilk aşamada hazırlanan elektrotların enerji depolama özelliklerinin incelenmesi amacıyla elektrokimyasal olarak üç farklı teknikten yararlanılmıştır. Bunlar çevrimsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj analizi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmalarıdır. İkili veya üçlü elektrokimyasal hücre sistemlerinde elektrotların performansları kıyaslanmıştır. Elektrolitik ortam olarak 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

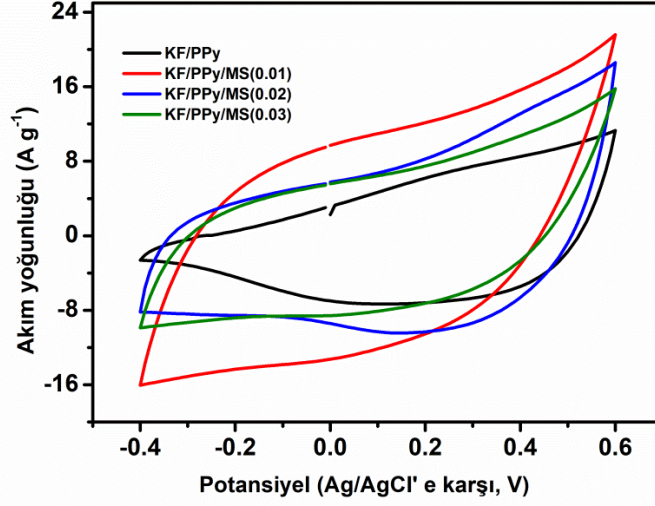
İkinci aşamada performansı en iyi çıkan elektrotlardan asimetrik süperkapasitörler oluşturularak dönüşümlü voltametri ve galvanostatik şarj-deşarj tekniklerinden yararlanarak optimum çalışma potansiyel aralığı belirlenmiştir. Bu tekniklerden elde edilen grafiklerden yararlanarak güç ve enerji yoğunlukları hesaplanmıştır. Süperkapasitör oluşturulurken elektrolitik ortam olarak 3 M NaCl ve kullanılmıştır. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır.

4.3.1. Polipirol Temeli Elektrotlar

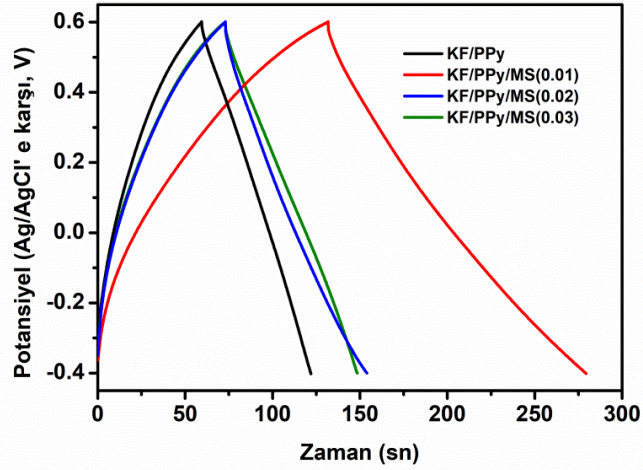
4.3.1.1.Elektrot Performanslarının İncelenmesi

0.5 M pirol monomeri kullanılarak 0.5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında 0 ve +0.9 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızında karbon fiber kumaş yüzeyine sentezlenen polipirol kaplı elektrodun elektrokimyasal performansının incelenmesi için 3 elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Bu çalışmada elektrolitik ortam 3 M NaCl ile sağlanmıştır. Şekil 4.27' de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde 0.1 mol/L pirol ortamında sentezlenen elektrodun çalışma potansiyel aralığı -0.4 V ile +0.6 V olarak belirlenmiştir. 0.01, 0.02, 0.03 M MS varlığında sentezlenmiş her bir elektrodun -0.4 V ile +0.6 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 100 mVs⁻¹ tarama hızı uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri voltamogramlarından yararlanarak elektrodun anodik ve katodik yönde oluşturduğu döngünün alanının büyüklüğü

kıyaslandığında en yüksek performansın kaplama sırasında 0.01 M MS ilave edilerek oluşturulan elektrot olduğu görülmüştür.

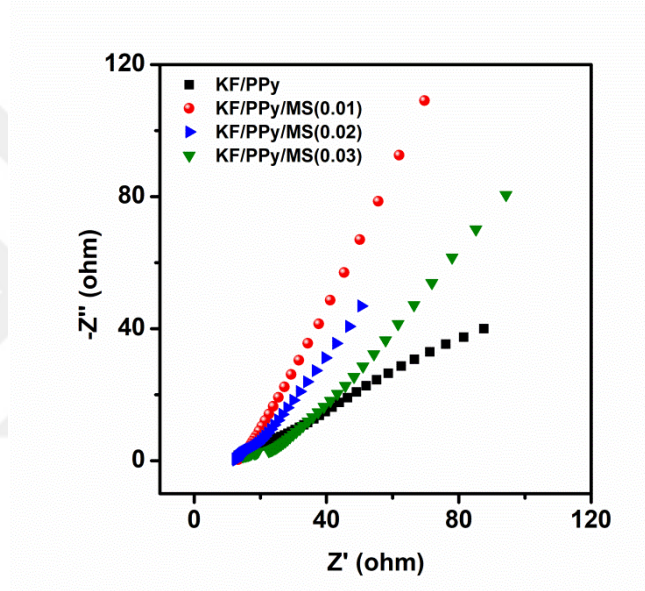


Şekil 4.27: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.



Şekil 4.28: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA/cm² de galvanostatik şarj-deşarj profilleri .

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak -0.4 V ile +0.6 V potansiyel aralığında her bir elektroda 1 mA cm^{-2} akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.28’de elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilen deşarj süreleri görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğinden deşarj süreleri baz alınarak kıyaslama yapılmıştır. 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS içeren elektrotların deşarj süreleri sırasıyla 75.6, 147.4, 82.6, 80.8 saniye olduğu gözlemlenmiştir. En uzun süre deşarj veren elektrodun 0.01 M MS ile hazırlanan malzemeye ait olduğu görülmüştür.

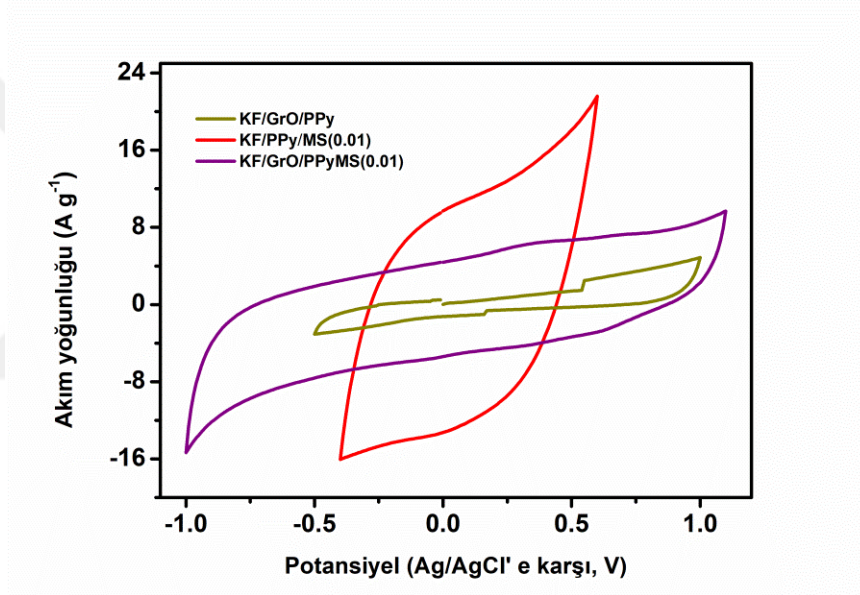


Şekil 4.29: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy temelli karbon fiber elektrodun 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

EIS spektroskopisi yöntemi ile elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen olayların özellikleri hakkında bilgi veren bu teknik ile açık devre potansiyeli koşulları gözetilerek EIS spektrumları elde edilmiştir. 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS varlığında sentezlenmiş polipirol kaplı her bir elektrodun 3 elektrotlu sistemde 1 Hz – 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri şekil 4.29’de verilmiştir. Karşıt elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

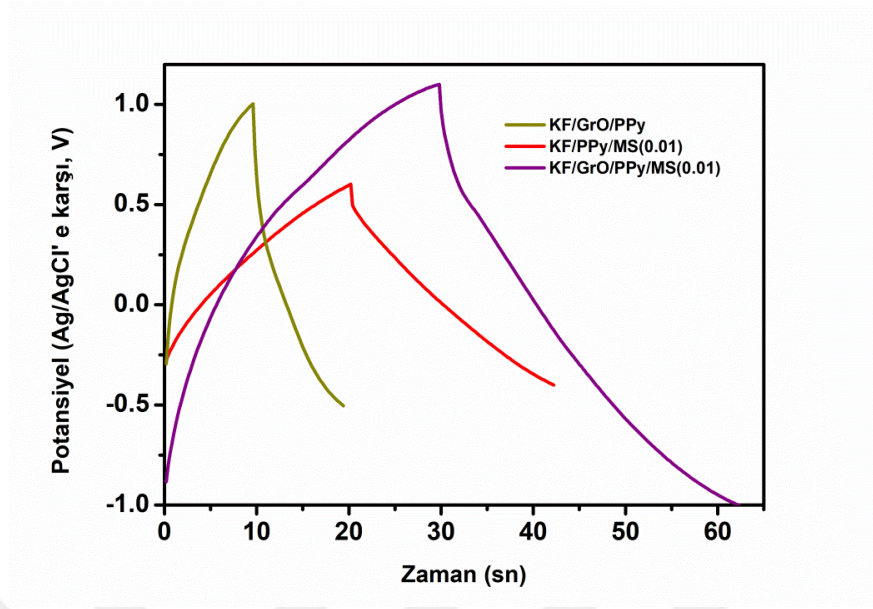
Polipirol elektropolimerizasyonu sırasında 0.01 M MS içeren elektrodun (KF/PPy/MS(0.01)) performansının üzerine grafit oksit etkisini inceleyebilmek için grafit oksit-polipirol

(KF/GrO/PPy) ve grafit oksit-polipirrol-0.01 M MS (KF/GrO/PPy/MS(0.01)) içeren elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların enerji depolama özelliklerinin incelenmesi için 3 elektrotlu sistemde inceleme yapılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha kullanılmıştır. Elektrolitik ortam 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 100 mVs^{-1} tarama hızı uygulanmıştır. Şekil 4.30' da verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde 0.1 mol/L piriol ortamında sentezlenen elektrodun çalışma potansiyel aralığı -0.4 V ile +0.6 V olarak belirlenmiştir. KF/GrO/PPy elektrodunun potansiyel aralığı -0.5 V ile + 1.0 V olarak belirlenmiştir. KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrodunun dönüşümlü voltametrideki potansiyel aralığı -1.0V ile +1.1V olarak belirlenmiştir.

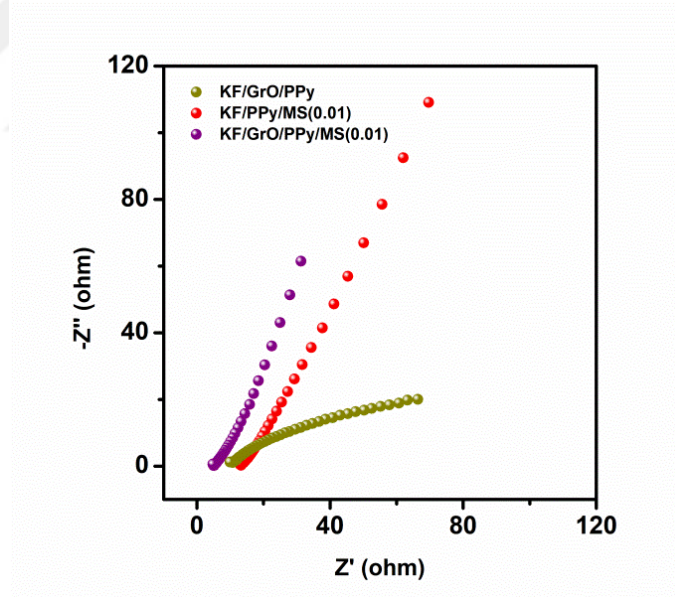


Şekil 4.30: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber elektrotların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri sonuçlarından elde edilen potansiyel aralıkları dikkate alınarak her bir elektrodun çalışma potansiyel aralığında 5 mA cm^{-2} akım uygulanarakdeşarj süreleri kıyaslanmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha, elektrolitik ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.31 'de elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilendeşarj süreleri görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğindendeşarj süreleri KF/GrO/PPy, KF/PPy/MS(0.01) ve KF/GrO/PPy/MS(0.01) için sırasıyla 10.0, 21.8, 34.6 saniyedeşarj süresi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.31: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 5 mA/cm² de elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri.



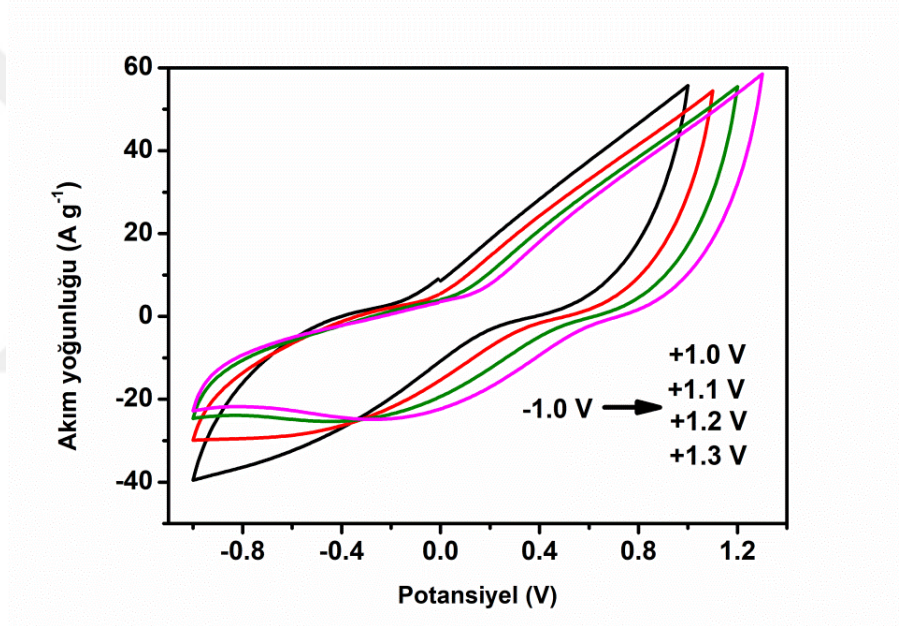
Şekil 4.32: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

3 elektrotlu sistemde 1 Hz – 10 kHz frekans aralığında EIS spektroskopisi yöntemi ile KF/GrO/PPy, /CK/PPy/MS(0.01) ve KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrotları için açık devre potansiyeli koşullarında EIS spektrumları elde edilmiştir. Her bir elektrodun elde edilen

Nyquist grafikleri Şekil 4.32’de verilmiştir. 3 M NaCl çözeltisinde karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

4.3.1.2. Süperkapasitör Performans İncelemesi

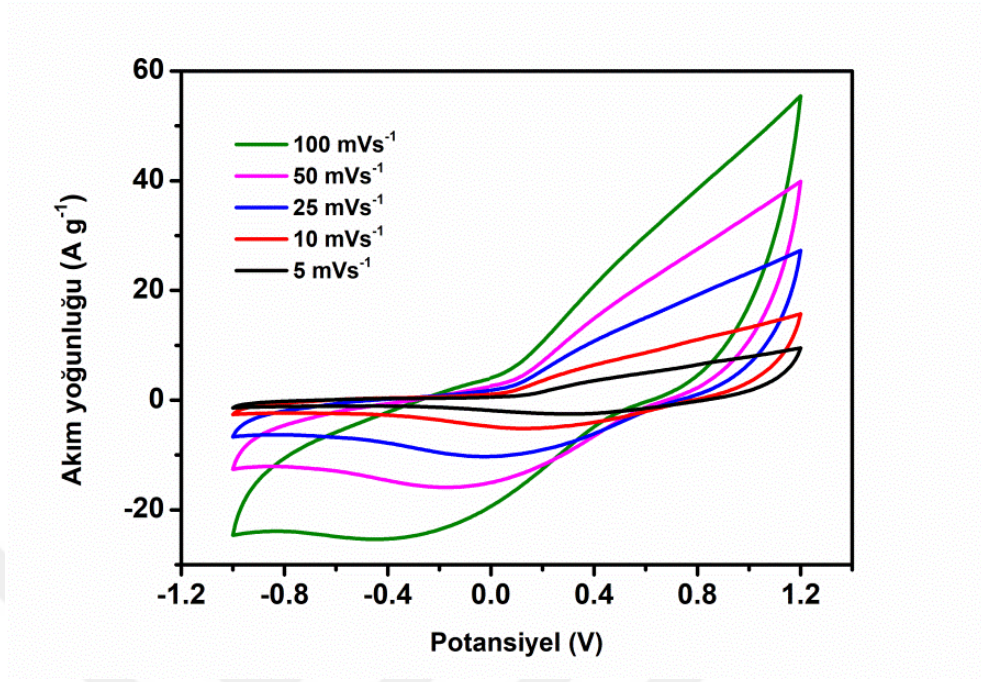
Süperkapasitör performans testleri için 2 elektrotlu sistem kullanılmıştır. 3 M NaCl elektroliti kullanılarak KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitör oluşturulmuştur. Süperkapasitörün çalışma voltajını belirleyebilmek için belirli potansiyeller aralığında Şekil 4.33’ de gösterilen voltamogramda çevrimsel voltametri tekniği ile potansiyel aralığı optimize edilmiştir. 100 mV s⁻¹ tarama hızında çalışılmıştır.



Şekil 4.33: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu.

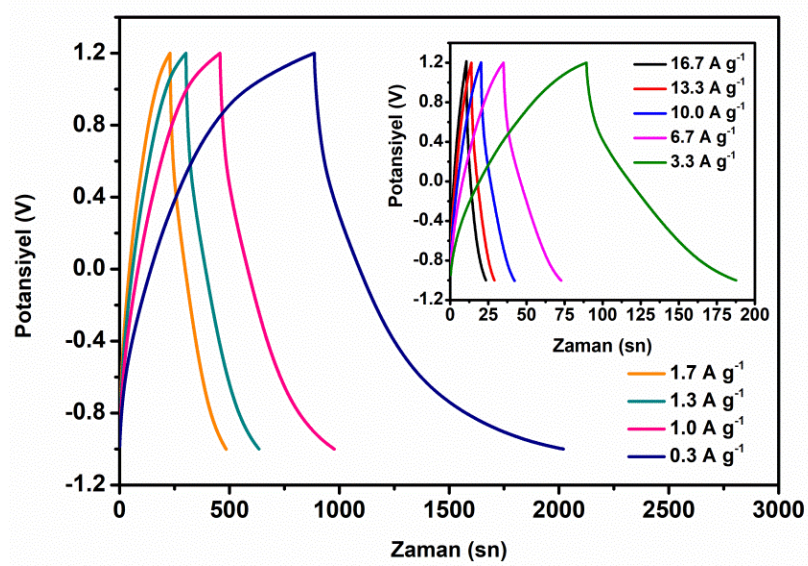
Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ve +1.2 V olarak belirlenmiştir. İkinci adımda süperkapasitör performansı tarama hızına bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 4.34’ de verildiği gibi 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında çevrimsel voltametri ile ölçümler alınmıştır.

Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ve +1.2 V olarak belirlendikten sonra süperkapasitör performansının ölçülmesi için kullanılan diğer bir yöntem de galvanostatik şarj-deşarj tekniğidir.

