



**ESNEK YAPILI SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN  
KARBON KUMAŞ BAZLI GRAFEN VE MnO<sub>2</sub>  
KATKILI KOMPOZİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**2024  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tuğçe Rümeyisa ER**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Safa POLAT**

**ESNEK YAPILI SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN KARBON KUMAŞ BAZLI  
GRAFEN VE MnO<sub>2</sub> KATKILI KOMPOZİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ  
VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tuğçe Rümeysa ER**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Safa POLAT**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Mayıs 2024**

Tuğçe Rümeysa ER tarafından hazırlanan “ESNEK YAPILI SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN KARBON KUMAŞ BAZLI GRAFEN VE MnO<sub>2</sub> KATKILI KOMPOZİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Safa POLAT

.....

Tez Danışmanı: Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir. 31/05/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Doç. Dr. Alper İNCESU (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Safa POLAT (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Adem YAR (BÜ)

Çevrimiçi

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Tuğçe Rümeyisa ER

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ESNEK YAPILI SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN KARBON KUMAŞ BAZLI GRAFEN VE MnO<sub>2</sub> KATKILI KOMPOZİT ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Tuğçe Rümeysa ER**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Safa POLAT**

**Mayıs 2024, 63 sayfa**

Günümüzde, sanayileşme ve artan nüfustan kaynaklanan enerji talebi çoğunlukla yenilenemeyen enerji kaynakları ile karşılanmakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark hızla büyümektedir. Bu enerji talebindeki artışın karşılanması için yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi amacı ile çalışmalar hız kazanmakta ve üretilen enerjinin depolanabilirliğinin sağlanabilmesi için, enerji depolanma sistemlerine (EDS) olan talep de gün geçtikçe artmaktadır. EDS uygulamaları için geliştirilen süperkapasitörler, hibrit mimarisi ile elektrokimyasal performansı artırabilmekte ve bu hibrit süperkapasitör elektrotları, bileşenlerin gözenekliliğine, yüzey alanına, iletkenliğine vb. bağlı olarak yüksek spesifik kapasitans ve stabilite sunmaktadır.

Bu tez çalışmasında bileşenlerin konsantrasyonuna bağlı üretim parametreleri değiştirilerek grafen nanoplakaların (GNPs) katmanlı boşlukları arasında ve karbon kumaş yüzeylerinde nanotüp geometrili  $MnO_2$ 'lerin sentezlenmesi için optimum üretim koşullarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca üretilen elektrotların elektrokimyasal testleri, elektrolit sıvıları ile fiziksel ve kimyasal etkileşimleri incelenerek  $MnO_2$ +GNPs birlikteliğinin sinerjik etkisinin kapsamlı bir şekilde açıklanması arzu edilmektedir. Bu incelemeler sonunda üretilen esnek yapılı elektrotlarda geniş yüzey alanı ve iletkenlik kombinasyonu sağlanarak gerçek ortam koşullarındaki elektrokimyasal performanslarının ortaya konulması amaçlanmaktadır. Karakterizasyon işlemleri FTIR, XRD, XPS, SEM, TEM analizleri ile gerçekleştirilmiş ve CV, GCD ve EIS teknikleri ile elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır.

Karakterizasyon sonuçları, karbon kumaş yüzeylerinde yaklaşık 40-50 nm kalınlığında  $MnO_2$  nanoçubuklarının oluştuğunu ve grafen tabakalarının bu çubukların arayüzlerine sıkıca sentezlendiğini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal analizler, elektrotların çoğunlukla difüzyon kontrollü bir şarj mekanizmasıyla çalıştığını ve en yüksek spesifik kapasitansın  $0,2 \text{ A/cm}^3$  akım yoğunluğunda  $205 \text{ F/cm}^3$  olarak hesaplandığını göstermektedir. Ayrıca, bu elektrotların enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla  $18,2 \text{ Wh/cm}^3$  ve  $130 \text{ W/cm}^3$  olarak belirlenmiştir. Özellikle, bu elektrotların performansının literatürdeki çalışmalara kıyasla neredeyse üç kat daha yüksek olması, süper kapasitör uygulamaları için önemli bir bulgu olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler :** GNPs,  $MnO_2$ , süperkapasitör, nanotüp.

**Bilim Kodu** : 91520, 91514

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

# **PRODUCTION OF CARBON FABRIC-BASED GRAPHENE AND MnO<sub>2</sub> DODED COMPOSITE ELECTRODES FOR FLEXIBLE SUPERCAPACITORS AND EXAMINATION OF THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

**Tuğçe Rümeysa ER**

**Karabük University**

**Institute of Graduate Programs**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Safa POLAT**

**May 2024, 63 pages**

Today, the energy demand arising from industrialization and increasing population is mostly met by non-renewable energy sources, and the difference between energy production and consumption is growing rapidly. In order to meet this increase in energy demand, studies are accelerating with the aim of developing renewable energy sources and the demand for energy storage systems (EDS) is increasing day by day in order to ensure the storability of the produced energy. Supercapacitors developed for EDS applications can increase electrochemical performance with their hybrid architecture, and these hybrid supercapacitor electrodes can be adapted to the porosity, surface area, conductivity, etc. of the components. It offers high specific capacitance and stability.

In this thesis, it is aimed to determine the optimum production conditions for the synthesis of nanotube geometry  $\text{MnO}_2$ s between the layered spaces of graphene nanoplates (GNPs) and on carbon fabric surfaces by changing the production parameters depending on the concentration of the components. In addition, it is desired to comprehensively explain the synergistic effect of the  $\text{MnO}_2$ +GNPs combination by examining the electrochemical tests of the produced electrodes and their physical and chemical interactions with electrolyte liquids. At the end of these investigations, it is aimed to reveal the electrochemical performances in real ambient conditions by providing a combination of large surface area and conductivity in the flexible electrodes produced. Characterization processes were carried out with FTIR, XRD, XPS, SEM, TEM analyzes and electrochemical measurements were made with CV, GCD and EIS techniques.

The characterization results revealed that  $\text{MnO}_2$  nanorods with a thickness of approximately 40-50 nm were formed on the carbon fabric surfaces and graphene layers were synthesized according to the ratios of these rods. Electrochemical analysis showed that the electrodes had a diffusion-controlled charging ratio and the highest specific capacitance was calculated to be  $205 \text{ F/cm}^3$  at a current density of  $0.2 \text{ A/cm}^3$ . In addition, the energy and power regions of these electrodes were determined as  $18.2 \text{ Wh/cm}^3$  and  $130 \text{ W/cm}^3$ , respectively. In particular, the fact that the technology of these electrodes is almost three times higher compared to the literature shows that it is an important finding for supercapacitor applications.

**Key Word** : GNPs,  $\text{MnO}_2$ , supercapacitor, nanotube.

**Science Code** : 91520,91514



## TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının her aőaması ile titizlikle ilgilenen, bilgi ve tecrübelerini bilimsel temeller ıőıėında aktararak alıőmamı őekillendiren, benden emeğini esirgemeyen, her ihtiyacım olduğunda çok değerli zamanını bana ayıran danıőman hocam sayın Doç. Dr. Safa POLAT'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanması sürecinde sevgileri, sabırları ve inançları ile maddi manevi her an desteklerini hissettiren, eğitim hayatım boyunca daima ileriye görmem gerektiğini, öğrenmenin geliőmenin sınırının olmadığını bana öğreten baőta sevgili babam ve annem olmak üzere her daim arkamda olan kardeőime, ablama ve abime, eğitimim hususunda beni hep destekleyen çok kıymetli eőime sonsuz minnet ve teőekkürlerimi sunuyorum.

Karabük Üniversitesi Demir elik Enstitüsü Malzeme Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nin (MARGEM) laboratuvar kaynaklarını kullanmama olanak sağlayan tüm üniversite personeline teşekkür ederim.

Bu tez alıőması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından "KBÜBAP-23-YL-084" numaralı proje ile desteklenmiőtir. Bu desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ .....	1
1.1.1. Piller.....	3
1.1.2. Lityum İyon Piller.....	4
1.1.3. Süperkapasitörler .....	6
1.2. SÜPERKAPASİTÖRLER .....	7
1.2.1. Anot ve Katot Malzemeleri .....	10
1.2.2. Elektrolit Malzemeler .....	11
1.3. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ .....	14
1.3.1. Katı Fazından Üretim Yöntemleri.....	15
1.3.1.1. Mekanik Aşındırma .....	15
1.3.1.2. Devitrifikasyon .....	16
1.3.2. Gaz Fazından Üretim Yöntemleri .....	17
1.3.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi .....	17
1.3.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	18
1.3.2.3. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi.....	19
1.3.3. Sıvı Fazından Üretim Yöntem .....	21
1.3.3.1. Sol-Jel Yöntemi .....	21
1.3.3.2. Mikroemülsiyon Yöntemi.....	22
1.3.3.3. Hidrotermal Yöntem.....	23

	<b><u>Sayfa</u></b>
BÖLÜM 2 .....	26
ELEKTROT MALZEMELERİ .....	26
2.1. ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK GRAFEN .....	26
2.2. ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK MnO <sub>2</sub> .....	28
BÖLÜM 3 .....	31
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	31
3.1. MnO <sub>2</sub> VE GRAFEN BAZLI ELEKTROTLAR .....	31
3.2. BU ÇALIŞMANIN ÖZGÜN DEĞERİ.....	34
BÖLÜM 4 .....	35
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	35
4.1. KULLANILAN MALZEMELER.....	35
4.2. ELEKTROT MALZEMELERİ.....	35
4.2.1. Karbon Kumaş Üretimi .....	35
4.2.2. Hidrotermal Yöntemle MnO <sub>2</sub> Sentezi .....	36
4.2.3. Malzeme Karakterizasyonu .....	37
4.3. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER.....	37
BÖLÜM 5 .....	39
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. MALZEME KARAKTERİZASYON SONUÇLARI .....	39
5.1.2. XRD Analizi Sonuçları.....	40
5.1.3. XPS Analizi Sonuçları.....	41
5.1.4. SEM Analizi Sonuçları.....	42
5.1.5. TEM Analizi Sonuçları.....	43
5.2. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM SONUÇLARI .....	44
5.2.1. Çevrimli Voltametri Ölçüm Sonuçları .....	44
5.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçüm Sonuçları.....	48
5.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS).....	50
BÖLÜM 6 .....	53
SONUÇLAR .....	53

	<b><u>Sayfa</u></b>
KAYNAKLAR .....	54
ÖZGEÇMİŞ .....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 1.1. Enerji depolama teknikleri .....	2
Şekil 1.2. Çinko karbon pilin iç yapısı .....	3
Şekil 1.3. Batarya çalışma prensibi .....	4
Şekil 1.4. Lityum iyon pilleri şarj-deşarj tepkimesi .....	5
Şekil 1.5. Lityum iyon pilleri şarj-deşarj mekanizması.....	5
Şekil 1.6. Süperkapasitör iç yapısı .....	6
Şekil 1.7. Kapasitör çeşitleri.....	7
Şekil 1.8. Enerji depolama cihazlarının Ragone Tablosu.....	8
Şekil 1.9. Elektrokimyasal kapasitör (süperkapasitör) iç yapısı.....	9
Şekil 1.10. Nanopartikül Üretim Yöntemleri. ....	15
Şekil 1.11. Mekanik aşındırma yönteminin şematik gösterimi .....	16
Şekil 1.12. Mekanik aşındırma sırasında bilya toz çarpışması.....	16
Şekil 1.13. Fiziksel buhar biriktirme prosesi.....	18
Şekil 1.14. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şeması .....	19
Şekil 1.15. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi prosesi.....	20
Şekil 1.16. Sol-jel yöntemi ile üretim prosesi .....	22
Şekil 1.17. Yağ-su, su-yağ emülsiyonu ile mikroemülsiyon şematik gösterimi .....	23
Şekil 1.18. Hidrotermal yöntem sentez basamakları .....	24
Şekil 2.1. Karbon allotroplarının yapıları.....	27
Şekil 2.2. MnO <sub>2</sub> 'lerin polimorflarının kristal yapıları.....	29
Şekil 4.1. Karbon kumaş üretimi.....	36
Şekil 5.1. MnO <sub>2</sub> bileşiklerinin FTIR sonuçları.....	40
Şekil 5.2. MnO <sub>2</sub> XRD sonuçları. ....	41
Şekil 5.3. XPS Analizi Sonuçları. ....	42
Şekil 5.4. a-b-c) MnO <sub>2</sub> ve d-e-f) GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrodu SEM görüntüleri. 43	
Şekil 5.5. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> TEM görüntüleri. ....	44
Şekil 5.6. GNPs katkılı ve GNPs katkısız MnO <sub>2</sub> elektrotlarının çevrimli voltametri ölçüm sonuçları. ....	45
Şekil 5.7. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları.....	46
Şekil 5.8. GNPs Katkılı MnO <sub>2</sub> 'nin Elektrokimyasal Kinetik Hesaplamaları. ....	47

**Sayfa**

Şekil 5.9. GNPs Katkılı MnO <sub>2</sub> 'nin Randles-Sevcik Grafiği.....	47
Şekil 5.10. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrotunun ve MnO <sub>2</sub> elektrotunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	48
Şekil 5.11. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrotun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	48
Şekil 5.12. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrotun hacimsel spesifik kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu.....	50
Şekil 5.13. GNPs katkılı MnO <sub>2</sub> elektrotun alansal spesifik kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu.....	50
Şekil 5.14. a) Elektrokimyasal empedans spektrumları b) elektrotun performans ölçümü.....	52

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 1.1. Batarya, kapasitör ve süperkapasitör özelliklerinin karşılaştırması..... 8

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

A	: Amper
°C	: Santigrat derece
Sn	: Saniye
Ma	: Miliamper
ml	: Mililitre
Mg	: Miligram
Mbar	: Milibar
mW/cm <sup>2</sup>	: Miliwatt bölü santimetre kare
Wh/cm <sup>3</sup>	: Watt saat bölü santimetre küp
W/cm <sup>3</sup>	: Watt bölü santimetre küp
Nm	: Nanometre
Π	: Pi
Α	: Alfa
Β	: Beta
Γ	: Gama
Λ	: Sigma
E	: Epsilon
TPa	: Tera Paskal
GPa	: Giga Paskal
V	: Volt
kV	: Kilo volt
Hz	: Hertz
F.g <sup>-1</sup>	: Farad çarpı gram üzeri eksi bir
A/cm <sup>3</sup>	: Amper bölü santimetre küp
F/cm <sup>3</sup>	: Farad bölü santimetre küp
Ω.m	: Ohm çarpı metre
mV/s	: Milivolt bölü saniye



## KISALTMALAR

MnO <sub>2</sub>	: Manganez dioksit
GNPs	: Grafen nanoplakalar
C	: Karbon
HCl	: Hidroklorik asit
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum permanganat
KOH	: Potasyum hidroksit
PVA	: Poli Vinil Alkol
PVP	: Poli Vinil Prolidon
PVDFeHFP	: Poli Vinilidenflorür-ko-heksafloropropilen
PMMA	: Poli Metil Metakrilat
PAN	: Poliakrilonitri
Cs	: Specific kapasitans
CV	: Çevrimli Voltametri
E	: Enerji yoğunluğu
GGD	: Galvanostatic Şarj Deşarj
P	: Güç yoğunluğu
XRD	: X ışını kırınımı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	: X ışınları Fotoelektron Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

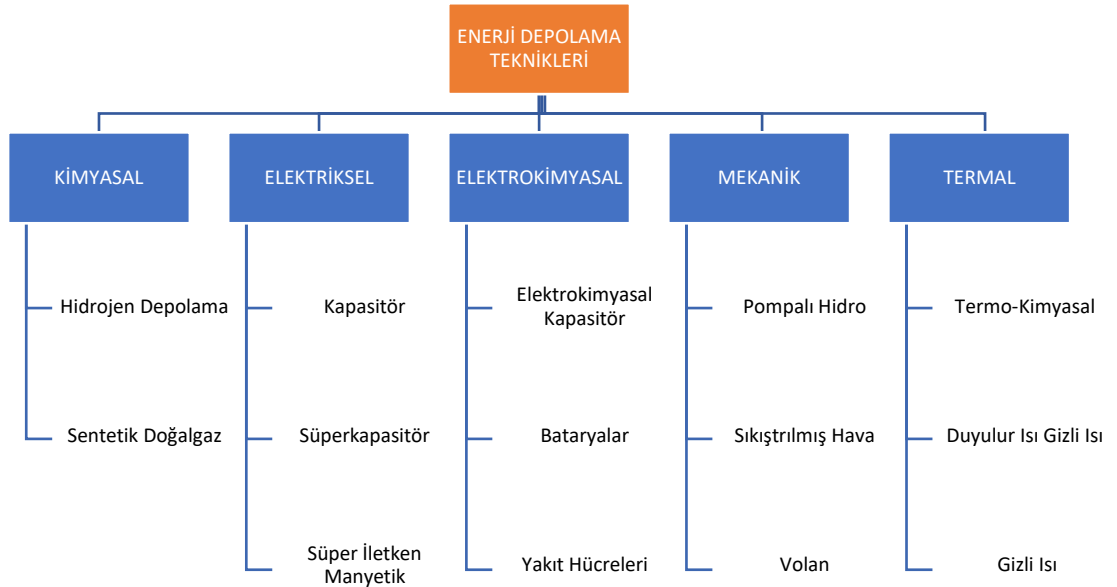
Günümüzde, elektrik üretimi genellikle merkezi sistemlere dayanmaktadır. Yük dengelemesi için, başlangıçta günlük ve mevsimsel talep dalgalanmalarını karşılamak amacıyla üretim kısıtlandığında termik ve hidrolik santraller gibi ikincil kaynakların avantajından yararlanılmaktadır. Bu tesisler, depolanan enerjiyi pompalayan depolama tesislerinin yanı sıra termik santrallerde kullanılan fosil yakıtları da içermektedir. Ancak, yerleştirilmiş elektrik üretimi ve değişken, dalgalı kaynakların (örneğin, rüzgâr türbinleri, güneş enerjisi vb.) piyasaya entegrasyonu, temelde arz ve talep dengesizliğinden kaynaklanan elektrik şebekesinin dengelenmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, enerji üretme, dönüştürme, iletim ve depolama yeteneklerinin geliştirilmesi, elektrik enerjisinin depolanmasını, özellikle normal durumların ötesinde, daha zorunlu hale getirmiştir [10].

Ülkemizdeki artan nüfus ve paralel olarak genişleyen sanayileşme, elektrik enerjisi talebi ile üretimi arasındaki farkın artmasına neden olmaktadır. Bu durum, çabuk kirlenen ve çevreye zarar veren fosil yakıtların yerine güçlü, güvenilir, temiz ve çevre dostu yenilenebilir enerjinin değerini artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte, elektrik enerjisi depolama teknikleri de daha fazla önem kazanmaktadır [1]. Enerji üretim sistemlerinin işletme verimliliğini, dayanıklılığını ve esnekliğini artırarak, enerjinin sürdürülebilirliğini sağlamaktadır. Ayrıca, enerji arzı ve talebi arasındaki uyumsuzluğu azaltır ve şebekedeki gerilim ve frekans regülasyonunu sağlamaktadır. Sürekli olmayan yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş ve rüzgâr gibi kaynaklardan her zaman enerji üretme sorununu enerji depolama teknolojileriyle çözebilmektedir. Bu şekilde, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki payı artmakta, iklim değişikliğinin zararlı etkileri azalmakta ve fosil yakıtların

kullanımı azalarak karbon salınımının azaltılmasına büyük katkı sağlanmaktadır. Ayrıca, enerji üretim santrallerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerini düşürerek ekonomik açıdan katkı sağlar ve güç kalitesinin iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır. Bazı durumlarda enerji depolama teknolojileri, atık enerjiyi geri kazandığı için enerji üretim sisteminin verimliliğini artırarak yakıt kullanımını azaltabilmektedir [3].

Enerji depolama sistemlerinin çeşitli işlevleri üretimi etkilese de temel amacı enerji depolama kapasitesini ve operasyonel esnekliği artırmaktır. Talep miktarının sürekli artış halinde bulunması sebebiyle depolanan enerjinin tamamen tüketilmesi söz konusu değildir. Depolanan enerjinin kullanımı sebebiyle tükenme olasılıkları dikkate alınmalı ve gerekli hesaplamalar planlanmalı, arz talep miktarları sürekli araştırılmalı bu planlamalara göre oluşturulan güçlü sistemlerde yeni üretimler yapılarak enerjinin sirkülasyonu sağlanmalıdır.

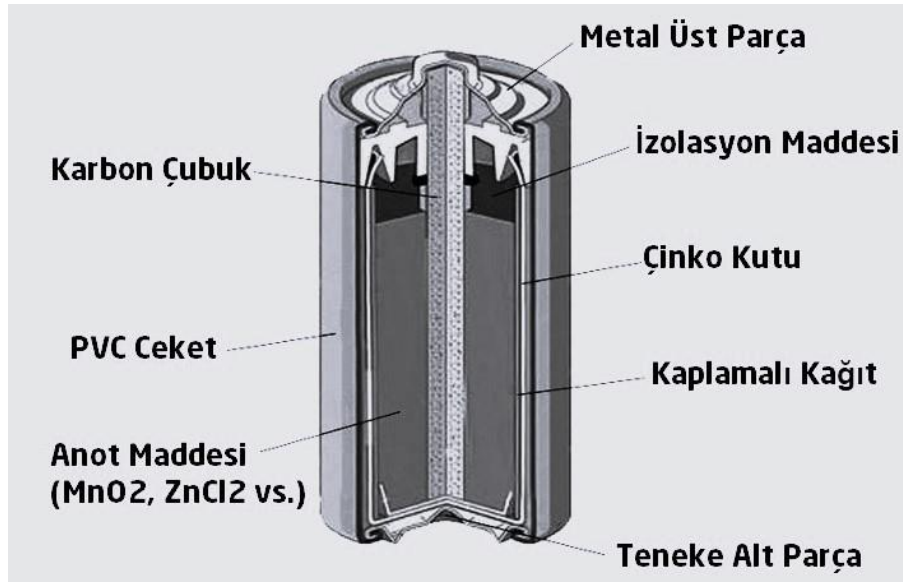
Enerji depolama teknikleri çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu teknikler, depolanan enerjinin biçimini geniş ölçüde belirlemektedir. Enerji depolama teknikleri genellikle kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel, mekanik ve termal depolama olmak üzere beş ana bölüme ayrılabilir. Şekil 1.1.'de enerji depolama teknikleri gösterilmektedir [2].



Şekil 1.1. Enerji depolama teknikleri [7].

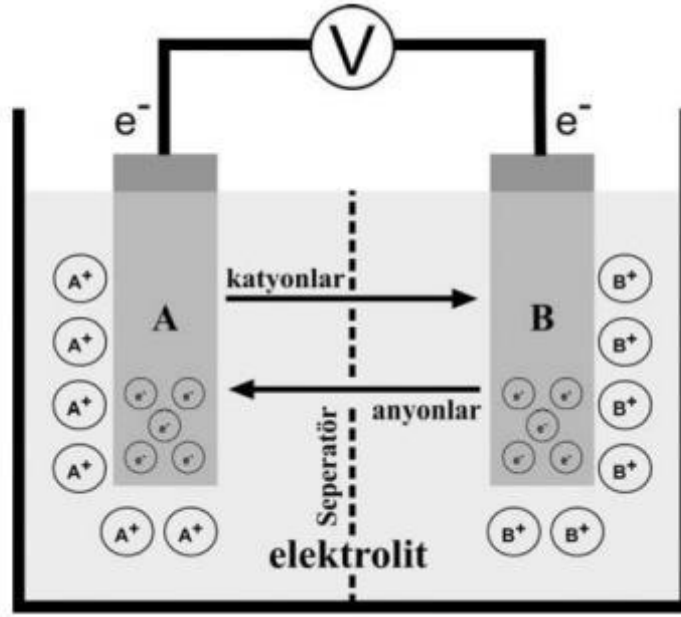
### 1.1.1. Piller

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve enerjinin kimyasal olarak depolanmasını sağlayan bir veya daha fazla elektrokimyasal hücre, yakıt hücresi veya akış hücresi aracılığıyla çalışan depolama birimidir. Pillerin bir araya gelerek oluşturdukları pil grupları batarya olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1.2.'de çinko karbon pilin iç yapısı görülmektedir.



Şekil 1.2. Çinko karbon pilin iç yapısı [95].

Bataryalar, depoladıkları kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal redoks reaksiyonları yoluyla elektrik enerjisine dönüştürme prensibine dayanmaktadır. Redoks reaksiyonları, elektronların bir maddeden diğerine bir elektrik devresi aracılığıyla transfer edilmesini içermektedir. Batarya sistemleri, istenilen çıkış gerilimini ve kapasiteyi elde etmek için seri, paralel veya hem seri hem de paralel olarak karmaşık bir şekilde bağlanmış, bir veya daha fazla hücreden oluşmaktadır [4]. Şekil 1.3.'de görüldüğü üzere elektrolit bir çözelti içerisine koyulan anot ve katot adı verilen iki bileşenden oluşan pillerde anot elektrot elektron vererek yükseltgenme tepkimeleri, katot elektrot elektron alarak indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu elektrotlar iletken bir tel ile birbirlerine bağlanır ve bu tel üzerinden anot elektrottan katot elektrota doğru elektron akışı sağlanmaktadır. Bu şekilde elektrik akımı oluşmuş olmaktadır.

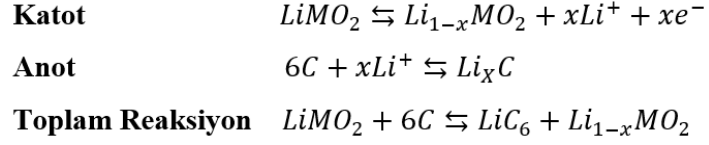


Şekil 1.3. Batarya çalışma prensibi [3].

### 1.1.2. Lityum İyon Piller

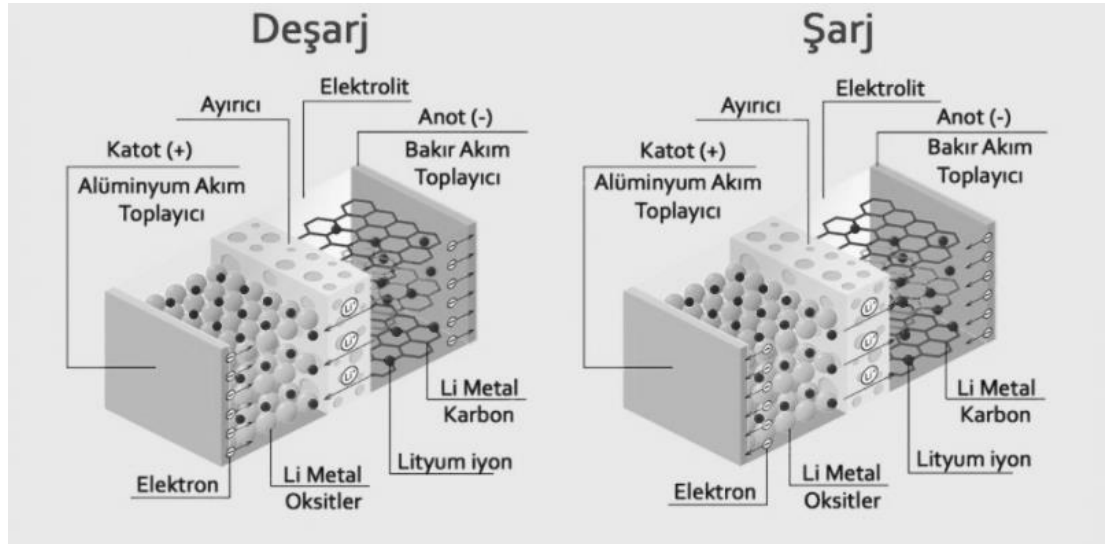
Lityum piller, küçük ve hafif yapılarının yanı sıra yüksek verimlilik ve uzun ömür sunan pil çeşitleridir. Yüksek güç yoğunluğu, lityum pillerin öne çıkan özelliklerinden biridir. Geleneksel pillere göre daha uzun ömürlü, yeniden şarj edilebilir ve yüksek performanslı olmaları nedeniyle, lityum piller özellikle elektronik cihazlarda yaygın olarak tercih edilmektedir. En yaygın olarak kullanılan türü lityum iyon (Li-ion) pillerdir. Lityum polimer (Li-po) piller ise daha verimli olmalarına rağmen, genellikle günlük kullanım için maliyetlidir. Lityum iyon bataryaları, pozitif, negatif elektrot ve elektrolit olmak üzere üç ana yapıdan oluşmaktadır. Anot ve katot, lityum iyonlarının geçişini engellemeyen mikro gözenekli bir polimer membran olan bir ayırıcı ile ayrılmaktadır. Katot genellikle katmanlı veya oluklu yapıya sahip metal oksitlerden oluşurken, anot da benzer şekilde katmanlı yapıya sahiptir. Bu yapılar sayesinde, bataryanın şarj ve deşarj olduğu sırada lityum iyonları anot ve katot arasında iki yönlü olarak hareket edebilmektedir. Bu iki yönlü hareket, topotaktik tepkimesi olarak adlandırılmaktadır. Bu tepkimede, aktif maddeler pozitif ve negatif elektrotlar olarak işlev görürken, lityum ise anot ve katot arasında hareket etmektedir [6]. Şarj işlemi sırasında, lityum iyonları pozitif elektrotten ayrılarak elektrolit aracılığıyla ayırıcıdan geçer ve negatif elektrotla birleşerek bir bileşik oluşturmaktadır. Aynı şekilde, pozitif

elektrotun kaybettiği elektronlar dış bir devre aracılığıyla negatif elektrot tarafından yakalanmaktadır. Bu reaksiyon tersinir olduğu için deşarj işlemi gerçekleşebilmektedir. Şekil 1.4.'de lityum iyon pillerin anot katot ve katot elektrotlarında gerçekleşen şarj-deşarj tepkimeleri gösterilmektedir [6].



Şekil 1.4. Lityum iyon pilleri şarj-deşarj tepkimesi [6].

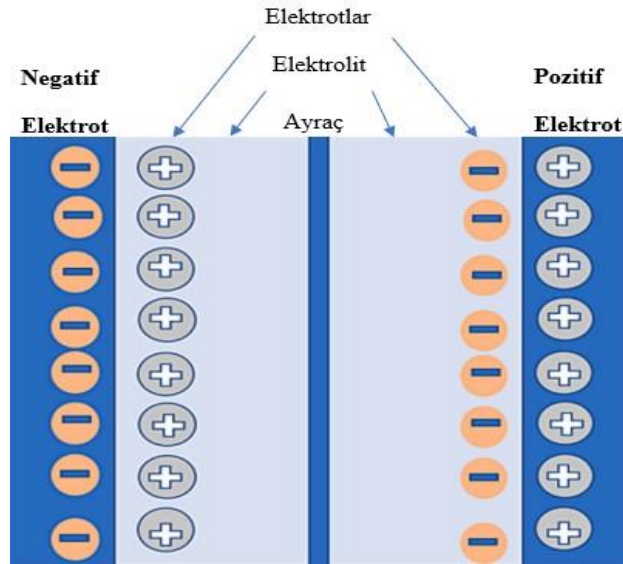
Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları ve diğer avantajları nedeniyle elektronik ürünlerde, elektrikli araçlarda, enerji depolama sistemlerinde ve havacılık uygulamalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Şekil 1.5.'de şarj-deşarj mekanizması görülen bu lityum iyon pillerde, negatif elektrot olarak karbon bazlı malzemeler ve pozitif elektrot olarak lityum içeren bileşikler kullanılmaktadır [5]. Lityum iyon pillerin şarj edilebilir olması taşınabilir elektrik elektronik cihazlara olan talep artışına sebep olmakta ve gün geçtikçe değer kazanmaktadır.



Şekil 1.5. Lityum iyon pilleri şarj-deşarj mekanizması [96].

### 1.1.3. Süperkapasitörler

Süper kapasitörler, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler olarak da bilinmektedir ve klasik kapasitörler ile pillerin arasında bulunmaktadır [53]. Çift katmanlı kapasitörler olarak bilinen süper kapasitörler, elektriksel iletken bir karbon ve bir elektrolit arasında oluşan çift tabaka boyunca enerji depolamaktadırlar. Temelde negatif ve pozitif elektrotlar, elektrolit ve ayırıcıdan oluşan elektrokimyasal bir enerji depolama cihazıdır [54]. Süper kapasitörlerin enerji yoğunluğunu artırmak için, genellikle aktif karbon gibi yüksek yüzey alanına sahip malzemeler kullanılmaktadır [3]. Şekil 1.6.'da süperkapasitörlerin iç yapısı görülmektedir.

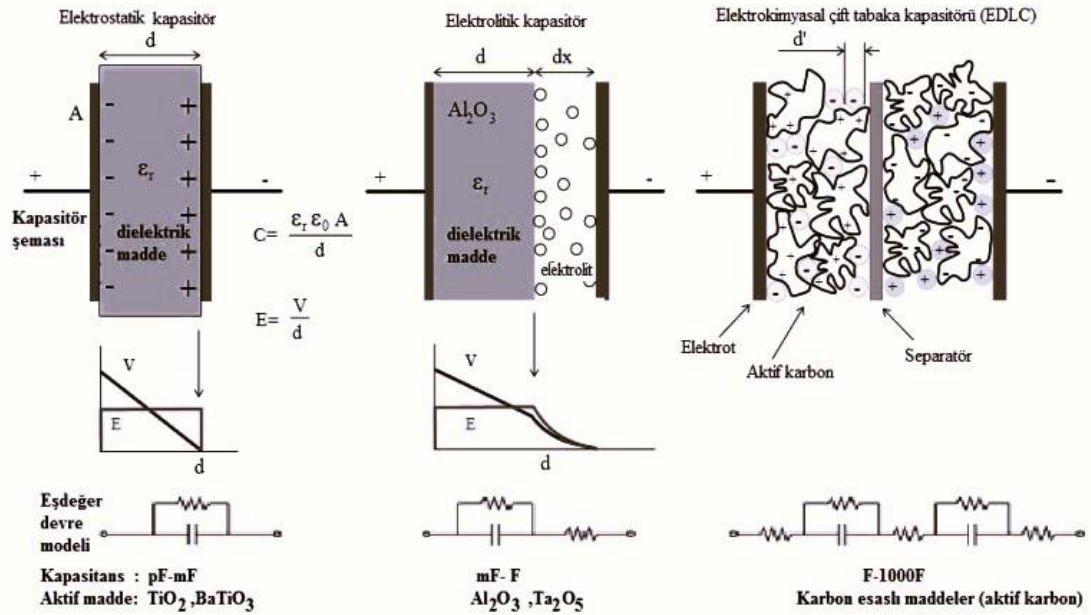


Şekil 1.6. Süperkapasitör iç yapısı [37].

Süper kapasitörler, birim hacim veya kütle başına büyük miktarda elektrik enerjisi depolayabilme kapasitesine sahiptir. Hızlı şarj ve deşarj özellikleri, onları hızlı enerji aktarımı gerektiren uygulamalar için ideal hale getirmektedir. Ayrıca, şarj edilebilir pillere kıyasla çok daha fazla şarj ve deşarj döngüsüne dayanabilirler, bu da onları dayanıklı ve uzun ömürlü yapmaktadır. Süper kapasitörler, çeşitli ortamlarda güvenilir performans sergileyerek geniş bir sıcaklık aralığında etkin bir şekilde çalışabilmektedir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olup, geleneksel pillerde bulunan toksik kimyasalları içermedikleri için çevre dostu olarak kabul edilmektedir [97].

## 1.2. SÜPERKAPASİTÖRLER

Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacını karşılamak için yenilenebilir enerji üretimi büyük bir öneme sahip olmaktadır. Üretilen bu enerjinin depolanabilirliği de ehemmiyetli bir konu haline gelmektedir. Geleneksel depolama aracı olarak kullanılan pillerin aksine geliştirilen kapasitörler daha yüksek performanslar sergilemektedir. Kapasitörler, yük depolama araçları olup süperkapasitörler ve dielektrik kapasitör olarak ikiye ayrılmaktadır. Dielektrik kapasitörler, elektrostatik ve elektrolitik kapasitörler olmak üzere iki ana gruptan oluşmaktadır. Elektrostatik kapasitörler, yalıtkan bir dielektrik malzeme aracılığıyla enerji depolamaktadır. Elektrolitik kapasitörler ise elektrolitik bir çözelti veya iletken bir elektrolit kullanarak enerji depolamaktadır. Elektrokimyasal kapasitörler, süperkapasitörler olarak bilinen enerji depolama uygulamalarındandır. Şekil 1.7.'de kapasitör çeşitleri görülmektedir.

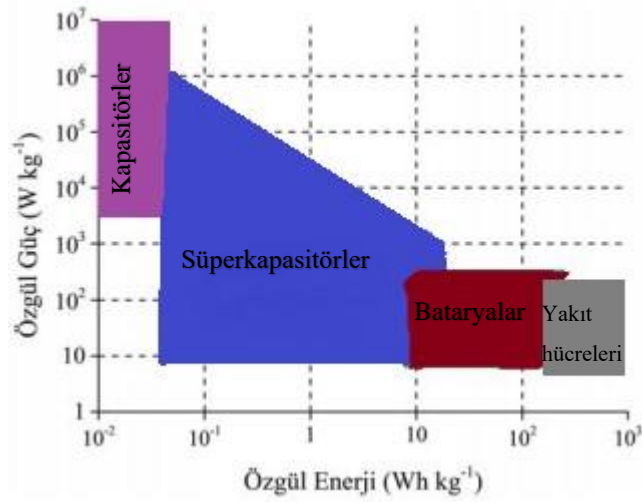


Şekil 1.7. Kapasitör çeşitleri [55].

Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü nedeniyle süperkapasitörler diğer enerji depolama çeşitlerine göre dikkat çekmektedirler. Elektrostatik ve elektrolitik kapasitörlere kıyasla süperkapasitörler geniş yüzey alanına sahiptir. Geniş yüzey alanına sahip olması süperkapasitörlere yüksek enerji depolama olanağı sağlamaktadır. Şekil 1.8. Enerji depolama cihazlarının Ragone Tablosunda



görüldüğü üzere süperkapasitörler diğer enerji depolama yöntemlerine kıyasla yüksek özgül güç ve özgül enerjiye sahip olmaktadır.

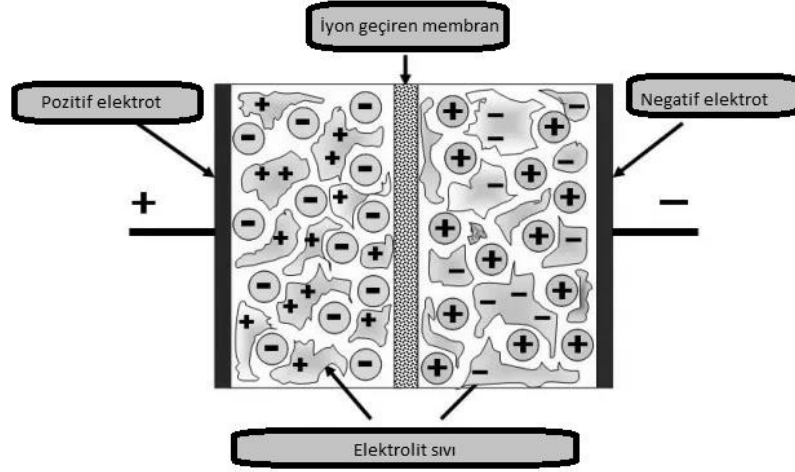


Şekil 1.8. Enerji depolama cihazlarının Ragone Tablosu [7].

Çizelge 1.1. Batarya, kapasitör ve süperkapasitör özelliklerinin karşılaştırması [8].

Parametre	Batarya	Kapasitör	Süperkapasitör
Şarj süresi	0.3 ~ 3 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ saniye	1 ~ 30 saniye
Boşalma süresi	1 ~ 5 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ saniye	1 ~ 30 saniye
Enerji ( $\text{Wh kg}^{-1}$ )	20 ~ 100	< 0.1	1 ~ 10
Güç ( $\text{W kg}^{-1}$ )	50 ~ 200	> 10,000	1,000 ~ 2,000
Çevrim ömrü	500 ~ 2,000	> 500,000	> 100,000
Verimlilik	0.7 ~ 0.85	~ 1.0	0.90 ~ 0.95

Çizelge 1.1.'de batarya, kapasitör ve süperkapasitörlerin özelliklerinin karşılaştırması gösterilmektedir. Süperkapasitörler, elektrik enerjisinin depolanmasını elektrolit ve elektrot arasındaki ara yüzeydeki ara tabakaya yük transferi yoluyla sağlayan enerji depolama cihazlarıdır. Ayrıca, bu cihazlar elektrokimyasal kapasitör veya ultra kapasitörler olarak da adlandırılabilir [56]. Süperkapasitörler Şekil 1.9.'da görüldüğü üzere anot ve katot iki elektrot, elektrolit bir sıvı ile iyon geçiren membrandan oluşmaktadır.



Şekil 1.9. Elektrokimyasal kapasitör (süperkapasitör) iç yapısı.

Süperkapasitörler, enerji depolama mekanizmasına göre iki farklı kategoriye ayrılmaktadır: elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ve psödokapasitörler. Bu kapasitörlerin çalışma prensibi, elektrik yükünün geniş yüzey alanına sahip elektrot ile elektrolit çözeltisinin arayüzeyinde depolanmasıdır. Elektrik yükü depolandığında, negatif yüklü elektrot pozitif yüklü kationları, pozitif yüklü elektrot da negatif yüklü anyonları elektrot çekmektedir. Süperkapasitörün elektrot malzemesi türü, elektrolit tipi, akım toplayıcı altlık ve benzeri sistem elemanlarının kombinasyonları, süperkapasitörün kapasitesini ve kullanım ömrünü etkilemektedir. Genellikle, karbon kökenli geniş yüzey alanına sahip malzemeler, süperkapasitör elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir [57]. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler, enerjiyi elektrostatik olarak depolarken elektrot/elektrolit arayüzlerinde yüzey iyonu adsorpsiyonu/desorpsiyonu yoluyla çalışırken, psödokapasitörler elektrolit iyonları ve elektro aktif malzemeler arasındaki hızlı ve tersinir yüzeysel Faradik reaksiyonları kullanmaktadır. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin spesifik kapasitansı, elektrolit iyonlarının erişebildiği elektrot malzemesinin yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, geniş bir spesifik yüzey alanına ( $500\text{--}3000\text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip olan gözenekli karbon malzemeler (örneğin aktif karbon), ticari elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerin genellikle düşük spesifik kapasitans ve sınırlı enerji yoğunluğuna ( $<10\text{ W h/kg}$ ) sahip oldukları bilinmektedir. Psödokapasitörlerin spesifik kapasitansı ise, elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörlerden daha yüksektir, çünkü psödokapasitörlerde redoks reaksiyonlarıyla daha fazla yük depolanabilmektedir [7].

### 1.2.1. Anot ve Katot Malzemeleri

Süperkapasitörler genel olarak anot, katot, ayırıcı ve elektrolit bileşenlerinden oluşmaktadır. Elektrolit içindeki iyonlar gerilim uygulandığında anot ve katota tutunarak depolanmaktadır. Eğer anot ve katot olarak aynı elektroaktif madde kullanılmışsa buna simetrik yapıli süperkapasitör, farklı malzeme kullanılmışsa buna asimetrik yapıli süperkapasitör denir. Anot malzeme olarak akım toplayıcı yüzeyine entegre edilmiş redoks reaksiyon verebilen, geniş yüzey alanına sahip ve yüksek iletkenlikli bileşenler tercih edilmektedir. Ancak bu amaçla doğrudan metal kullanımı elektrolit ile geri dönüşsüz reaksiyonlar verdiği için tercih edilmektedir. Bunun yerine şarj deşarj esnasında redoks reaksiyonlarla iyonların tutunmasını sağlayan metal oksitler, metal sülfürler ve metal fosfatların yaygın bir şekilde tercih edildiği bilinmektedir. Öte yandan iyonların elektrolit yüzeyinde adsorpsiyon yoluyla tutunmasını sağlayan karbon bazlı bileşenler de kullanılmaktadır. Bunlar ise genellikle yüksek iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahiptir. Bu bileşenler gerilim uygulandığında elektrolit içindeki iyonların kendisine çekerek yüzeyinde tutunmasını sağlamaktadırlar. Aynı zamanda metal oksitlerle birlikte kullanıldıklarında ise oksitlerin iletkenliğini ve yüzey alanını da artırarak iyon depolama performansını yükseltmektedirler. Bu bileşenlerden metal oksitlerin genellikle çalışma potansiyel aralığı düşüktür ve bu kullanımlarını kısıtlayan bir durum olmaktadır. Bu sebeple aynı bileşen kullanılarak simetrik yapıli süperkapasitör oluşturulması durumunda düşük potansiyel aralığı elde edilmesi mümkündür. Bu dezavantajı gidermek amacıyla katot olarak genellikle geniş potansiyel aralığına sahip karbon bazlı bileşenler tercih edilmektedir. Böylece daha geniş potansiyel aralığında çalışabilen süperkapasitörlerin üretimi mümkündür. Karbon bazlı bileşen olarak ise genellikle gözenekli yapıya sahip aktif karbon ya da iki ve bir boyutlu grafen, grafit, karbon nanotüp gibi bileşenlerin tercih edildiği bilinmektedir. Karbon bazlı malzemeler, yüksek kapasitif performans sağlamak için geniş bir özgül yüzey alanına sahip olup, ekonomiktir ve yaygın olarak bulunmaktadır. Grafenin büyük iyon taşıyıcı hareketliliği [ $200.000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ ], yüksek mekanik mukavemeti (Young modülü \* 1 TPa), çok yüksek elektrik iletkenliği ( $10^6 \text{ S cm}^{-1}$ ) ve yüksek teorik özgül yüzey alanı ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), düşük maliyeti ve kararlı yapısı gibi çeşitli üstün özellikleri bulunmaktadır [58-59]. Bu üstün özellikler

sayesinde, elektrokimyadan güneş pillerine kadar değişen birçok potansiyel uygulamalarda grafen üzerinde çok sayıda farklı çalışma yapılmıştır [59-60]. Karbon malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlerle kıyaslandığında daha düşük spesifik kapasitans değerlerine sahip olmalarına rağmen, geniş yüzey alanları ve uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde gösterdikleri yüksek kararlılık nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedirler [61]. Metal oksitler ve iletken polimerler, karbon malzemeler kadar uzun süreli şarj-deşarj döngülerinde kararlı değildir. Ancak, bu malzemeler yüksek spesifik kapasitans sunamaktadırlar. Bu nedenle, yüksek kapasitans ve uzun ömürlü süperkapasitör elektrotları elde etmek için süperkapasitör uygulamalarında genellikle karbon malzemelerle birlikte kullanılmaktadırlar [62]. Metal oksit elektrotları karbon bileşikleri gibi enerjiyi elektrostatik olarak depolayabilir, aktif madde ve elektrolit sıvı arasında daha hızlı redoks reaksiyonlarına sebep oldukları için faradaik reaksiyonlar gösterebilmektedirler. Karbon ve faradaik malzemelerin özelliklerini sergilemeleri metal oksitlerin tercih edilmesini arttırmaktadır [63-64]. Metal oksitler, düşük maliyetli, çevre dostu, erişebilirlik özellikleri sebebiyle süperkapasitör uygulamalarında kapsamlı şekilde incelenmişler ve birçok çalışmaya konu olmuşlardır. Süper kapasitör uygulamalarında, kapasitif özellikler, uzun vadeli çevrim performansı, maliyet gibi etkenlerden ötürü  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{NiO}$  gibi metal oksitler,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{IrO}_2$  gibi diğer metal oksitlere göre elektrot malzemeleri olarak daha yaygın olarak tercih edilmektedir [46].