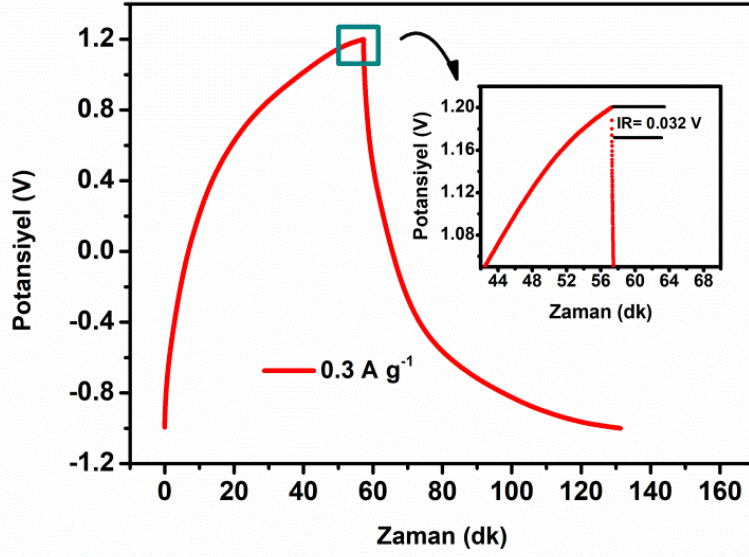


Şekil 4.34: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları.

Şekil 4.35’ da süperkapasitörün -1.0 V ve +1.2 V çalışma potansiyel aralığında 0.3 A g^{-1} ile 16.7 A g^{-1} aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır.

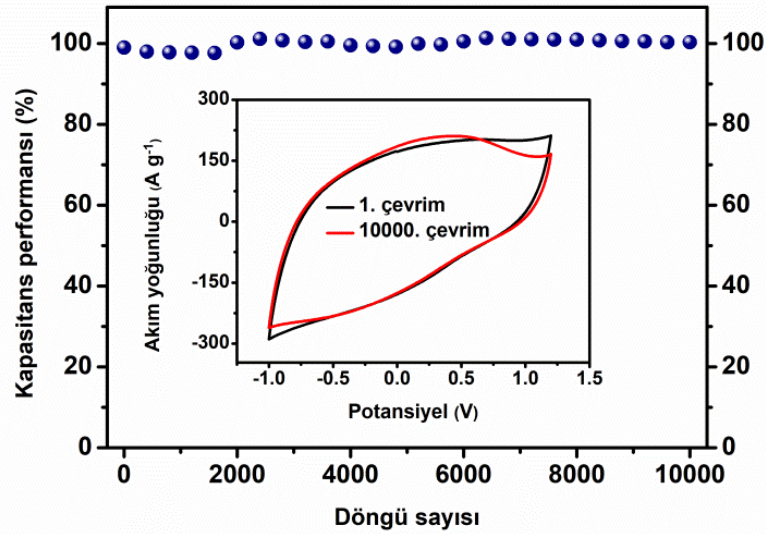


Şekil 4.35: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.

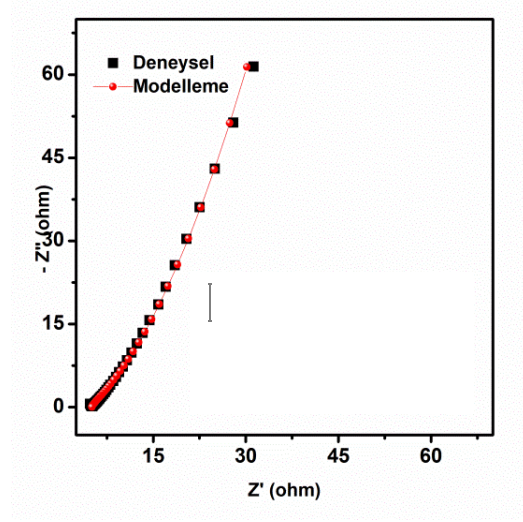


Şekil 4.36: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği.

Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı CV' nin yanında GCD eğrileri de dikkate alınmaktadır. GCD eğrilerinde IR düşmesinin oldukça minimum olması beklenmektedir. Şekil 4.36' da KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 0.3 A g^{-1} akım yoğunluğunda gösterdiği IR drop değeri verilmiştir.



Şekil 4.37: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 500 mV s^{-1} tarama hızında 10000 çevrime kadar % kapasitans performans testi.



Şekil 4.38: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün için Nyquist grafiği.

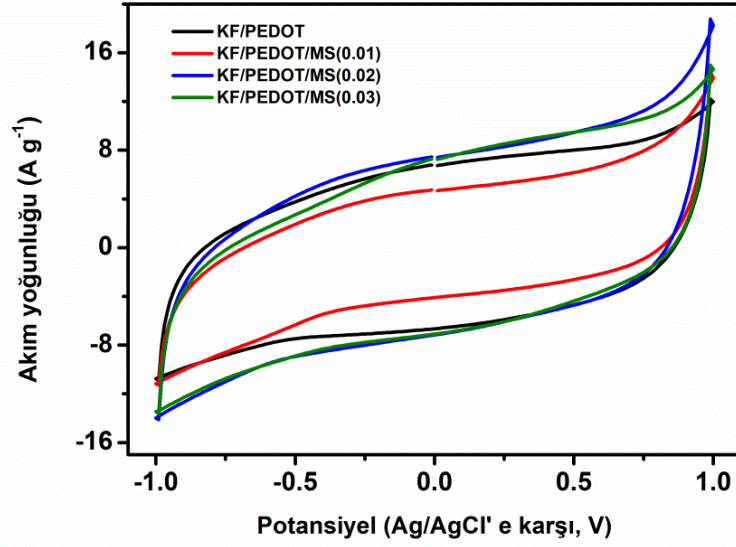
Şekil 4.37’ de KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 500 mV s^{-1} tarama hızında -1.0 V ile $+1.2 \text{ V}$ aralığında çevrimsel voltametrde uzun çevrim sayıları ile çalışılarak kapasitans performansının % ne kadarını koruyabildiğini gösteren deney yapılmıştır.

KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitör hücresi için EIS spektroskopisi yöntemi ile $1 \text{ Hz} - 100 \text{ kHz}$ frekans aralığında gerçekleştirilen ölçümler ve Şekil 4.38’de verilmiştir.

4.3.2. PEDOT Temelli Elektrotlar

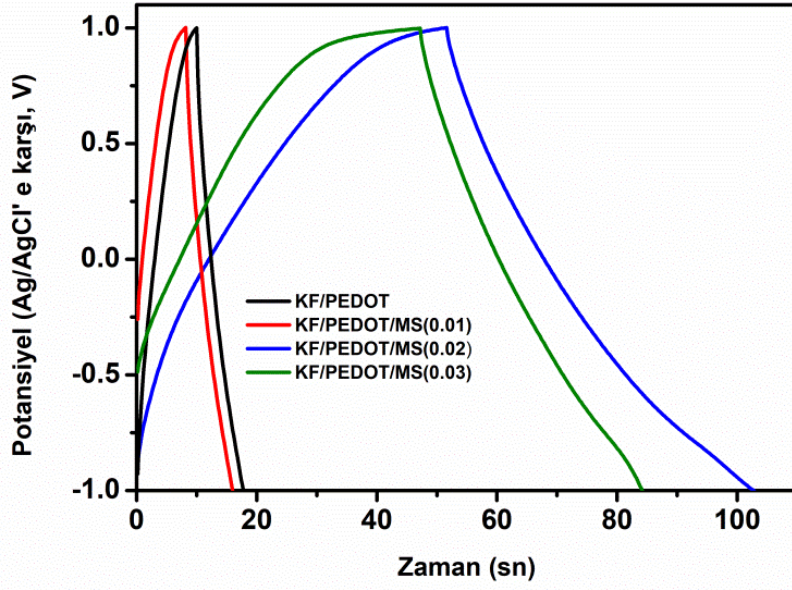
4.3.2.1. Elektrot Performansının İncelenmesi

EDOT monomeri kullanılarak 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik likiti ortamında -0.95 ve $+1.3 \text{ V}$ potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında karbon fiber yüzeyine sentezlenen elektrotun elektrokimyasal performansının incelenmesi için 3 elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Bu çalışmada elektrolitik ortam 3 M NaCl ile sağlanmıştır. Şekil 4.39’ de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde elektrotlar için optimum çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ile $+1.0 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 100 mVs^{-1} tarama hızı uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri voltamogramlarından yararlanarak elektrodun anodik ve katodik yönde oluşturduğu döngünün alanının büyüklüğü kıyaslandığında en yüksek performansın kaplama sırasında 0.02 M MS ilave edilerek oluşturulan elektrot olduğu görülmüştür.

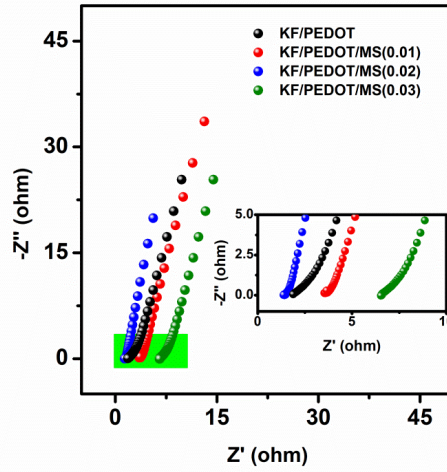


Şekil 4.39: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrotların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak -1.0 V ile +1.0 V potansiyel aralığında her bir elektroda 1 mAcm^{-2} akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.40'da elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilen grafik görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğindendeşarj süreleri baz alınarak kıyaslama yapılmıştır. 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS içeren elektrotlarındeşarj süreleri sırasıyla 5, 6, 54, 39 saniye olduğu gözlemlenmiştir. En uzun süredeşarj veren elektrodun 0.02 M MS ile hazırlanan malzemeye ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.40: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mAcm^{-2} de galvanostatik şarj-deşarj profilleri.

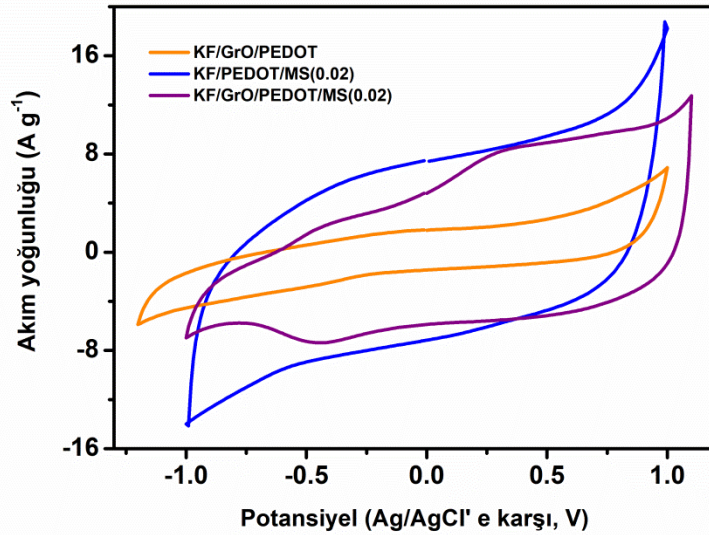


Şekil 4.41: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

Açık devre potansiyeli koşulları gözetilerek elde edilen EIS spektrumları 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS varlığında sentezlenmiş PEDOT kaplı her bir elektrodun 3 elektrotlu sistemde 1 Hz – 10 kHz frekans aralığında elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.41’de verilmiştir. Karşıt

elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

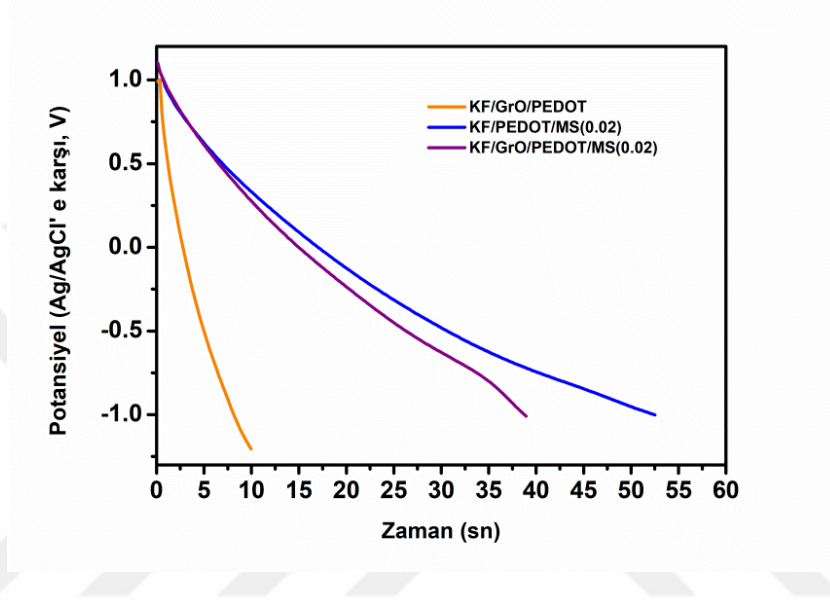
PEDOT elektropolimerizasyonu sırasında 0.02 M MS içeren elektrodun (KF/PEDOT/MS(0.02)) performansının üzerine grafit oksit etkisini inceleyebilmek için grafit oksit-PEDOT (KF/GrO/PEDOT) ve grafit oksit-PEDOT-0.02 M MS (KF/GrO/PEDOT/MS(0.02)) içeren elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların enerji depolama özelliklerinin incelenmesi için 3 elektrotlu sistemde inceleme yapılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha kullanılmıştır. Elektrolitik ortam 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 100 mVs^{-1} tarama hızı uygulanmıştır. Şekil 4.42’ de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde KF/GrO/PEDOT elektrodunun elektrodun çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ile +1.0 V olarak belirlenmiştir. KF/GrO/PEDOT elektrodunun potansiyel aralığı -1.2 V ile + 1.0 V olarak belirlenmiştir. KF/GrO/PEDOT/MS(0.02) elektrodunun dönüşümlü voltametrideki potansiyel aralığı -1.0V ile +1.1V olarak belirlenmiştir.



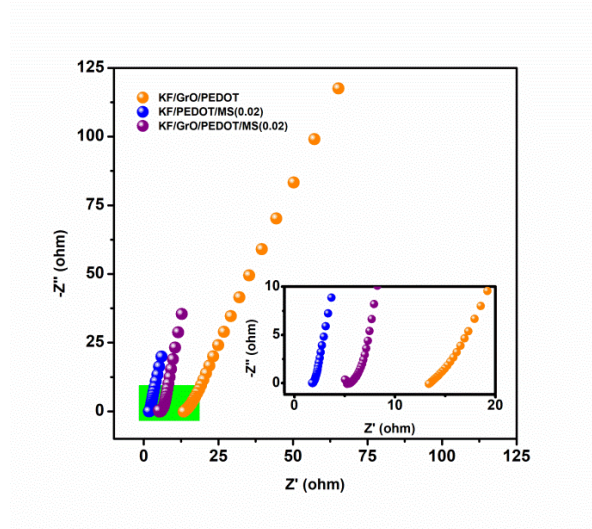
Şekil 4.42: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri sonuçlarından elde edilen potansiyel aralıkları dikkate alınarak her bir elektrodun çalışma

potansiyel aralığında 1 mA cm^{-2} akım uygulanarak deşarj süreleri kıyaslanmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit levha, elektrolitik ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.43 'da elektrotların sarj-deşarj ölçümlerinden elde edilen deşarj süreleri görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğinden deşarj süreleri KF/GrO/PEDOT, /KF/PEDOT/MS(0.02) ve KF/GrO/PEDOT/MS(0.02) için sırasıyla 9, 54, 38 saniye deşarj süresi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.43: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA cm^{-2} de elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri.

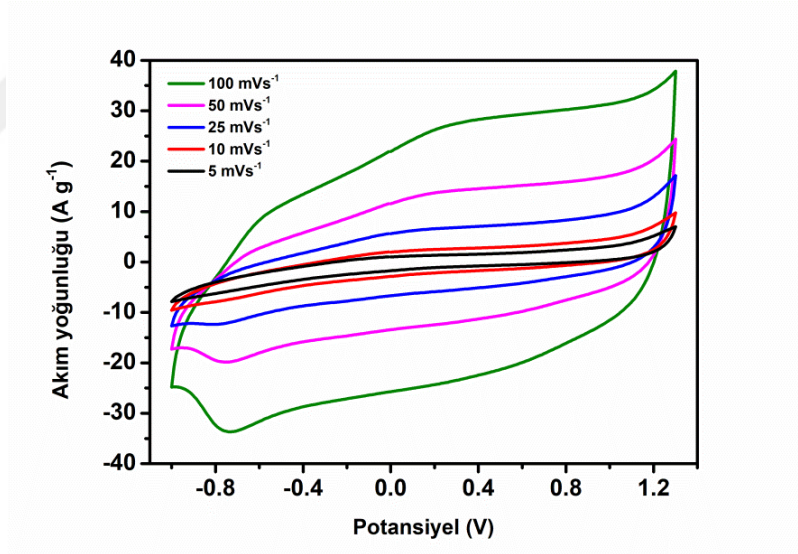


Şekil 4.44: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

3 elektrotlu sistemde 1 Hz – 10 kHz frekans aralığında EIS spektroskopisi yöntemi ile KF/GrO/PEDOT, /KF/PEDOT/MS(0.02) ve KF/GrO/PEDOT/MS(0.02) elektrotları için EIS spektrumları elde edilmiştir. Her bir elektrodun elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.44’de verilmiştir. 3 M NaCl elektrolit ortamında karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

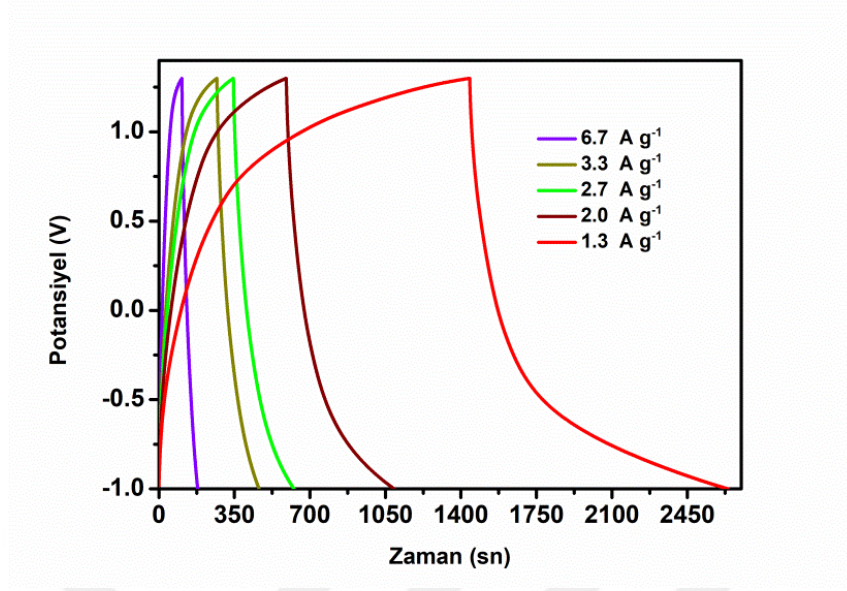
4.3.2.2. Süperkapasitör Performansının İncelenmesi

Süperkapasitör performans testleri için 2 elektrotlu sistem kullanılmıştır. 3 M NaCl elektrolit ortamında KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr asimetric süperkapasitör oluşturulmuştur. Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ve +1.3 V olarak belirlenmiştir. Süperkapasitör performansı ilk olarak tarama hızına bağlı incelenmiştir. Şekil 4.45’ de verildiği gibi 5, 10, 25, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarında çevrimsel voltametri ile ölçümler alınmıştır.