### **1.2.2. Elektrolit Malzemeler**

Elektrolitler, süperkapasitörlerin en önemli bileşenlerinden birisi olup anot ile katot arasında iyonik olarak çözünmüş halde bulunmaktadır. Gerilim uygulandığında yani şarj esnasında iyonlar zıt kutuplara doğru hareket ederek elektrotlarda tutunmaktadırlar. Deşarj esnasında ise bu iyonlar tekrar solüsyona geri dönerek döngüyü tamamlamaktadır. Bu döngü işleminde iyonların elektrot yüzeyinden geri dönüşlü bir şekilde tutunup ayrılması istenen bir özelliktir. Bu özelliğin ise iyon ve elektrot etkileşiminin uygun bir şekilde gerçekleşmesi ile ilişkisi bulunmaktadır. Burada elektroaktif madde olarak kullanılan bileşenlerin yüzeylerindeki iyon tutabilen aktif uçlar bulunmaktadır. Elektrolit içinde bulunan iyon çaplarının ise bu uçlara erişebilecek ve tutunabilecek boyutta olması gerekmektedir. Bu sebeple elektrot-

elektrolit iyon etkileşiminin uyumu oldukça önem arz etmektedir. Ayrıca kullanılan elektrolite göre uygulanan potansiyel aralığı da değişmekte ve bu da süperkapasitörün uygulama alanını ve performansını etkileyen bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Şimdiye kadar elektrolit olarak kullanılan elektrolitler genel olarak su bazlı elektrolitler, organik elektrolitler ve polimer esaslı katı elektrolitler olarak sınıflandırılabilir [8]. Su bazlı olan elektrolitler genel olarak iyonik iletkenliği oldukça yüksek ( $3.14 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) ancak kullanımları esnasında depolarken sızıntı gibi sorunlar sebebi ile önemli dezavantajlara sahiptirler. Bu amaçla şimdiye kadar lityum iyon bataryalarda  $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ve  $\text{LiFePO}_4$  gibi bileşenler kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bu bileşenlerden lityum gibi reaktif metalin hava ile temas etmesi durumunda ortamda bulunan nem ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ile reaksiyona girerek patlama meydana getirmektedir. Bunun için paketlemenin dikkatli bir şekilde yapılması sızıntıların önlenmesi oldukça önem teşkil etmektedir. Bu dezavantajlar dikkate alınarak süperkapasitörler geliştirilmiştir. Süperkapasitörlerde ise su bazlı elektrolit olarak genellikle  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi bileşenlerden oluşan solüsyonlar kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin oluşturduğu solüsyonlar hava ile teması esnasında lityum gibi patlama meydana getirmezler. Ayrıca bu sebeple süperkapasitörlerin üretimi esnasında hava ile temasın engellenmesi gibi oldukça maliyetli proseslere de ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu bileşenlerden  $\text{OH}^-$  ve  $\text{SO}_4$  iyon çapı küçük olması nedeniyle daha küçük yüzeylere ulaşabilme potansiyeline sahiptir. Elektroaktif madde olarak kullanılan bileşen ile geri dönüşsüz reaksiyon verecek elektrolit kullanılmaması dikkate alınması gereken bir husus olmaktadır.

Jel veya katı polimer elektrolitler, bir polimer matrisinin içinde asit, baz veya tuz gibi iyon hareketliliğine izin veren bir kombinasyondur. Sulu ve organik elektrolitlere göre daha düşük iletkenliğe sahiptir fakat daha iyi yapısal bütünlük sağlamaktadır. Polivinil alkol, poli (metilmetakrilat) ve selüloz asetat, katı hal elektrolitleri için en yaygın kullanılan polimer matrislerdir [8]. Organik elektrolitler, su bazlı elektrolitlere göre iletkenlikleri düşük olması sebebiyle güç yoğunlukları daha düşüktür fakat geniş bir sıcaklık aralığında çalışmalarının verdiği avantaj ile enerji yoğunlukları yüksek olmaktadır. Dietil karbonat, tetrahidrofuran, propilen karbonat, asetonitril ve  $\gamma$ -bütrolacton, süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılan organik çözücüler

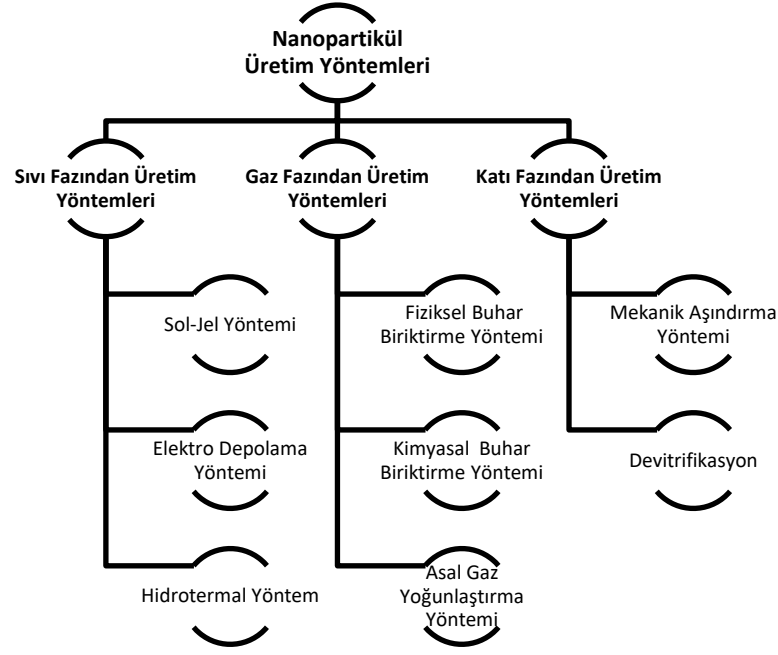
arasındadır. Bu organik çözücüler genellikle lityum perklorat, dörütlü amonyum bileşikleri, alkil amonyum tuzlarıdır lityum tuzları ile kullanılmaktadır [8].

Jel elektrolitler, güçlü mekanik özelliklere sahip, mukavemeti yüksek, boyutsal kararlılıkta, sızıntı, yanma ve korozyon direncine sahip olmaları sebebiyle sıvı elektrolitlere göre daha avantajlı olmaktadır. Poli(vinil alkol) (PVA), poli(vinil piroidon) (PVP), poli(vinilidenflorür-ko-heksafloropropilen) (PVDFeHFP), poli(metil metakrilat) (PMMA), poliakrilonitril (PAN), kitosan vb. gibi uygun polimerlerde hareketsiz hale getirildiği jel polimer elektrolitler süper kapasitörlerde kullanılan elektrolitlerdir [50]. Polivinil alkol, jel elektrolitlerde en sık kullanılan maddedir ve yüksek sıcaklıklarda su çözünürlüğü ile hidroksil gruplarının bulunması sayesinde ideal bir jel elektrolit malzemesi olarak kabul edilmektedir. Poliviniliden florideko-heksafloro propilen, özellikle kopolimer formunda olduğunda, yüksek gözeneklilik ve nispeten düşük kristallik özellikleriyle jel polimer elektrolitlerin üretiminde yaygın olarak tercih edilen polimerik bir matristir. Bu özellikler, Poliviniliden florideko-heksafloro propilenin büyük miktarda sıvı elektrolit tutmasını sağlayarak yüksek iletkenlik seviyelerine katkı sağlamaktadırlar [49]. Organohidrojeller, organik çözücüler ve hidrojellerin karışımı ile hazırlanır ve orta derecede iyonik iletkenlik ile yüksek sıcaklık toleransına sahip olmasına rağmen, yaklaşık 1.0 V gibi dar bir voltaj aralığı nedeniyle düşük enerji yoğunluğuna sahip olmaktadır. İyonik sıvılara dayalı iyonogeller ise geniş bir çalışma voltajına sahip olmalarına karşın, özellikle düşük sıcaklıklarda düşük iyonik iletkenlik ve yüksek viskozite gibi sınırlamalara sahiptirler. Bu elektrolit türlerine kıyasla, sulu elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik, patlayıcı olmayan yapısı, hava stabilitesi, düşük maliyeti ve havada kullanım kolaylığı gibi avantajlar sunmaktadır. Ancak, geleneksel sulu elektrolitler suyun bozunma reaksiyonları nedeniyle sırasıyla 1,23 V ve 1,0 V gibi teorik ve pratik olarak sınırlı çalışma voltajı pencerelerine sahiptir [51]. Süperkapasitörlerde elektrolit malzemesi olarak sulu elektrolitler kullanıldığında organik elektrolitlere nazaran daha yüksek güç ve daha yüksek kapasitans değeri göstermektedirler. Bunun sebebi sulu elektrolitlerin daha küçük iyon çapı ve yüksek iyonik konsantrasyon özelliğinden kaynaklanabilmektedir. Sulu elektrolitler kolay yolla hazırlanıp kullanılabilir. Fakat yaklaşık olarak 1,2 V kadar düşük voltaj

aralığı sunmaktadır. Organik elektrolitler, yüksek voltaj aralığı (3.5 V'a kadar) sunmaktadır [65].

### 1.3. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanoteknoloji, maddelerin nano ölçeklerde dikkatli ve planlı bir şekilde işlenmesi, ölçülmesi, modellenmesi ve üretilmesi yoluyla yeni özellikler ve işlevler kazandıran malzemeler, cihazlar ve sistemler geliştirmeyi hedefleyen bir bilim ve mühendislik dalıdır. Nanopartiküller, boyutu 1-100 nanometre aralığında değişen malzemelerdir. Küçük tanecik boyutları sebebiye mikro tanecikli malzemelere göre üstün özelliklere sahiptir. Küçük boyutları sebebiyle nano yapıları bu malzemelerin özellikleri kimya, fizik, biyoloji ve mühendislik bilimlerinde disiplinler arası çalışmalarda çokça kullanılmaktadır. Geniş yüzey alanı, üstün manyetik özellikler, mukavemet/sertlik, düşük yoğunluk, yüksek elektrik direnci, özgül ısıda artış, yüksek termal genleşme katsayısı, düşük termal iletkenlik gibi özellikler örnek olarak verilebilmektedir. Nanoyapılı partiküllerin sunduğu üstün özellikler, elektrik-elektronik, biyomedikal, otomotiv, kimya ve birçok endüstriyel alanda kullanılmalarını sağlamaktadır. Nano boyutta kontrol edilebilir partiküllerin üretilebilmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler iki ana yaklaşım ile incelenmektedir. Bu yaklaşımlar yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olarak bilinmektedirler. Yukarıdan aşağı yaklaşımı, bir bütün halinde bulunan malzemenin çeşitli yöntemler vasıtasıyla nano boyuta kadar indirgenerek üretilmesi olmaktadır. Aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımı, malzeme atomlarının ve moleküllerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilmektedir [12]. Bu üretim yaklaşımları Şekil 1.10. 'da görüldüğü üzere gaz fazından üretim yöntemleri, sıvı fazından üretim yöntemleri ve katı fazından üretim yöntemleri olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 1.10. Nanopartikül Üretim Yöntemleri.

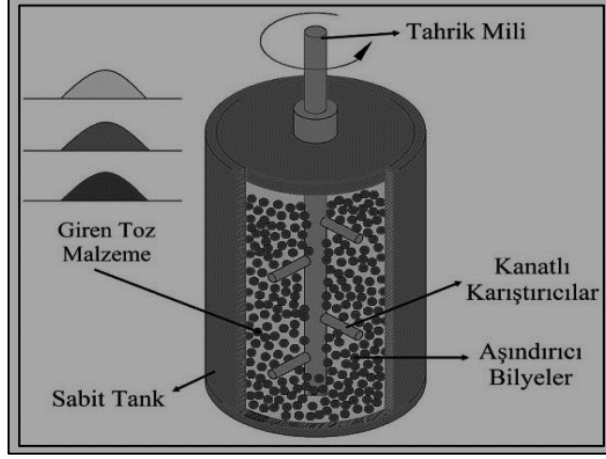
### 1.3.1. Katı Fazından Üretim Yöntemleri

#### 1.3.1.1. Mekanik Aşındırma

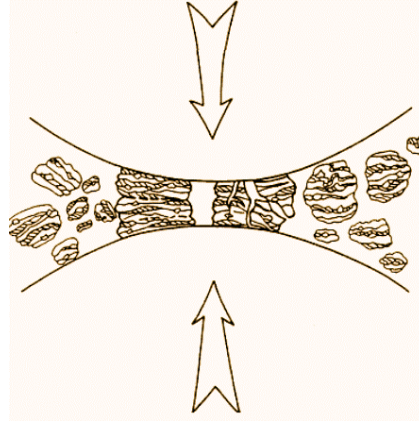
Mekanik aşındırma, nanopartikül üretim yöntemlerinden yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına örnektir. Katı malzemenin uygulanan yöntemler ile boyut değiştirmesine dayanan bir metottur. Üretilmesi planlanan malzeme çeşitli öğütücüler ve uygulanan enerji ile boyutsal değişikliklere uğramaktadır. Bu yöntemle üretilen nanoyapılar, atomik veya moleküler düzeyde kümelere toplanma şeklinde değil, ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonucunda ayrılmasıyla oluşmaktadır. Mekanik aşındırma yöntemi, amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretilmesini sağlamaktadır. Bu yöntemde, alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi malzemeler, genellikle aşındırma işlemiyle üretilmektedir [13]. Mekanik aşındırma yöntemi, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin düzenli bir şekilde birleşmesi, kırılması ve tekrar birleşmesi prensibine dayanmaktadır. Üretilen tozların istenilen boyuta gelebilmesi için yüksek frekanslı enerji ve düşük genlikli titreşimler gerekmektedir. Mekanik aşındırma yönteminde, aşındırıcı öğütücüler, gezegen öğütücüler, titreşimli öğütücüler, yüksek enerjili bilyalı değirmenler gibi birçok farklı öğütücüler kullanılmaktadır.



Şekil 1.11.'de mekanik aşındırma yönteminin şematik gösterimi, Şekil 1.12.'de ise mekanik aşındırma sırasında bilya toz çarpışması gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Mekanik aşındırma yönteminin şematik gösterimi [66].



Şekil 1.12. Mekanik aşındırma sırasında bilya toz çarpışması [67].

### 1.3.1.2. Devitrifikasyon

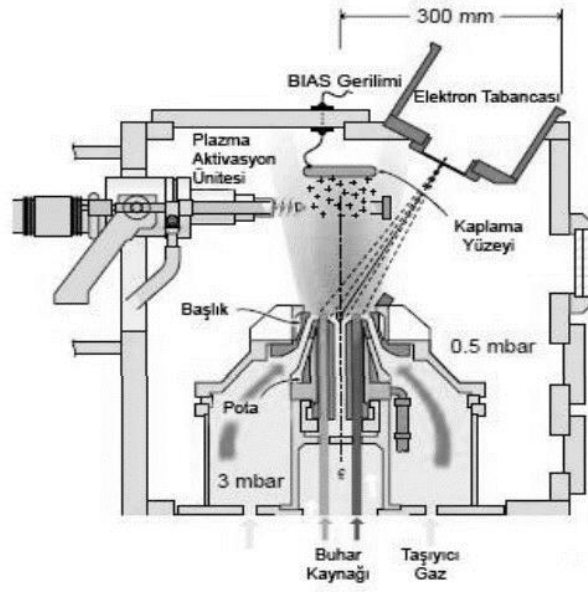
Devitrifikasyon, amorf(camsı) katı malzemelerin kristalografik işlemlerle kristal haline gelmesidir. Hızlı katılaştırma, mekanik aşındırma, elektrodepolama ve buhar depolama gibi birçok proses ile amorf (camsı) metaryeller elde edilebilmektedir. Amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu, çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Manyetik malzemelerin sentezinde en çok kullanılan bu yöntemle, ilk olarak eriyik kompozisyonunun hızlı katılaştırılması sonucunda amorf bir faz elde

edilmektedir. Ardından, daha düşük sıcaklıklarda, camsı fazdan nanoboyutta kristaller oluşturulmaktadır [14].

### **1.3.2. Gaz Fazından Üretim Yöntemleri**

#### **1.3.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi**

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, malzemenin katı veya sıvı kaynağından buhar taşınımı kullanılarak vakum altında hedef yüzey üzerine kaplanmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem, atomik veya nanometre boyutunda ince filmlerin kontrol edilen koşullar altında hazırlanmasına olanak tanımaktadır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, buharlaşma, saçınım, lazer ısıtma veya iyon demeti gibi farklı buhar fazı türlerinin oluşturulmasını içermektedir. Buharlaşma işleminde atomlar kaynaktan termal yolla, saçınım işleminde ise hedef yüzeyinden iyonların çarpması sonucu ayrılmaktadırlar. Oluşan buhar fazı, çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçerek numune üzerine yoğunlaşır ve ardından çekirdeklenme ve büyüme süreçleri gerçekleşmektedirler. Saçınım, yüksek ergime noktasına sahip ve termal buharlaşma ile üretimi zor olan malzemelerin tabakalarının oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmakta, özellikle refrakter metaller ve seramikler için uygun olmaktadır. Saçınan atomlar, buharlaşan atomlara kıyasla daha fazla enerji taşıdıkları için, saçınım ile oluşturulan filmler genellikle daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Şekil 1.13.'de fiziksel buhar biriktirme prosesi gösterilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme proseslerinin en büyük avantajları, yüksek film büyüme hızlarına sahip olmaları ve göreceli olarak daha düşük altlık sıcaklıklarında yoğun film oluşturma yetenekleridir [14].



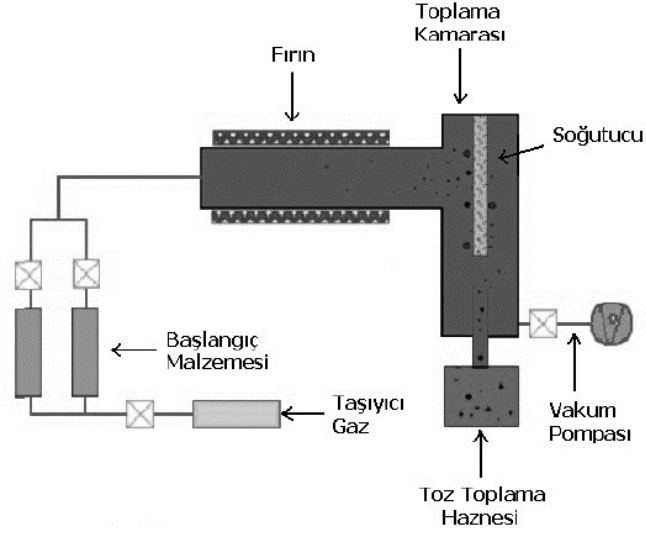
Şekil 1.13. Fiziksel buhar biriktirme prosesi.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, çok yönlü bir üretim metodu olup proses şartlarını dikkatli bir şekilde kontrol altında tutmak şartıyla atomik ya da nanometre boyutta ince filmler hazırlanabilmektedir. Buharlaştırma, saçınım, lazer ısıtma ya da iyon demeti gibi buhar fazı çeşitlerinin oluşmasını kapsamaktadır. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirmesiyle numune üstüne yoğunlaşılır ardından bunu çekirdeklenme ve büyüme prosesleri takip edecektir. Diğer taraftan, saçınım, refrakter metaller ve seramikler gibi yüksek ergime noktasına sahip ve termal buharlaştırma yoluyla üretimi çok zor olan malzeme tabakalarını oluşturmada kullanılmaktadır [13].

### 1.3.2.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, gaz veya buhar halindeki hammaddeler sıcak altlık üzerine taşınırken veya altlık üzerinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmektedir. Reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelmekte ve katı ürünler, yüzey üzerine ince film olarak biriktirilmektedir. Bu yöntemle çok fazla çeşitlikte malzeme sentezlemek mümkün olmaktadır [14]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, reaktif gaz akışı, altlık yüzeyi boyunca reaktif gazların difüzyonu, altlık yüzeyinde gaz adsorpsiyonu, yüzeyde kimyasal reaksiyon sonucu film oluşumu, gaz reaksiyon ürününün desorpsiyonu, gaz ürününün sınır tabaka

boyunca difüzyonu ve sistemden uzaklaştırılması aşamalarından oluşmaktadır. Şekil 1.14.'de Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şeması gösterilmektedir [14].



Şekil 1.14. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi şeması [13].

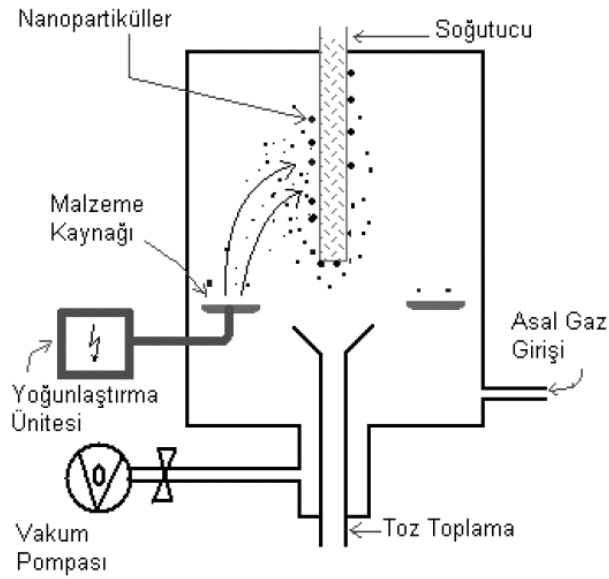
Sistemde sıcaklık, basınç, biriktirme süresi ve gerekli gaz akışı gibi parametrelerin kontrol edilmesinin ardından nanometrik düzeyde malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir. Özellikle son zamanlarda, yapay elmas, grafen ve karbon nanotüpler gibi C allotroplarının üretiminde sıkça başvurulan en önemli üretim yöntemlerinden biri kimyasal buhar biriktirme metodu olarak bilinmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle birçok farklı malzemenin geniş ölçekte üretilmesi mümkündür [19].

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalitesi üzerinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler arasında başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi bulunmaktadır. Bu parametrelerin kontrol edilmesi, istenilen özelliklere sahip nanomalzemelerin üretilmesinde önem taşımaktadır [15].