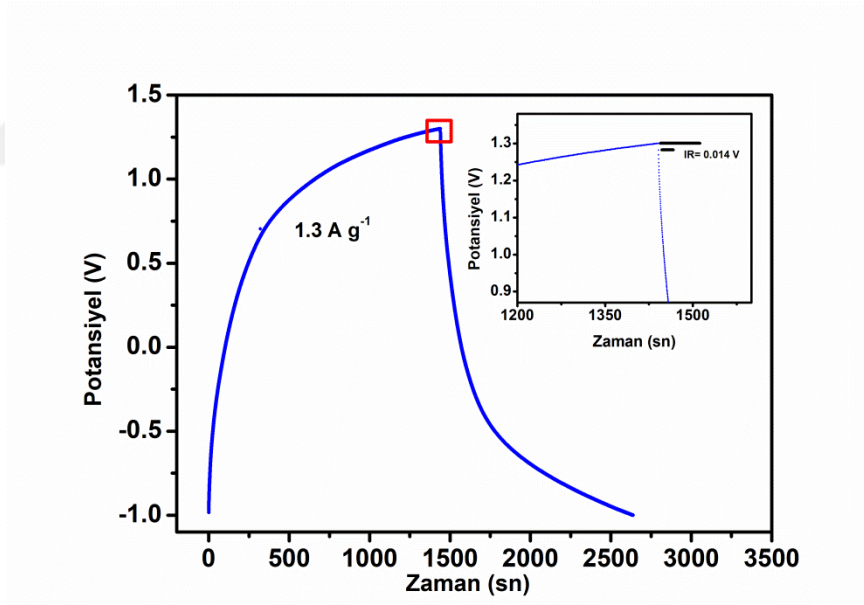


Şekil 4.45: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları.

Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı -1.0 V ve +1.3 V olarak belirlendikten sonra süperkapasitör performansının ölçülmesi için kullanılan diğer bir yöntem de galvanostatik şarj-deşarj tekniğidir. Şekil 4.46’ de süperkapasitörün -1.0 V ve +1.3 V çalışma potansiyel aralığında 1.3 A g^{-1} ile 6.7 A g^{-1} aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır.



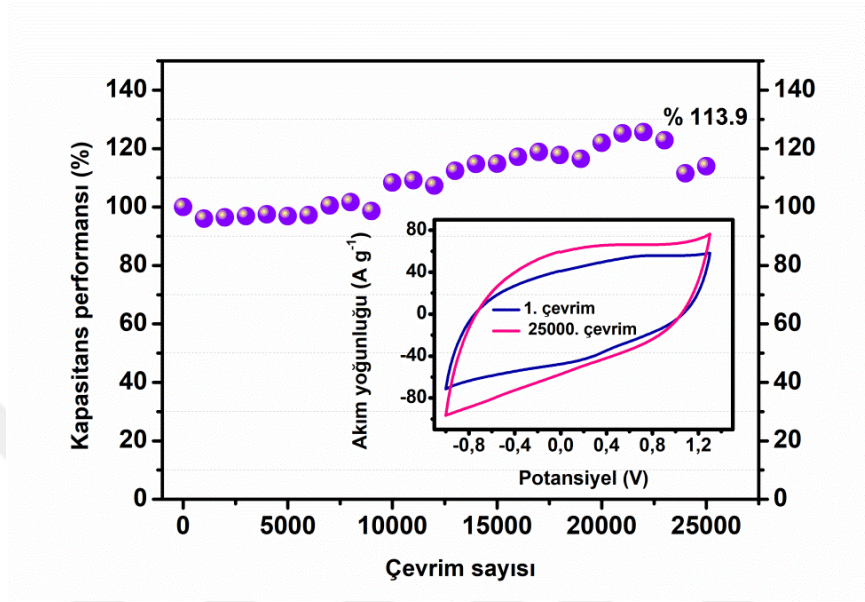
Şekil 4.46: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GSD eğrileri.



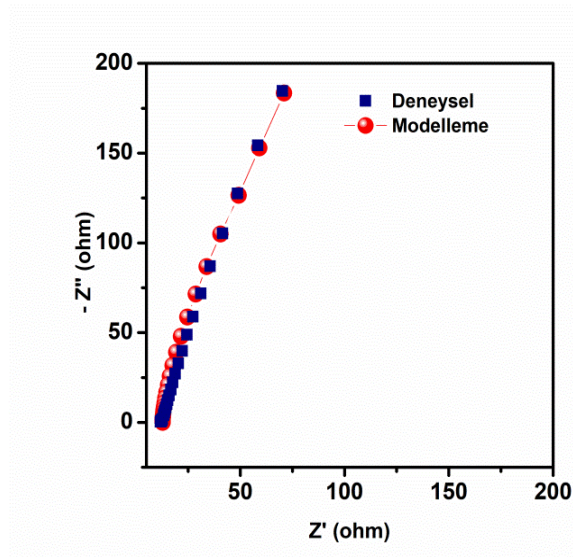
Şekil 4.47: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği.

Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı CV' nin yanında GCD eğrileri de dikkate alınmaktadır. GCD eğrilerinde IR düşmesinin oldukça minimum olması beklenmektedir. Şekil 4.47' de KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün 1.3 A g^{-1} akım yoğunluğunda gösterdiği IR drop değeri verilmiştir.

Şekil 4.48’ de KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s^{-1} tarama hızında -1.0 V ile $+1.3 \text{ V}$ aralığında çevrimsel voltametri tekniğinden yararlanarak uzun çevrim sayısı sonucu kapasitans performansının % ne kadarını koruyabildiğini gösteren deney yapılmıştır.



Şekil 4.48: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s^{-1} tarama hızında 25000 çevrime kadar % kapasitans performans testi.



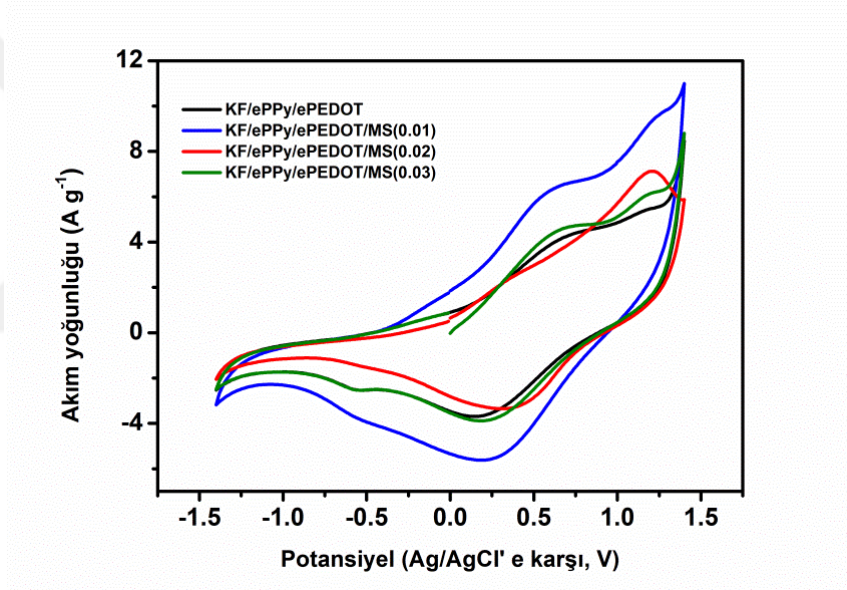
Şekil 4.49: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörü için Nyquist grafiği

KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitör hücresi için EIS spektroskopisi yöntemi ile 0.1 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen ölçümler Şekil 4.49’da verilmiştir.

4.3.3. PPy PEDOT Temelli Elektrotlar

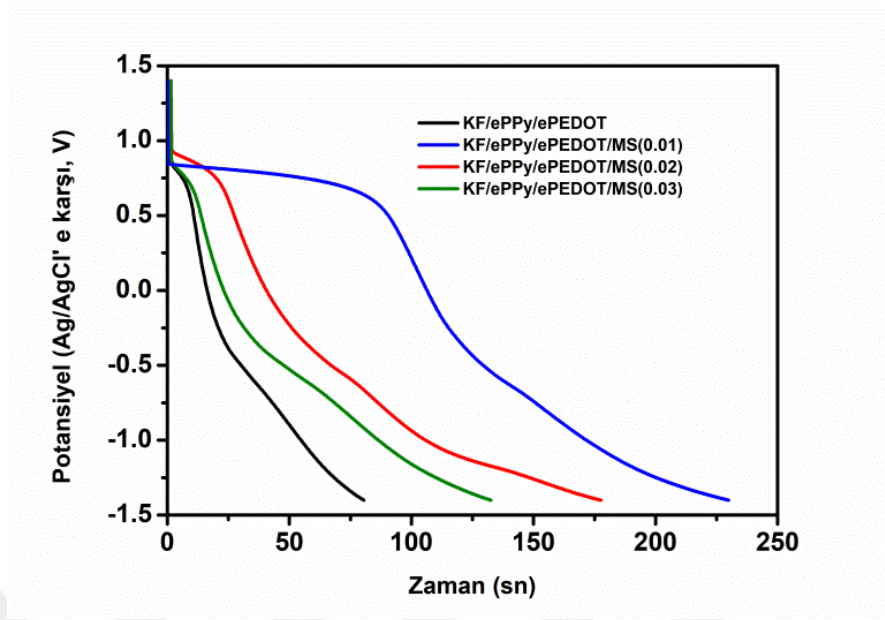
4.3.3.1. Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Elektrotların Performansının İncelenmesi

Pirol ve 3,4-Etilendioksitiyofen monomerlerinin elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilerek elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansının incelenmesi için 3 elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve 3 M NaCl elektroliti kullanılmıştır. Şekil 4.50’ de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde elektrotlar için optimum çalışma potansiyel aralığı -1.4 V ile +1.4 V olarak belirlenmiştir. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 50 mVs^{-1} tarama hızında çalışılmıştır.

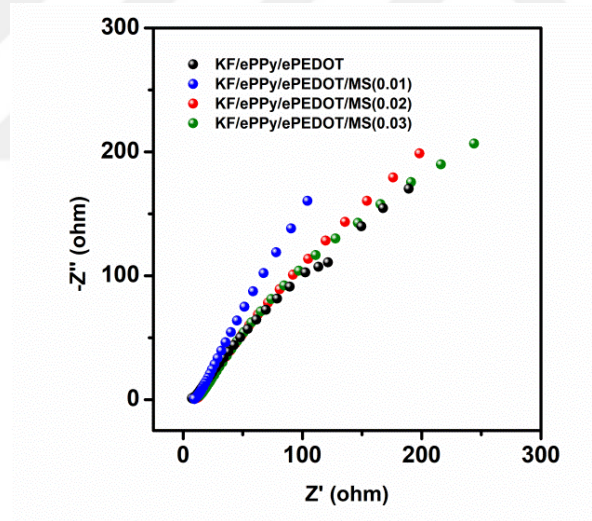


Şekil 4.50: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrotların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak CV ile aynı çalışma potansiyel aralığında -1.4 V ile +1.4 V 1 mA akım uygulanarak alınmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.51’da elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilen grafik görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğindendeşarj süreleri baz alınarak kıyaslama yapılmıştır. 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS içeren elektrotlarındeşarj süreleri sırasıyla 80, 230, 148, 132 saniye olarak ölçülmüştür.



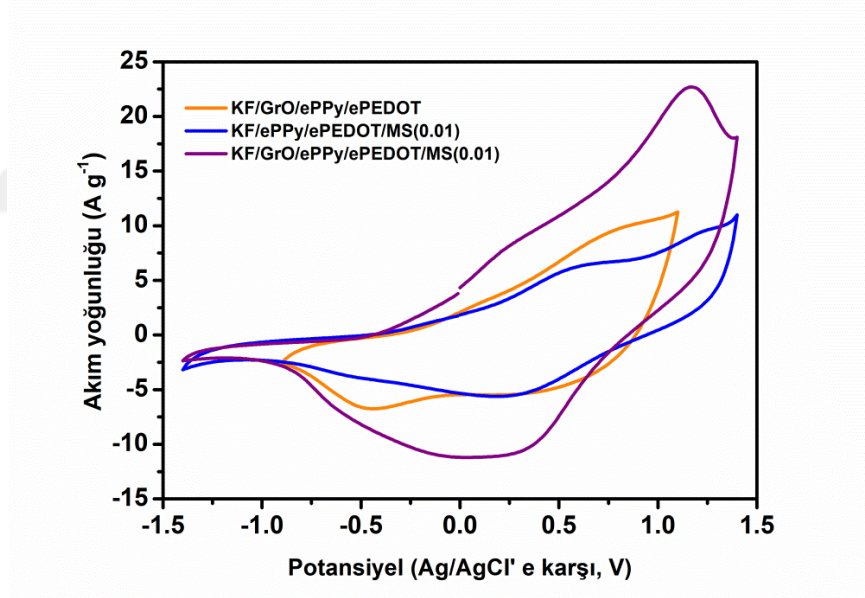
Şekil 4.51: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında 1 mA cm^{-2} de galvanostatik şarj-deşarj profilleri.



Şekil 4.52: Çeşitli MS konsantrasyonlarında sentezlenen PPy ve PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

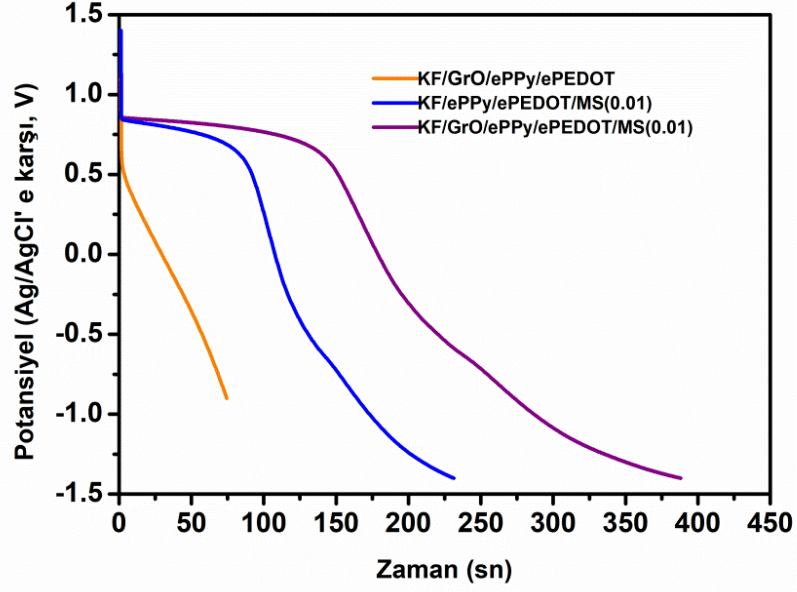
1 Hz – 10 kHz frekans aralığında elde edilen EIS spektrumları 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 M MS varlığında sentezlenmiş PPy PEDOT kaplı her bir elektrodun 3 elektrotlu sistemde elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.52’de verilmiştir. Karşıt elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortam 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

PEDOT elektropolimerizasyonu sırasında 0.01 M MS içeren (KF/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)) elektrot performansını geliştirmek amacıyla karbon temelli grafit oksit-in dopant etkisini inceleyebilmek için grafit oksit-ePPy/ePEDOT (KF/GrO/ePPy/ePEDOT) ve grafit oksit-ePPy/ePEDOT-0.01 M MS (KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)) içeren elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların performansı 3 elektrotlu sistemde incelenmiştir. Karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve 3 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 50 mVs^{-1} tarama hızında çalışılmıştır. Şekil 4.53’ de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde KF/GrO/ePPy/ePEDOT elektrodunun elektrodun çalışma potansiyel aralığı -0.9 V ile +1.1 V olarak belirlenmiştir. KF/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektrodunun potansiyel aralığı -1.4 V ile + 1.4 V olarak belirlenmiştir. KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektrodunun dönüşümlü voltametri-deki potansiyel aralığı -1.4 V ile +1.4V olarak belirlenmiştir.

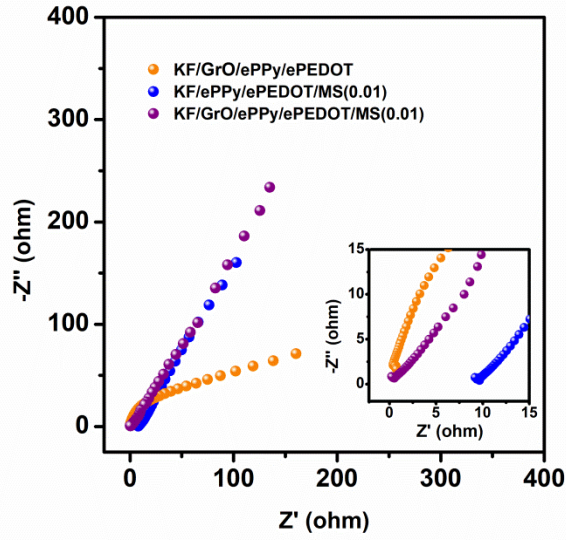


Şekil 4.53: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrotların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramı.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri sonuçlarından elde edilen potansiyel aralıkları dikkate alınarak 1 mA akım uygulanarakdeşarj süreleri kıyaslanmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl, elektrolitik ortamda 3 M NaCl kullanılmıştır.



Şekil 4.54: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında elde edilen galvanostatik şarj-deşarj profilleri.



Şekil 4.55: Polimerizasyon sırasında ortama GrO eklenerek hazırlanan PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodların 3 M NaCl elektrolit ortamında Nyquist grafikleri.

Şekil 4.54 'da elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde edilendeşarj süreleri görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğindendeşarj süreleri KF/GrO/ePPy/ePEDOT,

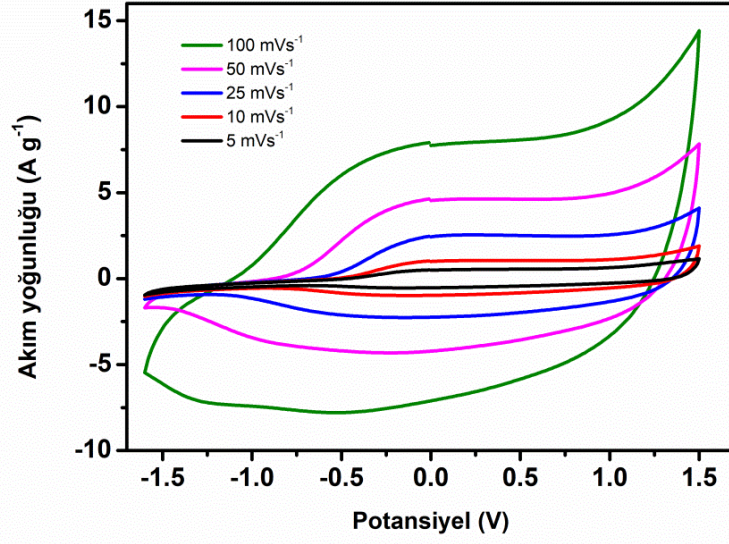
KF/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) ve KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) için sırasıyla 74, 230, 389 saniye olarak ölçülmüştür.

3 elektrotlu sistemde 1 Hz – 10 kHz frekans aralığında EIS spektroskopisi yöntemi ile her bir elektrot için açık devre potansiyeli koşulları dikkate alınarak EIS spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri şekil 4.55’de verilmiştir. 3 M NaCl elektrolit ortamında karşı elektrot olarak grafit levha, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

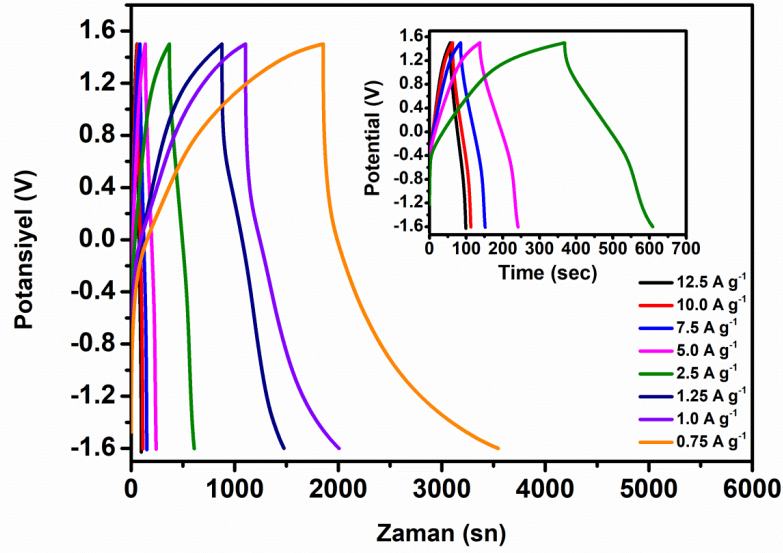
4.3.3.2. Elektrokimyasal Yöntemle Üretilen Elektrotların Süperkapasitör Performansının İncelenmesi

Süperkapasitör performans testleri için 2 elektrotlu sistem kullanılmıştır. 3 M NaCl elektrolit ortamında KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitör oluşturulmuştur. Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı -1.5 V ve +1.5 V olarak belirlenmiştir. Süperkapasitör performansı ilk olarak tarama hızına bağlı incelenmiştir. Şekil 4.56’ da verildiği gibi 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında çevrimsel voltametri ile ölçümler alınmıştır.