### 1.3.2.3. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, çok ince taneli veya amorf alaşımları, altlık sıcaklığı ve diğer işlem koşullarına bağlı olarak üretilen bir üretim yöntemidir. Bu teknikte,

vakumlanmış bir sistem 1–50 mbar basınç altında inert bir gaz ile doldurulmaktadır. Başlangıç malzemesi, ısı, lazer veya elektron demeti gibi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma işlemi genellikle tungsten (W), tantalum (Ta) veya molibden (Mo) potasında gerçekleşmektedir. Buharlaşan atomlar veya moleküller, enerji kaynağının yakınında homojen olarak bir araya gelerek atom kümesi oluşturmaktadırlar. Buharlaşma kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılmakta ve buharlaşan atomlar, sistem içinde bulunan gaz molekülleri ile çarpışarak enerjilerini kaybetmektedir. Bu çarpışmalar sonucunda çekirdeklenme ve parçacık oluşumu, sıvı metale yakın bir bölgede gerçekleşmektedir. Yüksek gaz basıncı, çarpışma sayısını artırır ve daha hızlı soğuma ile çok küçük parçacıkların oluşmasını sağlamaktadır. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu, sistemde kalma süresi, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızı, ortam sıcaklığı, gaz basıncı ve kullanılan inert gazın türü gibi faktörlerden etkilenmektedir. Kullanılan inert gazın kütlesinin artması, parçacık boyutunda artışa neden olabilmektedir. Şekil 1. 15. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin prosesi gösterilmektedir [14].



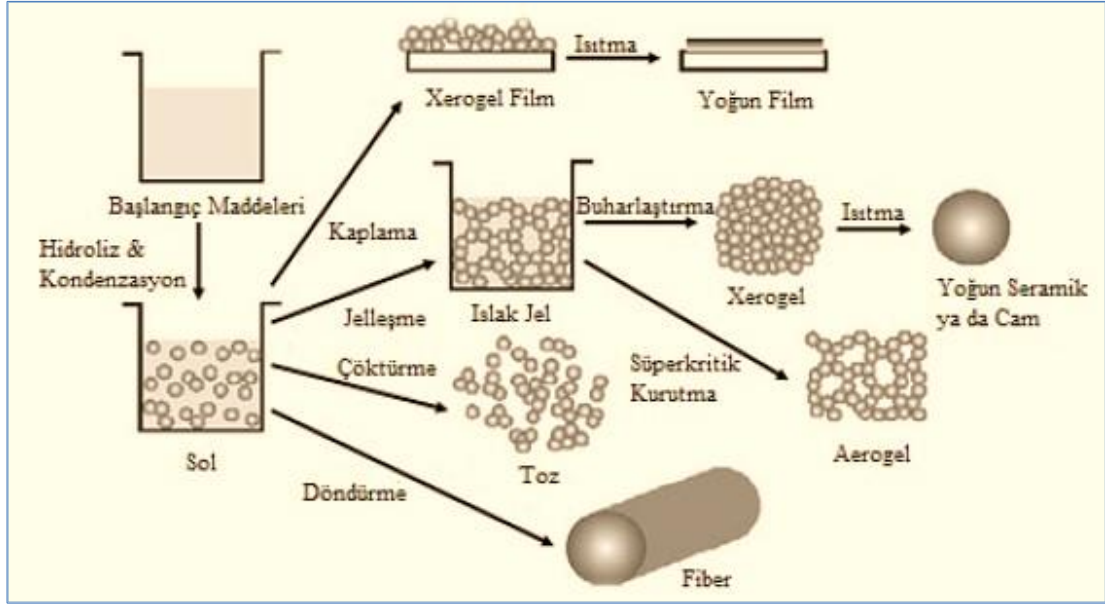
Şekil 1.15. Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi prosesi [13].

### 1.3.3. Sıvı Fazından Üretim Yöntem

#### 1.3.3.1. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltilerden oluşan bir kimyasal yöntemidir [16]. Sol-jel yöntemi, ön başlatıcının hidrolizi, sol- jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu, jelleşme, yaşlanma, kurutma, yüksek sıcaklık işlemi basamaklarından oluşmaktadır. Sol-jel işlemi, katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonunu içeren bir solün oluşturulmasıyla başlamaktadır. Bu sol, sıvı içerisindeki katı partiküllerin homojen bir şekilde dağıldığı bir yapı oluşturmaktadır. Sol-jel prosesi, genellikle cam, seramik ve nano malzemeler gibi yüksek performanslı malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [70]. Peptizasyon, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen bir süreçtir. Bu süreçte, çökeltilerin bir çözücü yardımıyla dağılması veya dağılmış durumda kalmaları sağlanmaktadır [68,69].

Jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlamakta, sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçmektedirler. Jel, su gibi solventlerin veya organik çözücülerin uzaklaştırılması için ısıtılarak kurutulabilmesi, jel matrisindeki suyun veya çözücülerin buharlaşması ve malzemenin istenen kuru haline dönüşmesi sağlanmaktadır. Kurutma işlemi düşük basınç altında gerçekleştirilmekte ve malzemenin özelliklerini korumak için dikkatlice kontrol edilmektedir. Bu sayede, istenilen sonuç elde edilmekte ve jel tabanlı malzeme kullanım için hazır hale gelmesi sağlanmaktadır [68,69]. Bu yöntemin en önemli adımı, jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işlemi sırasında çözücü fazlalığının uzaklaştırılmasıyla jel büzülme ve yüksek gözeneklilik içeren katı bir malzeme olan xerogel oluşmaktadır [68,71,72]. Bu aşamada, jel miktarında belirgin bir azalma meydana gelmektedir çünkü kurutma işlemi sırasında çözücülerin uzaklaştırılması nedeniyle malzeme hacmi küçülmektedir. Bu şekilde, istenen xerogel (kuru jel) yapısı elde edilmektedir [68,69].



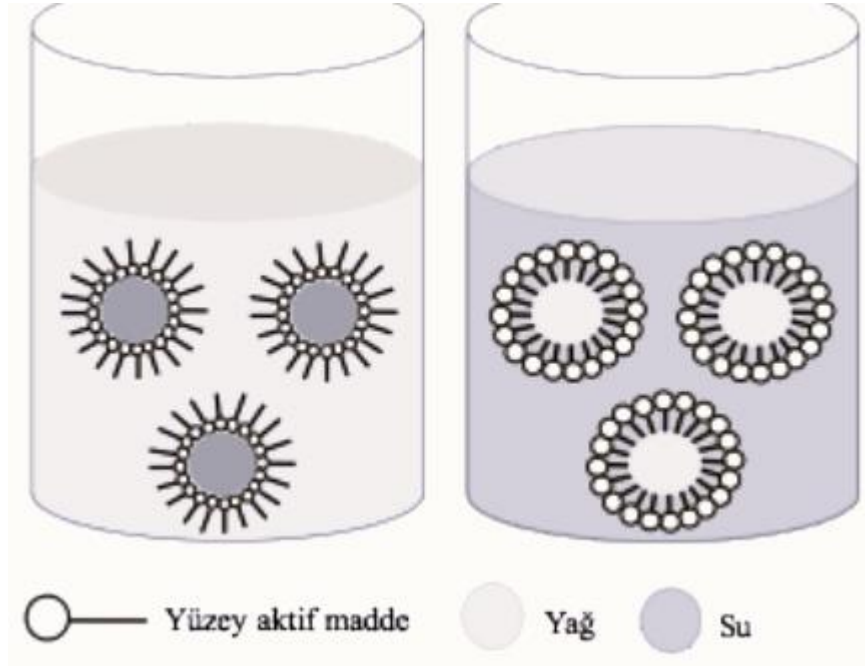
Şekil 1.16. Sol-jel yöntemi ile üretim prosesi [17].

Sol-jel yöntemi Şekil 1.16.'da görüldüğü üzere çeşitli boyut, şekil ve biçimlerde ürün elde etmek için kullanılabilir. Bu teknoloji, katalizörler, kimyasal sensörler, membranlar, fiberler, optik sensörler, fotokromik uygulamalar ve katı hal elektrokimyasal cihazlar gibi birçok alanda yeni malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, seramik endüstrisi, nükleer endüstrisi ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli bilimsel ve mühendislik alanlarında da uygulama alanları bulmaktadır. Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır [17].

### 1.3.3.2. Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyonlar, nanoparçacık sentezinde yaygın kullanılan bir yöntemdir [74]. Emülsiyonlar, yağ ve su gibi birbiriyle karışmayan iki sıvının bir yüzey aktif madde yardımıyla mikrometre çapında sıvı damlacıklarının çözünmeyen başka bir sıvı içinde dağıtılmasıyla oluşturulmaktadır. Mikroemülsiyon sistemlerinde, dağıtılmış sıvı damlacıkları mikro reaktörler gibi davranarak nanoparçacık sentezlenmesine olanak sağlayan reaksiyon ortamı olarak işlev görmektedir. Bu yöntemle üretilen parçacıklar askıda kalarak koloidal bir süspansiyon oluşturmaktadır [73]. Şekil 1. 17.'de yağ içine su, su içinde yağ emülsiyonları gösterilmektedir. Fazlar arası gerilimleri oldukça düşüktür ve oluşan damlalar görünür dalga boyundan daha küçüktür, bu nedenle

saydam görünmektedirler. Kinetik ve termodinamik açıdan kararlıdırlar. Mikroemülsiyon yöntemi, çeşitli nanomalzemelerin tek başına veya diğer tekniklerle birlikte hazırlanmasına imkân sağlayan bir teknik olmaktadır. Yüksek fazlar arası dağılım mertebesi, çok küçük boyuttaki damlalar ve kimyasal reaksiyonların kontrol edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı, mikroemülsiyonlar, koloidal sistemlerin eşsiz bir sınıfını oluşturmaktadırlar [19].



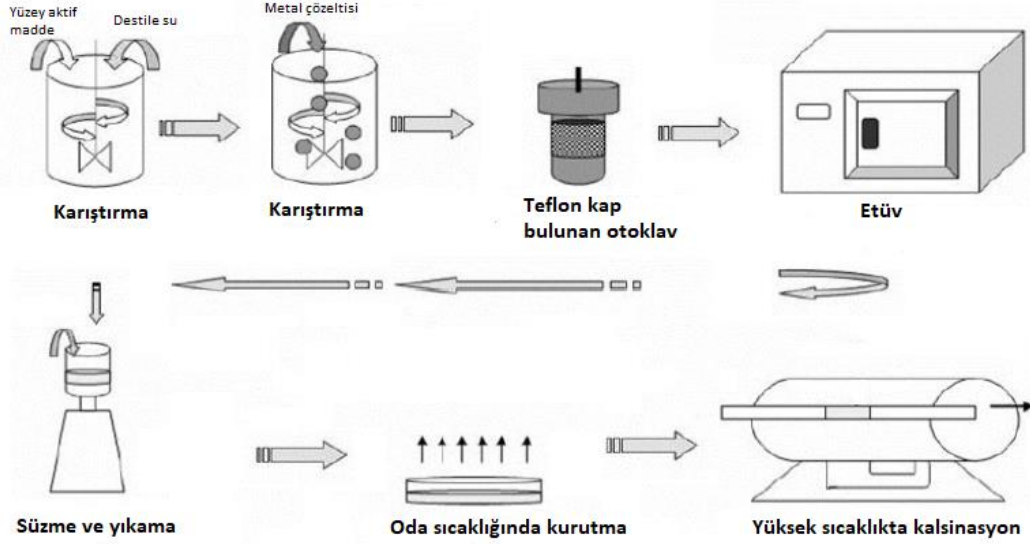
Şekil 1.17. Yağ-su, su-yağ emülsiyonu ile mikroemülsiyon şematik gösterimi [18].

### 1.3.3.3. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, oluşturulan sulu çözeltilerin otoklavlarda yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta kristalizasyonu prensibine dayanan bir nanopartikül üretim yöntemidir [75]. Sentezlenmesi planlanan materyalin bileşenleri bir kaptaki destile su ile belirli yöntemlerle karıştırılmakta, oluşturulan karışım içerisinde teflon bulunan otoklavlara konmakta ve belli bir sıcaklıkta bulunan etüvde belirlenen sürelerde bekletilmektedir. Etüvden alınan numune yıkanıp süzildikten sonra oda sıcaklığında belli bir süre kurutulmakta ve daha sonra belirli bir sıcaklıkta bulunan fırınlarda kurutulmakta içerisinde bulunan sudan arındırılmaktadır. Kurutma işlemi tamamlanan tozlar istenilen özelliklerde olup olmadığını kontrol edilmesi açısından çeşitli



analizlere tabi tutulmaktadır. Hidrotermal yöntem sentez basamakları Şekil 1.18.'de gösterilmektedir.



Başlangıçta kullanılan malzemeler, reaksiyonun sıcaklığı ve ısıtma süresi nanopartiküllerin boyutunu belirlemektedir [78]. Hidrotermal yöntem sırasında kullanılan başlangıç malzemesinin partikül şekli üzerindeki yoğun etkisi nedeniyle, konsantrasyonun ve saflığın yüksek olması gerekmektedir. Yüksek saflıkta malzemelerle yapılan çalışmalar, elementlerden, basit veya karmaşık oksitlere, karbonatlardan silikatlara kadar pek çok farklı yapıda malzemenin üretilebileceğini göstermektedir. Hidrotermal sentez yöntemi ile özel fiziksel özelliklere sahip yeni bileşenlerin ve yüksek basınç ve sıcaklık altında çoklu malzeme sistemleri oluşturulabilmekte ve incelenmektedir [21].

Hidrotermal yöntem, özel ekipman gerektirmesine rağmen, boyutları kontrol edilebilen ve yüksek kaliteli malzemelerin üretimi için basit bir yöntem olarak kabul edilebilmektedir. Üretilen malzemelerin şekil ve boyutlarının kontrol edilebilirliği, düşük maliyetli oluşu, beklenmedik reaksiyonların önlenmesi ve geleneksel üretim yöntemleri ile elde edilemeyen nano morfolojilerin oluşturulabilmesi gibi avantajları mevcuttur [21]. Hidrotermal yöntem, otoklav maliyeti haricinde hızlı, temiz ve ekonomik bir yöntem olarak nitelendirilebilmektedir. Özellikle, kolayca

erişilebilen çözücülerin kullanıldığı bu yöntem, geniş bir malzeme yelpazesinin sentezlenmesi için etkili ve verimli olmaktadır. Ayrıca, hidrotermal sentezin basit yapısı ve nispeten düşük işletme maliyetleri, araştırma laboratuvarlarında ve endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini artırmaktadır. Bu nedenle, hidrotermal yöntem, malzeme sentezi ve araştırma alanlarında popüler bir seçenek haline gelmiştir.

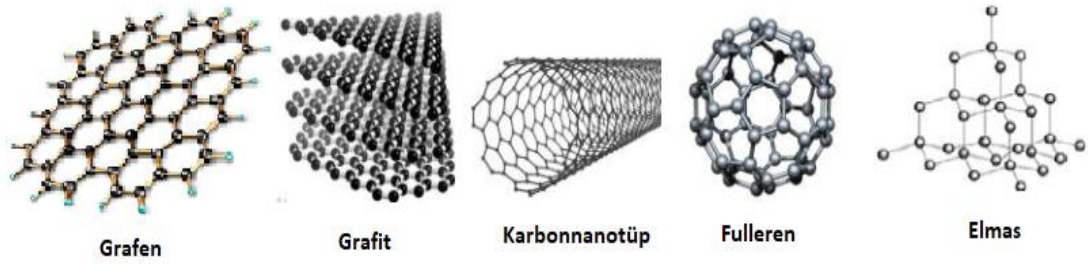
Diğer sentez yöntemlerine kıyasla hidrotermal yöntem ile, tozlar çözeltiden doğrudan kristal veya amorf yapıda oluşturulabilmekte, partikül şekli kullanılan başlangıç malzemesi ile belirlenebilmekte, partikül boyutu hidrotermal sıcaklıkla belirlenebilmektedir. Sentezlenen bileşimlerin kontrol edilebilirliği oldukça yüksektir. Bu yöntemle elde edilen tozlar genellikle sinterleme sırasında yüksek derecede reaktif olması sebebiyle, klasik yöntemlerle sentezlenen malzemelerden daha homojen ve düşük sinterleme sıcaklıklarında bile iyi sonuçlar vermektedir. Hidrotermal sentez çoğunlukla kalsinasyon veya öğütme gibi ek işlemlere ihtiyaç duymamakta, bu da üretim sürecini daha basit ve verimli hale getirmektedir. Bu özellikler, hidrotermal yöntemi malzeme sentezi alanında tercih edilen bir seçenek haline getirmektedir [75].

## BÖLÜM 2

### ELEKTROT MALZEMELERİ

#### 2.1. ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK GRAFEN

Elektrot malzemeleri, süperkapasitörlerin performansını belirlemede kritik bir role sahiptir ve bu malzemeler üzerine yapılan araştırmalar büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan elektrotlar genellikle daha yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır, bu da nanoyapılı ve 3 boyutlu malzeme üretimiyle artan yüzey alanlarına odaklanılmasını gerektirmektedir [62]. Karbon, doğada oldukça yaygın olan bir elementtir ve çeşitli bağlanma şekilleriyle farklı allotroplar oluşturabilmektedir. En yaygın karbon allotropları Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi elmas, fulerenler, nanotüpler, grafen ve grafit bulunmaktadır [23]. Elmas, karbon atomlarının dört bağ yaparak kristal bir yapı oluşturduğu bir allotroptur. Son derece sert, parlak ve iletken olmayan bir malzemedir. Takılar, kesme aletleri ve endüstriyel uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fullerenler, karbon atomlarının düzgün bir yapıda düzenlenerek top şeklinde halkalar oluşturduğu yapısal bir allotroptur. Nanotüpler, tek veya çok katmanlı karbon tabakalarının bir tüp şeklinde sarılmasıyla oluşmaktadır. Çok yüksek mukavemet ve elektriksel özelliklere sahip oldukları için nanotüpler, elektronik, malzeme bilimi ve nanoteknoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır. Grafen, karbon atomlarının tek atom kalınlığında düzlemsel bir yapı oluşturduğu bir allotroptur. Son derece güçlü, esnek, hafif ve mükemmel bir elektrik iletkenidir. Elektronik, malzeme bilimi, nanoteknoloji ve enerji depolama gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahiptir. Grafit, grafenin birbirine paralel tabakalar halinde oluşmuş yapısıdır.



Şekil 2.1. Karbon allotroplarının yapıları [79].

Grafen, tek atom kalınlığında düzlemsel bir yapıya sahip olan ve karbon atomlarından oluşan bir allotroptur. Birçok üstün özelliklere sahiptir [23]. Grafen, mükemmel bir elektrik iletkenidir. Tek atom kalınlığında olması ve  $\pi$  bağlarının düzlemsel yapısı, elektronların serbestçe hareket etmesine izin verir, bu da grafenin yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmasını sağlamaktadır. Grafen, elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilir geniş bir yüzey alanına sahiptir. Bu özellik, sensörler, biyosensörler ve elektrokimyasal hücreler gibi uygulamalarda grafenin kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Geniş bir dalga boyu aralığında yüksek optiksel geçirgenliğe, yüksek termal iletkenliğe sahiptir, son derece güçlü ve esnektir tek atom kalınlığında olmasına rağmen yüksek bir mukavemete sahiptir.

Grafenin karbon karbon bağları arasında bulunan 0,142 nm bağ uzunluklu kuvvetli kovalent bağlar sayesinde yüksek mekanik özelliklere sahiptir [86]. Tek katmanlı grafen, yaklaşık olarak 1100 GPa'lık bir Young modülüne ve 130 GPa'lık bir çekme mukavemetine sahiptir. Bu değerler, grafenin son derece yüksek dayanıklılığa ve sertliğe sahip olduğunu göstermektedir. Oda sıcaklığındaki iletkenliği  $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , yüzey alanı yaklaşık  $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olup geniş yüzey alanından oluşmaktadır [100,101]. Termal iletkenliği  $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  olup karbon nanotüpler ve bakır, gümüş, altın, gibi metallere daha iyi iletkenlerdir, tek kat grafen %97,7 optik geçirgenlikte [87].

Grafen, altıgen yapı içinde tek tabakalı karbon atomlarından oluşurken, birkaç karbon atomu tabakasına sahip olan yapıya grafen nanoplate (GNP) adı verilmektedir [88]. Birkaç grafen katmanından oluşan GNP, grafenin avantajlı özelliklerinden yararlanırken aynı zamanda daha fazla mekanik dayanıklılık ve termal kararlılık gibi yüksek dereceli grafitli malzemelerin özelliklerini de içermektedir [89]. Büyük ölçekte

üretilebilmeleri ve ticari olarak daha düşük maliyetle temin edilebilmeleri sebebiyle GNP çeşitli uygulamalarda grafenin yerine veya onunla birlikte kullanılmaktadır [90].

Karbon ve allotropları, özellikle elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler gibi süperkapasitörler için yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleridir. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanı/ağırlık oranına sahiptirler, bu da elektrotların etkin yüzey alanını artırır ve daha fazla elektrolit ile etkileşime girmelerini sağlamaktadır. Ayrıca, uzun çevrim ömrüne, mükemmel elektrokimyasal stabiliteye ve yüksek elektrik iletkenliğine sahiptirler, bu da süperkapasitörlerin daha verimli ve dayanıklı olmasını sağlamaktadır. Bu özellikler, karbon ve allotroplarının enerji depolama cihazlarında yaygın olarak tercih edilmesini sağlamaktadır [91]. GNP'ler yüksek yüzey alanına sahip, tek katmanlı 2 boyutlu (2D) karbon atomlarının benzersiz bir morfolojisine sahiptirler. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, mekanik mukavemetleri ve iyi kimyasal stabiliteleri sayesinde süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [92-93]. GNP'ler, enerji yükü kapasitesini arttırdığı için psodökapasitif malzemelerin eklenmesi için uygun bir alt tabaka sağlar, elektrotların yüzey alanı ve iletkenliğini arttırmak bu şekilde özgül kapasitansı yükseltmek için kullanılmaktadır.

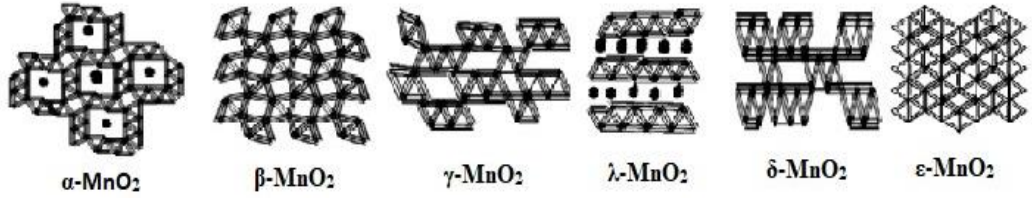
## **2.2. ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK MnO<sub>2</sub>**

Manganez oksitler son yıllarda çeşitli uygulama alanları için önemli bir araştırma konusu olarak ilgi çekmektedir. Bu ilgi, manganez oksitlerin sahip olduğu ayırt edici fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklanmaktadır. Manganez oksitler, kataliz, iyon değişimi, moleküler adsorpsiyon, biyosensörler ve enerji depolama gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler. Manganez oksitlerin sahip olduğu bu özellikler, çeşitli endüstriyel ve bilimsel alanlarda potansiyel olarak önemli bir rol oynamasını sağlamaktadır. Bu nedenle, manganez oksitlerin araştırılması ve geliştirilmesi, gelecekte daha da geniş bir uygulama alanına sahip olacak olmalarına olanak sağlamaktadır [27].

Elektrot malzemesi olarak genellikle Fe, Co, Ni, Cu, Mn gibi geçiş metal oksitleri kullanılmaktadır. Geçiş metalleri arasında MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> ve türevleri

gibi manganez bazlı oksitler nanoyapıları ve morfolojik özellikleri sayesinde çeşitli elektrokimyasal depolama cihazlarında geniş bir uygulama alanı oluşturmaktadırlar.  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  ve  $MnO_2$  geçiş metali oksitlerinin özgül kapasiteleri sırasıyla 755, 936, 1018 ve 1232mAh/g olması sebebiyle diğer mangan bazlı oksitlere nazaran  $Mn^{+4}$  içeren  $MnO_2$ 'in  $Mn^{+3}$  ve  $Mn^{+2}$  içeren  $Mn_2O_3$  ve  $Mn_3O_4$ 'den daha yüksek özgül kapasiteye sahip olduğu için elektrot malzemesi olarak kullanımı daha elverişlidir [31].

$MnO_2$ ,  $MnO_6$  oktahedron birimlerinin  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$  polimorfları olarak bulunabilmektedir [28]. Polimorflar Şekil 2.2.'de görüldüğü üzere farklı atomik dağılımlara sahip olduğu için kristal yapıda farklılıklara sebep olmaktadır.  $\gamma$ - $MnO_2$  kristal yapısının aktivitesi diğer kristal yapılara göre daha yüksektir.



Şekil 2.2.  $MnO_2$  'lerin polimorflarının kristal yapıları [94].

Geçiş metali oksitleri, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlayabilen yüksek özgül kapasitansları ve düşük empedansları nedeniyle süper kapasitörler için elektrot malzemelerinden biri haline gelmiştir.  $MnO_2$ , yüksek teorik özgül kapasitansı, geniş voltaj aralığı, doğada bol olarak bulunabilmesi, düşük maliyetle üretilebilmesi ve çevre dostu avantajları nedeniyle birçok geçiş metal oksidi arasında öne çıkmaktadır. Ancak, kusurlu bir yapıya sahip olması, zayıf iletkenliğe, düşük iyon göç hızına ve manganez dioksitin zayıf yapısal stabilitesine yol açabilmektedir. Bu kusurların giderilmesi veya azaltılması için çeşitli malzemelerle desteklenmesi gerekmektedir [29]. Manganez dioksit gibi iletkenliği düşük olan malzemelerin iletkenliği yüksek karbon nanotüp, aktif karbon veya grafen gibi malzemelerle birleştirilmesi, kompozit malzemelerin üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu şekilde, kompozit malzemelerin elektrik iletkenliği artırılabilir ve dolayısıyla kapasitör uygulamalarında daha etkili performans elde edilebilmektedir. Bu tür kompozit malzemeler, hem yüksek enerji depolama kapasitesi sağlayabilir hem de düşük dirençli bir ortam oluşturarak hızlı

şarj/deşarj işlemlerine imkân tanıyabilmektedir. Bu nedenle, karbon bazlı iletken malzemelerle manganez dioksitin birleştirilmesi, süperkapasitör ve diğer enerji depolama sistemlerinde verimliliği artırmak için uygun bir uygulama olabilmektedir [30].

Süperkapasitörlerde kullanılan mangan oksitleri, bir dizi farklı nano boyutta sentez yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemler arasında kimyasal çöktürme, hidrotermal yöntem, sol-jel yöntemi, elektrokimyasal yöntem, sprej piroliz ve diğerleri bulunmaktadır. Her bir yöntem, belirli koşullar altında farklı yapısal ve morfolojik özelliklere sahip mangan oksitlerinin sentezlenmesini sağlamaktadır. Örneğin, hidrotermal yöntem, yüksek sıcaklık ve basınç altında su ortamında mangan oksitlerinin sentezlenmesine olanak tanırken, kimyasal çöktürme yöntemi daha düşük sıcaklıklarda ve çözelti içinde belirli kimyasal reaktiflerin kullanılmasıyla gerçekleşir. Bu farklı yöntemler, mangan oksitlerinin belirli uygulamalara uygun özelliklerle sentezlenmesini sağlamaktadır. Mangan oksitler, indirgeyici ajanlar veya elektrokimyasal işlemler kullanarak sentezi gerçekleştirilebilir. Potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) sulu çözeltide, askorbik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), potasyum borhidür ( $\text{KBH}_4$ ), sodyum ditiyonat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), potasyum persülfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ve  $\text{Mn(II)}$  tuzları gibi indirgenler kullanılarak indirgenmesiyle üretimi gerçekleştirilebilmektedir.  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ve  $\text{MnSO}_4$  çözeltisine daldırılmış metal ve grafit levhalar üzerine elektrokimyasal anodik biriktirme yöntemi ile  $\text{MnO}_2$  üretilmektedir. Mangan asetat ( $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ve sitrik asit başlangıç maddesi olarak kullanılarak sol-jel yöntemi ile nanoyapılı mangan oksit sentezlenebilmektedir. Püskürtme ile biriktirilmiş metalik mangan filminin anodik yükseltgenmesi ile ince film şeklinde mangan oksit sentezi sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal anodik yükseltgeme sırasında ince metalik mangan filmi, spesifik kapasitansı yüksek olan gözenekli ve dallı yapıda mangan okside dönüştürülebilmektedir. Katodik ve anodik elektro biriktirme metotları ile değişik özelliklere sahip  $\text{MnO}_2$  sentezlenebilmektedir [31].

## BÖLÜM 3

### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

#### 3.1. MnO<sub>2</sub> VE GRAFEN BAZLI ELEKTROTLAR

Sibel Kasap, yaptığı çalışmada kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile nikel metal iskeletler üzerine üç boyutlu gözenekli köpüklü grafen yapılar üretmiştir ve ürettiği bu grafen yapılarını hidrotermal yöntem ile MnO<sub>2</sub> kompozitleri katkılamıştır. Oluşturduğu bu yapıların morfolojik yapısını X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleri kullanarak analizini gerçekleştirmiştir. 200-3000 cm<sup>-1</sup> dalga boyları aralığında 532 nm uyarımlı laser ışını kullanılarak Raman spektroskopisi gerçekleştirilmiştir ve 200 cm<sup>-1</sup> ile 1000 cm<sup>-1</sup> arasında β – fazına ait MnO<sub>2</sub> yapısının karakteristik tepesi olan ait 667 cm<sup>-1</sup> dalga boylu keskin tepe gözlemlenmiştir. Üretilen yapılara ait kristalografik özellikleri ve faz analizleri X-ışınları kırınımı (XRD) cihazı ile incelenmiş ve MnO<sub>2</sub> yapısının β – fazına ait karakteristik pikler tespit edilmiştir [30].

Xia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntem kullanarak karbon nanotüp ve MnO<sub>2</sub> bazlı kompozitler üretmişlerdir. Ağırlıkça %72 MnO<sub>2</sub>, %28 karbon nanotüp bileşimine sahip nanokompozitlerinin X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskopisi yöntemleri kullanarak analizi gerçekleştirilmiştir. Oluşan bu kompozitin 2-8 nm gözenek boyutuna, 237,8 m<sup>2</sup>/g'lik geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. 0 ila 0,9 V arasında 10 ila 100 mV/s arasında değişen farklı tarama hızlarında çevirimli voltmetri (CV), 10 kHz ila 0,01 Hz frekans aralığında, 10 mV/s genliğinde impedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre karbon nanotüp ve MnO<sub>2</sub> katkılı kompozitlerin spesifik kapasitansı ve akım yoğunluklarının katılanmamış hallerine nazaran yüksek performanslar sergilediği görülmüştür [27].



A.Tounsi ve arkadaşları, FTO(Flor katkılı SnO<sub>2</sub>)-MnO<sub>2</sub>-grafen ince filmlerin elektrokimyasal pul pul dökülme yöntemi ile sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ramanspektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. X ışını kırınımı (XRD) yöntemiyle incelenmiş, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve UV-Vis spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Oluşturulan kompozitlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için çevrimsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Grafen kullanılarak ve kullanılmadan oluşturulan kompozitlerin performansları karşılaştırılmış, spesifik kapasitans 5 mV·s<sup>-1</sup>'de, grafenle 192,3 F g<sup>-1</sup> ve grafen olmadan 73,5 F g<sup>-1</sup> olarak bulunmuş, grafenin eklenmesi ile kapasitansta oluşan bu artış enerji depolama cihazları için uygun potansiyel malzemeler olduklarını göstermiştir. Oluşturulan bu kompozit malzeme asimetrik bir süper kapasitörde, 25 W/kg spesifik güçte 3 W h kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu göstererek olumlu sonuçlar göstermiştir. Ayrıca, 1000 döngü sonrasında dahi süper kapasitör kapasitesinin %99'unu koruduğu görülmüştür [32].

V.M. Vimuna ve arkadaşları, süper kapasitör elektrot malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit ile sentezlenmiş  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanopartiküllerini (MnO<sub>2</sub> / rGO) üretmek için 100°C, 120°C ve 140°C'da hızlı ve kolay bir yöntem olan hidrotermal yöntemi kullanmışlardır. Reaksiyon sıcaklığını 120°C optimize ederek elde edilen bileşenlerle ölçümler yapmışlardır. Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile grafen oksit bazlı MnO<sub>2</sub> kompozit oluşumu gözlemlenmiştir. MnO<sub>2</sub>/rGO@120 kompozitinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü, rGO yüzeyinin pula benzer şekilde MnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile çevrelendiği görülmüştür. MnO<sub>2</sub>@120 ve MnO<sub>2</sub>/rGO@120 bileşenlerinin elektrokimyasal özellikleri, çevrimli voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümlerinin analizleri yapılmıştır. MnO<sub>2</sub>/rGO@120, 1 mA akımda 413 Fg<sup>-1</sup>'lik çok daha büyük bir özgül kapasitans sergilemiş ve 260 W kg<sup>-1</sup> özgül güçle 14,3 Wh kg<sup>-1</sup> maksimum özgül enerji sağlamıştır. Ayrıca, 3 mA akımda 5000 şarj/deşarj döngüsünden sonra da simetrik süper kapasitörün %99,7 verimliliğinin korunduğu izlenmiştir. 120 °C sıcaklıkta enerji depolama uygulamaları için arzu edilen sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür [34].

D.N. Kang ve arkadaşları, süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak nanoyapılı geçiş metal oksit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Elektroforetik biriktirme ve termal indirgeme yöntemleri kullanılarak nikel köpük üzerine RGO sentezlemişlerdir. Ardından elektrokaplama yoluyla 30 saniye boyunca uygulanan 0,6 V potansiyel ile RGO üzerine MnO<sub>2</sub> biriktirilmiştir. Yüzeylerin morfolojileri ve yapıları ayrıntılı olarak analiz edilmiş ve MnO<sub>2</sub> parçacıklarıyla sentezlenmiş grafen bazlı gözenekli kompozit elektrotların elektrokimyasal performansı kapsamlı şekilde analiz edilmiştir. Çok sayıda yaklaşık 5-50 nm çaplı MnO<sub>2</sub> partikülü, RGO üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış olduğunu gözlemlemişlerdir. Galvanostatik şarj/deşarj testi sonuçları sonucu elektrotun özgül kapasitans değerinin 1 A·g<sup>-1</sup> akımda yaklaşık 432 F·g<sup>-1</sup>, akım yoğunluğu 10 A·g<sup>-1</sup>'e yükseltildiğinde başlangıçtaki özgül kapasitansın yaklaşık %55'i muhafaza edildiği, ayrıca MnO<sub>2</sub>/RGO 500 şarj/deşarj döngüsü sonucu başlangıçtaki özgül kapasitansın %97,5'inin korunduğu döngü stabilitesi izlenmiştir [35].

R. Nasser ve arkadaşları, hidrotermal yöntem ve ultrasonik işleme grafen oksitle sentezlenmiş verimli ve yeni kobalt katkılı MnO<sub>2</sub> nanoçubukları sentezlemişlerdir. Oluşturulan bu nanopartiküllerin XRD, XPS, TEM, HRTEM analizi yapılarak MnO<sub>2</sub> nanoçubuklarının grafen oksit tabakaları üzerinde güzel bir dağılım gösterdiği tespit etmişlerdir. Kobalt katkılı MnO<sub>2</sub> nanoçubukları ve grafen oksit elektrotları 0.5 A g<sup>-1</sup> akımda 397 F g<sup>-1</sup> yüksek özgül kapasitans değeri, yüksek oran kapasitesi (20 A g<sup>-1</sup>'de 328 F g<sup>-1</sup>) ve 10 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 4000 çevrim sonuna %2,5 bozulma ile şarj/deşarj oranıyla çok iyi elektrokimyasal performans göstermiştir. Grafen oksit (MCo(0.25)/GO) ile sentezlenmiş kobalt katkılı MnO<sub>2</sub>'nin, 590 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda 35.3 Wh kg<sup>-1</sup> yüksek enerji yoğunluğu ile 2.3 V'a kadar geniş bir potansiyel aralığına sahip olduğu görülmüştür. Yüksek güç yoğunluğunda ise (5,6 kW kg<sup>-1</sup>) 25,8 Wh kg<sup>-1</sup> enerji yoğunluğu değeri korunmuştur. Bu nedenle sentezlenen yüksek elektrokimyasal performansa sahip MCo (0.25) / GO nanokompozitinin, yeni nesil asimetrik süper kapasitör cihazları için uygulamaya uygun ve yüksek potansiyele sahip olduğunu belirlemişlerdir [36].

B.S. Singu ve K.R. Yoon, grafen oksit (GO) ve KMnO<sub>4</sub> kullanılarak sülfürik asit ile indirgenmiş grafen oksit-manganez oksit (rGO-MnO<sub>2</sub>) nanokompozitinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. rGO-MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin kristal yapısı, morfolojisi, termal,

gözenek boyutu ve diğer fiziksel özellikleri, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve Brunauer-Emmett-Teller analizi ile analiz etmişlerdir. rGO-MnO<sub>2</sub> nanokompoziti, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte maksimum özgül kapasitans 290 F g<sup>-1</sup>, maksimum enerji yoğunluğu 25.7Wh kg<sup>-1</sup> ve maksimum güç yoğunluğu 8008.7Wkg<sup>-1</sup> elektrokimyasal performans 5000 çevrim sonunda özgül kapasitansın %87.5'in korunduğunu tespit etmişlerdir. Bu yüksek elektrokimyasal özelliklerin MnO<sub>2</sub> nanoçubukları ve grafen nano tabakaları arasındaki uyumdan ayrıca grafenin yüksek iletkenlik ve kapasitif özelliklerinden kaynaklandığı sonucuna ulaşmışlardır [42].

### **3.2. BU ÇALIŞMANIN ÖZGÜN DEĞERİ**

Bu tez çalışmasının amacı, bileşenlerin konsantrasyonuna göre üretim parametrelerini değiştirerek, grafen nanoplakaların (GNPs) katmanlı boşlukları arasında ve karbon kumaş yüzeylerinde nanotüp geometri MnO<sub>2</sub>'nin sentezlenmesi için en uygun üretim koşullarını belirlemektir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip süper kapasitörler elde edebilmek için çeşitli kompozit elektrot malzemelerinin hazırlanması planlanmıştır. Ayrıca, üretilen elektrotların elektrokimyasal testleri yapılarak, elektrolit sıvıları ile fiziksel ve kimyasal etkileşimleri incelenerek ve GNPs ile MnO<sub>2</sub> kombinasyonunun sinerjik etkisi detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Üretilen elektrotların karakterizasyon işlemleri de yapılarak, en iyi performansı gösteren elektrotun elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda, esnek yapılı elektrotların geniş yüzey alanı ve iletkenlik kombinasyonu sağlanarak, gerçek ortam koşullarındaki elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Ayrıca, bu çalışma kapsamında üretilen elektrotlar, literatürdeki benzerleriyle karşılaştırılarak performans farklılıkları analiz edilmiştir. Böylece GNPs ve MnO<sub>2</sub> bileşenlerinin sinerjik birleşiminin üstün özelliklerinden yararlanılarak enerji depolama sistemleri için kullanılmak üzere yük depolama kapasiteleri yüksek, geniş yüzey alanlı ve çevre dostu bir süperkapasitör üretimi gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. KULLANILAN MALZEMELER

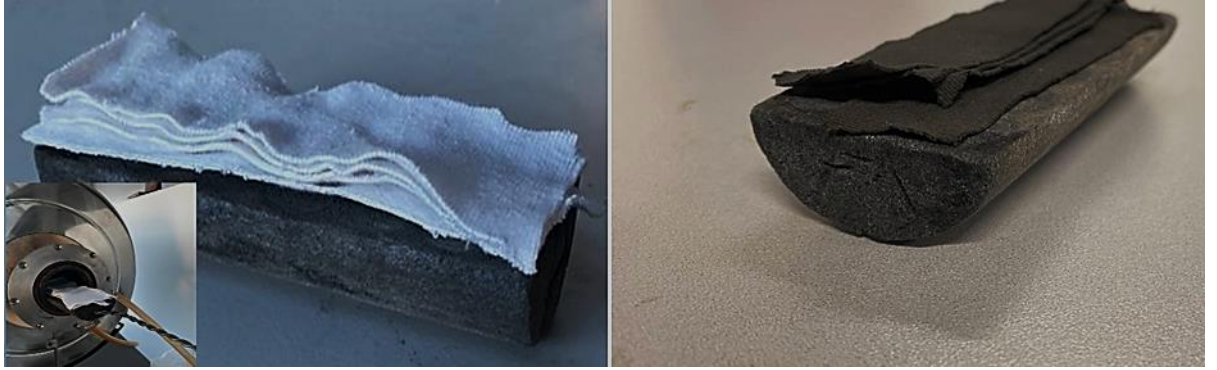
Bu çalışmada, enerji depolama teknolojilerinde verimliliği ve kapasiteyi artırabilmek için süperkapasitörlerde kullanılacak bir elektrot malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla akım toplayıcı olarak 5x10 cm boyutlarında üretilen karbon kumaşlar kullanılmıştır. Elektroaktif madde olarak ise manganez dioksit ( $MnO_2$ ) ve GNPs partikülleri kullanılması planlanmıştır. Bu partiküllerin karbon kumaş yüzeyine entegre olması için hidrotermal yöntemle sentez metodu kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem ile sentez yöntemi için Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklavlar kullanılmıştır. Belirtilen tüm deneyler, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Malzeme Araştırma ve Geliştirme Merkezi'ndeki laboratuvar ekipmanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2. ELEKTROT MALZEMELERİ

##### 4.2.1. Karbon Kumaş Üretimi

Elektrot malzemesi olarak %100 pamuklu kumaştan elde edilen 5x10 cm boyutlarında kesilen kumaş parçaları kullanılmıştır. Bu kumaş parçaları öncelikle bir beherde 1:1:1 oranlarında hazırlanan etanol, saf su ve aseton karışımına daldırılmıştır ve 10 dakika boyunca bu karışım içinde bekletilmiştir. Daha sonra 60 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Bu kurutma işleminin amacı karbon kumaş üzerinde bulunabilecek organik kalıntıları gidermektir. Ardından her bir kumaş parçası karbonizasyon işlemleri için atmosfer kontrollü tüp fırına alınarak fırın içindeki ısıyı homojen alabilmesi için tek tek fırına yerleştirilmiş, atmosfer kontrollü tüp fırın dakikada 5 °C ısı artışıyla argon gazı eşliğinde 800 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmiştir. Fırının sıcaklığı oda koşuluna ulaştığında kapağı açılmış karbonize edilmiş kumaş parçaları alınmıştır. Elde edilen her bir kumaş parçasının elektriksel iletkenliği multimetre ile kontrol edilmiştir. Örnek olarak üretilmiş karbon kumaş

Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda karbonize edilmiş kumaşların multimetre ile yapılan ölçümlerinde özdirençlerinin yaklaşık  $3,5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  olduğu tespit edilmiştir. Tespit edilen bu değerin alüminyumun özdirencine ( $2,8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ) çok yakın olması sebebiyle üretilen karbon kumaşların akım toplayıcı olarak kullanılmaya uygunluğu düşünülmüştür.



Şekil 4.1. Karbon kumaş üretimi.

#### 4.2.2. Hidrotermal Yöntemle $MnO_2$ Sentezi

Bu çalışmada  $MnO_2$  bileşiğinin sentezi için suda çözünmesi kolay olan ve ikincil bileşik oluşturmayan  $KMnO_4$  bileşiği kullanılmıştır. Bu bileşiğin sentezi için düşük sıcaklık gerektiren, maliyeti ucuz ve basit bir yöntem olan hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Oluşturulan çözeltinin konsantrasyonu, sıcaklık ve süre hidrotermal yöntemle sentezi gerçekleştirilecek bileşenin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde zaman ve sıcaklık değerleri 6 saat ve  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmada iki adet beher kullanılarak 7 ml deiyonize su içerisinde solüsyonlar elde edilmiştir. İki adet beher içerisinde 100 mg  $KMnO_4$ , 20  $\mu\text{l}$  HCl (Hidriklorikasit) ve 100 mg  $KMnO_4$ , 20  $\mu\text{l}$  HCl (Hidriklorikasit), 5 mg GNPs bileşenleri 7 ml deiyonize su içerisinde çözdürülerek iki ayrı solüsyon oluşturulmuştur. Oluşan bu solüsyonların ağızları parafilm ile kapatılarak 2 saat ultrasonik banyoya alınmış ve homojen bir karışım elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen bu karışımlar otoklavlara alınarak içerisine önceden hazırlanmış 5x5 cm boyutlarında karbon kumaşlar eklenmiştir. Olası buharlaşma sorununun önüne geçmek için otoklavların kapakları dikkatli bir şekilde sıkıca kapatılması sonrasında  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat fırında ısıtılarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra otoklavlar

fırından alınarak oda sıcaklığına gelene dek soğutulmuştur. Soğuma işlemi gerçekleşikten sonra içerisinde bulunan karbon kumaşlar alınıp ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Deiyonize su ile yıkama işlemi karbon kumaş üzerinde var olabilecek kalıntıların giderilmesi içindir. Yıkama işleminin ardından karbon kumaşlar cam bir levha üzerine alınarak 60°C sıcaklığa ayarlanmış fırına koyularak kumaş içerisinde bulunan nemin giderilmesi ve kristallerin olgunlaşması amacıyla 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu işlemler sonucunda oluşan elektrotlar, elektrokimyasal performans değerlendirmesi ve malzeme karakterizasyonu için hazır hale getirilmiştir.

#### **4.2.3. Malzeme Karakterizasyonu**

Üretimi gerçekleştirilen elektrotların, fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), X ışını kırınım analizi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bruker Alpha Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi ile Attenuated Total Reflectance (ATR) cihazıyla 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ve iletim modunda 2  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte üretilen elektrotlarda oluşan metal oksitlerin kimyasal bağ yapıları incelenmiştir. Rigaku Ultima IV marka XRD cihazı ile 5–90° aralığında sabit bir monokromatörle 40 kV ve 40 mA'da Cu tabanlı X-ışınları kullanılarak oluşan metal oksitlerin kristal yapısı gözlemlenmiştir. Bu elektrotların Carl Zeiss tarama elektron mikroskobu ULTRA PLUS (SEM) cihazı, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM, Thermo Scientific Talos F200S) kullanılarak mikroyapısı ve morfolojik incelemesi ise analiz edilmiştir.