Süperkapasitör performansının ölçülmesi için kullanılan diğer bir yöntem de galvanostatik şarj-deşarj tekniğidir. Şekil 4.57’ de süperkapasitörün -1.5 V ve +1.5 V çalışma potansiyel aralığında 0.75 A g⁻¹ ile 12.5 A g⁻¹ aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır.



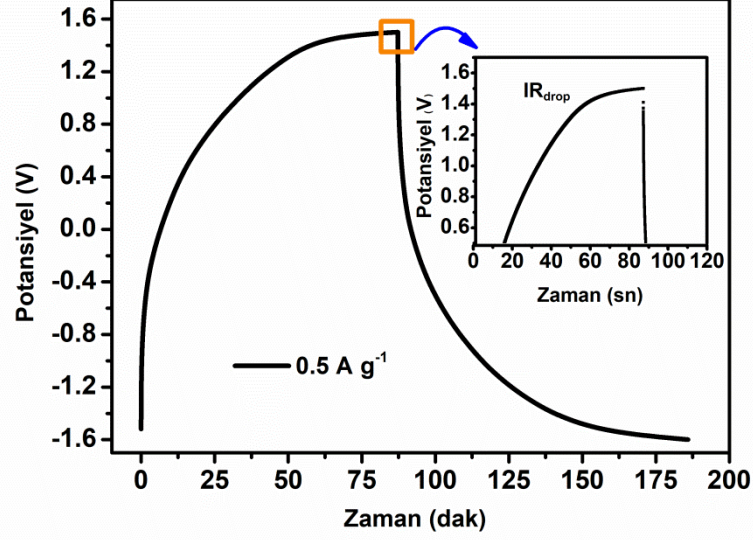
Şekil 4.56: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı tarama hızlarında CV voltamogramları.



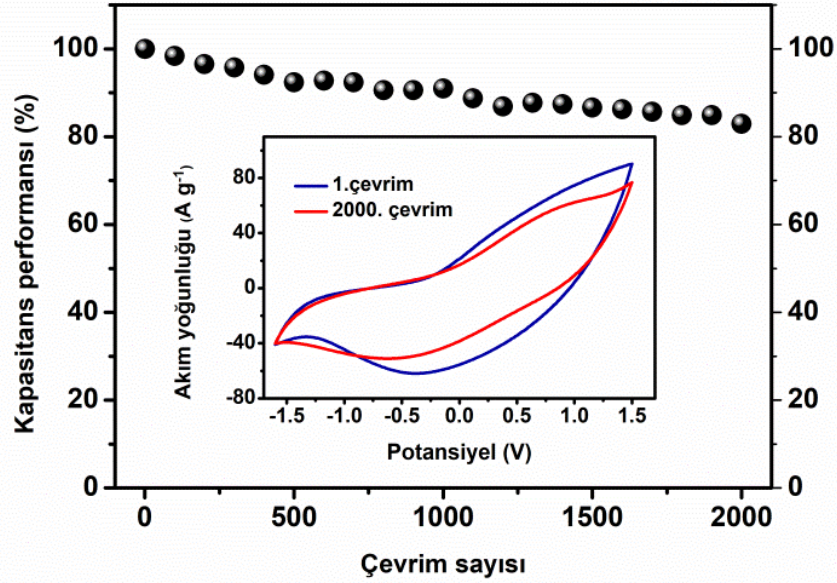
Şekil 4.57: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.

Süperkapasitörün çalışma potansiyel aralığı CV' nin yanında GCD eğrileri de dikkate alınmaktadır. GCD eğrilerinde IR düşmesinin oldukça minimum olması beklenmektedir.

Şekil 4.58' de KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 0.5 A g^{-1} akım yoğunluğunda gösterdiği IR drop değeri verilmiştir.

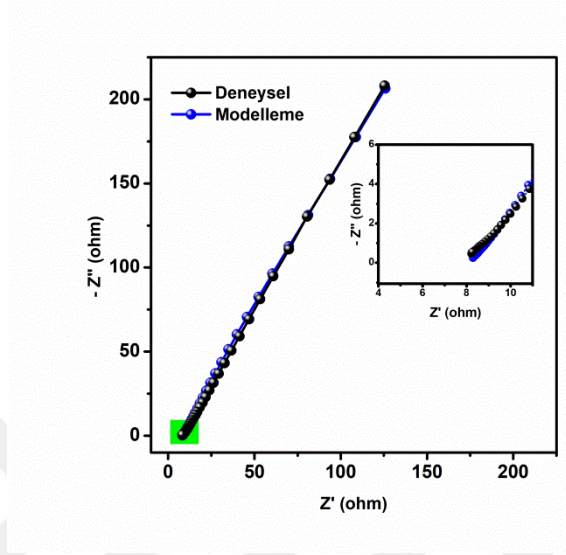


Şekil 4.58: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün GSD eğrisinde IR düşme grafiği.



Şekil 4.59: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s^{-1} tarama hızında 2000 çevrime kadar % kapasitans performans testi.

Şekil 4.59’ da KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 1000 mV s⁻¹ tarama hızında -1.5 V ile +1.5 V aralığında çevrimsel voltametri tekniğinden yararlanarak kapasitans performansının dayanıklılığı test edilmiştir.

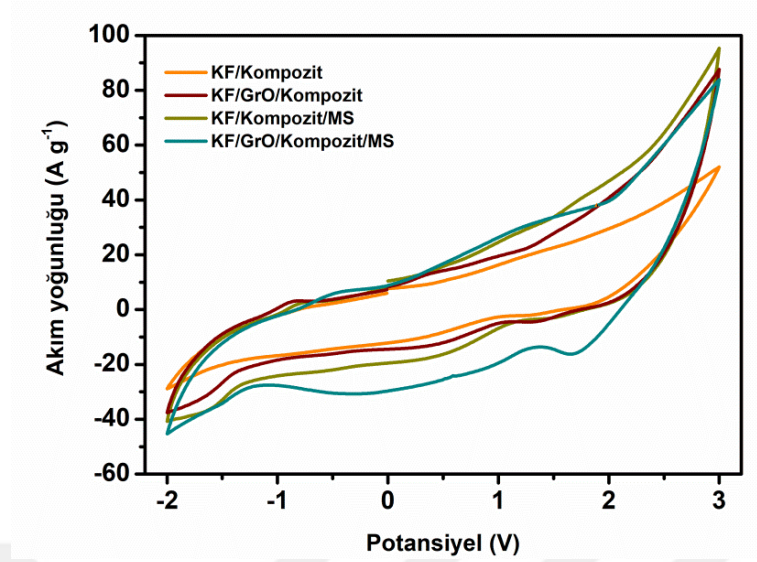


Şekil 4.60: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörü için Nyquist grafiği.

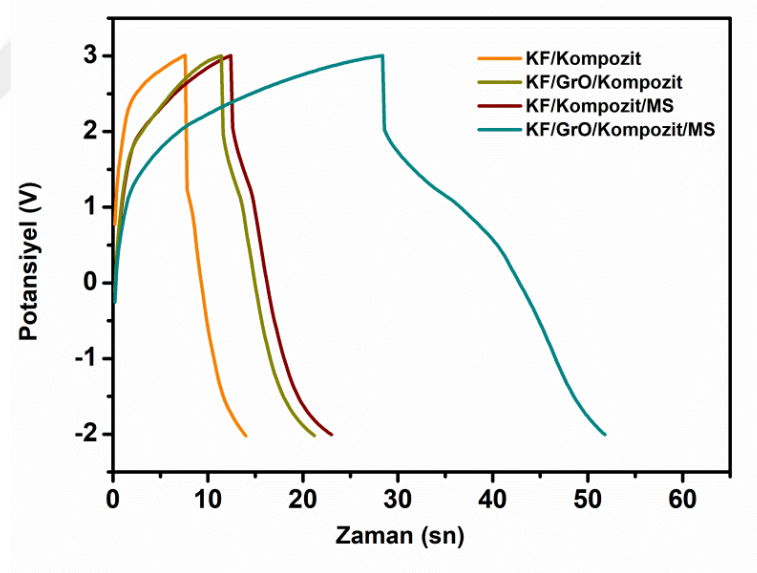
KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitör hücresi için EIS spektroskopisi yöntemi ile 0.1 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleşen ölçümler Şekil 4.60’da verilmiştir.

4.3.3.3. Hidrotermal Yöntemle Üretilen Elektrotların Süperkapasitör Performanslarının İncelenmesi

Hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirilerek elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansının incelenmesi için 2 elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Karşı elektrot olarak grafit levha ve elektrolit ortam için 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.61’ de verilen dönüşümlü voltametri grafiğinde elektrotlar için optimum çalışma potansiyel aralığı -2.0 V ile +3.0 V olarak belirlenmiştir. Potansiyel çalışma aralıkları belirlenirken 100 mVs⁻¹ tarama hızında çalışılmıştır.



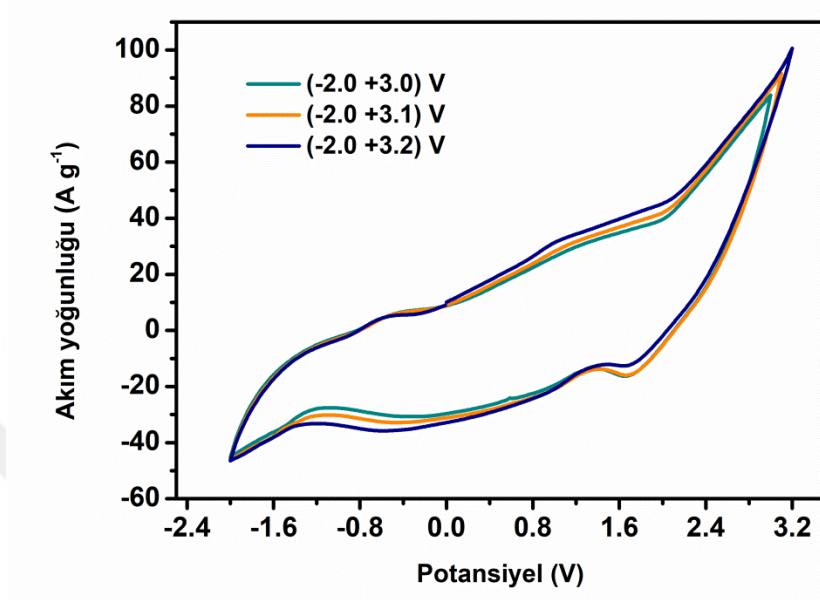
Şekil 4.61: Hidrotermal sentez ile üretilen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodlarının 3 M NaCl elektrolit ortamında akım yoğunluğu-potansiyel voltamogramları ile kıyaslaması.



Şekil 4.62: Hidrotermal sentez ile üretilen PPy PEDOT temelli karbon fiber kumaş elektrodlarının 3 M NaCl elektrolit ortamında 60 mA cm⁻² de galvanostatik şarj-deşarj profillerinin kıyaslaması.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üçlü elektrot sistemi kullanılarak dönüşümlü voltametri sonuçlarından elde edilen potansiyel aralıkları dikkate alınarak 60 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanarakdeşarj süreleri kıyaslanmıştır. Karşıt elektrot olarak grafit levha, elektrolitik ortamda 3 M NaCl kullanılmıştır. Şekil 4.62 'de elektrotların şarj-deşarj ölçümlerinden elde

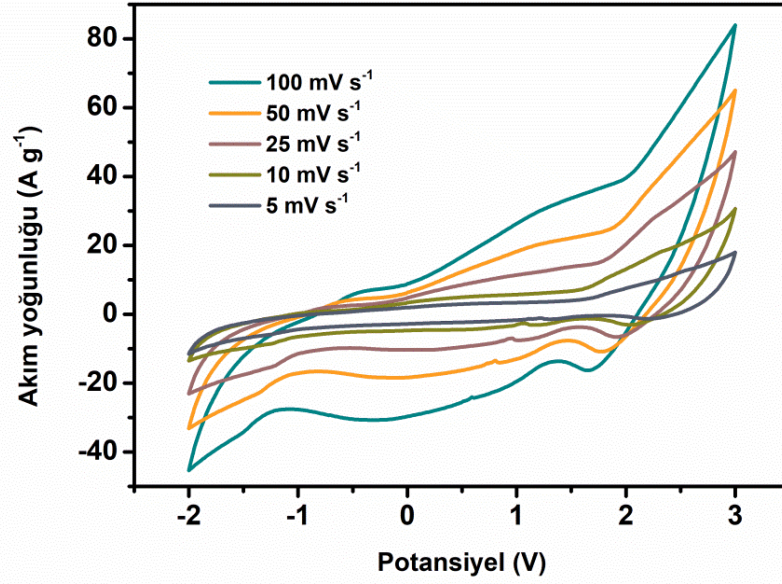
edilen deşarj süreleri görülmektedir. Potansiyel-zaman grafiğinden deşarj süreleri KF/Kompozit, KF/GrO/Kompozit, KF/Kompozit/MS, KF/GrO/Kompozit/MS için sırasıyla 7, 12, 23 ve 45 saniye olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.63: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün potansiyel aralığı optimizasyonu.

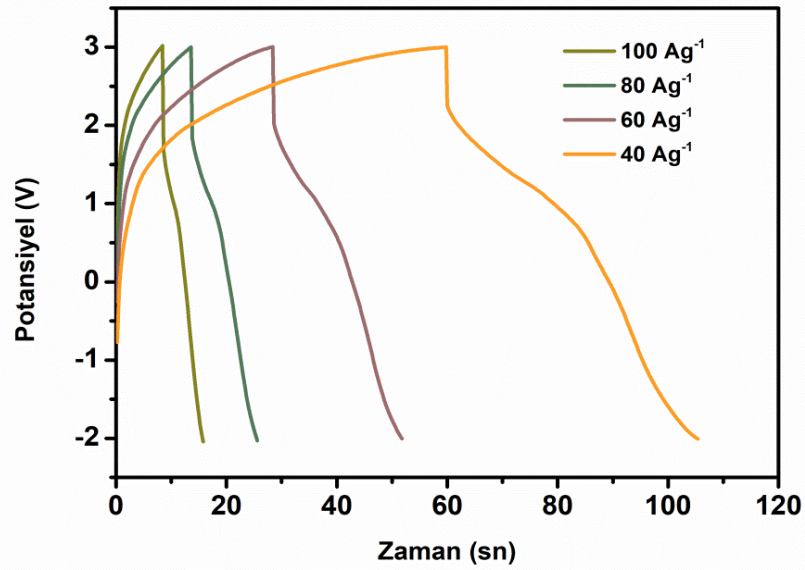
Şekil 4.63’ de gösterilen voltamogramda süperkapasitörün çalışma voltajını belirleyebilmek için belirli potansiyeller aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızında çevrimsel voltametri tekniği ile potansiyel aralığı optimize edilmiştir.

Çalışma potansiyel aralığının -2.0 V ve $+3.0 \text{ V}$ olduğu süperkapasitörün performansı tarama hızına bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 4.64’ de verildiği gibi $5, 10, 25, 50, 100 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızlarında çevrimsel voltametri ile ölçümler alınmıştır.

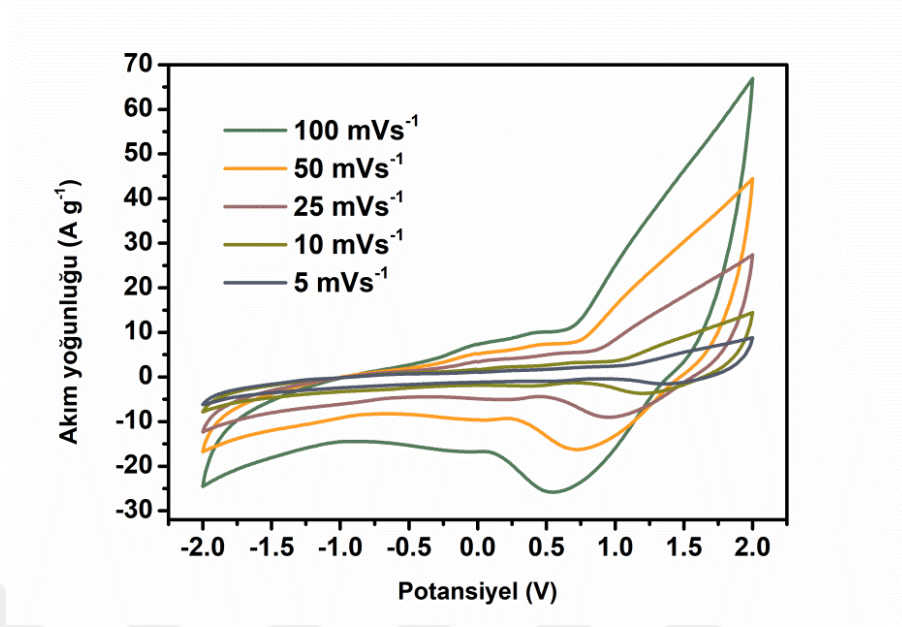


Şekil 4.64: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V aralığında farklı tarama hızlarında CV voltamogramları.

Şekil 4.65’ da süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V çalışma potansiyel aralığında 100 A g⁻¹ ile 40 A g⁻¹ aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır.

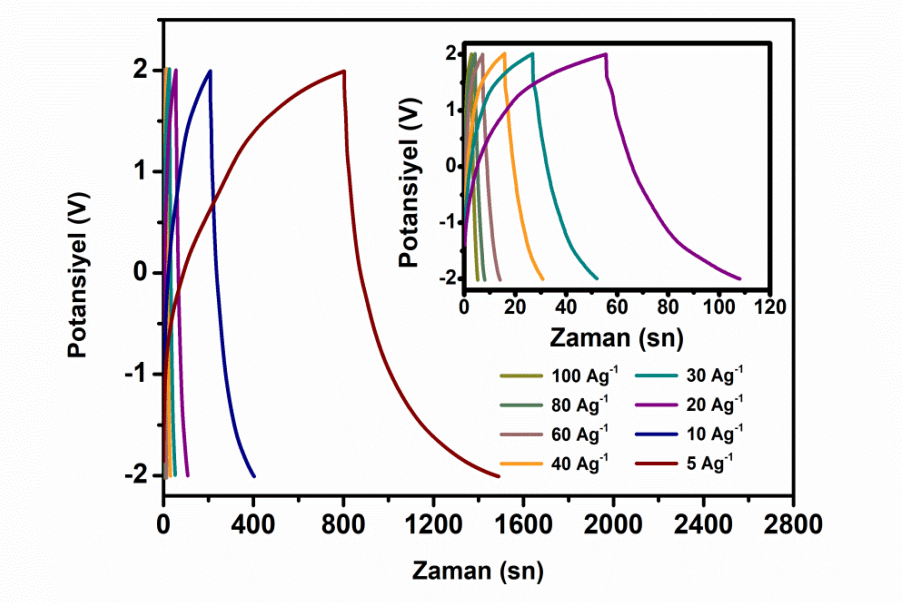


Şekil 4.65: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V aralığında farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.



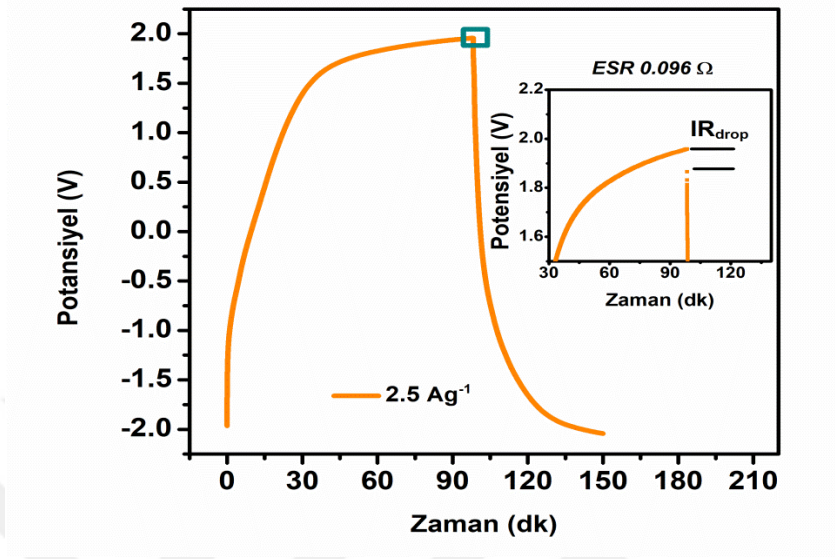
Şekil 4.66: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +2.0 V aralığında farklı tarama hızlarında CV voltamogramları.

Şekil 4.66' da süperkapasitörün -2.0 V ve +2.0 V çalışma potansiyel aralığında süperkapasitörün performansı tarama hızına bağlı olarak ölçümler alınmıştır.

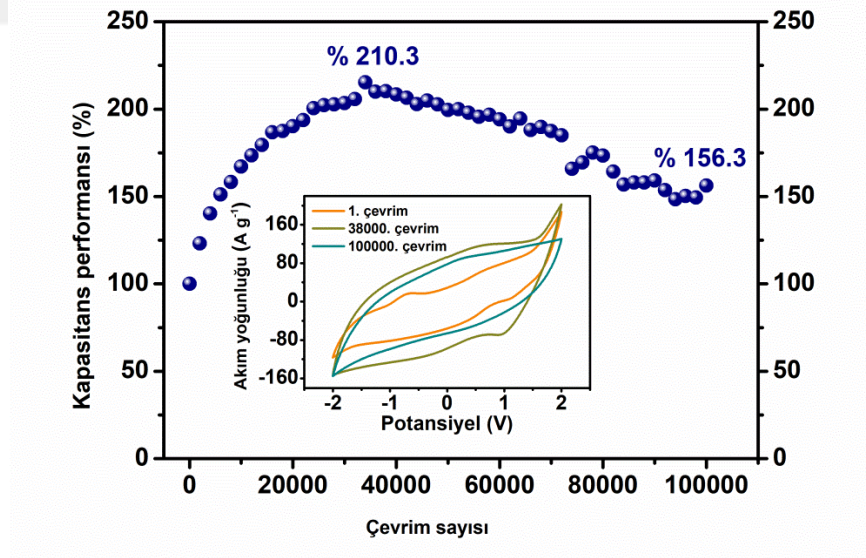


Şekil 4.67: : KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün -2.0 V ve +3.0 V farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri.

Şekil 4.67' d2 süperkapasitörün -2.0 V ve +2.0 V çalışma potansiyel aralığında 100 A g^{-1} ile 5 A g^{-1} aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj ölçümleri alınmıştır.



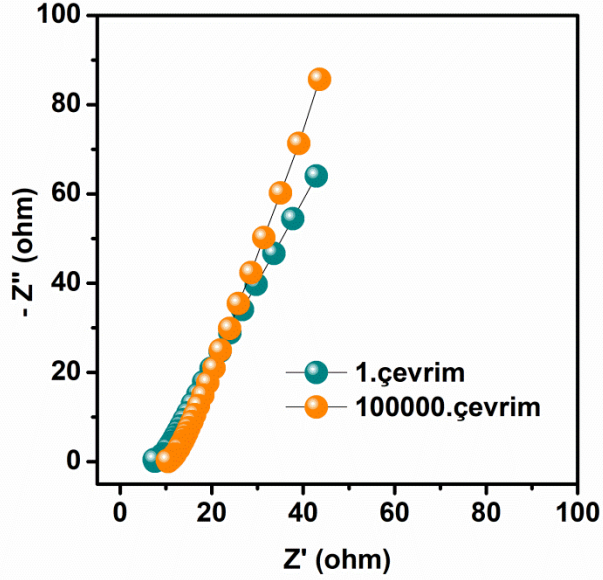
Şekil 4.68: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün GCD eğrisinde IR düşme grafiği.



Şekil 4.69: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün 500 mV s^{-1} tarama hızında 100000 çevrime kadar % kapasitans performans testi.

Şekil 4.68' de KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün 2.5 A g^{-1} akım yoğunluğunda gösterdiği IR drop değeri verilmiştir.

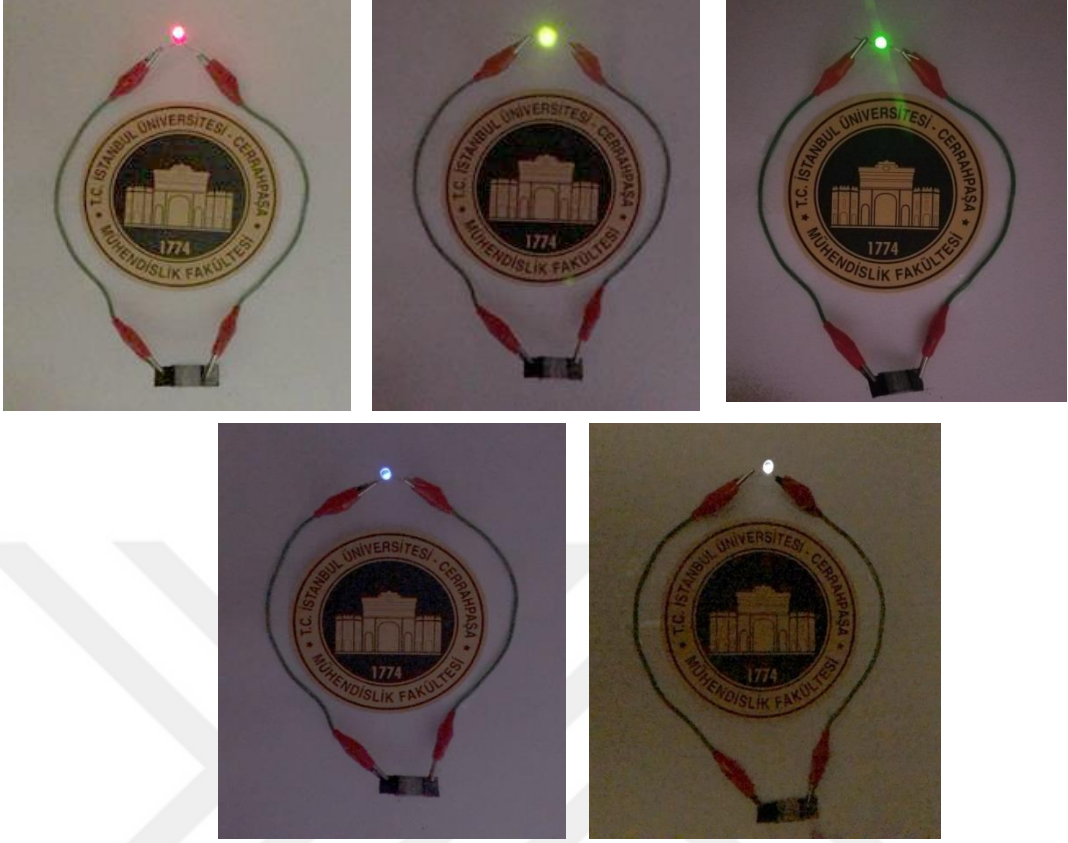
Şekil 4.69' de KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün 500 mV s^{-1} tarama hızında -2.0 V ile $+2.0 \text{ V}$ aralığında çevrimsel voltametri uzun çevrim sayıları ile çalışılarak kapasitans performansının % ne kadarını koruyabildiğini test edilmiştir.



Şekil 4.70: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün için Nyquist grafiği.

KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitör hücresi için EIS spektroskopisi yöntemi ile 0.1 Hz – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilen ölçümler Şekil 4.70'de verilmiştir.

KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün kırmızı LED, sarı LED, yeşil LED, mavi LED, beyaz LED lambaları yaktığı digital fotoğrafları Şekil 4.71' de verilmiştir.

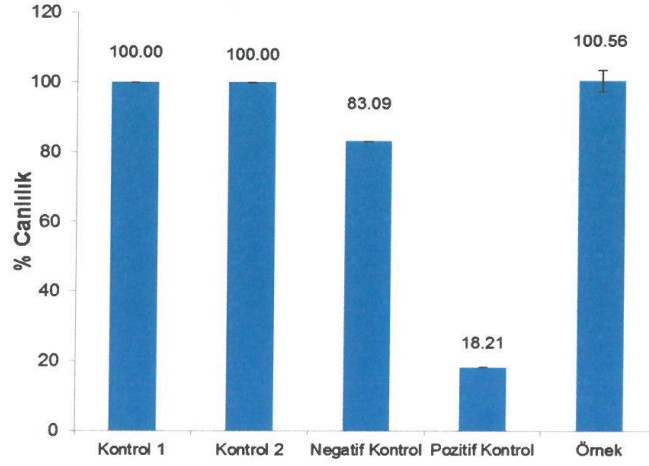


Şekil 4.71: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr süperkapasitörün kırmızı LED, sarı LED, yeşil LED, mavi LED, beyaz LED lambaları yaktığı digital fotoğrafları.

4.4. BİYUYUMLULUK TESTLERİN İNCELEMESİ

4.4.1. Hücresel sitotoksosite testi

Bu tez çalışmasında üretilen KF/GrO/Kompozit/MS elektrodunun toksik özelliğe sahip olup olmadığının incelenmesi amacıyla in vitro koşullarda sitotoksosite çalışmaları yapılarak hücre canlılığı üzerine etkisi değerlendirildi. Kontrole göre hücre canlılığı % 100.56± 3.07 olarak bulunmuştur. Nicel değerlendirmede de örneğin etrafında zonal bir toksik etki gözlenmemiştir. Şekil 4.72’ de KF/GrO/Kompozit/MS olarak adlandırılan elektrotlardan malzemesinden hazırlanan ekstraktlar ile yapılan canlılık analizleri gösterilmiştir. Numunelerin absorbans değerleri %100 canlılık için, numunelere paralel inkübe edilen DMEM-F12 ekstraktının absorbans değerleri kullanılarak normalize edilmiştir. Her bir örnek için elde edilen veriler bir numuneden rastgele olarak seçilen 3 adedine ait ekstraktların deneylerde 3 tekrarlı olarak çalışılması sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.72: KF/GrO/Kompozit/MS elektrot malzemesinden hazırlanan ekstraktlar ile yapılan canlılık analizleri.

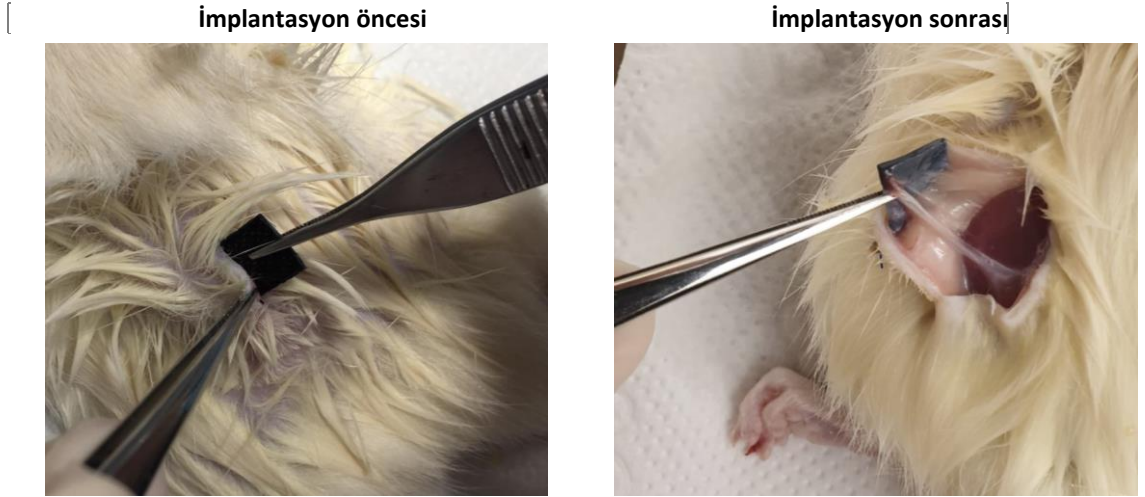
Tablo 4-1: 28 günlük implantasyon testi sonunda yapılan histopatolojik incelemeler.

Kriterler	Test Örneği			Kontrol Örneği		
Hayvan Sayısı:	1	2	3	1	2	3
Inflamasyon	0	0	0	0	0	0
Polimorfonüklear hücreler	0	0	0	0	0	0
Lenfositler	0,67	0,67	1	0	0,33	0,25
Plazma hücreleri	0	0	0	0	0	0
Makrofajlar	0,33	0	0,33	0	0	0,25
Dev hücreler	0	0	0	0	0	0
Nekrosiz	0,33	0	0,33	0	0	0,25
ALT-TOPLAM (x 2)	2,66	1,34	3,32	0	0,66	1,50
Yeni Damarlanmalar	0	0	0	0	0	0,25
Fibrozis	1	1	1	0,67	0,67	0,50
Yağ İnfiltrasyonu	0	0	0	0	0	0
ALT_TOPLAM	1,0	1,0	1,0	0,67	0,67	0,75
TOPLAM	3,66	2,34	4,32	0,67	1,33	2,25
GRUP TOPLAMI	10,32			4,25		
ORTALAMA ^a			3,44 (Test Ort.) -1,42 (Kontrol Ort)=2,02			
Travmatik Nekrosis	0	0	0	0	0	0
Yabancı Döküntüler	0	0	0	0	0	0
İncelenen örnek sayısı	3	3	4	3	3	4

^a Sonuçta gösterilen irritant bölgeleri kullanılır. Negatif farklar 0 olmalıdır.

4.4.2. İmplantasyon testi

Bu tez çalışmasında üretilen KF/GrO/Kompozit/MS elektrodunun biyolojik sıvılara benzer elektrotlarla gösterdiği süperkapasitör performansından dolayı canlı vücudunda özellikle implante edilebilir beyin nörostimülatör implantları (beyin pili), koklear implantlar, yapay kalp pilleri, gastrik elektriksel stimülatörleri, insülin pompaları gibi implante tıbbi cihazlar vücudun birçok yerinde implante edilerek kullanılabilirliğini öne sürebilmek amacıyla in vivo koşullarda implantasyon testi gerçekleştirilmiştir. Hücre tipi/cevaplar bakımından histolojik değerlendirme ve puanlamaları Tablo 4.1’ de verilmiştir. Yapılan gözlemlere göre, test örnekleri ISO 10993-6: 2016 belgesinde belirtilen “irritant değil (0,0 – 2,9), zayıf irritant (3,0 – 8,9), orta irritant (9,0 – 15,0), ağır irritant (>15)” değerlendirme kriterlerine göre test edilmiştir. Gross Patoloji sonuçlarına göre test ve kontrol grupları, uygulama süresi sonunda servikal dislokasyon ile sakrifiye edildikten sonra batın ve toraks bölgesi inspeksiyon bölgelerinde nekrotik doku veya herhangi başka bir bulguya rastlanmamıştır. Klinik gözlemler sonucu 28 günlük gözlemlerde herhangi bir klinik bulguya rastlanmamış olup operasyon bölgelerindeki yara dudakları rejenerasyonu olumludur. Şekil 4.73’ de KF/GrO/Kompozit/MS elektrodun canlı üzerine implantasyon öncesi ve 28 gün sonrası digital fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4.73: KF/GrO/Kompozit/MS elektrodun canlı üzerinde implantasyon öncesi ve sonrası digital fotoğrafı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında süperkapasitör sistemleri için elektrotların başarılı şekilde üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bütün elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki elektrot ve süperkapasitör performansları 2.9, 2.10, 2.11 ve 2.12 nolu formüller kullanılarak hesaplanmış elektrokimyasal parametreleri Tablo 5.1'den Tablo 5.17'e kadar karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. İlk olarak ölçümleri alınan Polipirol temelli elektrotlardan dönüşümlü voltametri voltamogramlarından yararlanarak MS konsantrasyonuna bağlı olarak elektrotların anodik ve katodik yönde oluşturduğu döngünün alanının büyüklüğü ve çalışma potansiyeli aralığının geniş olması Şekil 4.27' de kıyaslandığında en yüksek performansın kaplama sırasında KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrot olduğu görülmüştür. İkinci adımda eklenen GrO varlığında elde edilen elektrotlardan en iyi performans gösteren elektrodun KF/GrO/PPy/MS(0.01) ait olduğu saptanmıştır. Tablo 5.1 ve Tablo 5.2' de CV ve GCD yöntemleri ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri birbiriyle uyumluluk göstermiştir. En yüksek kapasitans değeri bu elektrot için 5mA' de 274.6 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 252.3 Wh/kg ve 17500 W/kg' dır. Aynı zamanda Şekil 4.29 ve Şekil 4.32' de kaplamaların EIS ile incelenmesi sonucu KF/GrO/PPy/MS(0.01) filmlerin direncinin azaldığı, kapasitif özelliklerinin geliştiği belirlendi. Ortama MS eklenmesiyle, kaplama sırasında alınan CV voltamogramlarında gözlenen akım değerinin artışı ile malzemenin elektriksel iletkenliği üzerine olumlu etkisi gözlemlendi. Yüksek yük mobilite özelliğine sahip iletken polimer ile en iyi MS konsantrasyonunda GrO varlığında sentezlenen elektrotun karbon bazlı malzemelerle bir araya getirildiğinde süperkapasitörlerin performans özelliklerini arttırdığı görülmüştür. Burada GrO' in yüzeyine monomerin adsorbe olmasıyla polimerizasyonda GrO' in substrat görevi görmesi, artan yüzey alanı ile kapasitans özelliğini ve enerji yoğunluğu değerlerini arttırmıştır.