#### **4.3. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER**

Üretilen elektrotların PARSTAT 4000 potansiyometre cihazı kullanılarak oda sıcaklığında elektrokimyasal performansları, çevrimli voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ölçümleri yapılarak analiz edilmiştir. Elektrokimyasal performans testleri için üç elektrotlu bir düzenek kurulmuştur. Çalışma elektrotu olarak üretimini gerçekleştirdiğimiz elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise grafit bir çubuk kullanılmıştır. Elektrolit sıvısı olarak kullanılmak üzere deiyonize su kullanılarak 6 M KOH çözeltisi (18.25 Mohm) hazırlanmıştır. Üretilen elektrotların  $0.5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ 'lik kısmı elektrolit içerisine daldırılarak 0 ile 0,8

V potansiyel aralığında CV ölçümleri, 0,2-2 A/cm<sup>3</sup> akım yoğunluklarında ise GCD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen deşarj süresine bağılı olarak her bir elektrotun özgül kapasitansı (Cs), Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır [99].

$$Cs = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times S} \quad (4.1)$$

Cs milifarad cinsinden elektrodun birim hacim başına depolayabileceği maksimum yük miktarını, I miliamper cinsinden deşarj akım sabitini ifade eder ve elektrot malzemesinin ne kadar hızlı deşarj olabileceğini belirler, t saniye cinsinden elektrotun tamamen deşarj olması için geçen zamanı, V volt cinsinden elektrotun işleyebileceği maksimum ve minimum voltaj aralığını, S çalışma elektrodunun hacmini ifade etmektedir. Her bir elektrotun enerji yoğunluğu denklem 4.2'deki formüle göre, güç yoğunluğu ise denklem 4.3'e göre hesaplanmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihaz ise şekil 5.5'te verilmiştir.

$$E = \frac{Cs \times V^2}{7.2} \quad (4.2)$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (4.3)$$

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

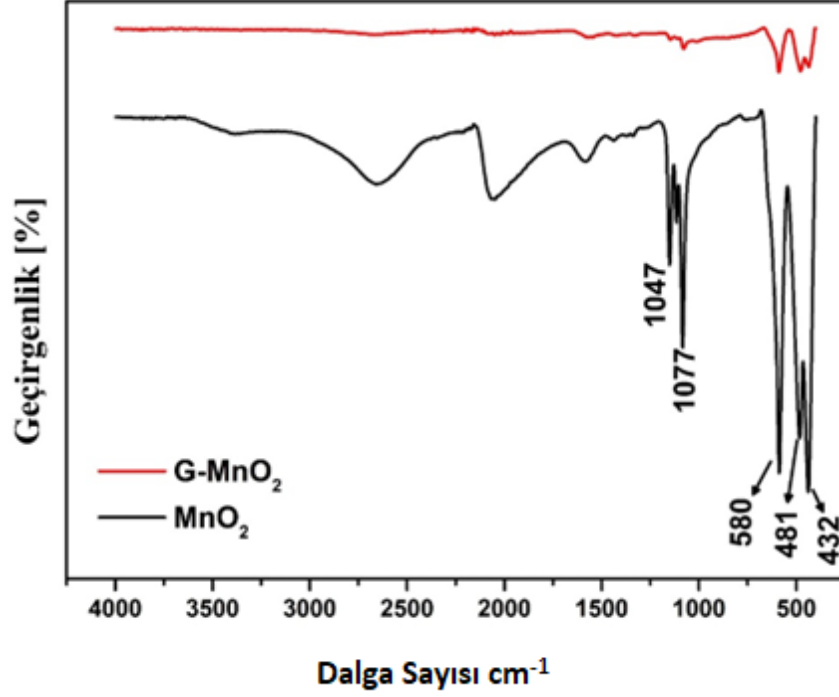
#### 5.1. MALZEME KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

##### 5.1.1. FTIR Analizi Sonuçları

GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> bileşenlerini karakterize etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların (IR) dönme ve titreşim hareketleriyle soğurulması prensibine dayanmaktadır. IR ışınlarının molekül üzerinde oluşturduğu bu karakteristik frekans değerleri moleküllerin bağ açısına ve uzunluğuna göre farklılık gösterebilmektedir. Fourier dönüşümü (FT) ile frekans serileri matematiksel olarak analiz edilebilecek frekans spektrumuna dönüştürülmektedir. Her maddenin kendisine özgü frekans spektrumu vardır. Moleküller bağların karakterizasyonunun yapıldığı bu yöntemde bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağlanma yerleri, bağların durumu ve molekül yapılarının aromatik mi alifatik mi olduğu belirlenebilmektedir.

Bu amaçla MnO<sub>2</sub> ve GNPs-MnO<sub>2</sub> bileşenlerinin 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında FTIR analizleri gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre 1047 ve 1077 cm<sup>-1</sup> dalga sayılı O-H bağlarından kaynaklı olduğu düşünülen pikler, gözlemlenen yaklaşık olarak 1750 ve 1250 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında oluşan piklerin muhtemelen karbon kumaş varlığından dolayı C-O, C=O bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir [39]. 580, 481, 432 cm<sup>-1</sup> dalga sayılı piklerin Mn-O bağlarından kaynaklı pikler olduğu düşünülmekte ve bu metal oksit bağlarının varlığı arzu edilen bileşiğin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

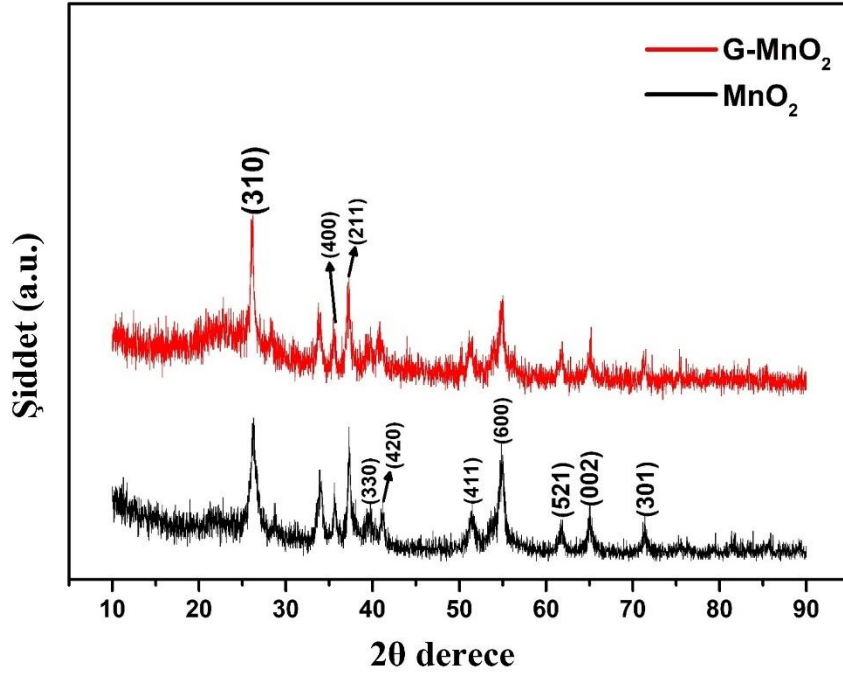




Şekil 5.1. MnO<sub>2</sub> bileşiklerinin FTIR sonuçları.

### 5.1.2. XRD Analizi Sonuçları

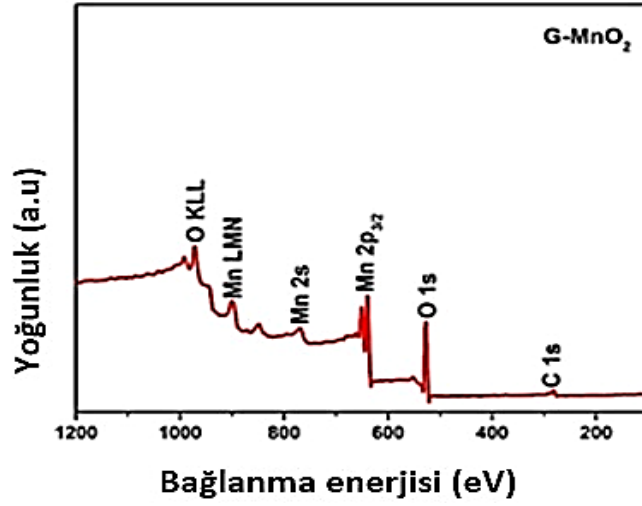
X ışını kırınım yöntemi (XRD) ile sentezlenen bileşenlerin kristalografik özelliklerinin analiz edilmesi sağlanmıştır. Bu yöntem numune üzerine gönderilen X ışınlarının kristal fazların kendilerine has atomik özelliklerinden dolayı farklı değerlerde kırınım oluşturması esasına dayanmaktadır. XRD sonuçlarında, MnO<sub>2</sub>'nin kumaş yüzeylerinde alfa fazı ağırlıklı olmak üzere farklı fazlarda olduğu anlaşılmaktadır. Grafenin kumaş yüzeyleri arasında MnO<sub>2</sub> çubuklarıyla bütünleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Şekil 5.2.'de görüldüğü üzere MnO<sub>2</sub> ve GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> bileşiklerinin kırınımları 2θ değerinde yaklaşık olarak 2θ = 26°, 35°, 37°, 41°, 51°, 55°, 61°, 65° ve 71° açı değerlerinde sırasıyla (310), (400), (211), (420), (411), (600), (521), (002) ve (312) düzlemlerine karşılık gelmekte ve α-MnO<sub>2</sub> fazının varlığı gözlemlenmektedir. Bunların dışında, 28° ve 33°'de gözlemlenen düşük yoğunluklu tepeler, muhtemelen spinel yapılı Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün (112) ve (103) düzlemlerine, tetragonal hausmannit fazını temsil etmektedir [102]. Alfa MnO<sub>2</sub> fazında gözlemlenen piklerin çoğu, beta veya gama MnO<sub>2</sub> fazlarınıninkilerle örtüşmekte ve bu da bu fazların varlığını göstermektedir.



Şekil 5.2. MnO<sub>2</sub> XRD sonuçları.

### 5.1.3. XPS Analizi Sonuçları

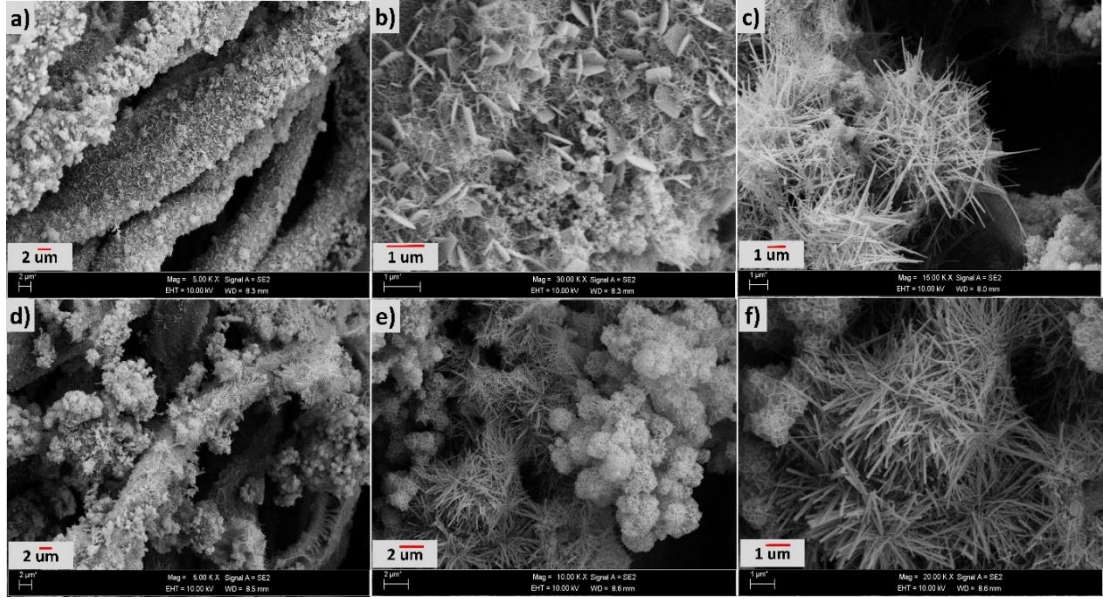
X ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), analizi yapılacak katı maddelerin yüzeyindeki atomların kimyasal özellikleri hakkında bilgi edilmesini sağlayan bir yöntemdir. İncelenecek olan yüzeydeki atom ya da moleküllere gönderilen X-ışını sayesinde moleküllerde bulunan elektronlar uyarılması, uyarılan elektronlar koparılması ve bu elektronların enerjileri ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Şekil 5.3. 'de görüldüğü üzere elde edilen XPS analizi sonuçlarına göre Mn 2p<sub>3/2</sub> yörüngesi, O 1s yörüngesi ve C 1s yörüngesinin varlığı gözlenmektedir. Bu Mn 2p<sub>3/2</sub> orbitalleri Mn-O bağının oluşumunun ve C'un 1s orbitali ise de grafenin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.3 XPS Analizi Sonuçları.

#### 5.1.4. SEM Analizi Sonuçları

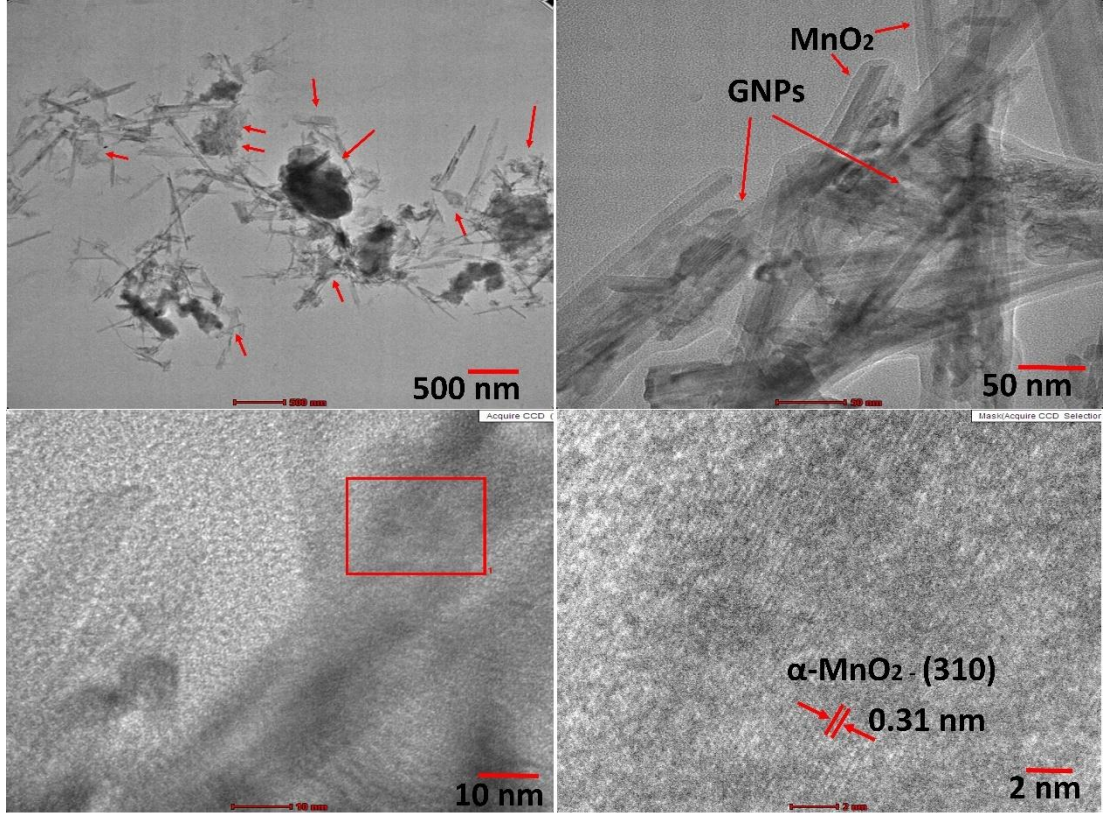
Üretilen elektrotların SEM görüntüleri Şekil 5.4.'te ayrıntılı olarak sunulmuştur. Sonuçlar, her iki elektrotun da kumaş yüzeylerinde tam bir kaplama oluşturduğunu göstermektedir. Görüntüler yakından incelendiğinde, Şekil 5.4. a-b-c) bölümünde MnO<sub>2</sub> elektrotunun katmanlı, granüler ve çubuk benzeri yapılar sergilediği, Şekil 5.4. d-e-f) bölümünde ise GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotunun ise ağırlıklı olarak çubuk benzeri ve granüler yapılar gösterdiği gözlemlenmiştir. Çubuk benzeri yapılar yaklaşık 50 nm boyutunda olup, katmanlı yapılar ise 40 nm kalınlığında olduğu görülmektedir. Granüler yapıların iç içe geçmiş katmanlar ve gözenekli yapıda olduğu gözlemlenmektedir. Bu yoğun ve çeşitli yapılar nedeniyle grafen varlığı gözlemlenememiştir. Bu nedenle GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotunun TEM analizi yapılmış ve sonuçlara göre burada da katmanlı ve çubuk benzeri yapıların iç içe geçmiş formlarda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.4. a-b-c)  $MnO_2$  ve d-e-f) GNPs katkılı  $MnO_2$  elektrodu SEM görüntüleri.

### 5.1.5. TEM Analizi Sonuçları

$MnO_2$ 'nin hidrotermal yöntemle GNPs ile sentezlenmesinden sonra Şekil 5.4.'te gösterildiği gibi yüzey incelemesi transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Karbon kumaş yüzeyleri incelenmiş, yüzeylerdeki oluşumların homojen bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Oluşan bu görüntü incelendiğinde çubuksu biçimli ve dairesel yapıda iki farklı oluşum gözlenmiştir. Çubuksu yapının muhtemelen  $MnO_2$ , daire şeklindeki yapının ise grafen olduğu düşünülmektedir. Gözlemlenen görüntülerden, bu iki yapının uyumlu bir katı-katı etkileşimine sahip olduğu söylenebilir, bu etkileşimle iki bileşenin yük transferi açısından birbirine yarar sağlaması arzu edilir. Grafen, literatürdeki örneklere benzer şekilde  $MnO_2$  çubukları arasında şeffaf ve tabaka benzeri görünmektedir. Ayrıca,  $MnO_2$ 'nin yaklaşık 500 nm büyüklüğünde çubuksu ve dairesel yapılardan meydana geldiği görülmüş, bunun ise geniş yüzey alanı ile daha iyi iyon aktivitesi açısından faydalı olduğu düşünülmüştür. Ayrıca bu çubuk benzeri yapıların düzlemler arası mesafesi (d-uzayı) alfa fazı  $MnO_2$ 'nin (310) düzlemine karşılık gelen 0.31 nm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak,  $MnO_2$ 'nin nano ölçekte, istenildiği gibi grafen ile iyi bir etkileşim içinde başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.5. GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> TEM görüntüleri.

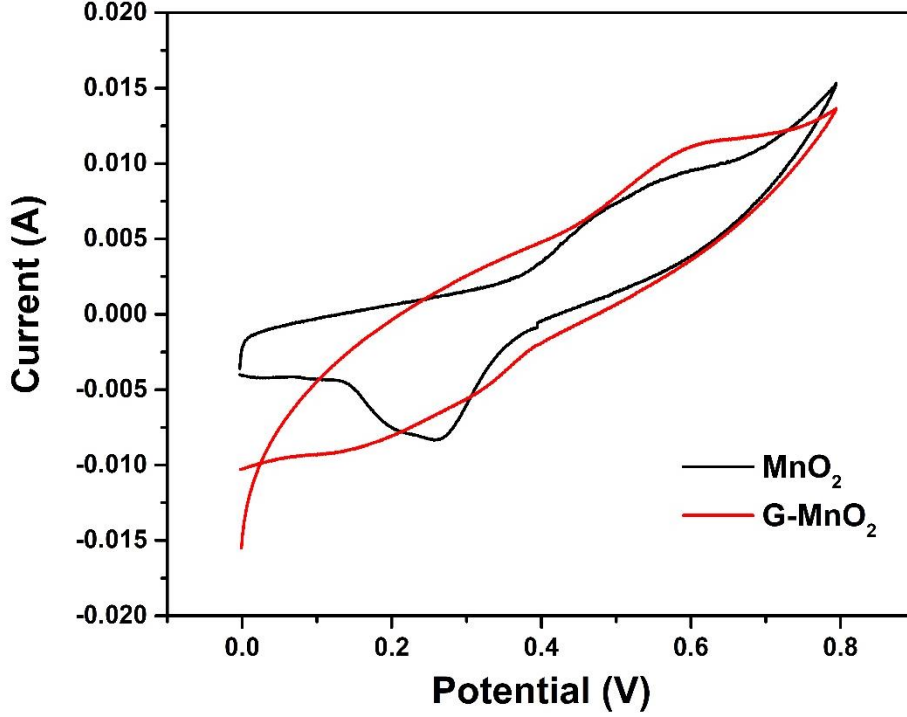
## 5.2. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM SONUÇLARI

### 5.2.1. Çevrimli Voltametri Ölçüm Sonuçları

İlk olarak, üretilen elektrotların elektrokimyasal performanslarını gözlemlemek için çevrimli voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimli voltametri işleminde GNPs katkılı ve katkısız MnO<sub>2</sub> elektrotlarının performansları karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Elektrotlara 0 ve 0.8 V potansiyel aralığında gerilim uygulanmıştır. CV ölçüm grafiklerinde MnO<sub>2</sub> elektrotunda yaklaşık 0.3V ve 0.55V değerlerinde oluşan keskin piklerin sebebinin redoks reaksiyonları olduğu düşünülmektedir [44]. Bu sonuçlara göre sabit tarama hızında GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotunun redoks reaksiyon piklerinin katkısız MnO<sub>2</sub>'nin redoks reaksiyon piklerine kıyasla daha az görülmüş olması ve bu grafiğin dörtgensel bir şekil sergilemesi elektrot yüzeyinde meydana gelen iyonların yüksek oranda tutunma ve solüsyona geri dönme aşamasının geri dönüşümlü ve kararlı olduğunu göstermektedir [45-55]. Katodik ve anodik piklerin, elektrolit iyonlarının analizi yapılan elektrot

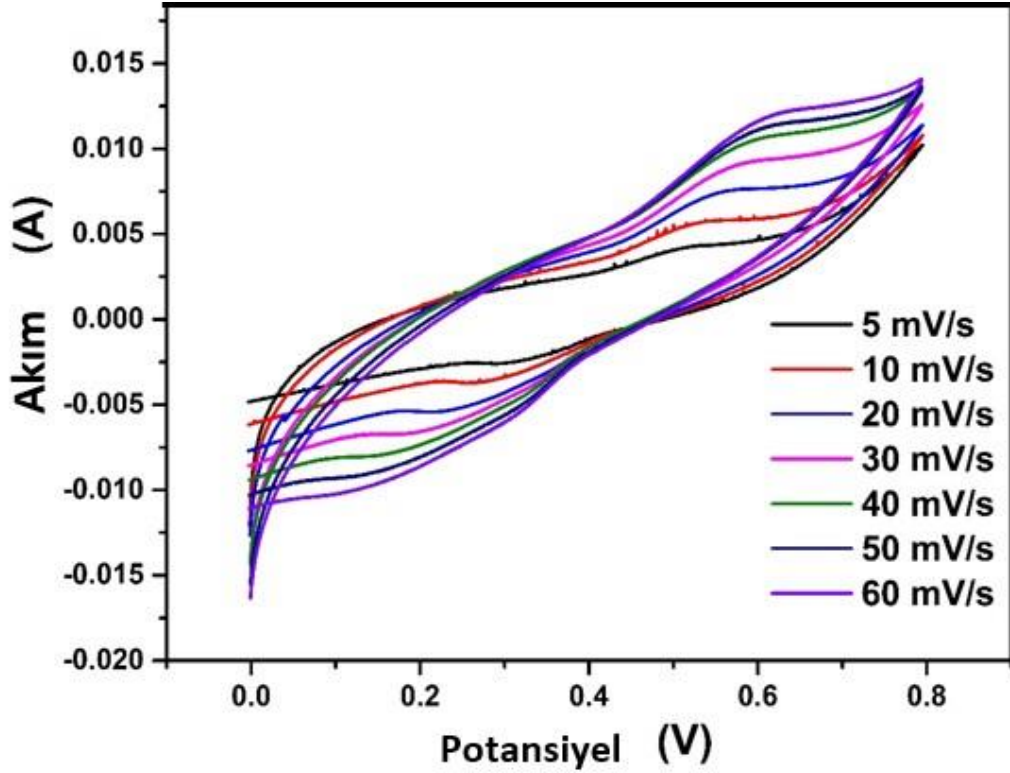


yüzeyine yayılırken yetersiz yayılmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir [43-39].