Tablo 5-1: Polipirol temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	V (mV/s)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)
KF/PPy	100	1.0	0.074	92.2	28.8
KF/PPy/MS (0.01)	100	1.0	0.142	177.7	24.7
KF/PPy/MS (0.02)	100	1.0	0.117	146.2	45.7
KF/PPy/MS (0.03)	100	1.0	0.093	116.9	36.5
KF/GrO/PPy	100	1.5	0.004	22.9	7.2
KF/GrO/PPy/MS(0.01)	100	2.1	0.045	149.5	91.6

Tablo 5-2: Polipirol temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

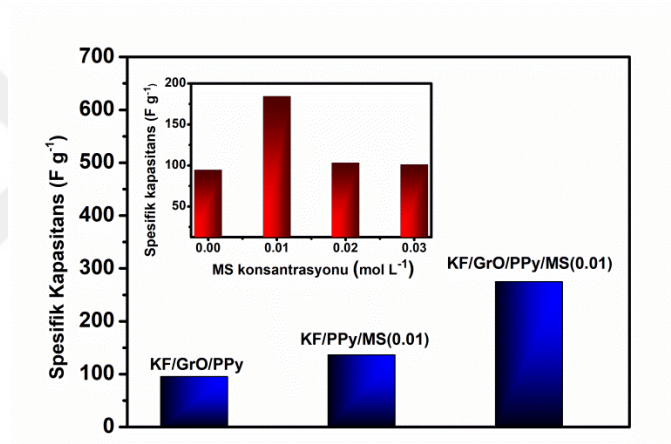
Elektrot*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
KF/PPy	1.0	75.6	1.0	0.076	94.5	13.1	625.0
KF/PPy/MS (0.01)	1.0	147.4	1.0	0.147	184.3	25.6	625.0
KF/PPy/MS (0.02)	1.0	80.8	1.0	0.083	103.3	14.3	625.0
KF/PPy/MS (0.03)	1.0	62.6	1.0	0.081	101.0	14.0	625.0

*Elektrot alanı : 1 cm²

Tablo 5-3: Polipirol temelli elektrotların GrO varlığında 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
KF/GrO/PPy	5.0	10.0	1.0	0.033	95.2	20.8	10714.3
KF/PPy/MS (0.01)	5.0	21.8	1.5	0.109	136.3	5.4	3125.0
KF/GrO/PPy/MS(0.01)	5.0	34.6	2.1	0.082	274.6	252.3	17500.0

*Elektrot alanı : 1 cm²



Şekil 5.1: Farklı MS konsantrasyonlarındaki elektrotların ve KF/GrO/PPy, /KF/PPy/MS(0.01) ve KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj tekniğinden yararlanarak oluşturulan spesifik kapasitans grafiği.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi en yüksek kapasitans değerini veren elektrodun KF/GrO/PPy/MS(0.01) olduğu anlaşılmıştır. Grafit levha ile KF/GrO/PPy/MS(0.01) elektrodunun bir araya getirilerek oluşturduğu asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal parametreleri Tablo 5.4, 5.5’ de karşılaştırılmıştır. Kapasitörün bu koşullarda çalışma potansiyeli 2.2 V olarak gözlemlendi. Bu potansiyelde CV ölçümlerinden tarama hızına bağlı olarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri ile farklı akım yoğunluğunda alınan GCD ölçümlerinden elde edilen spesifik kapasitans değerleri Şekil 5.2’ de verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri bu süperkapasitör için 5mV/s’ de 698.8 F/g olarak hesaplanmıştır. En

yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 1mA'de 466.1 Wh/kg ve 5mA' de 18333.3 W/kg' dır.

Tablo 5-4: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

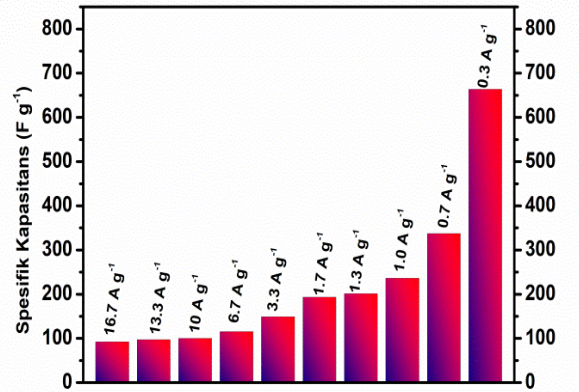
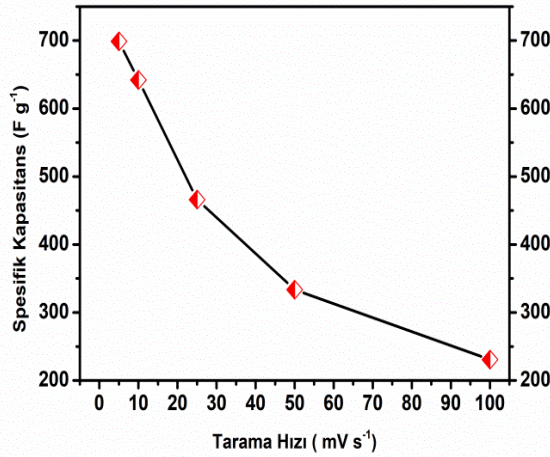
Süperkapasitör*	V (mV/s)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)
KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr	5	2.2	0.210	698.8	218.4
	10	2.2	0.193	642.1	200.7
	25	2.2	0.140	466.1	145.7
	50	2.2	0.100	333.6	104.3
	100	2.2	0.069	230.8	72.1

*Elektrot alanı :1 cm²

Tablo 5-5: KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr asimetrik süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E(Wh/kg)	P(W/kg)
KF/GrO/PPy/MS(0.01)//Gr	5.0	12.8	2.2	0.029	97.0	65.2	18333.3
	4.0	15.2	2.2	0.028	92.1	61.9	14666.7
	3.0	22.0	2.2	0.030	100.0	67.2	11000.0
	2.0	38.0	2.2	0.035	115.2	77.4	7333.3
	1.0	98.2	2.2	0.045	148.8	100.0	3666.7
	0.5	254.8	2.2	0.058	193.0	129.8	1833.3
	0.4	331.8	2.2	0.060	201.1	135.2	1466.7
	0.3	519.6	2.2	0.071	236.2	158.8	1100.0
	0.2	1111.8	2.2	0.101	336.9	226.5	733.3
	0.1	4380.0	2.2	0.199	663.6	446.1	366.7

*Elektrot alanı :1 cm²



Şekil 5.2: KF/GrO/PPy/MS(0.01) //Gr süperkapasitörün a) CV b) GSD' den hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği.

Diğer bir önemli özelliği Şekil 4.37’ de verilen CV ile yapılan uzun çevrim sayılı % kapasitans performansının ölçüldüğü deneyde yüksek dayanıklılık göstermesi olmuştur. Bu da bu malzemenin uzun süre şarj-deşarj performansını koruyabildiğini bize göstermiştir.

PEDOT temelli elektrotlardan Dönüşümlü voltametri voltamogramlarından yararlanarak elektrodun anodik ve katodik yönde oluşturduğu döngünün alanının büyüklüğü kıyaslandığında en yüksek performansın kaplama sırasında 0.02 M MS ilave edilerek oluşturulan elektrot olduğu Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve şekil 4.41’ de görülmüştür. En uzun süredeşarj veren elektrodun 0.02 M MS ile hazırlanan malzemeye ait olduğu görülmüştür. Tablo 5.6 ve Tablo 5.7’ de hesaplanan spesifik kapasitans değerleri GCD’den elde edilendeşarj süreleri, enerji ve güç yoğunluğu değerleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri bu elektrot için 100mV/s’ de 130.5 F/g GCD’den 180 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 100.0 Wh/kg ve 6666.7 W/kg’ dır. MS ortama eklenmesiyle, kaplama sırasında alınan CV voltamogramlarında gözlenen akım değerinin artışı ile elektrodun süperkapasitör performansı ölçümleri birbirini desteklemiştir. PEDOT elektropolimerizasyonu sırasında ortama eklenen GrO’ in polipiroldaki gibi aynı etkiyi göstermediği Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’den de anlaşılmaktadır. Kaplama yapılırken elde edilen CV voltamogramında akım değerleri diğer kaplamalara göre düşmüştür. Bu da polimerizasyon sırasında kaplanan malzemenin elektriksel iletkenliğini azalttığını aynı zamanda kapasitans özelliğini olumsuz etkilediğini bize hesaplanan sonuçlar ile göstermektedir.

Tablo 5-6: PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	V (mV/s)	ΔV (volt)	Ci (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Wh/kg)
KF/PEDOT	100	2.0	0.017	114.7	63.7
KF/PEDOT/MS (0.01)	100	2.0	0.012	82.8	46.0
KF/PEDOT/MS (0.02)	100	2.0	0.020	130.5	72.5
KF/PEDOT/MS (0.03)	100	2.0	0.019	123.8	68.8
KF/GrO/PEDOT	100	1.9	0.006	37.8	18.9
KF/GrO/PEDOT/MS(0.02)	100	2.1	0.015	102.2	62.6

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Tablo 5-7: PEDOT temelli elektrotların GrO varlığında 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
KF/PEDOT	1.0	5.0	2.0	0.005	16.7	9.3	6666.7
KF/PEDOT/MS (0.01)	1.0	6.0	2.0	0.006	20.0	11.1	6666.7
KF/PEDOT/MS (0.02)	1.0	54.0	2.0	0.054	180.0	100.0	6666.7
KF/PEDOT/MS (0.03)	1.0	39.0	2.0	0.039	130.0	72.2	6666.7
KF/GrO/PEDOT	1.0	9.0	1.9	0.009	31.6	15.8	6333.3
KF/GrO/PEDOT/MS(0.02)	1.0	38.0	2.1	0.036	120.6	73.9	7000.0

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Şekil 4.41 ve Şekil 4.44 de verilen EIS ile incelenmesi sonucu KF/PEDOT/MS(0.02) elektrodunda direncin azaldığı, kapasitif özelliklerinin geliştiğinin gözlenmesi bu serideki en iyi performans gösteren elektrot olduğunu bize ispatlamıştır. KF/PEDOT/MS(0.02) elektrodun grafit levha ile oluşturulan 2.3 V'luk asimetric süperkapasitörün elektrokimyasal parametreleri Tablo 5.8 ve Tablo 5.9' da verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri bu süperkapasitör için 5 mV/s' de 495.2 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 0.6 mA de 638.6 Wh/kg ve 2.0 mA de 15333.3 W/kg' dır.

Tablo 5-8: KF/PEDOT/MS(0.02) //Gr asimetric süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	V (mV/s)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E (Wh/kg)
KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr	5	2.3	0.149	495.2	363.8
	10	2.3	0.126	421.0	309.3
	25	2.3	0.127	424.4	311.8
	50	2.3	0.130	431.8	317.2
	100	2.3	0.124	414.6	304.6

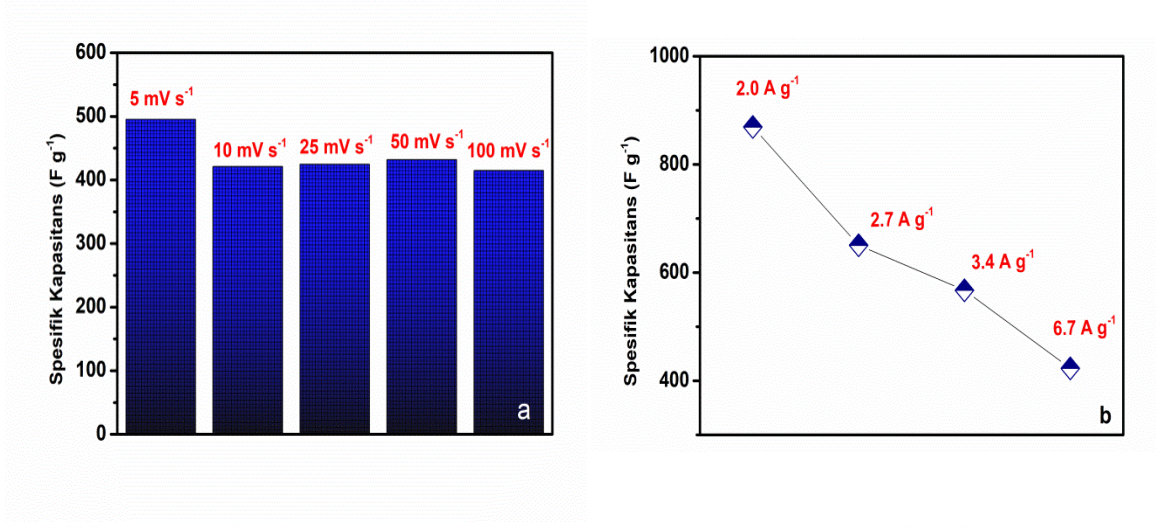
*Elektrot alanı :0.5 cm²

Tablo 5-9: KF/PEDOT/MS(0.02) //Gr asimetric süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	E(Wh/kg)	P(W/kg)
KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr	0.6	499.8	2.3	0.261	869.2	638.6	4600.0
	0.8	280.6	2.3	0.195	650.7	478.1	6133.3
	1.0	195.8	2.3	0.170	567.5	417.0	7666.7
	2.0	73.0	2.3	0.127	423.2	310.9	15333.3

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Şekil 5.3 de KF/PEDOT/MS(0.02) //Gr süperkapasitörün tarama hızı ve farklı akım yoğunluklarında alınan ölçümleri ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği verilmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi PEDOT temelli süperkapasitörün spesifik kapasitans değerlerinin tarama hızından bağımsız olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3: KF/PEDOT/MS(0.02)//Gr süperkapasitörün tarama hızına ve farklı akım yoğunluklarında alınan ölçümleri ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği.

Şekil 4.48’ de verilen CV ile yapılan uzun çevrim sayılı % kapasitans performansının ölçüldüğü deneyde 25000 çevrim sonucunda yüksek dayanıklılık gösterdiği hesaplandı. 25000 döngü sonunda % 113.6 ile performansını koruduğu ve arttırdığı gözlenmiştir. Süperkapasitörün performansının artışı ortama eklenen MS dopantındaki iyonik yapının polimerizasyonda yapıya katılmasıyla iyonların elektrot yüzeyindeki göçüne izin verecek yapıların oluşması ile açıklanabilir. Aynı zamanda uzun süre elektrolit ile temas halinde bulunması malzemenin şişme özelliği göstererek iyon giriş çıkışına izin veren daha fazla yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilir. Şekil 4.49’ deki Nyquist grafiği incelendiğinde – Z’’ eksenine paralel olan süperkapasitörün ideal kapasitör davranışı gösterdiği gözlemlendi.

Dönüşümlü voltametri voltamogramlarından yararlanarak MS konsantrasyonuna bağlı olarak PPy PEDOT temelli elektrotların anodik ve katodik yönde oluşturduğu döngünün alanının büyüklüğü ve çalışma potansiyeli aralığının genişliği kıyaslandığında en yüksek performansın (KF/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) elektroda ait olduğu Şekil 4.50’ de görülmüştür. GrO varlığında elde edilen (KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01) performansının diğer elektrotlardan daha yüksek olduğu Tablo 5.10 ve Tablo 5.11’ de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri bu elektrot için 50 mV/s’ de 390.2 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri 1mA’ de sırasıyla 756.0 Wh/kg ve 7000 W/kg’ dir.

Tablo 5-10: Elektrokimyasal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

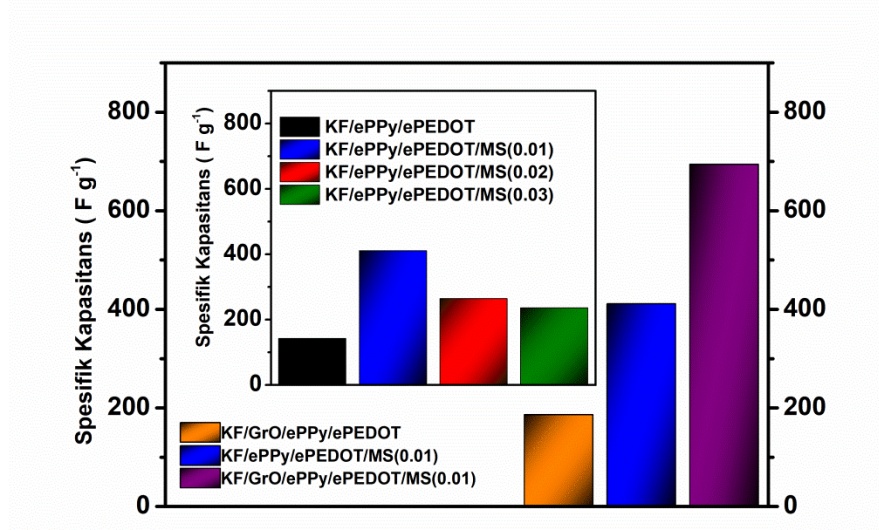
Elektrot*	V (mV/s)	ΔV (volt)	Ci (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Wh/kg)
KF/ePPY/ePEDOT	50	2.8	0.046	116.2	126.9
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.01)	50	2.8	0.077	191.9	209.0
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.02)	50	2.8	0.043	108.0	117.6
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.03)	50	2.8	0.049	121.6	132.4
KF/GrO/ ePPY/ePEDOT	50	2.0	0.108	269.1	149.5
KF/GrO/ ePPY/ePEDOT /MS(0.01)	50	2.8	0.156	390.2	424.8

*Elektrot alanı :0.5 cm²**Tablo 5-11:** Elektrokimyasal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	Ci(F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
KF/ePPY/ePEDOT	1.0	80.0	2.8	0.057	142.9	155.6	7000.0
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.01)	1.0	230.0	2.8	0.165	411.5	448.0	7000.0
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.02)	1.0	148.0	2.8	0.106	264.8	288.4	7000.0
KF/ ePPY/ePEDOT /MS (0.03)	1.0	132.0	2.8	0.095	236.4	257.4	7000.0
KF/GrO/ ePPY/ePEDOT	1.0	74.0	2.0	0.074	186.0	103.3	5000.0
KF/GrO/ ePPY/ePEDOT /MS(0.02)	1.0	389.0	2.8	0.278	694.3	756.0	7000.0

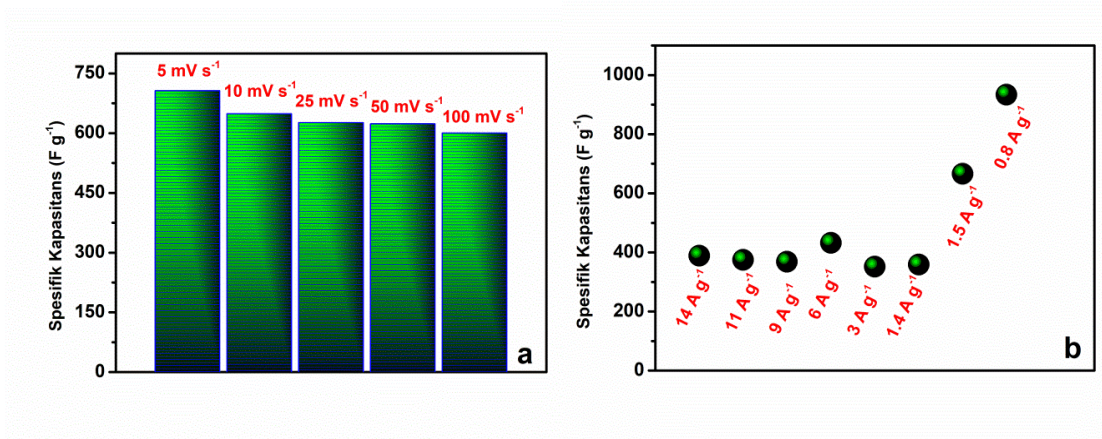
*Elektrot alanı :0.5 cm²

KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) elektrot ile grafit levhanın 2 elektrotlu sistem ile oluşturulan asimetrik süperkapasitör elektrokimyasal parametreleri Tablo 5.12 ve Tablo 5.13’ da verilmiştir. Burada en dikkat çeken parametre süperkapasitörün çalışma potansiyelinin 3.1 V’ a ulaşmasıdır. Sulu çözeltilerde suyun 1.23 Volt’ da O₂ ve H₂’ ayrışması sulu elektrolitle çalışan süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralığını kısıtlamaktadır. Bu nedenle çalışmaların çoğunda çalışma voltaj aralığı 1.23V’ un altındadır. Potansiyel aralığını dolayısıyla enerji performansını yükseltmek için genellikle ayrışma potansiyeli yüksek iyonik likitlerin veya organik elektrolitlerin kullanılması yoluna gidilir. Bu elektrod ile oluşturulan sistemde çalışma voltaj aralığı oldukça genişletilmiştir. Bu da daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasını sağlayarak birçok cihazda kullanımına izin verecektir. En yüksek kapasitans değeri bu süperkapasitör için 5mV/s’ de 618.2 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 0.3 mA’ de 1090.8 Wh/kg ve 5.0 mA’ de 38750 W/kg’ dır.



Şekil 5.4: Farklı MS konsantrasyonlarındaki ve GrO varlığında sentezlenen elektrotların ve GCD eğrilerinden elde edilen spesifik kapasitans grafiği.

Şekil 5.5’ de KF/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün tarama hızına ve farklı akım yoğunluklarında alınan ölçümleri ile hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde bu süperkapasitörün belirli bir akım yoğunluğu aralığında tarama hızından bağımsız olarak spesifik kapasitans değerinin değişmediği gözlemlendi. Hem CV hem GCD yöntemi ile test edilen elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5: KF/GrO/ePPy/ePEDOT/MS(0.01)//Gr süperkapasitörün a) CV b) GCD’ den hesaplanan kütle spesifik kapasitans değerleri grafiği.