Şekil 5.6. GNPs katkılı ve GNPs katkısız MnO<sub>2</sub> elektrotlarının çevrimli voltametri ölçüm sonuçları.

Bu ölçümler esnasında 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 30mV/s, 40 mV/s, 50 mV/s ve 60 mV/s potansiyeller uygulanmıştır. GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotlarının potansiyel farkı 0 ile 0,8 V aralığında uygulanmıştır. Potansiyel fark aralığı genişletildiğinde voltaj sıçramaları ve parazitler oluştuğu için bu aralık seçilmiştir. Anodik ve katodik bölgelerde uygulanan gerilim kaldırıldığında elektrotlarda bir bozunma meydana gelmemiş, bu da uygulanan gerilimler altında geri dönüşlü sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir. Katodik bölgede yaklaşık 0,6V, anodik bölgede ise 0,15V civarında oluşan pikler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının meydana geldiği göstermektedir. Muhtemelen bu reaksiyonların Mn<sup>+2</sup>/Mn<sup>+3</sup>'den kaynaklandığı düşünülmektedir [98].



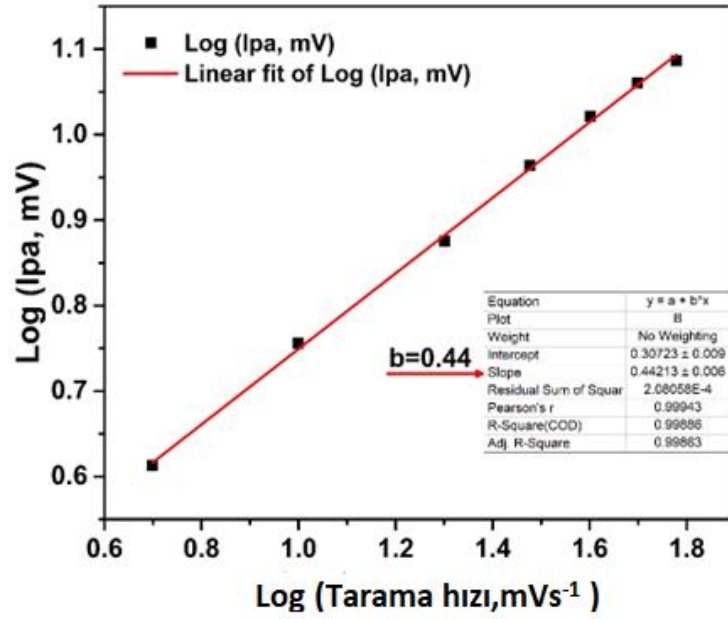
Şekil 5.7. GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrodun çevrimli voltametri ölçüm sonuçları.

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümlerinde, tarama hızı arttıkça redoks tepe noktalarında hafif bir pozitif/negatif kayma görülmekte olup, bu değişime hem anodik hem de katodik tepe akımlarında orantılı bir artış eşlik etmektedir. Şekil 5.9.'de Randles-Sevcik grafiğinde gözlenen doğrusallık, bu artışların/azalışların varlığından kaynaklanmaktadır. Hem anodik hem de katodik tepe noktalarında gözlemlenen doğrusallık, Faradaik reaksiyonların tersinirliğini gösterir. Artan tarama hızının doğrusal bir ilişkide daha yüksek tepe yoğunlukları ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir ve Şekil 5.9.'de gösterilen Randles-Sevcik grafiğinde gösterildiği gibi, anodik bölgede 0,99871 ve katodik bölgede 0,99883 eğim değerleri ile doğrulanmaktadır. Ayrıca, anodik tepe akımı ( $I_p$ ) ile tarama hızı (V) arasındaki ilişki, Şekil 5.8.'de gösterildiği gibi,

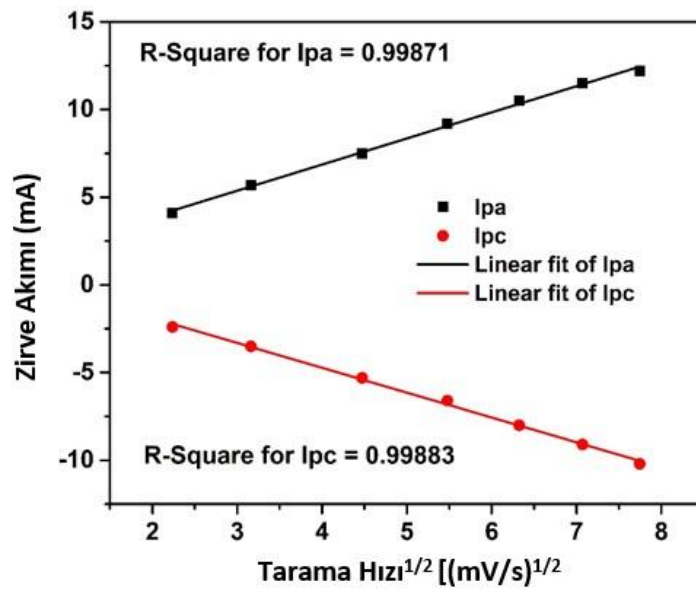
$$I_{pa} = \alpha \times v^b \quad (5.1)$$

denklemini kullanılarak elektrotun yük aktarım mekanizmasının elektrokimyasal kinetiği bulunabilmek için hesaplama yapılmış, denklemde a ve b değişken sabitleri

temsil etmektedir. Log (V) ve log (Ip) grafiğinin gradyanı, tipik olarak 0,5 ile 1 arasında değişen b değerini sağlar. 0,5'lik bir b değerine yaklaşmak, kapasitif kontrollü bir yükleme mekanizmasını gösterirken, 1'e yaklaşmak difüzyon kontrollü bir yükleme mekanizmasını göstermektedir. Şekil 5.8.'deki doğrusal regresyon çizgisinin 0,44 b değeri veren eğimi, bu elektrotların ağırlıklı olarak kapasitif kontrollü bir yükleme mekanizması sergilediğini göstermektedir.



Şekil 5.8. GNPs Katkılı MnO<sub>2</sub>'nin Elektrokimyasal Kinetik Hesaplamaları.

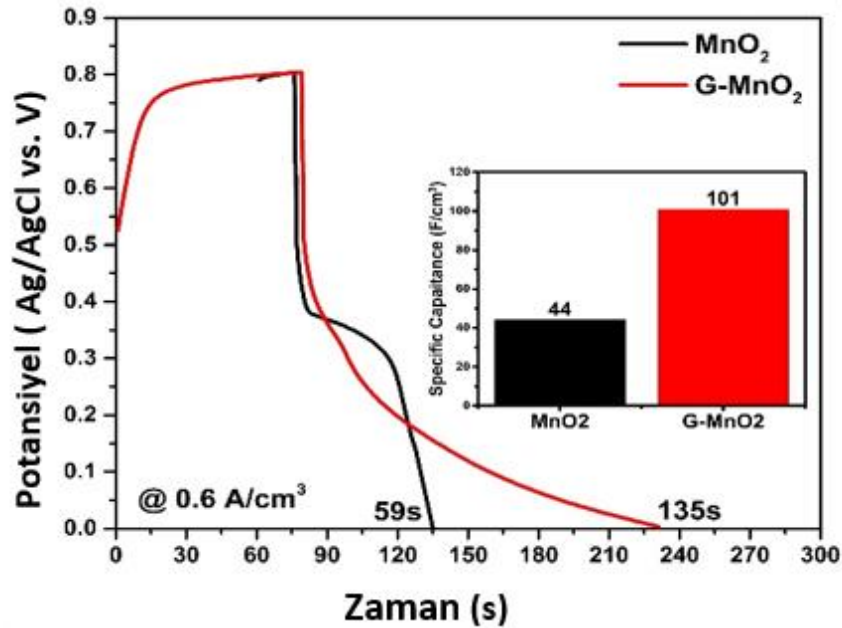


Şekil 5.9. GNPs Katkılı MnO<sub>2</sub>'nin Randles-Sevcik Grafiği.



### 5.2.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj Ölçüm Sonuçları

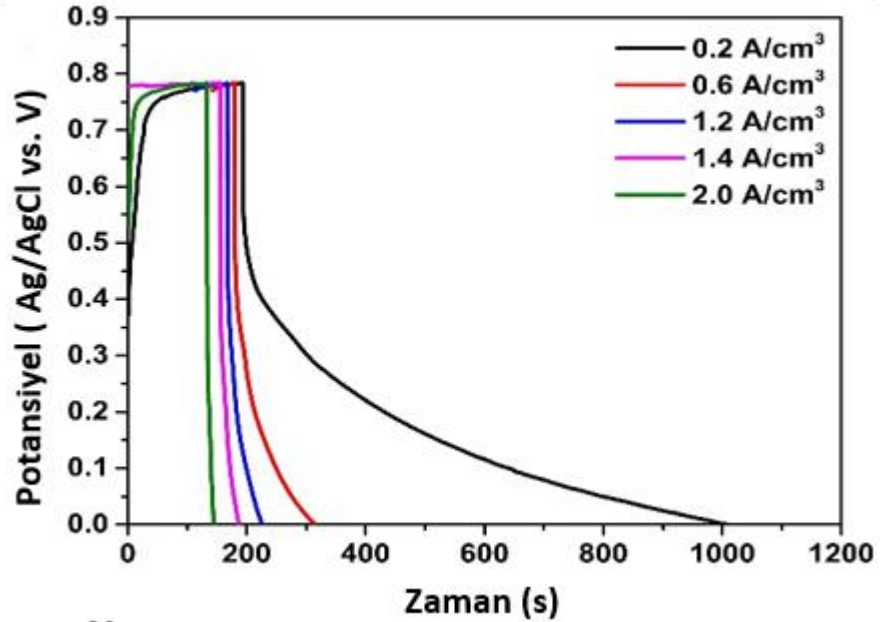
Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri hidrotermal yöntemle üretilen elektrotların elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için yapılmıştır. Üretilen GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrot ile MnO<sub>2</sub> elektrotunun galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri Şekil 5.10.'de verildiği üzere karşılaştırılmıştır. Sonuçlarda elektrotlara 0,6 A/cm<sup>3</sup> akım uygulandığında GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotun deşarj süresinin 135sn, MnO<sub>2</sub> elektrotunun deşarj süresinin 59sn olduğu görülmüştür. Ayrıca spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış ve GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotun spesifik kapasitans değerleri 44 F/cm<sup>3</sup>, MnO<sub>2</sub> elektrotunun spesifik kapasitans değerleri 101 F/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere GNPs bileşeninin varlığı elektrotların spesifik kapasitansının grafen ilavesiyle 1,3 kat artış olmasını sağlamıştır. Bu sonuçlar, Çevrimli voltametri sonuçlarından elde edilen integral alanla uyumludur; bu, elektrot yüzeyi üzerinde iyon difüzyonunun, Faradaik reaksiyonların oluşumunun arttığını göstermektedir.



Şekil 5.10. GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotunun ve MnO<sub>2</sub> elektrotunun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Daha sonra bu ölçümler Şekil 5.11.'de görüldüğü üzere GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> elektrotunun üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 6 M KOH elektrolit solüsyonuna üretilen elektrotun 0,5×1 cm<sup>2</sup>'lik bir kısmının daldırılması işlemi ile başlatılmış ve 0,2

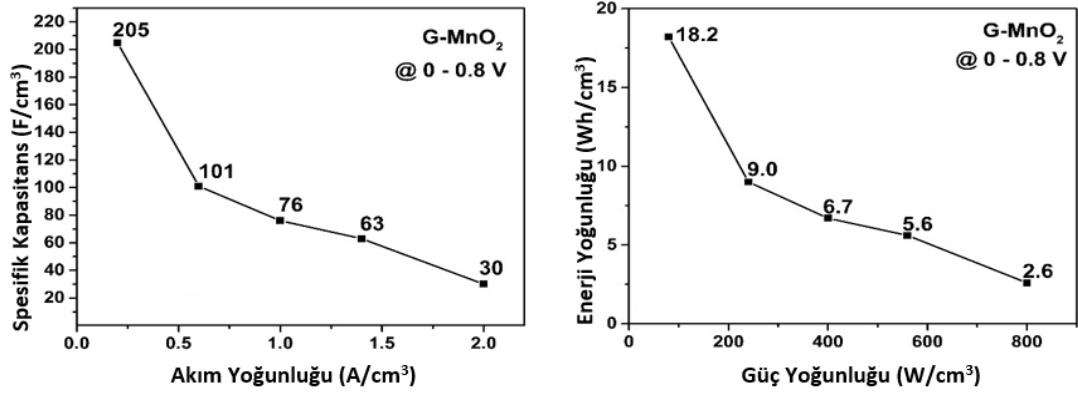
$A/cm^3$ ,  $0,6 A/cm^3$ ,  $1,2 A/cm^3$ ,  $1,4 A/cm^3$  ve  $2,0 A/cm^3$  akımlar uygulanmıştır. İşlemler sonucu elde edilen verilere göre en uzun deşarj süresinin  $0,2 A/cm^3$  akım uygulandığında oluştuğu gözlemlenmiştir. Uygulanan akım miktarları  $0,6 A/cm^3$ ,  $1,2 A/cm^3$ ,  $1,4 A/cm^3$  ve  $2,0 A/cm^3$ 'e kademeli olarak çıkarıldığında ise deşarj sürelerinin sırasıyla azaldığı görülmüştür.  $2,0 A/cm^3$  akım uygulandığında en düşük deşarj süresi elde edilmiştir. Muhtelen düşük akım uygulandığında elektrolit içerisinde bulunan iyonlar elektrot yüzeyinin iç kısımlarına kadar absorbe edilir ve bu deşarj süresinin daha uzun olmasına sebep olmuştur. Akım değeri arttırıldığında ise elektrolit içerisinde bulunan iyonlar elektrot yüzeyine toplanarak iyon filmi oluşturmakta ve bunun iç bölgelere absorbe olmasını engellendiği düşünülmektedir.



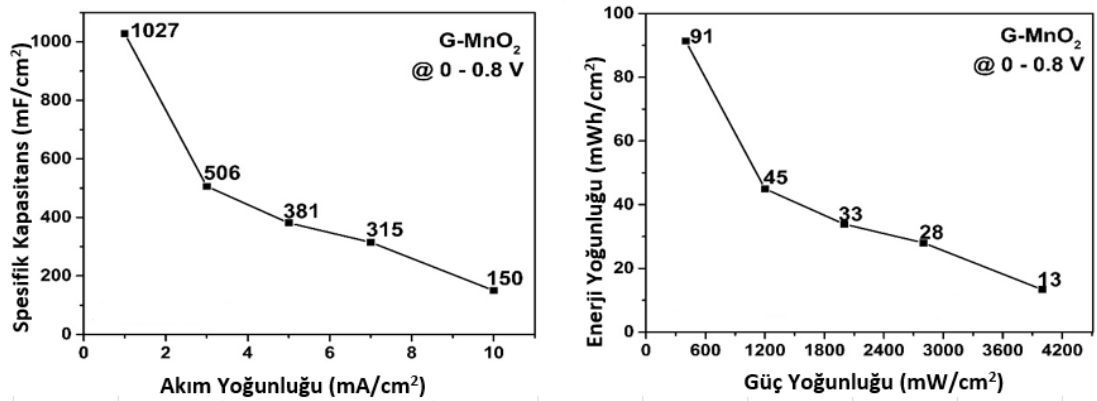
Şekil 5.11. GNPs katkılı  $MnO_2$  elektrotun galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 5.12.'de gösterildiği gibi hacimsel olarak elektrotun her bir akım değeri için deşarj süreleri kullanılarak spesifik kapasitans değerleri hesaplanmış olup elde edilen sonuçlara göre spesifik kapasitans değeri  $205 F/cm^3$ ,  $101 F/cm^3$ ,  $76 F/cm^3$ ,  $63 F/cm^3$  ve  $30 F/cm^3$  olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, enerji ve güç yoğunluklarını grafiği Şekil 5.12.'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre bu elektrot için aynı akım yoğunluklarında enerji yoğunlukları sırasıyla  $18,2 Wh/cm^3$ ,  $9 Wh/cm^3$ ,  $6,7 Wh/cm^3$ ,  $5,6 Wh/cm^3$  ve  $2,6 Wh/cm^3$ , güç yoğunlukları ise  $80 W/cm^3$ ,  $240 W/cm^3$ ,  $400 W/cm^3$ ,  $560 W/cm^3$ , ve  $800 W/cm^3$  olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde elektrotun alansal

olarak her bir akım değeri için deşarj süreleri kullanılarak spesifik kapasitans değeri, enerji ve güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Şekil 5.13.'de spesifik kapasitans değeri 1027 mF/cm<sup>2</sup>, 506 mF/cm<sup>2</sup>, 381 mF/cm<sup>2</sup>, 315 mF/cm<sup>2</sup> ve 150 mF/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Elektrotların enerji yoğunlukları 91 mWh/cm<sup>3</sup>, 45 mWh/cm<sup>3</sup>, 33 mWh/cm<sup>3</sup>, 28 mWh/cm<sup>3</sup> ve 13 mWh/cm<sup>3</sup>, güç yoğunlukları ise 400 mW/cm<sup>2</sup>, 1100 mW/cm<sup>2</sup>, 2000 mW/cm<sup>2</sup>, 2800 mW/cm<sup>2</sup> ve 4000 mW/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.12. GNPs katkıli MnO<sub>2</sub> elektrotun hacimsel spesifik kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu.



Şekil 5.13. GNPs katkıli MnO<sub>2</sub> elektrotun alansal spesifik kapasitansı, enerji ve güç yoğunluğu.

### 5.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS)

Elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) 100 kHz ile 10 mHz arasında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 5.14. a)'da gösterilmiştir. Bulgulara göre, her iki elektrot da yüksek frekanslarda yarım daire, düşük frekanslarda ise doğrusal bir eğilim göstermiştir. Yarım dairenin başlangıcı, her iki elektrot için yaklaşık 1 ohm olan

çözelti direncini ( $R_s$ ) ifade etmektedir. Yarım dairenin çapı veya sonu ise elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ) temsil etmektedir. Bu değerler  $MnO_2$  için 115 ohm, GNPs katkılı  $MnO_2$  için 2,5 ohm olarak ölçülmüştür.

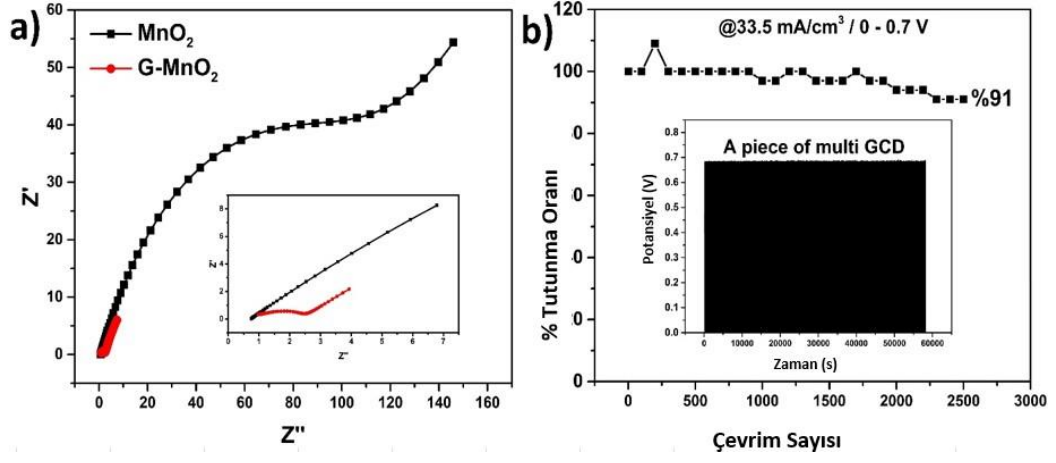
Grafen eklenmesi, elektrotun yük transfer direncini önemli ölçüde azaltmış, yüzeydeki iyon adsorpsiyonu veya redoks reaksiyonlarını kolaylaştırarak performansı artırmıştır. Ayrıca, yüksek frekanslarda gözlemlenen doğrusal eğilimin eğimi,

$$|Z_w| = \frac{\sqrt{2}\sigma}{w^{1/2}} \quad (5.2)$$

Formülüne dayanarak iyonların elektrot içindeki difüzyon direncine ( $Z_w$ ) bağlanır. Bu formülde Warburg empedans katsayısı ( $\sigma$ ) ile ilişkilendirilen  $Y_0$  değeri, doğrudan difüzyon direnci ile ilişkilidir [83].

$$Y_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \quad (5.3)$$

Bu değerler  $MnO_2$  için  $60 \Omega s^{-0.5}$ , GNPs katkılı  $MnO_2$  için  $190 \Omega s^{-0.5}$  olarak belirlenmiştir. Grafen eklenmesi hem yük aktarımı hem de difüzyon dirençlerini düşürerek elektrot yüzeyine daha kolay ve daha fazla iyon adsorpsiyonunu sağlamıştır. GNPs katkılı  $MnO_2$  elektrotunun çevrim ömrü performansı, bazı GCD örnekleriyle birlikte Şekil 5.14. b)'de sunulmuştur. Bu ölçümler 0- 0,8 V potansiyel aralığında ve  $33,5 \text{ mA/cm}^3$  akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre performans, ilk 200- 300 döngüde %110'a ulaşmakta ve bu, iyonların elektrotun iç yüzeyine difüzyonunun artmasıyla ilişkilendirilmektedir. Bu olgu hem önceki çalışmalarımızda hem de literatürde sıkça rapor edilmiştir [83,103]. Daha sonra 900. döngüye kadar stabilitede önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. 1700. döngüye kadar yaklaşık  $\pm\%3$  oranında dalgalanmalar gözlenmiştir. Son olarak, performans 2000. döngüye kadar %3, 2500. döngüye kadar ilave %3 azalarak çevrim ömrünü başlangıç performansının %91'inde tamamlamıştır.