Tablo 5-12: KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) //Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	V (mV/s)	ΔV (volt)	Ci (F/cm ²)	Cs (F/g)	E (Wh/kg)
KF/ GrO/ ePPY/ePEDOT /MS(0.01)//Gr	5	3.1	0.247	618.2	825.1
	10	3.1	0.227	567.3	757.2
	25	3.1	0.219	548.0	731.5
	50	3.1	0.218	545.4	728.0
	100	3.1	0.210	524.9	700.7

*Elektrot alanı :0.5 cm²**Tablo 5-13:** KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) //Gr asimetrik süperkapasitörün GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	Ci(F/cm ²)	Cs (F/g)	E(Wh/kg)	P(W/kg)
KF/ GrO/ ePPY/ePEDOT /MS(0.01)//Gr	5.0	42.0	3.1	0.136	340.3	454.2	38750.0
	4.0	51.0	3.1	0.131	327.7	437.4	31000.0
	3.0	67.0	3.1	0.129	322.3	430.1	23250.0
	2.0	117.0	3.1	0.151	378.1	504.6	15500.0
	1.0	191.0	3.1	0.123	307.7	410.8	7750.0
	0.5	389.0	3.1	0.126	313.9	418.9	3875.0
	0.4	903.0	3.1	0.233	582.6	777.6	3100.0
	0.3	1689.0	3.1	0.327	817.3	1090.8	2325.0

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Bu malzemenin diğer üretilen elektrotlardan tek dezavantajı uzun çevrim sayısına karşılık % kapasitans performansının daha düşük olmasıdır. 2000 döngü sonunda hesaplanan % 82.9'lık değer ile performansını koruduğu gözlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirilerek elde edilen elektrotların elektrokimyasal performansının incelenmesi için 2 elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Tablo 5.14 ve Tablo 5.15' de hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, GCD'dan elde edilen deşarj süreleri, enerji ve güç yoğunluğu değerleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. En iyi malzemenin KF/GrO/Kompozit/MS olduğu görüldü. Elektrokimyasal yolla sentezlenerek en iyi performansın elde edildiği KF/ePPY/ePEDOT/MS(0.01) //Gr ile kıyasladığımızda çalışma voltaj aralığı bu süperkapasitörlerde 5.0 V' a ulaşmıştır. Sulu sistemde bu potansiyele ulaşmak üretilen süperkapasitörün maliyetini oldukça düşürmüştür. Şekil 4.63' de görüldüğü gibi potansiyel aralığı optimizasyonunda voltaj 5.2' e kadar yükseltilebilmiştir. Ancak GCD testlerinde deşarj sürelerinin kısalığı bu çalışma potansiyelini kısıtlamıştır. Kullanım alanına bağlı olarak çok ani enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda yani kısa sürede depoladığı enerjiyi aktarması istenilen uygulamalarda bu özellik ayrıca malzemeye avantaj da sağlamaktadır. Hem yüksek voltaj hem yüksek deşarj süresi elde etmek için 4.0 V'a kadar inilmiştir. Oluşturulan asimetrik süperkapasitörlerin elektrokimyasal parametreleri Tablo 5.16 ve Tablo 5.17' de verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri bu süperkapasitör için 5.0 V' da 5

mV/s' de 1137.6 F/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 2.5 mA' de 3806.7 Wh/kg ve 50 mA' de 500000 W/kg' dır. Süperkapasitörlerin şarj-deşarj süreleri saniye ile ifade edilirken Şekil 4.68'de görüldüğü gibi toplam şarj-deşarj süresi 150 dakikaya ulaşarak bu özellikliği de geliştirildi. Elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen elektrodun % kapasitans performansı ile karşılaştırıldığında bu süperkapasitör ile 100000 çevrime kadar gidilmiştir. Başlangıç performansından çok daha yüksek %156.3 değeri ile üstün dayanıklılık özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Literatürde bu kadar yüksek değere ulaşan bir süperkapasitöre henüz rastlanmamıştır.

Tablo 5-14: Hidrotermal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	V (mV/s)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	C_v (F/cm ³)	E (Wh/kg)
KF/Kompozit	100	5.0	0.084	167.2	0.334	580.5
KF/ Kompozit /MS	100	5.0	0.151	302.8	0.606	1051.4
KF/GrO/Kompozit	100	5.0	0.125	249.8	0.500	867.2
KF/GrO/Kompozit/MS	100	5.0	0.175	350.6	0.701	1217.5

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Tablo 5-15: Hidrotermal yöntem ile üretilen PPy PEDOT temelli elektrotların 3 M NaCl çözeltisindeki GSD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Elektrot*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	C_v (F/cm ³)	E (Wh/kg)	P (W/kg)
KF/Kompozit	30	6.0	5.0	0.077	153.6	0.307	533.3	300000.0
KF/ Kompozit /MS	30	11.0	5.0	0.127	254.4	0.509	883.3	300000.0
KF/GrO/Kompozit	30	10.0	5.0	0.118	235.2	0.470	816.7	300000.0
KF/GrO/Kompozit/MS	30	23.0	5.0	0.276	552.0	1.104	1916.7	300000.0

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Tablo 5-16: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr asimetrik süperkapasitörün CV eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	V (mV/s)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	C_v (F/cm ³)	E (Wh/kg)
KF/GrO/Kompozit/MS//Gr	5	5.0	0.569	1137.6	2.275	3950.1
	10	5.0	0.466	931.5	1.863	3234.3
	25	5.0	0.334	668.5	1.337	2321.1
	50	5.0	0.247	493.3	0.987	1712.7
	100	5.0	0.175	350.6	0.701	1217.5
	5	4.0	0.300	599.8	1.200	1332.8
	10	4.0	0.243	485.2	0.970	1078.1
	25	4.0	0.197	394.7	0.789	877.1
	50	4.0	0.164	329.0	0.658	731.1
	100	4.0	0.125	250.7	0.501	557.1

*Elektrot alanı :0.5 cm²

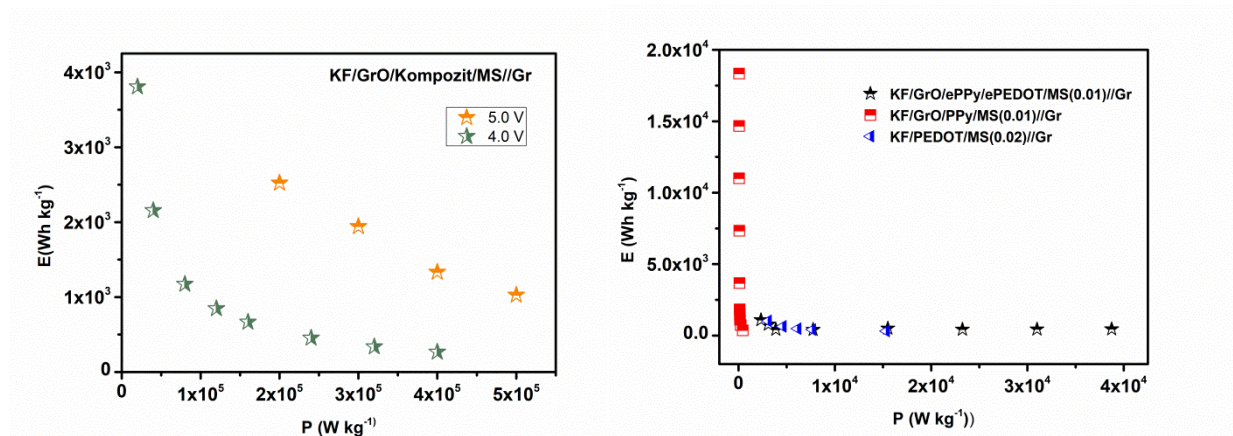
Tablo 5-17: KF/GrO/Kompozit/MS//Gr asimetrik süperkapasitörün GCD eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Süperkapasitör*	I (mA)	Δt (sn)	ΔV (volt)	C_i (F/cm ²)	C_s (F/g)	C_v (F/cm ³)	E(Wh/kg)	P(W/kg)
KF/GrO/Kompozit/MS//Gr	50	7.0	5.0	0.148	296.0	0.592	1027.8	500000.0
	40	12.0	5.0	0.192	384.0	0.768	1333.3	400000.0
	30	23.0	5.0	0.280	559.2	1.118	1941.7	300000.0
	20	45.0	5.0	0.363	726.4	1.453	2522.2	200000.0
	50	2.0	4.0	0.060	120.0	0.304	266.7	400000.0
	40	4.0	4.0	0.076	152.0	0.408	337.8	320000.0
	30	7.0	4.0	0.102	204.0	0.600	453.3	240000.0
	20	15.0	4.0	0.150	300.0	0.762	666.7	160000.0
	15	25.0	4.0	0.191	381.0	1.056	846.7	120000.0
	10	53.0	4.0	0.264	528.0	1.940	1173.3	80000.0
	5	194.0	4.0	0.485	970.0	3.426	2155.6	40000.0
	2.5	685.2	4.0	0.857	1713.0	7.738	3806.7	20000.0

*Elektrot alanı :0.5 cm²

Şekil 4.71’ de verilen süperkapasitörün digital fotoğraflarında kırmızı LED’in yanabilmesi için en az 1.5 volt, Sarı LED için 1.8 volt, yeşil LED için 2.2 volt, mavi ve beyaz LED’lerin yanabilmesi için süperkapasitörün en az 3.40 volt operasyon voltajına sahip olması gerekmektedir. Bu LED’leri tek bir birim hücre ile yanması üretilen süperkapasitör elektrotlarımızın yüksek çalışma potansiyeline sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

Üretilen bu süperkapasitör NaCl elektrolit ortamında 4V ile 5.2 V çalışma potansiyel aralığında, yüksek enerji-güç yoğunluğuna sahip çok uzun şarj-deşarj sayısında hiç bir bozulma olmadan ve kullanıldıkça enerji depolama performansı artan yeni bir enerji depolama sistemidir.



Şekil 5.6: Bu tez çalışmasında üretilen süperkapasitörlerin Enerji-Güç yoğunluğu Ragone grafiği.

Diğer enerji depolama malzemelerinden olan Li-iyon pillerin fiyatları oldukça yüksektir. Ayrıca toksik etkileri nedeniyle insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri vardır. Sodyum iyonu Lityum'a alternatif olacak elementlerin başında gelmektedir. Bu geliştirilen süperkapasitör doğaya karışması durumunda yeryüzünü kirletmemektedir. Endüstriyel süreçler, ulaşım sistemleri (elektrikli otomobiller, vb.), portatif elektronik cihazlar (cep telefonları, bilgisayarlar vb.) gibi hemen hemen enerji gereksinime ihtiyaç duyulan her alanda kullanılabilmesine izin verecek çalışma aralığı potansiyeline sahip bir enerji depolama birimi üretilmiştir. Düşük üretim maliyeti, kolay üretimi, herhangi bir ön işlem gerektirmeden kullanılan malzemelerin olması, tamamen biyoyoumlu, çevre dostu bir malzeme olması geri dönüşüm tesislerine ihtiyaç duyulmaması gibi özellikleri ile üretim sürecinde büyük avantajlar sağlamaktadır.

Son yıllarda sulu sistemlerle üretilen süperkapasitörlerin, biyolojik sıvılar ve bunlarla uyumlu elektrolitlerle çalışan süperkapasitörlerin bu tez çalışması ile bazı parametrelerinin kıyaslanması Tablo 5.18' de verilmiştir.

Tablo 5-18: Son yıllarda sulu sistemlerle üretilen süperkapasitörlerin kıyaslaması.

Spesifik Kapasitans	Çalışma Potansiyeli	Elektrolit	Kapasitans Yüzdesi -Çevrim ömrü	Enerji Yoğunluğu	Güç Yoğunluğu	Referans
1713 F/g	4.0 V	3M NaCl	100000 çevrim	2522.2Wh/kg	500 kW/kg	Bu çalışma
726.4 F/g	5.0 V	3M NaCl	%156.3	3806.7 Wh/kg	400kW/kg	Bu çalışma
1066 F/g	1.7 V	2 M KOH	10000 çevrim %91	104 Wh/kg	1.27 kW/kg	Nature comm, (Owusu ve diğ., 2017)
33.2 F/g	2.0 V	Na ₂ SO ₄	2500 çevrim %92	18.2 Wh/kg	10.1 kW/kg	JPower Sources (Gao P. ve diğ., 2011)
193 F/g	1.8 V	LiClO ₄	2000 çevrim %85	86 Wh/kg	25 kW/kg	J of Mate. Chem A Hou Y. Ve diğ., 2014)
311.6 F/g	0.8 V	LiCl	30000 çevrim %96	0.89 mWh cm ⁻³	(0.1-1)W cm ⁻³	AdvancedEnergy Materials,(Zeng ve diğ., 2015)
537 F/g	1.6 V	1 M KCl	8000 çevrim %81.06	49.4 Wh/kg	-	Nature (Amirul ve diğ., 2019)
408 F/g	1.0 V	3 M KOH	5000 çevrim %100	21 Wh/kg	1.82 kW/kg	Nature 2017, (Zequine ve diğ., 2017)
200 F/g	0.9 V	Buzağı Serumu	5000 çevrim %98	26 Wh/kg	2.6 kW/kg	Advanced Energy Materials(Mosa ve diğ., 2017)
20.8 F/g	0.8 V	Fosfat Tamponu	10000 çevrim %98.3	-	-	Carbon , (He ve diğ., 2017)
24.1 F/g	0.8 V	Fosfat Tamponu	1000 çevrim %99	0.62 Wh/kg	0.11 kW/kg	Nano Energy (Sim ve diğ., 2018)
13.4 F/g	0.8 V	Fosfat Tamponu	1000 çevrim %95	-	-	Nature, (Hur ve diğ., 2013)
31.9 F/g	0.8 V	Yapay İdrar	1000 çevrim %94.2	-	-	Nature ,(Hur ve diğ.,2013)

Ayrıca üretilen süperkapasitörün Na^+ ve Cl^- gibi iyonların bulunduğu biyolojik sıvılara benzer ortamda gösterdiği yüksek enerji-güç yoğunluğu değerleri ile medikal anlamda geleneksel pillerin yerini alabilecektir. İnsan vücudunu taklit eden implant edilebilir biyouyumlu enerji depolayan bu sistemler ile hastalıkların tedavisinde çok büyük yeni imkânlar sunacaktır.

İmplantasyon testi değerlendirme sonucunda klinik gözlemler, gross patoloji inspeksiyonu, test ve kontrol implantasyon bölgeleri için histopatolojik incelemeler yapılmıştır. Tespit edilen bulgular ve sunulan Tablo 4.1’deki kriterler esas alınarak elektrot malzemesinin özelliği belirlenmiştir. 2.02 skor değeri ile ISO 10993-6:2016 belgesinde belirtilen protokol ve değerlendirme kriterine göre test edilen elektrodun uygulama bölgesinde iritan özelliğe sahip olmadığı tespit edilmiştir. Sitotoksikite testi sonucuna göre ekstraksiyon metodu ile yapılan canlılık testine göre sitotoksik etki göstermediği canlılığı desteklediği Şekil 4.72’de görülmüştür.

Üretilen malzemenin biyolojik sıvılarla yüksek enerji ve güç depolama özelliğine sahip olması, kol ve bacak gibi kaslarla çalışan birçok uzvunu yitiren hastalar için insan vücudunu taklit ederek yapay organ olarak işlev görebileceğini öngörmekteyiz.

|

KAYNAKLAR

- [Agnihotri, N., Sen, P., Deashraf, A., 2017, Hierarchically designed PEDOT encapsulated graphene-MnO₂ nanocomposite as supercapacitors, *Materials Research Bulletin*, 88, 218–225. doi: 10.1016/j.materresbull.2016.12.036.
- Alvi, F., M. Ram, Basnayaka, P., ve diğ., 2011, Electrochimica Acta Graphene – polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor , *Electrochimica Acta*, 56 (25), 9406–9412. doi: 10.1016/j.electacta.2011.08.024.
- Amirul, M., Mohd, A., Hawa, N., Nabilah, A., Kulandaivalu, S., 2019, Asymmetric supercapacitor of functionalised electrospun ethylenedioxythiophene)/ manganese oxide // activated carbon with superior electrochemical performance , *Scientific Reports*, 1–9. doi: 10.1038/s41598-019-53421-w.
- Amirul, M., Mohd, A., Hawa, N., Nabilah, A., Kulandaivalu, S., Sulaiman, Y., 2020, Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors, *Materials & Design*, 186, 108199. doi: 10.1016/j.matdes.2019.108199.
- Ashraf, S., Ahmad, S., Malik, Y., Riaz, U., 2007, Development of a Sustainable Resource Based Conducting Composite of Polyaniline - Poly (esteramideurethane) Development of a Sustainable Resource Based Conducting Composite, *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 43(4-5) 679-687. doi:10.1080/10601320600602480.
- Ateh, D. D., Navsaria, H. A., Vadgama, P., 2006, Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues, *Journal of the Royal Society Interface*, 741–752. doi: 10.1098/rsif.2006.0141.
- Balan, B.K., Chaudhari, H.D., Kharul, U.K., Kurungot, S., 2013, Carbon nanofiber-RuO₂-poly(benzimidazole) ternary hybrids for improved supercapacitor performance, *RSC Advances*, 3(7), 2428–2436. doi: 10.1039/c2ra22776b.
- Béguin, F., Kierzek, K., Friebe, M., Jankowska, A., Machnikowski, J., Jurewicz, K., Frackowiak, E., 2006, Effect of various porous nanotextures on the reversible electrochemical sorption of hydrogen in activated carbons, *Electrochimica Acta*, 51(11), 2161–2167. doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.086.
- Bernier, Patrick, Rolland, M. ve Bernier, P., 1980, Electrical conductivity of SbF₅ doped polyacetylene, *Physica Status Solidi*, 62 (1), 3–7. doi: 10.1051/jphyslet.
- Bhattacharya, A., De, A., Dast, S., 1996, Electrochemical preparation and study of transport properties of polypyrrole doped with unsaturated organic sulfonates, *Polymer*, 37(19), 4375–4382. doi: 10.1016/0032-3861(96)00183-8.
- Boehm, H. P., 2002, Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment”,

- Carbon*, 40 (2), 145–149. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
- Burke, A., 2007, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 53(3), 1083–1091. doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.011.
- Cai, X. ve Peng, M., 2014, Flexible planar/fiber-architected supercapacitors for wearable energy storage, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 1184–1200 doi: 10.1039/C3TC31706D.
- Chae, J.S., Park, S.K., Roh, K.C., Park, H.S., 2019, Electrode materials for biomedical patchable and implantable energy storage devices”, *Energy Storage Materials*, 1, doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.032.
- Chen, X., Paul, R. ve Dai, L, 2017, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *National Science Review*, 4(3), 453–489. doi: 10.1093/nsr/nwx009.
- Chen, Z., Dingshan, Y., Wei, X., Peipei L., Yong, L., Liming, D., 2014, Graphene-Based Nanowire Supercapacitors, *Langmuir*, 30(12), 3567-71. doi: 10.1021/la500299s.
- Cho, D.-W., Lee, J.S., Jang, J., Jung, J.W., Park, J.H., Pati, F., Youssef, A., Hollister, S.J., Dalton, P.D., 2017, Related content Organ Printing: Dispensing-based 3D printing Additive manufacturing of polymer melts for implantable medical devices and scaffolds, *Biofabrication*, 9, 012002. doi: 10.1088/1758-5090/aa7279.
- Conway, B.E., Pell, W.G., 2003, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9), 637–644. doi: 10.1007/s10008-003-0395-7.
- Duchet, J., Legras, R., Demoustier-Champagne, S., 1998, Chemical synthesis of polypyrrole: structure–properties relationship, *Synthetic Metals*. Elsevier, 98(2), 113–122. doi: 10.1016/S0379-6779(98)00180-5.
- Endo, M. Endo, Mikeda, T., Kim, Y.J., Koshiba, K., Ishii, K., 2001, High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC’ s); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons, *Carbon Science*, 1(3), 117–128.
- Fan, Z., Huang, X., Tan, C., Zhang, H., 2015, Thin metal nanostructures: Synthesis, properties and applications”, *Chemical Science*, 6(1), 95–111. doi: 10.1039/c4sc02571g.
- Farag, M., 2013, Lithium-Ion Batteries: Modelling and State of Charge Estimation, *Verlag*, 323-347. doi: 10.1007/978-1-4471-5400-6_7.
- Gamby, J., Taberna, P. L., Simon, P., Fauvarque, J. F., Chesneau, M., 2001, Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 101(1), 109–116. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00707-8.
- Gao, P. C., Lu, A. H., Li, W. C., 2011, Dual functions of activated carbon in a positive

- electrode for MnO₂-based hybrid supercapacitor, *J. Power Sources*, 196, 4095–4101. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.05.
- Glarum, S. H., 1963, Conductive polymers, *J. Phys. Chem. Solid*, 24, 1577.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., Mysyk, R., 2016, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- Gupta, V., Miura, N., 2006, Polyaniline / single-wall carbon nanotube (PANI / SWCNT) composites for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 52 (4), 1721–1726. doi: 10.1016/j.electacta.2006.01.074.
- Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D., Hatori, H., Yumura, M.S., Hata, K., 2010, Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density, *Advanced Energy Materials*, 22(35). doi: doi.org/10.1002/adma.200904349.
- He, S., Hu, Y., Wan, J., Gao, Q., Wang, Y., Xie, S., Qiu, L., Wang, C., Zheng, G., Wang, B., Peng, H., 2017, Biocompatible carbon nanotube fibers for implantable supercapacitors, *Carbon*, 122, 162–167. doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.053.
- Ho, M. Y., Khiew, P.S., Isa, D., Tan, T.K., 2014, A Review Of Metal Oxide Composite Electrode Materials, *Nano*, 9(6), 1–25. doi: 10.1142/S1793292014300023.
- Hou, Y., Chen, L., Liu, P., Kang, J., Fujita, T., and Chen, M., 2014, Nanoporous- metal based flexible asymmetric pseudocapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2, 10910–10916. doi:10.1039/c4ta00969
- Huang, Z. H. ve diğ., 2015, Ordered Polypyrrole Nanowire Arrays Grown on a Carbon Cloth Substrate for a High-Performance Pseudocapacitor Electrode, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(45), 25506–25513. doi: 10.1021/acsami.5b08830.
- Hur, J., Im, K., Hwang, S., Choi, B., Kim, S., Hwang, S., Park, N., Kim, K., 2013, DNA hydrogel-based supercapacitors operating in physiological fluids, *Scientific Reports*, 3, 1–7. doi: 10.1038/srep01282.
- Izadi-Najafabadi A., 2010, Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density, *Advanced Energy Materials*, 22(35). doi: doi.org/10.1002/adma.200904349.
- Jaiswal, M. ve Menon, R., 2006, Polymer electronic materials, *Polymer International*, 1384,1371–1384. doi: doi.org/10.1002/pi.2111.
- Ke, Q., Wang, J., 2016, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes A review, *J Materiomics*, 2(1), 37–54. doi: 10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- Kelly-Holmes, H., 2016, Advertising as multilingual communication, *Advertising as Multilingual Communication*, 45, 1–206. doi: 10.1057/9780230503014.

- Khan, S., Majid, A. ve Raza, R., 2020, Synthesis of PEDOT : PPy / AC composite as an electrode for supercapacitor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(16), 13597–13609. doi: 10.1007/s10854-020-03916-4.
- Kruusma, J., Tõnisoo, A., Pärna, R., Nõmmiste, E., Tallo, I., Romann, T., Lust, E., 2016, Influence of the negative potential of molybdenum carbide derived carbon electrode on the in situ synchrotron radiation activated X-ray photoelectron spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Electrochimica Acta*, 206, 419–426. doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.060.
- Lai, L., Wang, L., Yang, H., Sahoo, N.G., Tam, Q.X., Liu, J., Poh, C.K., Lim, S.H., Shen, Z., Lin, J., 2012, Tuning graphene surface chemistry to prepare graphene/polypyrrole supercapacitors with improved performance, *Nano Energy*, 1, 723–731.
- Lamberti, A. ve Pirri, C. F., 2016, TiO₂ nanotube array as biocompatible electrode in view of implantable supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 8, 193–197. doi: 10.1016/j.est.2016.08.007.
- Lemine, A.S., Zagho, M.M., Altahtamouni, T.M., Bensalah, N., 2018, Graphene a promising electrode material for supercapacitors — A review, *Int J Energy Res*, 1-17. doi: 10.1002/er.4170.
- Li Li ,Zhanga X. S., Z., 2009, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2520–2531. doi: <https://doi.org/10.1039/B813846J>.
- Li, Q. Horn, M., Wang, Y., Macleod, J., Motta, N. Liu, J., 2019, A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox-Active Organic Materials, *Materials*, 12, 703. doi: 10.3390/ma12050703.
- Lin, C.J., Yu, Y.H., Liou, Y.H., 2009, Free-standing TiO₂ nanotube array films sensitized with CdS as highly active solar light-driven photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(1–2), 119–125. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.09.020.
- Long, J. W. Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M., Crosnier, O., 2011, Asymmetric electrochemical capacitors-Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bulletin*, 36(7), ss. 513–522. doi: 10.1557/mrs.2011.137.
- Sacak M., 2005, *Polimer Teknolojisi*, Ankara üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara., s. 13.
- Mantione, D., del Agua, I., Sanchez-Sanchez, A. & Mecerreyes, D., 2017, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) derivatives: Innovative conductive polymers for bioelectronics, *Polymers*, 9(8). doi: 10.3390/polym9080354.
- Meer, S., Kausar, A., Iqbal, T., 2016, Trends in Conducting Polymer and Hybrids of Conducting Polymer/Carbon Nanotube: A Review, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 55(13), 1416–1440. doi: 10.1080/03602559.2016.1163601.
- Meng, Q., Cai, K., Chen, Y. & Chen, L., 2017, Nano Energy Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials, *Nano Energy*,

- 36(February), 268–285. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.04.040.
- Mohan, V.B., Liu, D., Jayaraman, K., Stamm, M., 2016, Improvements in electronic structure and properties of graphene derivatives, *Advanced Materials Letters*, 7(6) 421-429. doi: 10.5185/amlett.2016.6123.
- Mosa, I. M., Pattammattel, A., Kadimisetty, K., Pande, P., El-kady, M., Bishop, G.W., Novak, M., Kaner, R.B., Basu, A.K., Kumar, C.V., Rusling, J.F., 2017, Ultrathin Graphene – Protein Supercapacitors for Miniaturized Bioelectronics, *Advanced Energy Materials*, 7 (17) , 1–12. doi: 10.1002/aenm.201700358.
- Muzaffar, A., Ahamed, M.B., Deshmukh, K., Thirumalai, J., 2019, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 123–145. doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- Ndiaye, N. M. vd, 2018, Three dimensional vanadium pentoxide/graphene foam composite as positive electrode for high performance asymmetric electrochemical supercapacitor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 395–406. doi: 10.1016/j.jcis.2018.08.010.
- Nguyen, T., Montemor, M.D.F., 2019, Metal Oxide and Hydroxide – Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices, *Advanced Science*, 6, 1801797. doi: 10.1002/advs.201801797.
- Owusu, K., Qu, L., Li, J., Wang, Z., Zhao, K., Yang, C., Hercule, K., Lin, C., Shi, C., Wei, Q., Zhou, L., Mai, L., 2017, Anode for high-performance supercapacitors, *Nature Communications*, 8, 14264. doi: 10.1038/ncomms14264.
- Oyeniran, O.K., 2018, Synthesis and characterization of carbon-based nanostructured material electrodes for designing novel hybrid supercapacitors, *Doktora Tezi*, Physics at the University of Pretoria.
- Palma-cando, A., Tech, Y., Frontana-uribe, B.A., 2019, Relationship between Charge Transfer Diffusion Coefficients and Doping Level for Electrogenenerated Thin PEDOT Films on ITO, *Bionatura (2019)* 02. doi: 10.21931/RB/CS/2019.02.01.8.
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27. doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.02.065.
- Papathanassiou, A.N., Grammatikakis J., 2005, , Hopping charge transport mechanisms in conducting polypyrrole: Studying the thermal degradation of the dielectric relaxation, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 154107.
- Petreus, D., Moga, D., Galatus, R., Munteanu, R.A., 2008, Modeling and sizing of supercapacitors, *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 8(2), 15–22. doi: 10.4316/aece.2008.02003.
- Piacenza, E., Presentato, A. ve Turner, R. J., 2018, Stability of biogenic metal(loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures,

- Critical Reviews in Biotechnology*, 38(8), 1137–1156. doi: 10.1080/07388551.2018.1440525.
- Poonam, S. K., Arora, A., Tripathi, S.K., 2019, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*, 21, 801–825. doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P., Laberty-Robert, C., 2004, Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 49(6), 905–912. doi: 10.1016/j.electacta.2003.09.043.
- Qi, K.; Hou, R.; Zaman, S.; Xia, B.Y.; Duan, H., 2108, A core/shell structured tubular graphene nanoflake-coated polypyrrole hybrid for all-solid-state flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 6, 3913–3918.
- Radhamani, A.V., Krishna S.M., Ramachandra R., M. S., 2018, Tailoring the supercapacitance of Mn_2O_3 nanofibers by nanocompositing with spinel- ZnMn_2O_4 , *Materials and Design*, 139, 162–171. doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.005.
- Ramakrishnana M.C., Thangavelu, R.R., 2013, Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide, *Advanced Materials Research*, 678, 56-60. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.678.56
- Ray, A., Roy, A., Sadhukhan, P., Chowdhury, S.R., Maji, P., Bhattacharya, S.K., Das, S., 2018, Electrochemical properties of TiO_2 - V_2O_5 nanocomposites as a high performance supercapacitors electrode material, *Applied Surface Science*, 443, 581–591. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.277.
- Riaz, U., Jahan, R., Ahmad, S., Ashraf, S. M., 2008, Copolymerization of Poly (1-naphthylamine) with Aniline and o -Toluidine, *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658-2667. doi: 10.1002/app.
- Roscher, S., 2019, Analytical Methods Determination of the graphene – graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis, *Analytical Methods*, 11 (9), 1224–1228. doi: 10.1039/C8AY02619J.
- Samanta, D., Zare, R.N., Hosseini-nassab, N., Mccarty, A.D., 2018, Ultra-low voltage triggered release of an anti-cancer drug from polypyrrole nanoparticles, *Royal Society of Chemistry*, 9773–9779. doi: 10.1039/c8nr01259h.
- Sarac, A. S., 2014, Electrochemical synthesis and structural studies of polypyrroles , poly (3 , 4- ethylene-dioxythiophene) and copolymers of pyrrole and 3 , 4-ethylenedioxythiophene on carbon fibre microe, *Entomologia Experimentalis et Applicata*, 103(3), 239-248. doi: 10.1023/A.
- Sathyamoorthi, S. ve diğ., 2016, Ethyl viologen dibromide as a novel dual redox shuttle for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 4(12), 4562–4569. doi: 10.1039/c6ta00858e.
- Shao, Y., El-Kady, M.F., Wang, L.J., Zhang, Q., Li, Y., Wang, H., Mousavi, M.F., Kaner, R. B., 2015, Graphene-based materials for flexible supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, 44,

3639–3665.

- Sharma, P. ve Bhatti, T. S., 2010, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901–2912. doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- Shi, H., 1996, Activated carbons and double layer capacitance, *Electrochimica Acta*, 41(10), 1633–1639. doi: 10.1016/0013-4686(95)00416-5.
- Sim, H.J., Choi, C., Lee, D.Y., Kim, H., Yun, J.H., Kim, J.M., 2018, Biomolecule based fiber supercapacitor for implantable device, *Nano Energy*, 47, 385–392. doi: 10.1016/J.NANOEN.2018.03.011.
- Simon, P., Burke, A., 2008, Nanostructured carbons: Double-layer capacitance and more, *Electrochemical Society Interface*, 17(1), 38–43.
- Simon, P., Gogotsi, Y., 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials*, 7(11), 845–854. doi: 10.1038/nmat2297.
- Song, P., Yang, G., Lang, T., Yong, K. T., 2019, Nanogenerators for wearable bioelectronics and biodevices, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(2). doi: 10.1088/1361-6463/aae44d.
- Su, J. ve diğ., 2017, Nano Energy A biocompatible implant electrode capable of operating in body fl uids for energy storage devices, *Nano Energy*, 34, 86–92. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.02.018.
- Tao, F., Shen, Y., Liang, Y., Li, H., 2007, Synthesis and characterization of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ nanotube composites as supercapacitor materials, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6), 853–858. doi: 10.1007/s10008-006-0232-x.
- Teo, A. J. T., Mishra, A., Park, I., Kim, Y., Park, W., Yoon, Y.J., 2016, Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices, *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2(4), 454–472. doi: 10.1021/acsbiomaterials.5b00429.
- Thangappan, R., Kalaiselvam, S., Elayaperumal, A., Jayavel, R., 2014, Synthesis of graphene oxide/vanadium pentoxide composite nanofibers by electrospinning for supercapacitor applications, *Solid State Ionics*, 268, 321–325. doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.025.
- Waheed, A., Majeed, A., Iqbal, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., Bibi, F., Journal of Materials Science & Technology Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal / Metal Oxide Nanocomposites : A Review, *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 699–707. doi: 10.1016/j.jmst.2014.12.012.
- Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., Chen, Y., 2009, Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials, *J. Phys. Chem. C*, 113, 13103–13107.
- Wang, Z., Xu, C., Li, X., Liu, Z., 2019, In situ green synthesis of Ag nanoparticles on tea polyphenols-modified graphene and their catalytic reduction activity of 4-nitrophenol Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects In situ green

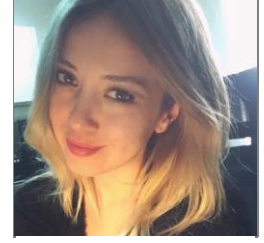
- synthesis of Ag nanoparticles on tea, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 485, 102–110. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.09.015.
- Wellman, S. M., Eles, J.R., Ludwig, K.A., Seymour, J.P., Michelson, N.J., McFadden, W.E., Vazquez, A.L., Kozai, T.D.Y., 2018, A Materials Roadmap to Functional Neural Interface Design, *Advanced Functional Materials*, 28(12), 1–38. doi: 10.1002/adfm.201701269.
- Yesiller G. Ş., 2014, Enzim Aktivitesinin Tayinine Yönelik elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Temelli Biyosensör Geliştirilmesi, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yu, N., Yin H., Zhang, W., Lui, Y., Tan, Z., 2016, High-performance fiber-shaped all-solid-state asymmetric supercapacitors based on ultrathin MnO₂ nanosheet/carbon fiber cathodes for wearable electronics, *Advanced Energy Materials*, 6(2), 1–9. doi: 10.1002/aenm.201501458.
- Zeng, Y., Han, Y., Zhao, Y., Zeng, Y., Yu, M., Liu, Y., Tang, H., Tong, Y., Lu, X., 2015, Advanced Ti-Doped Fe₂O₃ @ PEDOT Core / Shell Anode for High-Energy Asymmetric Supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, 5, 1–7. doi: 10.1002/aenm.201402176.
- Zequine, C., Ranaweera, C.K., Wang, Z., Dvornic, P.R., Kahol, P.K., Tripathi, P., Srivastava, O.N., Singh, S., Gupta, B.K., High-Performance Flexible Supercapacitors obtained via Recycled Jute : Bio-Waste to Energy Storage Approach, *Scientific Report*, 1–12. doi: 10.1038/s41598-017-01319-w.
- Zhang, D., Zhang, X., Chen, Y., Yu, P., Wang, C., Ma, Y., 2011, Enhanced capacitance and rate capability of graphene / polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196 (14), 5990–5996. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.090.
- Zhang, F. ve diğ., 2013, A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density, *Energy and Environmental Science*, 6(6), 1623–1632. doi: 10.1039/c3ee40509e.
- Zhang, W., Feng, P., Chen, J., Sun, Z. & Zhao, B., 2019, Progress in Polymer Science Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems, *Progress in Polymer Science*, 88, 220–240. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001.
- Zhu, J.; Xu, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Bai, Y.; Du, X., 2015, Morphology controllable nanosheet polypyrrole-graphene composites for high-rate supercapacitor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 19885–19894.

EKLER |



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sibel YAZAR AYDOĞAN
Doğum Yeri	Amasya
Doğum Tarihi	26.04.1988
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	02124737070-17962
E-Posta Adresi	sibela@istanbul.edu.tr
Web Adresi	https://avesis.istanbulc.edu.tr/sibela/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Çukurova Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fak.
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2011

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Fiziksel Kimya Programı

Makale ve Bildiriler
SCI,SSCI,AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler Şahin S. , Elhussein E., Gulmez O., Kurtulbas E. , Yazar S., 2020, Improving the quality of vegetable oils treated with phytochemicals: a comparative study, Journal Of Food Science And Technology. Kurtulbaş Şahin E., Yazar S., Makris D., Şahin Sevgili S., 2019, Optimization of Bioactive Substances in the Wastes of Some Selective Mediterranean Crops", BEVERAGES, vol.42, 1-15. Kurtulbaş Şahin E., Yazar S., Ortaboy S., Atun G., Şahin Sevgili S., 2019, Evaluation of the phenolic antioxidants of olive(Olea europaea) leaf extract obtained by a greenapproach: Use of reduced graphene oxide forelectrochemical analysis", CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS, vol.1563, 5201-5201. Yazar S., Kurtulbaş Şahin E., Ortaboy S., Atun G., Şahin Sevgili S., 2019, Screening of the antioxidant properties of olive (Olea europaea) leaf extractby titanium based reduced graphene oxide electrode, KOREAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol.36,1184-1192. Hakemli Kongre/Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar Yazar S.,TUTAL B., ORTABOY S., ATUN G., Enerji Depolama Sistemleri için Kobalt-Organik Kafes Yapılı Elektrotların Sentezi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu” 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, TÜRKİYE, 10-13 Eylül 2019, Sözlü bildiri

Aktaş Z., Yazar S. , Ortaboy S. , Atun G, “PEDOT-İndirgenmiş Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Nikel Köpük Elektrotlarla Hazırlanan Asimetrik Süperkapasitörlerin Performansının İncelenmesi” 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, Türkiye, 10 - 13 Eylül 2019, ss.1

Yazar S., Tutar R., Ortaboy S. , Atun G., "Wearable electronics compatible enzyme-free Cu based biosensor for sensitive glucose detection", 17th International Meeting on Chemical Sensors", 17th International Meeting on Chemical Sensors, Viyana, AVUSTURYA, 15-19 Temmuz 2018, pp.P1FW.4-P1FW.4

Karademir S., Aroğuz A.Z., Budinski Simendic J., Yazar S., Teofilavic V., Tanasic L., "The Use Of Iron Oxide Nanoparticles For Preparation Of Beads For Dye Adsorption From Waste Water", Wastenet 2015, Kavala, YUNANISTAN, 9-21 Haziran 2015, pp.13-13

Aroğuz A.Z., Yazar S., "The Preparation and Characterization of Polymeric Hydrogel Beads based on Chitosan-gpolyacrylic acid/clay/sodium alginate for Drug Release Applications", IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress, Busan, GUNEE KORE, 9-14 Ağustos 2015, pp.166-166

Karademir S., Yazar S., Teofilavic V., Aroğuz A.Z., Budinski Simendic J., "Kinetic And Thermodynamic Studies For The Adsorption Of Creosol Red On Magnetic Nanobeads", Xxiii Congress Of Chemists And Technologists Of Macedonia, Ohrid, MAKEDONYA, 8-11 Ekim 2014, pp.194-194

Yazar S., Alp S.M., Karademir S., Aroğuz A.Z., "Pantaprozol İlaç Aktif Maddesinin Çapraz Bağlı Biyopolimer Kullanılarak Salım Kinetiğinin İncelenmesi", 1.İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi Ve Standardizasyonu Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 29-31 Mart 2013, ss.78-78