Şekil 5.14. a) Elektrokimyasal empedans spektrumları b) elektrotun performans ölçümü.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

Bu çalışmada esnek yapılı süperkapasitörler için karbon kumaş bazlı GNPs katkılı MnO<sub>2</sub> kompozit elektrotların geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. Bahsi geçen bileşenler karbon kumaş yüzeyinde hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu iki ayrı elektrot 100 mg KMnO<sub>4</sub>, 20 µl HCl (Hidroklorikasit) ve 100 mg KMnO<sub>4</sub>, 20 µl HCl (Hidroklorikasit), 5 mg GNPs bileşenlerinin 7 ml deiyonize su içerisinde çözdürülerek oluşturulmuş solüsyonların atmosfer kontrollü tüp fırınlarda karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiş karbon kumaş yüzeylerine hidrotermal yöntemle sentezlenmesi sağlanmıştır. Üretilen bu elektrotların karakterizasyon işlemleri FTIR, XRD, XPS, SEM ve TEM analizleri ile, elektrokimyasal performansları ise CV, GCD ve EIS ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, MnO<sub>2</sub> kristallerinin karbon kumaş yüzeylerinde grafen nano plakaları ile birlikte başarılı bir şekilde sentezlendikleri gözlenmiştir. Sentezlenen MnO<sub>2</sub>'lerin çubuksu plaka formlarında ve yaklaşık 40-50 nm boyutunda meydana geldikleri söylenebilir. Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına göre ise elektrotların çoğunlukla difüzyon kontrollü bir şarj mekanizması yoluyla çalıştığını, en yüksek spesifik kapasitansın 0,2 A/cm<sup>3</sup> akım yoğunluğunda 205 F/cm<sup>3</sup>'te hacimsel olarak hesaplandığını göstermiştir. Ayrıca bu elektrotların enerji ve güç yoğunlukları sırasıyla 18,2 Wh/cm<sup>3</sup> ve 130 W/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Üretilen bu elektrotların performansının literatürde yer alan çalışmalara kıyasla neredeyse üç kat daha fazla olması, süper kapasitör uygulamaları için önemli bir çalışma olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

1. Boz, F. V., “Yönetken A. Enerji Depolamanın Mikro Şebekelerdeki Yeri”, *6th International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (ICETAS)*, Tirana/Albania, 4-5 (2022).
2. Emeksiz, C., Kara, B., “Enerji Depolama Teknolojilerinin İncelenmesi ve Karşılaştırmalı Analizi”, *International Journal of Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies*, Nov. 7, 6 (2): 134-142 (2022).
3. Kocaman,, B., “Enerji Depolama Teknolojileri”, Ankara, 5-10 (2021).
4. Efe Ş., Güngör, Z. A., “Geçmişten Günümüze Batarya Teknolojisi”, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (32): 947-955 (2021).
5. Liang, M., Zhu, H., “Determination of lithium in the blood of deceased by inductively coupled plasma mass spectrometry in a case of lithium-ion battery fire”, *Legal Medicine*, (2024), doi: <https://doi.org/10.1016/j.legalmed.2024.102432>
6. Sezer, K. C., Basmacı, G., “Şarj Edilebilir Pillere Genel Bakış”, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 10(1), 297-309 (2022).
7. Özada Ç., Ünal M., Yazıcı M., “Supercapacitor: Fundamentals and materials”, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, (39:2),1315-1331 (2024).
8. Ünal H. E., Durucan C., Çırpan A., “Karbon Nanotüplerle Süperkapasitörlerin Geliştirilmesi”, *Tübitak Proje No: 113E596* (2017).
9. Mukherjee, S., Ren, Z., Singh, G., “Beyond Graphene Anode Materials for Emerging Metal Ion Batteries and Supercapacitors”, *Nano-Micro Lett.*, 10:70 (2018).
10. Rudell, A., “Storage ve Fuel Cells. EPSRC SuperGen Workshop: Future Technologies for a Sustainable Electricity System”, *University of Cambridge*, (2003).
11. Çelik, Ü.A., “Mekanik Alaşım Yöntemi İle Demir Bor Alaşımının Üretimi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, (2020).
12. Ateş, H., Bahçeci, E., “Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, GU J Sci, Part C, 3(2):483-499 (2015).
13. Gürmen, S., Ebin B., “Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1”, *Metalurji*, 150, 31–38.

14. Özkan, I., 2006, “Nanoteknolojik yöntemler ile malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi* (2006).
15. Çetinkaya, Ş., “Kimyasal Buhar Reaksiyon Yöntemi İle Nanokristal Malzemelerin Sentezi”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2011).
16. Leblebecier, Y., Yüzer, H., Emrulloğlu Ö. F., “Sol-Jel Metodu ile Mikronaltı İncelikte Alümine Üretimi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(1), 1-12 (2000).
17. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., “General Principles Of Sol – Gel”, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 31, 456-476 (2013).
18. Telli, M. B., Altınpınar, A., “Mikroemülsiyon Tekniği ile Üretilmiş Hidroksiapatit Nanoparçacıkların Ti6Al4V Altlıklar Üzerine Elektroforetik Biriktirme Yöntemi ile Kaplanması ve Vakum Ortamında Sinterlenmeleri”, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 10(2):158-167 (2020).
19. Ersöz, M., “Nano teknoloji 1 Nano teknolojinin temelleri.”, Çeviri Editörü/Editörleri, *Arzum ışitan, Meltem Balaban*, Denizli, 111-121 (2018).
20. Zhang, L. L. ve Zhao, X. S., “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes”, *Chemical Society Reviews*, 38 (9): 2520–2531 (2009).
21. Aşık, B., “Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemi İle Nano Yapılı Kurşun Oksit Üretimi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2012).
22. Çaliker, A., Özdemir, E., “Modern Enerji Depolama Sistemleri Ve Kullanım Alanları”, Kocaeli Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 41380, *Umuttepe, Kocaeli*.
23. Yazıcı, M., Önal, Ö., Konuş, O., “Graphene Katkılı Sıvılaştırılmış Fındık Kabuğu / Polyvinyl pyrrolidone (PVP) Nanoyüzeylerin Elektrosponning Tekniği ile Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu”, *Kahramanmaraş Sütcü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(3):184-194 (2018).
24. Karakuş, U., “Grafen Nanoplate (Gnp) Ve Bazı İlave Maddeler İle Takviyeli Orta Yoğunlukta Lif Levhaların (Mdf) Teknolojik Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon (2019).
25. Dayı, B., Küçük yıldız, E.N., Eröksüz, H., “Grafen Nanoplatelet-Mineral Trioksit Agregat Karışımının Rat Dişlerinde Pulpa Kuafaj Materyali Olarak Değerlendirilmesi”, *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 2147-7892, Cilt 10, Sayı 1, 225-240 (2022).



26. Seetharaman, A., Kandasamy, M., Manivannan, S., Jothivenkatachalam, K., Subramani, K., Pandikumar, A., Sathish, M., Soma, V. R., Sivasubramanian, D., Chakraborty, B., "TiO<sub>2</sub>/Carbon allotrope nanohybrids for supercapacitor application with theoretical insights from density functional theory", *Applied Surface Science*, 563: 150259 (2021).
27. Xia, H., Wang, Y., Lin, J., Lu, L., "Hydrothermal synthesis of MnO<sub>2</sub>/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO<sub>2</sub> sheath hierarchy architecture for supercapacitors", *Nanoscale Research Letters*, 7:33 (2012).
28. Chen, J., Wang, Y., He, X., Xu, S., Fang, M., Zhao, X., and Shang, Y., "Electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> nanorods as anode materials for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 142: 152–156 (2014).
29. Lin, T., Lin, J., Wei, X., Lu, L., Yin, X., "Hydrothermal synthesis of nano-sized MnO<sub>2</sub> supported on attapulgite electrode materials for supercapacitors", *ScienceDirect*, 48 (2023) 10765-10777.
30. Kasap, S., "Mangan Dioksit (MnO<sub>2</sub>) Katkılı Üç Boyutlu Köpüksü Yapıda Grafen Yapılarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu", *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 4: 422-428 (2018).
31. Şahan, H., Kılıç, F., "Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi ile MnO<sub>2</sub> Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Özelliğinin İncelenmesi", *Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, FBA-12-4031 (2014).
32. Tounsi, T., Sayah, A., Lamiri, L., Boumaza, N., Habelhames, F., Bahloul, A., Chenni, C., Nessark, B., Saeed, M. A., "One-step electrochemical synthesis of FTO/MnO<sub>2</sub>-graphene composite for electrochemical energy storage", *Journal of Energy Storage*, 73 (2023) 109228.
33. Feng, Y., Dang, N., Yang, T., Chen, L., Zhou, J., Gao, F., Wang, J., "Graphene intermediated synthesis of thin-packing stacking-free MnO<sub>2</sub> nanoflakes for high power output at high mass loading", *Electrochimica Acta*, 468 (2023) 143094.
34. Vimuna, V.M., Bessy Raj, B.N., Chandini Sam, S.P., Xavier, T.S., "One-pot temperature-controlled hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated thermally reduced graphene oxide composite as high-performance flexible aqueous symmetric supercapacitors", *Diamond & Related Materials*, 120 (2021) 108707.
35. Kang, D.N., Li, J., Xu, Y.H., Huang, W.X., "Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticle Decorated Graphene-Based Porous Composite Electrodes for High-Performance Supercapacitors", *International Journal of Electrochemical Science*, 15:6091-6108 (2020).
36. Nasser, R., Zhang, G.F., Song, J.M., "Facile and low-cost synthesis of cobalt-doped MnO<sub>2</sub> decorated with graphene oxide for high performance 2.3 V aqueous asymmetric supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 345 (2020) 136198.

37. Reenu, Sonia, Phor, L., Kumar, A., Chahal, S., “Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance”, *Journal of Energy Storage*, 84 (2024) 110698.
38. Aydın, A., “Süperkapasitörlerde Kullanılan A-Co(OH)<sub>2</sub> Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Süperkapasitör Özelliğinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kayseri (2012).
39. Peng, H., Wang, M., Hu, C., Guo, J., “A New Type of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CuS-APTES Nanocarrier for Magnetic Targeting and Light-Microwave Dual Controlled Drug Release”, *International Journal of Nanomedicine*, 15:8783–8802 (2012).
40. Israr, M., Iqbal, J., Arshad, A., Gómez-Romero, P., Benages, R., “Multifunctional MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GNPs nanocomposite: Graphene-promoted visible light driven photocatalytic activity and electrochemical performance of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”, *Solid State Sciences*, 110 (2020) 106363.
41. Rivera-Quintero, P.A., Fabio Mercado, D., Ballesteros-Rueda, L.M., “Influence of the functionalization agent and crystalline phase of MnO<sub>2</sub> Janus nanomaterials on the stability of aqueous nanofluids and its catalytic activity to promote asphaltene oxidation”, *Colloid and Interface Science Communications*, 45 (2021) 100525.
42. Singu, B.S., Yoon, K.R., “Synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub>-decorated graphene for Supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, 231 (2017) 749-758.
43. Chen, Y., Long, X., Zou, S., Yang, M., Du, Y., Song, X., Fu, Y., Li, J., Li, Y., He, D., “Carbon nanotubes@Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>@NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets on Ni foam as a cathode for high-performance aqueous supercapacitors”, *Journal of Energy Storage*, 44 (2021) 103496.
44. Nguyen, V. H., Shim, J.J., “In situ growth of hierarchical mesoporous NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, 166 (2015) 302-309.
45. Masourasa, A., Giannopoulou, D., Hasab, B., Katsaounis, A., Kostopoulou, V., “Hybrid graphene nanoplatelet/manganese oxide electrodes for solid-state supercapacitors and application to carbon fiber composite multifunctional materials”, *Journal of Energy Storage*, 23 (2019) 515-525.
46. Jayakumar, S., Santhosh, P. C., Mohideen, M.M., Radhamani, V.A., “A comprehensive review of metal oxides (RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> and NiO) for supercapacitor applications and global market trends”, *Journal of Alloys and Compounds*, 976 (2024) 173170.
47. Shaheen, I., Hussain, I., Zahra, T., Javed, M.S., Shah, S.S.A., Khan, K., Hanif, M.B., Assiri, M.A., Said, Z., Arifeen, W.U., Akkinepally, B., Zhang, K., “Recent advancements in metal oxides for energy storage materials: Design, classification,

- and electrodes configuration of supercapacitor”, *Journal of Energy Storage*, 72 (2023) 108719.
48. Liu, N., Jia, W., Li, X., Yan, X., Yu, L., “A high mechanical strength, deformable, fatigue-resistant polyacrylonitrile nanosphere-reinforced gel electrolyte for supercapacitors”, *Chemical Engineering Journal*, 474 (2023) 145707.
  49. Chen, W., Wei, Y., Dong, X., Wang, Z., Xing, Z., Zhang, O., Liu, X., “Experimental and computational analysis of the structure-activity relationship of ionic gel electrolytes based on bistrifluoromethanesulfonimide salts for supercapacitors”, *Journal of Materiomics*, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2024.01.002>.
  50. Hor, A.A., Yadav, N., Hashmi, S.A., “Enhanced energy density quasi-solid-state supercapacitor based on an ionic liquid incorporated aqueous gel polymer electrolyte with a redox-additive trimethyl sulfoxonium iodide”, *Journal of Energy Storage*, 64 (2023) 107227.
  51. Lee, H., Gong, K., Kang, H., Jung, G., Kim, J.Y., Keum, K., Kim, D.S., Kim, S., Kim, J.W., Ha, J.S., “A flexible, high-energy density, and temperature-tolerant asymmetric supercapacitor based on water-in-salt gel electrolyte”, *Journal of Alloys and Compounds*, 960 (2023) 170714.
  52. Seong, G., Rend'on-Angeles, J.C., “Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles”, *Basel, Switzerland* (2023).
  53. Kiehne, H.A., “Battery Technology Handbook”, Second ed.. *New York, Basel: Marcel Dekker Inc;* (2003).
  54. González A., Goikolea E., Barrena J. A., Mysyk R., “Review on supercapacitors: Technologies and materials”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206 (2016).
  55. Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y., “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, *Progress in natural science*, c. 19, sy 3, ss. 291-312, (2009).
  56. Halper, M. S. ve Ellenbogen, J. C., “Supercapacitors: A brief overview”, *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA*, 1: (2006).
  57. Long, J. W., Balanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., Crosnier, O., “Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes”, *MRS Bulletin*, 36, 513, (2011).
  58. Jing, Y., Zhou, Z., Cabrera, C.R., Chen, Z., “Graphene, inorganic graphene analogs and their composites for lithium ion batteries”. *J. Mater. Chem. A* 2, 12104–12122 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4TA01033G>

59. Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science* 321, 385–388 (2008). <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
60. Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B., “Honeycomb carbon: a review of graphene.” *Chem. Rev.* 110, 132–145 (2010). <https://doi.org/10.1021/cr900070d>
61. Fu, C., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J., ve Kuang, Y., “Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites”, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2–3): 596–600 (2012).
62. Nayak, S., Soam, A., Nanda, J., Mahender, C., Singh, M., Mohapatra, D., and Kumar, R., “Sol–gel synthesized BiFeO<sub>3</sub>–graphene nanocomposite as efficient electrode for supercapacitor application”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29: 9361–9368 (2018).
63. Buldu-Akturk, M., Toufani, M., Tufani, A., Erdem, E., “ZnO and reduced graphene oxide electrodes for all-in-one supercapacitor devices”, *Nanoscale* 14 (2022) 3269–3278.
64. Prakash, R., Kumar, A., Pandey, A., Kaur, D., “Binder free and high performance of sputtered tungsten nitride thin film electrode for supercapacitor device”, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (21) (2019) 10823–10832.
65. Erdoğan, P.Y., “Süperkapasitör uygulamaları için polianilin/metal oksit elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gaziantep, 10-20 (2023).
66. Çiftçi, İ., “Alüminyum esaslı kompozitlerde takviye oranı ve boyutunun mekanik özellikler ve işlenebilirlik üzerine etkisinin araştırılması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, (2003).
67. Murty, B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., “High Entropy Alloys”, *Elsevier*, (2014).
68. Brinker, C.J., Scherer G.W., “Sol- gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing”, *Academic*, New York (1989).
69. Pierre A., C., “Introduction to Sol-Gel Processing”, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, Dordrecht, London (1998).
70. Siouffi A.M., “Silica gel-based monoliths prepared by the sol–gel method: facts and figures”, *Journal of Chromatography A*, 1000, 801–818 (2003).
71. Maruszewski K., Strek W., Jasorski M., et al., “Technology and Applications of Sol-Gel Materials”, *Radiation Effects & Defects in Solids*, 158, 439–450 (2003).
72. Wright J.D., Sommerdijk N.A.J.M., “Sol-gel materials: chemistry and applications”, *Gordon and Breach Science Publishers*, Amsterdam (2001).

73. Ghosh, P., Kar, B., Bardhan, S., Kundu, K., Saha, S., Paul, B., Das, S. "Microemulsion mediated organic synthesis and the possible reaction" site. *J. Surf. Sci. Tech.* 32: 1-2. Doi:10.18311/jsst/2016/6596 (2016).
74. Ashok, G., Tokeer, A., Sonalika, V., Jahangeer, A. , "Microemulsion route to the synthesis of nanoparticles", *Pure Appl. Chem.* 80: 2451–2477. Doi: 10.1351/pac200880112451 (2008).
75. Somiya, S. R. "Hydrothermal synthesis of fine oxide powders". *Bulletin of Material Science*, 6, 453-460 (2000).
76. Acar, P., Gedikli, Ü., "Al-MCM-41 Tipi Mezogözenekli Katalizörlerin Hidrotermal ve Sonokimyasal Yöntemle Sentezi ve Katalitik Uygulaması", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (2016) 031201 (521-530).
77. Zhou, C., "Carbon nanotube based electrochemical supercapacitors", *PhD Thesis, Georgia Institute of Technology*, (2006).
78. Sonokimyasal Yöntemle Sentezi ve Katalitik Uygulaması", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (2016) 031201 (521-530).
79. Li, S., Yang, W., Chen, M., Gao, J., Kang, J., Qi, Y., "Preparation of PbO nanoparticles by microwave irradiation and their application to Pb(II)-selective electrode based on cellulose acetate", *Materials Chemistry and Physics*, 2-3, 262-269 (2005).
80. Pushcharovsky, D.Y., "Mineralogical Crystallography: III. Simple Nonmetallic Substances". *Crystallogr.*, Rep. 68 (Suppl 1), S41–S62 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1063774523601478>.
81. Polat, S. (2021). "Dielectric properties of GNPs@ MgO/CuO@ PVDF composite films." *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 37(3), 412-422.
82. Polat, S. (2021). "Dielectric Properties of BN-ZnO-GNP Doped PU-EG Composites." *International Journal Of Engineering Research And Development*, 13(2), 635-644.
83. Polat, B. D., ve Keleş, Ö., "Lityum iyon pil teknolojisi", *Metalurji Dergisi*, 162: 42–48 (2012).
84. Polat, S. ve Faris, D., "Fabrication of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ GNPs nanocomposites as anode material for supercapacitor applications", *Ceramics International*, 48 (17): 24609–24618 (2022).
85. Polat, S. ve Mashrah, M., "Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of GNPs-doped MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrodes for supercapacitors." *Solid State Ionics* 391 (2023): 116107.

86. Polat, S., ve Mashrah, M., “Synthesis and electrochemical performance of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on Ni-foam as composite anode material in supercapacitors.” *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics* 33.30 23427-23436 (2022).
87. Yazıcı M. (Yürütücü) “Elektromanyetik Kalkanlama Amaçlı Grafen Katkılı Spunbond ve Meltblown Tekstil Yüzeylerinin Üretilmesi ve Grafenin Kalkanlanma Verimine Etkisinin Araştırılması”, *Tübitak Proje No: 114M527* (2017).
88. Topçu, A. A., “A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation”. Yüksek Lisans Tezi, *Koç Üniversitesi Malzeme Bilimş Mühendisliği*, İstanbul, (2012).
89. Sheshmani, S., Ashori, A., ve Fashapoyeh, M. A., “Wood Plastic Composite Using Graphene Nanoplatelets”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 58, 1–6 (2013).
90. Poon, J., Batchelor-McAuley, C., Tschulik, K., Compton, R. G., “Single graphene nanoplatelets: capacitance, potential of zero charge and diffusion coefficient”, *Chemical Science*, 6(5), 2869-2876 (2015).
91. Wang, F., Drzal, L. T., Qin, Y., Huang, Z., “Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites”, *Journal of Materials Science*, 50(3), 1082-1093 (2015).
92. S. Kaipannan, S. Marappan, “Fabrication of 9.6 V High-performance asymmetric supercapacitors stack based on nickel hexacyanoferrate-derived Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets and bio-derived activated carbon”, *Sci. Rep.* 9 (1) (2019) 1–14.
93. J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, C.M. Li, “Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions”, *J. Power Sources* 401 (2018) 213–223.
94. M. Karnan, K. Subramani, N. Sudhan, N. Ilayaraja, M. Sathish, “Aloe vera derive activated high-surface-area carbon for flexible and high-energy supercapacitors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (51) (2016) 35191–35202.
95. Nawaz, F., Cao, H., Xie, Y., Xiao J., Chen, Y., Ghazi, Z.A., “Selection of active phase of MnO<sub>2</sub> for catalytic ozonation of 4-nitrophenol”, *Chemosphere*, 1457-1466 (2017).
96. İşdaş, O., “Elektrokimyasal Korozyon İlkeleri”, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Metalurji Mühendisleri Odası, Teknik Yazı, 45-48.
97. Birlika, D.N., Özkan, A., Günkayaç, Z., Banar, M., “A Review on Cobalt Recovery from Waste Lithium Ion Batteries”, *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi* (2024).

98. Güven, D., “Verimliliği Düşmüş Bataryaların Hizmet Sektöründe Kullanımı: Akıllı Tesis Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, İstanbul (2019).
99. Althubiti, N. A., Aman, S., ve Taha, T. A. M., “Synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MXene/NF nanosized composite for supercapacitor application”, *Ceramics International*, (2023).
100. Mbebou, M., Polat, S., ve Zengin, H. “Sustainable cauliflower-patterned CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode production from chalcopyrite for supercapacitor applications.” *Nanomaterials*, 13(6), 1105 (2023).
101. Karteri, İ., Karataş, Ş., Al-Ghamdi, A., Yakuphanoglu, F. (2015). The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators. *Synthetic Metals*, 199, 241–245.
102. Karteri, İ., Karataş, Ş., Yakuphanoglu, F. (2014). Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor, *Applied Surface Science*, 318, 74-78.
103. R. Tholkappiyan, A.N. Naveen, K. Vishista, F. Hamed, “Investigation on the electrochemical performance of hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by ultrasonic irradiation assisted co-precipitation method for supercapacitor electrode”, *Journal of Taibah University for Science* 12 (2018) 669–677. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1497440>.
104. S.-C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, “Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide”, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 444. <https://doi.org/10.1149/1.1393216>.

## ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe Rümeyisa ER, ilk ve orta öğrenimini Karabük'te tamamladı; Karabük Mehmet Vergili Fen Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2015 yılında başladığı Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği lisans bölümünden 2019 yılında mezun oldu ve 2021-2022 Güz döneminde Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı.