T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETERATOM KATKILI GRAFEN-İLETKEN POLİMER İÇEREN KOMPOZİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE SÜPERKAPASİTİF ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Okyay KUMBAŞI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Melih Beşir ARVAS

Temmuz, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Heteratom Katkılı Grafen-İletken Polimer İçeren Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Süperkapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Okyay KUMBAŞI tarafından hazırlanan tez çalışması 06.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. METİN GENÇTEN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Dr. Öğr. Üyesi Melih Beşir ARVAS İstanbul Üniversitesi Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Metin GENÇTEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Sibel DAĞLILAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Nilüfer KOÇYİĞİT, Üye
Biruni Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Metin GENÇTEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Heteratom Katkılı Grafen-İletken Polimer İçeren Kompozit Malzemelerin Hazırlanması Süperkapasitif Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Okyay KUMBAŞI

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2021-4711 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Sevgi ile tüm aileme

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, tüm tecrübe ve bilgi birikimini benimle paylaşan, kendisine her soru işareti ile gittiğim gün benimle enerjisini ve gücünü harcayıp bu yolda gelişmem ve ileri gitmem için her türlü çabayı gösteren, Bana gösterdiği rotada mesleki ve özel hayatımda öğrettikleri ile çok daha iyi bir yol almamı sağlayacak olan ve danışman hoca görevini benim için üstlenmiş olan Doç.Dr. Metin GENÇTEN'e teşekkürümü borç biliyor ve kendisine şükranlarımı sunuyorum. Tüm proje ve tez süreci boyunca yöntem ve kaynak açısından sürekli desteklerini hissettiğim, bana yardımını asla esirgemeyen ve tüm hayatları boyunca başarılarını her gün arttıracaklarına emin olduğum Dr.Öğretim Üyesi Melih Beşir ARVAS ve Arş. Gör. Sezgin YAŞA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Teşekkürlerimin az kalacağını düşündüğüm diğer üniversite hocalarımın da bana 2 yıllık yüksek lisans programım boyunca kazandırdıkları için ve bu yolda bana desteklerini asla esirgemedikleri için teşekkürlerimi sunarım. Son olarak çalışmam boyunca desteğini ve bana olan güvenlerini asla esirgemeyen tüm dostlarıma ve laboratuvar ekibine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Okyay KUMBAŞI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 SÜPERKAPASİTÖRLER VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ 5
2.1 Enerji 5
2.2 Enerji Depolama Sistemleri 6
2.3 Süperkapasitörler 7
2.4 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotlar 10
2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolitler 11
2.6 Grafen 11
2.7 Grafen Üretim Yöntemleri 12
2.8 Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Üretimi 13
2.9 Heteroatom Katkılı Grafen Oksitlerin Özellikleri 14
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 16
3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler 16
3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar 16
3.3 Kükürt Katkılı Grafen Oksit Üretimi 16
3.4 Azot Katkılı Grafen Oksit Üretimi 17
3.5 Klor Katkılı Grafen Oksit Üretimi 17
3.6 Polianilin Üretimi 17
3.7 Karakterizasyon Yöntemleri 18
4 SONUÇ 19
4.1 Kükürt katkılı grafen oksitin karakterizasyonu 19
4.2 Azot Katkılı Grafen Oksit Karakterizasyonu 24
4.3 Klor Katkılı Grafen Oksit Karakterizasyonu 29
4.4 Polianilin Karakterizasyonu 33

4.5 Süperkapasitör Testleri 38
4.6 Genel Değerlendirme 65
KAYNAKÇA **67**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **82**

KISALTMA LİSTESİ

Cl-GO	Klor katkılı Grafen Oksit
EDLC	Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESS	Energy Storage Systems
GO	Grafen Oksit
N-GO	Azot katkılı Grafen Oksit
PANİ	Polianilin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
S-GO	Kükürt katkılı Grafen Oksit
XPS	Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Enerji depolama teknikleri şematik gösterimi [58] **6**

Şekil 2.2 Süperkapasitörlerin şematik sınıflandırılması [59] **8**

Şekil 2.3 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği [61] **9**

Şekil 2.4 Standart süperkapasitör [62] **9**

Şekil 4.1 Kükürt katkılı grafen oksite ait FTIR görüntüsü **19**

Şekil 4.2 S katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu **20**

Şekil 4.3 S katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu **21**

Şekil 4.4 S katkılı grafen oksite ait S2p XPS spektrumu **22**

Şekil 4.5 Kükürt katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000x b-) 10000x c-) 45000x d-) 75000x **23**

Şekil 4.6 Kükürt katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği **23**

Şekil 4.7 Azot katkılı grafen oksite ait FT-IR spektrumu **24**

Şekil 4.8 N katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu **25**

Şekil 4.9 N katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu **26**

Şekil 4.10 N katkılı grafen oksite ait N1s XPS spektrumu **27**

Şekil 4.11 Azot katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000x b-) 10000x c-) 45000x d-) 75000x **28**

Şekil 4.12 Azot katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği **28**

Şekil 4.13 Klor katkılı grafen oksite ait FT-IR spektrumu **29**

Şekil 4.14 Cl katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu **30**

Şekil 4.15 Cl katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu **31**

Şekil 4.16 Cl katkılı grafen oksite ait Cl2p XPS spektrumu **31**

Şekil 4.17 Klor katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000x b-) 10000x c-) 45000x d-) 75000x **32**

Şekil 4.18 Klor katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği **33**

Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda üretilen PANİ'nin yüzey alanı değerleri **34**

Şekil 4.20 Farklı anilin derişimleri kullanılarak üretilen PANİ'nin yüzey alanı değerleri **35**

Şekil 4.21 0,2M derişimde sentezlenen polianiline ait SEM görüntüleri a-)1000x b-)10000x c-)45000x d-)75000x **36**

Şekil 4.22 0.2 M anilin, 1.0 M H2SO4 ve 0.1 M FeCl3 içeren ortamda 80 ºC'de hazırlanan PANİ'ye ait FT-IR spektrumu **37**

Şekil 4.23 0.2 M anilin, 1.0 M H_2SO_4 ve 0.1 M $FeCl_3$ içeren ortamda 80 ºC'de hazırlanan PANİ'ye ait partikül boyut dağılım grafiği **37**

Şekil 4.24 3 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar **39**

Şekil 4.25 1 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **40**

Şekil 4.26 2 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **41**

Şekil 4.27 3 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **42**

Şekil 4.28 4 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **43**

Şekil 4.29 5 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **44**

Şekil 4.30 3 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri **45**

Şekil 4.31 3 numaralı süperkapasitör için 1,500,1000,1500,2000 döngü yaşam testi **46**

Şekil 4.32 3 numaralı süperkapasitör 2000 döngü kapasitans değişimi **46**

Şekil 4.33 10 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar **48**

Şekil 4.34 6 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **49**

Şekil 4.35 7 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **50**

Şekil 4.36 8 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **51**

Şekil 4.37 9 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **52**

Şekil 4.38 10 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **53**

Şekil 4.39 10 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri **54**

Şekil 4.40 10 numaralı süperkapasitör için 1000 döngü yaşam testi **55**

Şekil 4.41 12 numaralı süper kapasitör 1000 döngü kapasitans değişimi **55**

Şekil 4.42 12 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar **57**

Şekil 4.43 11 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **58**

Şekil 4.44 12 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **59**

Şekil 4.45 13 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **60**

Şekil 4.46 14 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **61**

Şekil 4.47 15 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar **62**

Şekil 4.48 12 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri **63**

Şekil 4.49 12 numaralı süperkapasitör için 1000 döngü yaşam testi **64**

Şekil 4.50 12 numaralı süperkapasitöre ait 1000 döngü kapasitans değişimi **65**

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 S-GO/N-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları **38**

Tablo 4.2 1 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **40**

Tablo 4.3 2 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **41**

Tablo 4.4 3 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **42**

Tablo 4.5 4 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **43**

Tablo 4.6 5 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **44**

Tablo 4.7 S-GO/Cl-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları **47**

Tablo 4.8 6 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **49**

Tablo 4.9 7 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **50**

Tablo 4.10 8 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **51**

Tablo 4.11 9 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **52**

Tablo 4.12 10 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **53**

Tablo 4.13 N-GO/Cl-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları **56**

Tablo 4.14 11 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **58**

Tablo 4.15 12 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **59**

Tablo 4.16 13 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **60**

Tablo 4.17 14 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **61**

Tablo 4.18 15 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri **62**

ÖZET

Heteratom Katkılı Grafen-İletken Polimer İçeren Kompozit Malzemelerin Hazırlanması Süperkapasitif Özelliklerinin İncelenmesi

Okyay KUMBAŞI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Eş-Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melih Beşir ARVAS

Bu çalışmada, azot katkılı grafen oksit (N-GO), kükürt katkılı grafen oksit (S-GO), klor katkılı grafen oksit (Cl-GO) tek adımda üretilmiş ve hazırlanan bu katkılı grafen oksit malzemelerden iki tanesi polianilin (PANİ) ile kompozit forma dönüştürülmüştür. Literatürde ilk kez, süperkapasitörler için iki heteroatom katkılı grafen oksit ve PANİ içeren üçlü kompozit elektrot malzemeleri hazırlanmıştır. Bu kapsamda heteroatom katkılı grafen oksitler ve PANİ spektroskopik ve mikroskobik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Oluşturulan üçlü kompozitler ile asimetrik formdaki düğme pil tipi süperkapasitörler elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Hazırlanan süperkapasitörlerin kapasitif davranışları, dönüşümlü voltammetri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile incelenmiştir. Kapasitif davranışın çevrim sayısına göre değişimi galvanostatik şarj-deşarj testleri ile belirlenmiştir. Kütlece 20:60:20 oranlarında S-katkılı grafen oksit/N-katkılı grafen oksit/polianilin içeren elektrot kullanılarak hazırlanan asimetrik tip süperkapasitörün 10 $mV.s^{-1}$ tarama hızında 636,11 $F.g^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasitans değerine ulaştığı görülmüş ve bu sistem 1000 döngü sonunda başlangıç kapasitansının %80'nini korumuştur. Elde edilen bu sonuçlar iletken

polimerler ve heteroatom katkılı grafen oksitler kullanılarak hazırlanan süperkapasitörlerin sundukları yüksek spesifik kapasitans değeri sebebiyle yeni nesil elektrot malzemesi olarak kullanılabileceklerini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Heteroatom Katkılı Grafen Oksit, Polianilin, Süperkapasitör, Enerji Depolama, Kompozit Elektrot

ABSTRACT

Preparation of Composite Materials Containing Heteratom Doped Graphene-Conductive Polymer Investigation of Supercapacitive Properties

Okyay KUMBAŞI

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Metin GENÇTEN

Co-supervisor: Asst. Dr. Melih Beşir ARVAS

In this study, nitrogen doped graphene oxide (N-GO), sulfur doped graphene oxide (S-GO) and Clor doped graphene oxide (Cl-GO) were produced in one step, and two of these prepared materials were converted into composite form with polyaniline (PANI). For the first time in the literature, triple composite electrode materials with two heteroatom doped graphene oxides and PANI were prepared for supercapacitors. In this context, heteroatom doped graphene oxides and PANI were characterized using spectroscopic and microscopic methods. With the ternary composites formed, anode and cathode electrode materials for coin cell type supercapacitors in asymmetrical form were characterized by electrochemical methods. The capacitive behavior of the prepared supercapacitors was investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The change of capacitive behavior according to the number of cycles was determined by cyclic charge-discharge tests. It was observed that the asymmetric type supercapacitor prepared by using an electrode containing S-doped graphene oxide/N-doped graphene oxide/polyaniline in 20:60:20 ratios by mass reached a

specific capacitance value of 636.11 $F.g^{-1}$ at a scanning speed of 10 $mV.s^{-1}$. It retained 80% of its initial capacitance after 1000 cycles. These results show that supercapacitors prepared using conductive polymers and heteroatom doped graphene oxides can be used as a new generation electrode material due to the high specific capacitance value they offer.

Keywords: Heteroatom Doped Graphene Oxide, Polyaniline, Supercapacitor, Energy Storage, Composite Electrode

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüz dünyasında tüm geliştirilen alternatif enerji kaynaklarına rağmen hala en büyük enerji üretim kaynağı olarak fosil yakıtlar kullanılmaya devam etmektedir [1]. Fosil yakıtların yenilenebilir enerji kaynaklarından olmaması ve birgün mutlaka tükeneceği gerçeği ile çevreye verdiği zararlar göz önüne alındığında, son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımlar her geçen gün artmaktadır. Sektördeki yatırım değerinin 2020 yılında iki katına çıkması ve 2030 yılına kadar 2 trilyon ABD dolarının üzerine çıkması beklenmektedir [2]. Enerjiye olan ihtiyaç sürekli arttığı için yenilenebilir enerji ile ilgili çalışmaların sayısı da sürekli artmaktadır [3]–[5]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının zayıf yönü ise kesintili olmalarıdır. Bu sebepten yenilenebilir enerji kadar farklı kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanması ve tekrar kullanılması önemli bir konudur [6]. Süperkapasitörler aynı piller gibi elektrokimyasal enerji depolama aygıtlarındandır [7]–[11]. Günümüz dünyasında değişken kaynaklardan elde edilmiş enerjiyi depolamak için yaygın yöntem olarak elektrokimyasal piller öne çıkıyor olsa da, süperkapasitör tabanlı enerji depolama sistemlerinin tercihinin ve kullanımının giderek arttığına dair ciddi bir farkındalık oluşmuştur [12]–[15]. Yaygın olarak kullanılmaya devam etmekte olan Li-ion piller, kurşun asit aküler ve redoks akışlı bataryaların ortaya çıkan bazı dezavantajları da vardır [16]–[21]. Lityumun nadir bulunan bir element olması, çok sınırlı hammadde erişimi olması ve maliyetinin günden güne giderek artması ciddi bir sorun olarak görülmektedir [22]. Li-iyon pil sistemlerinde çözülmesi gereken ve tehdit oluşturan bir diğer önemli sorun da patlama ve yangın riskidir [23]. Kurşun asit aküler ise düşük enerji yoğunluğuna sahiplerdir ve çevreye zararları da bilinmektedir, bu nedenlerden ötürü kullanımları da giderek azalmaktadır [17]. Redox akışlı bataryaların avantajı olarak yüksek çevrim ömrü öne çıkmaktadır, ancak ticari olarak yeterince gelişmedikleri için bazı bilinmezliklere hala cevap verememektedirler [19]. Süperkapasitörler, kullanılan geleneksel yöntemlerden farklı bir enerji depolama sistemi olarak kabul edilir [24]. Süperkapasitörlerin pillere kıyasla ortaya çıkan pek çok avantajı vardır. Bunlardan bazıları; hızlı şarj/deşarj, geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olmaları, uzun

şarj/deşarj döngülerine dayanıklı olmaları olarak sıralanabilir [25], [26]. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC), elektrotların yüzeyinde oluşan çift tabaka üzerinde enerji depolayarak 10000'den fazla döngüye ulaşabilir [27]. Yük depolanmasında redoks reaksiyonlarının etkin olduğu mekanizmayı içeren kapasitörlere ise psödokapasitör denir. Bu sistemlerde gerçekleşen redoks reaksiyonları dolayısıyla enerji depolama kapasiteleri önemli ölçüde artabilmektedir [28]. Hem çift katmanlı kapasitans özelliği, hem de redoks reaksiyonlarını aynı yapı içerisinde gerçekleştiren sistemlere ise hibrit kapasitörler adı verilmektedir. Bu sistemlerin farklı bir grup olmasının en temel sebebi elektrot bileşenlerinin farklı olmasıdır. Süperkapasitörü incelediğimizde elektrot malzemeleri olarak karbon bazlı malzemeler, bazı geçiş metallerinin oksitleri, ve polianilin, polipirol, poliasitilen gibi baz iletken polimerler ve bunların birbirleriyle birleştirilmiş olan kompozitlerinin öne çıktığı görülmektedir [29], [30]. Süperkapasitörlerde elektrot malzemeleri olarak karbon esaslı malzemeler kullanıldığını çok sık bir şekilde görüyoruz. Bunun sebeplerini bu malzemelerin ucuz olmaları, yüksek yüzey alanı sunmaları ve kimyasal kararlılıklarının yüksek olması olarak sıralayabiliriz [31]. Bilimsel araştırmaların içerisinde grafen esaslı malzemeler süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak sıklıkla görülmektedir [32]–[34]. Bu malzemelerin öne çıkma sebepleri, yüksek elektrik iletkenliği sunmaları, geniş yüzey alanına sahip olmaları, çok iyi mekanik direnç sağlamaları ve katmanlar arasına dahil edilebilecek olan heteroatomlarla ayarlanabilir elektronik özellikler sunmaları olarak sıralanabilir [35], [36]. Grafenin iletkenlik özelliği heteroatomlarla katkılanmasının bir sonucu olarak dikkate değer ölçüde artar. Heteroatomlu grafenin yapısında bulunan kusurlu kenar miktarının artması ile beraber hareketli iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu da ciddi miktarda artar [6], [37], [38]. Özellikle grafenin kükürt, klor ve azot ile katkılanması sonucunda, süperkapasitörün özgül kapasitansı radikal bir şekilde artırmıştır [6], [32], [37], [38]. Her katkılama işleminde, grafen esaslı malzemeler bu atomların farklı fonksiyonel grupları ile katkılanır. Dolayısıyla bu grafen esaslı tozlar ve iletken polimerlerin farklı oranlarda kullanılmasıyla hazırlanacak yeni kompozit yapıların keşfi, özellikle çeşitli boyutlarda gözenekliliğe ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip yapıların oluşturulmasında önemli bir potansiyele sahip olmaktadır. Grafen oksit üretimi genellikle birkaç adımdan oluşan ve üretilmesi bir haftadan uzun sürmekte olan Hummer’s yöntemi adı verilen bir yöntemle gerçekleştirilir [39]. Heteroatom

katkılama işlemi de bu süreye ek olarak toplam yaklaşık beş adımdan oluşur ve heteroatom katkılı grafen oksit üretimi toplam on iki adımlı uzun üretim süreci gerektiren bir prosese dönüşür. Ayrıca bu üretim yöntemi yüksek enerji gereksinimi gerektirir ve bu aşamalarda kullanılan güçlü oksitleyiciler ve indirgeyiciler çevre için risk teşkil etmektedir [40]. Bu noktada heteroatom katkılı grafenin tek adımda üretilmesini sağlayan Yücel Yöntemi, sinterlenmiş bir grafit çubuktan elektrokimyasal olarak tek adımda ve oda koşullarında grafen oksit üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bu şekilde, bu malzemeler, süperkapasitör sistemleri dahil olmak üzere farklı araştırma alanlarında kullanılabilir hale gelmektedir [41], [42]. İletken polimerlerin de süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılması ile beraber sistemde yüksek oranda kapasite artışı gözlenmektedir [43]. İletken polimerler, düşük maliyetli olmaları ve yüksek performanslı şarj-deşarj özelliklerinden dolayı genellikle psödo elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Metal oksitlerin özelliklerinden olan düşük elektriksel iletkenlik ve zayıf tersinirlik gibi bazı dezavantajları iletken polimerler için geçerli değildir [44]–[46]. İletken polimerlerin sisteme sağladıkları öne çıkan avantajları gözenekli yapıları ve geniş yüzey alanlarıdır. Bu özelliklerin süperkapasitif davranış üzerinde de olumlu bir etkileri bulunmaktadır [44]–[47]. Polianilin (PANİ), iletken polimerler arasında en popüler ve en çok tercih edilen seçeneklerden biridir. Yüksek elektriksel iletkenliği, kararlılığı, düşük maliyeti, düşük toksisitesi ve kolay polimerizasyon özelliklerinden dolayı süperkapasitör malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır [48], [49]. Yüksek yüzey alanlı ve gözenekli yapıya sahip karbon kompozitlerin elektrot bileşenleri olarak kullanılmasıyla oluşturulan kompozitler araştırmalarda önem kazanmıştır [50], [51]. Literatürde elektrot malzemesi olarak grafen oksit ve PANİ kompozitlerinin kullanıldığı bazı çalışmalar da bulunmaktadır [52]–[56].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, literatürde ilk kez S-katkılı grafen oksit, N-katkılı grafen oksit, Cl-katkılı grafen oksit bileşenlerinden ikisini ve polianilini içeren üçlü kompozitlerin üretilmesi ve bu malzemeler ile asimetrik tip süperkapasitörlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede yüksek performansa, döngü ömrüne ve spesifik kapasitansa sahip yeni nesil süperkapasitörler üretilecektir.

1.3 Hipotez

Çalışma kapsamında, tek basamakta ve oda koşullarında kükürt katkılı grafen oksit (S-GO), azot katkılı grafen oksit (N-GO) ve klor katkılı grafen oksit (Cl-GO) esaslı malzemelerin tek adımda üretilmesi ve üretilen bu malzemelerin ikili kombinasyonlarının polianilin ile kompozit formuna dönüştürülerek süperkapasitörler için literatürde ilk kez iki bileşeni heteroatom katkılı grafen oksit olan üçlü kompozit elektrot malzemeleri oluşturulması hedeflenmiştir. Bu kapsamda üretilecek olan heteroatom katkılı grafen oksitler ve iletken polimer, spektroskopik ve mikroskobik yöntemler kullanılarak karakterize edilecektir. Oluşturulan üçlü kompozitler ile asimetrik formda düğme pil tipi süperkapasitörler için elektrot malzemeleri oluşturulacak ve oluşturulan düğme pil tipi süperkapasitörler elektrokimyasal olarak karakterize edilecektir. Bu bağlamda, hazırlanan süperkapasitörlerin kapasitif davranışları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenecek, döngü sayısına göre kapasitif davranışın değişimi ise dönüşümlü şarj deşarj testleri ile belirlenecektir. Bu noktada, heteroatom katkılı grafen oksitler ve iletken polimerlerin üstün özellikleri kompozit yapı içerisinde bir araya getirilerek süperkapasitörlerin performanslarının artırılması öngörülmektedir.

2
SÜPERKAPASİTÖRLER VE ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

2.1 Enerji

Enerji, modern dünyanın vazgeçilmez bir unsuru haline gelmiştir. İnsanların günlük hayatında kullandığı ışık, ısınma, ulaşım, iletişim ve endüstriyel faaliyetler gibi birçok alanın işleyebilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır. Enerji, yaşamımızı kolaylaştıran ve gelişmemizi sağlayan önemli bir kaynaktır [57].

2.1.1 Enerjinin Türleri

Günümüzde farklı tür enerji kaynakları insanlar tarafından etkin bir şekilde kullanılmaktadır [58]–[60].

- Fosil yakıtlar: Petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynaklardan elde edilen enerji [61].
- Yenilenebilir enerji: Güneş, rüzgar, hidrolik ve biyokütle gibi doğal kaynaklardan elde edilen sürdürülebilir enerji [62].
- Nükleer enerji: Atom çekirdeğinin bölünmesi veya birleşmesi sonucunda elde edilen enerji [63].
- Hidrojen enerjisi: Su ve diğer kaynaklardan üretilen hidrojenin kullanılmasıyla elde edilen enerji [64].

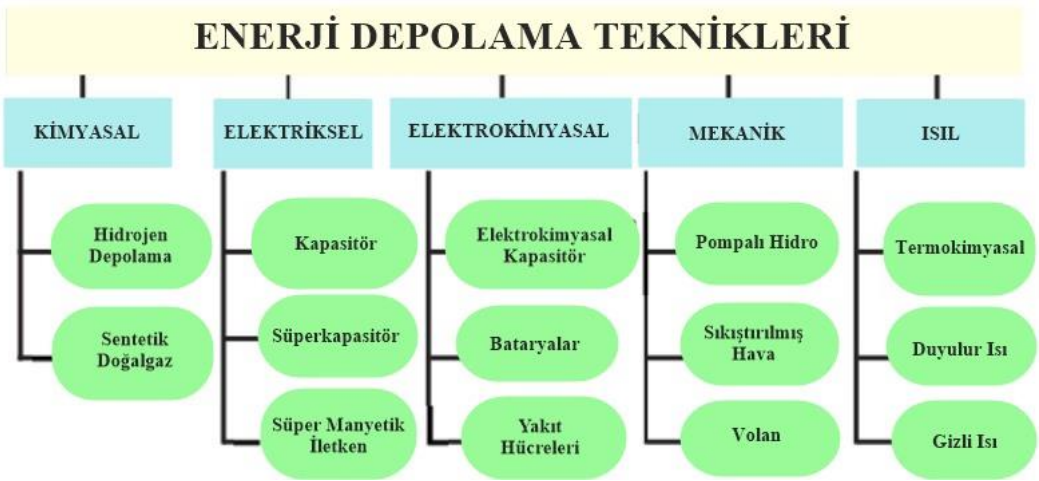
2.1.2 Enerji Depolamanın Önemi

Elektrik enerjisi depolama sistemleri günümüzde enerji üretim endüstrisi için çok önemlidir. Bunun nedeni, performanslarının sistemin verimliliğini ve işletme maliyetini belirlemesidir. Günümüzde, çeşitli enerji depolama uygulamaları araştırılmakta ve bunların çoğu, uzun ömürlülüğün yanı sıra maliyeti düşürme nihai hedefi ile gerçekleştirilmektedir. Şu anda, elektrik enerjisi depolama sistemlerinin kullanımını etkileyen ana konu, gerekli başlangıç sermayesi ve sistemin işletim maliyeti ile ilgilidir. Bu depolama cihazlarının çevreyi olumsuz etkilememesini sağlamak da araştırmacıların bir diğer nihai hedefidir. Elektrik depolama sistemleri büyük ölçüde mekanik depolama sistemi, elektrokimyasal sistemler, kimyasal depolama ve termal depolama sistemleri olarak sınıflandırılabilir [65]. Günümüz

dünyasında enerji bağımlılığın günden güne artıyor olmasının yanı sıra, geleneksel enerji elde etme sistemlerinin çevreye olan ciddi zararlarından ötürü yenilenebilir enerji kadar enerjinin verimli depolanması da önemli bir konu haline gelmiştir. Yenilebilir enerji kaynaklarının süreklilik sağlayamaması sebebiyle günümüzde en az bu alan kadar önemli olarak görülen enerji depolama sistemlerine de ilgi günden güne artmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri bu alanda yaşanan sorunların çözümü adına iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Geleneksel enerji depolama sistemlerinden olan piller ve kurşun asit akülerin çevreye olan zararları bilinmektedir. Ek olarak Li-iyon pillerin yanma-patlama riskleri önemli sorunlar teşkil edebilmektedir [66]. Bu noktada, pillere alternatif olabilecek yeni nesil alternatif sistemler olan süperkapasitörler sundukları avantajlar ile önemli enerji depolama sistemleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2 Enerji Depolama Sistemleri

Enerji depolama sistemleri, enerjiyi belirli bir süre boyunca depolayabilen ve ihtiyaç duyulduğunda geri veren teknolojilerdir. Bu sistemler, enerji arz ve talebi arasındaki dengesizlikleri yönetmek, güç kesintileri durumunda enerji sağlamak, enerji verimliliğini artırmak ve yenilenebilir enerji kaynaklarının dalgalı doğasından kaynaklanan değişken enerji üretimini düzenlemek için kullanılır (Şekil 2.1).



2.1 Enerji depolama teknikleri şematik gösterimi [67]

2.2.1 **Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri**:

İstenilen amaca göre tasarlanabilen batarya ve süperkapasitör sistemlerinin farklı türleri hali hazırda birçok farklı alanda kullanım alanı bulmaktadır.

- Lityum iyon piller: Şarj edilebilir lityum iyon hücrelerinden oluşan bataryalar, elektrik enerjisinin kimyasal enerji olarak depolanmasını sağlar [68].
- Kurşun-asit aküler: Asit elektroliti ve kurşun elektrotlarından oluşan bataryalar, düşük maliyetli bir enerji depolama çözümüdür [69].
- Redoks akış bataryaları: İki ayrı elektrolit çözeltisi arasında elektrokimyasal reaksiyonlarla enerji depolayan batarya sistemleridir [70].
- Süperkapasitörler: Yüksek güç yoğunluğuna sahip kapasitörler, hızlı şarj/deşarj yetenekleriyle enerji depolar ve sağlar [71].

2.2.2 **Hidrojen Enerjisi Depolama Sistemleri**

Enerjinin bir farklı depolama türü olan hidrojen enerjisinin depolanması da son yıllarda yaygın olarak araştırılan teknolojiler arasındandır.

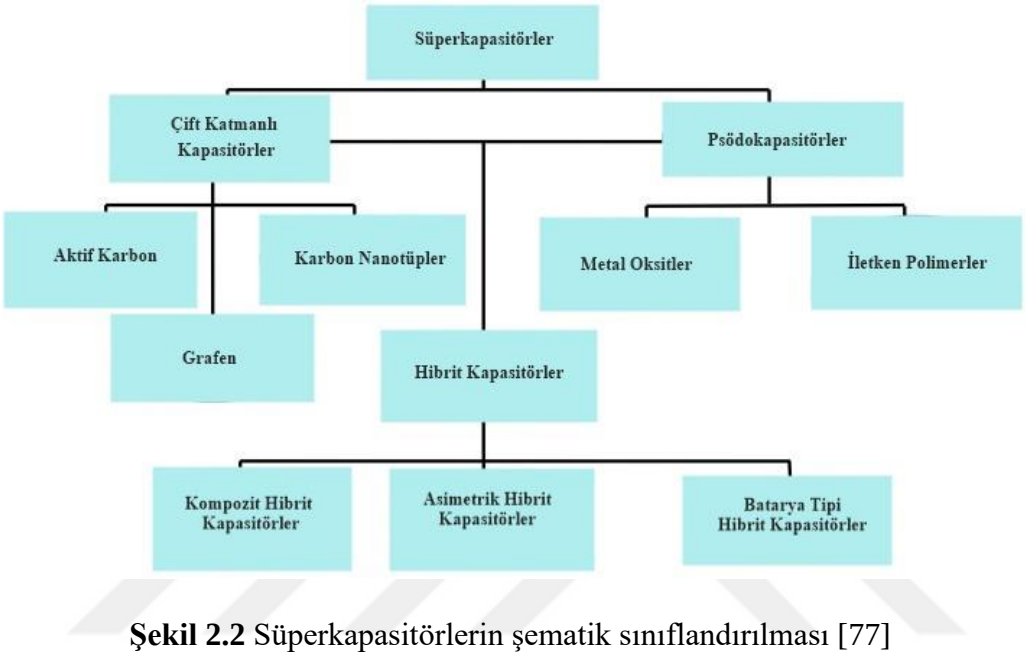
- Hidrojen yakıt hücreleri: Hidrojen ve oksijen gazlarının kimyasal reaksiyonu sonucunda elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Hidrojen depolama tanklarından enerji sağlar [72].
- Hidrojen gaz depolama: Sıkıştırılmış hidrojen veya sıvılaştırılmış hidrojen formunda depolanan enerjidir [73].

2.3 Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, enerji depolamak ve hızlı bir şekilde enerji sağlamak için kullanılan yüksek kapasitansa sahip elektrik enerjisi depolama cihazlarıdır. Diğer bir adıyla ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinirler. Süperkapasitörler, bataryalara göre daha hızlı şarj edilebilir ve deşarj edilebilirler ve uzun bir hizmet ömrüne sahiptirler [74]. Üç farklı ana grupta toplanmaktadırlar (Şekil 2.2).

Süperkapasitörler, iki elektrot (genellikle aktif karbon veya grafit) ve aralarında yer alan elektrolit tabakası veya elektrolitli bir zar kullanılarak çalışırlar. Elektrotlar, büyük bir yüzey alanına sahip olacak şekilde tasarlanır, böylece daha fazla

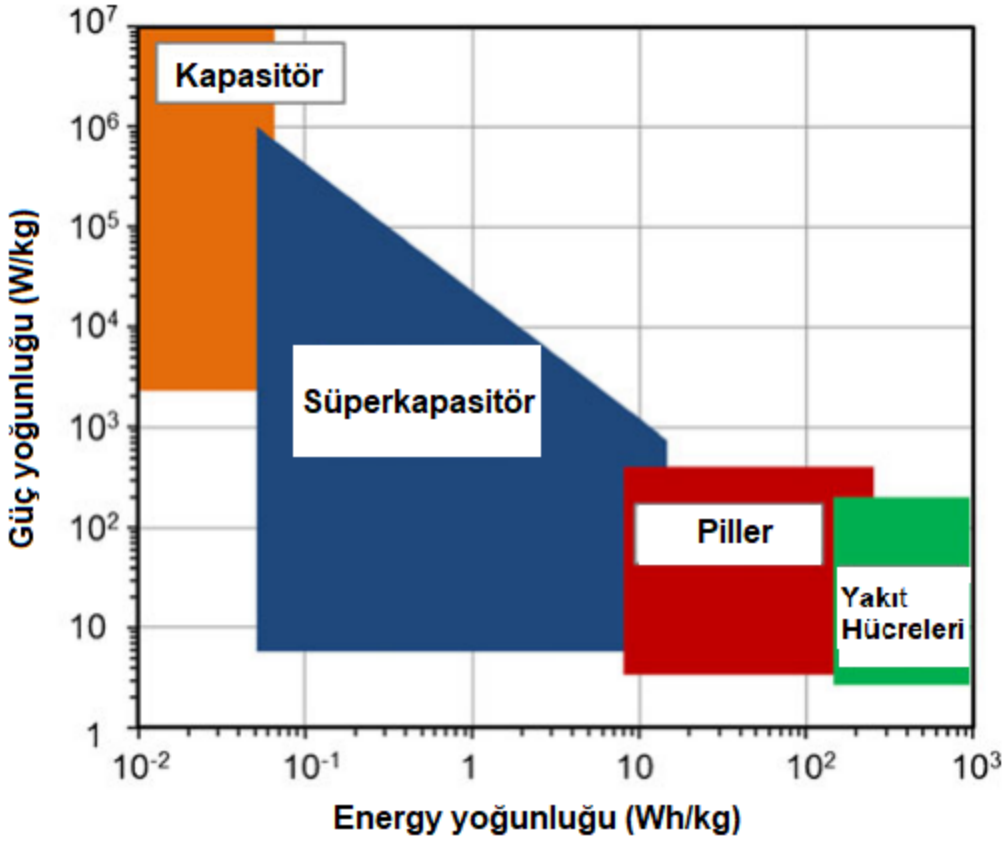
elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirilebilir ve daha fazla yüzey alanı üzerinde elektrik yükü depolanabilir. Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması, elektrotlar arasındaki elektrolit tabakasında veya zarında gerçekleşir. Elektrik yükleri, elektrolit tabakasındaki iyonlar aracılığıyla hareket eder. Şarj edildiğinde, elektrotlara elektrik yükü depolanır ve deşarj edildiğinde bu yükler serbest bırakılır, bu da hızlı bir şekilde enerji sağlanmasını sağlar [75], [76].



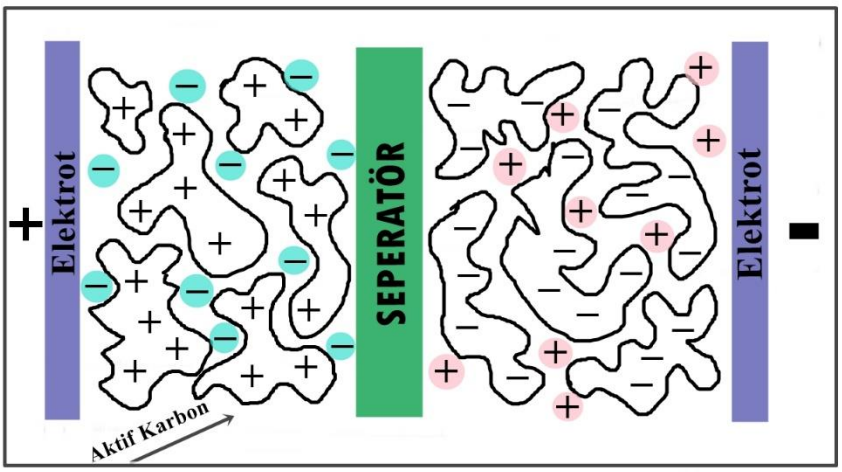
Şekil 2.2 Süperkapasitörlerin şematik sınıflandırılması [77]

Süperkapasitörlerin avantajları arasında yüksek enerji yoğunluğu, uzun döngü ömrü, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj özellikleri ve geniş çalışma sıcaklık aralığı bulunur. Bu özellikler, süperkapasitörleri birçok uygulama için ideal hale getirir. Örneğin, elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri, elektronik cihazlar ve endüstriyel güç kaynakları gibi alanlarda kullanılabilirler. Süperkapasitörler, enerji depolama teknolojileri alanında sürekli olarak geliştirilmekte ve bu sistemler için yeni malzemeler ve tasarımlarla daha yüksek enerji yoğunluğuna ve performansa ulaşma çabaları devam etmektedir. Süperkapasitörler pillere göre güç yoğunluğu istendiği zamanlarda tercih edilebilir (Şekil 2.3). Bu da gelecekte

süperkapasitörlerin daha geniş bir kullanım alanı bulacağına işaret etmektedir [78]. Standart süperkapasitör yapısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiği [79]



Şekil 2.4 Standart süperkapasitör [80]

2.4 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrotlar

2.4.1 Elektrikli Çift Tabaka Kapasitörler İçin Elektrot Malzemeleri

Elektrikli çift tabaka kapasitörlerin kapasitans değerini iyileştirmek amacıyla spesifik yüzey alanı yüksek olan ve elektronik açıdan iletken elektrotlar kullanılır. Grafen, karbon nanotüpler, aktif karbonlar gibi farklı malzemeler süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılması için araştırılmıştır [81]. Üretilen aktif karbonların çift tabaka kapasitörler için denemelerinde, yüzey alanı artışı ile beraber direkt olarak kapasitans artmamaktadır. Sadece aktif karbonun kullanımı olan çalışmalarda spesifik kapasitans değerleri yüksek çıkmamaktadır [82]. Karbon nanotüpler ise yüksek elektrik iletkenliği ve kolay etkileşime giren ve erişilen yüzey alanı sebebiyle yüksek güç istenen uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir. Aktif karbon ile kıyaslandığında ise yüzey alanları daha düşük kalmaktadır [83]. Grafeni ele aldığımızda ise kimyasal olarak kararlı olması, kısmen düşük maliyetli oluşu, en yüksek spesifik yüzey alanı değerine sahip oluşu, çok yüksek elektriksel iletkenliğe sahip oluşu, mekanik esneklik gösterebilmesi gibi özellikleri ile süperkapasitör elektrotlarında kullanım için iyi bir malzeme olarak raporlanmıştır [84]. Grafenin yüksek yüzey alanı süperkapasitör performansını olumlu yönde etkiler. Aglomerasyon ve Van der Waals çekim kuvvetleri sebebiyle tekrar istiflenebilir olması ise grafenin süperkapasitör malzemesi olarak kullanılmasında öne çıkan dezavantajlarıdır. Bu dezavantajlar yüzey alanı düşüşüne ve dolayısıyla da kapasitans değerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu sebeplerden ötürü grafeni katkılı grafen oksit olarak kullanmak dezavantajları azaltabilir.

2.4.2 Psödokapasitörler İçin Elektrot Malzemeleri

Geçiş metal oksitleri ve iletken polimerler redoks davranışı sergilediği için psödokapasitör sistemlerde elektrot olarak kullanılır. Kullanılan metal oksitlerde, iletken olmaları ve iki farklı oksidasyon gerçekleştirmeleri beklenir. Kapasitif davranış, elektrot yakınında bulunan protonların adsorpsiyon yoluyla birleştiren tersinir ve hızlı bir elektron transferi ile gerçekleşir [85]. Metal oksit kullanılan süperkapasitörlerin maliyetleri ticarileşme olması için çok yüksektir. Psödokapasitif davranış için pek çok farklı iletken polimer denenmiştir. Yapılar kararlı olmadığı için kompozit formunda kullanılırlar [86]. Psödokapasitörlerde

metal oksit ya da iletken polimer kullanılırsa EDLC'ye göre faradayik olaylar daha yavaş gerçekleşir ve güç yoğunlukları daha düşük olur [87].

2.4.3 Hibrit Süperkapasitör İçin Elektrot Malzemeleri

Hibrit süperkapasitörler kurşun asit bataryalar kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahipken daha yüksek çevrim ömrü ile avantaj sağlarlar [81]. Lityum iyon kapasitörler pozitif elektrot ve karbon negatif elektrot kombinasyonunu içeren yeni ortaya çıkan bir başka hibrit kapasitör teknolojisidir. Mevcut lityum iyon pillerde son teknoloji anot malzemesi olan grafit dahil olmak üzere çeşitli pil tipi elektrotlar geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir.

2.5 Süperkapasitörlerde Kullanılan Elektrolitler

Elektrolit, iyonik iletkenlik özelliğini sağladığı ve elektrotlarda şarj ayarlamasını sağladığından dolayı süperkapasitörlerde temel bileşenlerden biridir. Elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen durum ve aktif malzeme yapısı, elektrolit ve elektrotlar arasında nasıl bir etkileşim olacağını belirler. Bu durum, süperkapasitif cihazların güvenliği ve performansı için çok önemlidir. Elektrolitleri sınıflandırılması sulu elektrolitler, organik elektrolitler ve iyonik sıvılar olarak yapılabilir [88]. Elektrolit yapısında değişken olan; iyon tipi, iyon boyutları, iyon derişimleri, çözücüler, iyon ve çözücü etkileşimi, elektrot ile elektrolitin etkileşimi gibi pek çok farklı özellik psödokapasitif özelliği, kapasitansı, enerji yoğunluğunu, güç yoğunluğunu ve süperkapasitörün döngü ömrünü değiştirebilir.

2.6 Grafen

Grafen iki boyutlu yapısı ile yüksek taşıyıcı hareketliliği, benzeri olmayan elektriksel özellikleri dolayı sebebiyle pek çok araştırmaya konu olmuştur. Grafenin diğer öne çıkan başlıca özellikleri arasında; yüksek yüzey alanı, yüksek elastik özelliği, yüksek manyetik özellikleri ve neredeyse şeffaf olan yapısı yer almaktadır [89]–[92]. Grafen tek katmanlı olarak 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından ilk kez açık bir şekilde üretilmiş ve tanımlanmıştır [93]. 2004 yılından günümüze grafen üretimi için çok farklı metot ve yöntemler geliştirilmiştir. Grafeni karakterizasyon yöntemleri tüm grafen araştırmalarının en önemli bölümlerinden biridir. Pek çok mikroskobik, spektroskopik yöntem

kullanılarak ölçümler yapılmaktadır. Karakterizasyon sonucunda da elde edilen grafenin hem saflığı, hem katman sayısı belirlenmektedir [94]. Grafenin 2010lu yılların başından itibaren üretiminin yaygınlaşması ve farklı yöntemlerin de günden güne üretim metotlarının gelişmesi ile beraber fiyatı da kısmen düşmüştür. Bu sayede ticari uygulamalar için de geniş çalışma alanlarında kullanılmaya başlamıştır [95].

2.7 Grafen Üretim Yöntemleri

2.7.1 Mekanik Eksfoliasyon

Grafenin grafit olarak istiflenme sebebi, tabaka düzlemine dik olarak birikmesi ve Van Der Waals bağlarının etkisidir. Kafes aralıklarının küçük olması ve altıgen kafeslerin düzleminde daha güçlü bağlar oluştuğundan, dikey yönde oluşan bağlar daha zayıf kalmaktadır ve dikey alanda geniş kafes aralığı görülmektedir. Bu durumun etkisinden yararlanarak grafitin tabakalar halinde dökülmesi sağlanmış ve grafen tabakalar halinde üretilmiştir [96]. Bu yöntem ile farklı grafit yapılarından, farklı tabaka sayısında grafen malzeme üretilebilmektedir [97].

2.7.2 Kimyasal Eksfoliasyon

Kimyasal olarak tabakaların pul pul dökülmesi iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımın hedefi Van Der Walls bağlarının etkisini azaltmak için ara katman aralığını arttırmaktır. Ikinci adım olarak hızlı ısıtma ya da sonikasyon kullanılarak grafenin tabaka halinde dökülmesi sağlanır [98]. Grafen oksit, grafitin güçlü oksitleyici maddeler kullanılarak oksidasyonunu içeren Hummers yöntemi ile hazırlanır [99].

2.7.3 Grafit Oksitin İndirgenmesi

Grafit oksitin kimyasal indirgenme ile üretilmesi, büyük miktarlarda üretim için daha çok kullanılmaktadır. Grafit oksitler sulu ortamda ultrasonikasyona tabii tutulduğu zaman, homojen dispersiyon oluşturur. İndirgenmiş grafen oksit termal, elektrokimyasal ya da kimyasal indirgenme ile üretilebilmektedir [100], [101].

2.7.4 Kimyasal Buhar Birikimi

Kimyasal buhar birikimi yüksek kaliteli grafenin büyük miktarlarda üretilmesi adına ucuz ve kolayca erişilebilir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntem, yüksek sıcaklık altında hidrokarbon gazı ile etkileşime sokulan geçiş metalinin karbon

doygunluğuna ulaşması prensibine dayanmaktadır. Substrat soğutulduğu anda, geçiş metalinin karbon çözünürlük özelliği de düşmektedir ve yüzeyden ince bir karbon filmi çökmektedir [102], [103].

2.7.5 Ark Deşarjı

Hidrojen altında grafitin ark buharlaşması ile grafene sentezlendiği rapor edilmiştir. Bu yöntem, bor ve azot katkılı grafen oksit üretimi için kullanılmıştır [104].

2.8 Heteroatom Katkılı Grafen Oksit Üretimi

2.8.1 Kimyasal Buhar Biriktirme

Sürekli ve büyük grafen filmleri elde etmek amacıyla kimyasal buhar biriktirme yönteminin pek çok farklı versiyonu geliştirilmiştir. Katalitik büyüme mekanizması sayesinde, grafenin oluşumu sırasında heteroatomları katkılamak için uygun bir yol haline gelmektedir. Katkılanacak olan atomları karbonun kullanılacak öncüleri ile beraber fırına sokulması ile elde edilmektedir. Bu yöntemde özellikle karbona yakın boyut ve değerlik elektrona sahip malzemeler üçlü kombinasyonlar şeklinde aynı anda da katkılanabilmektedir [105], [106].

2.8.2 Bilyalı Öğütme

Grafiti tabaka haline getirdikten sonra karbon bağlarını kırma prensibi ile çalışan büyük miktarlardaki grafen oksiti, düşük maliyete üretmemizi sağlayan bir metotdur. Aktif karbon türleri işleme sokulan diğer katkı maddeleri ile reaksiyon verebilir [107]. Grafiti 48 saat boyunca N_2 atmosferi altında bilyalı öğütme ile üretimi denenmiş, ağırlıkça %14.84 oranında azot başarılı bir şekilde katkılanmıştır. Bu yöntem sayesinde tane boyutu küçülmesinin de avantajları kullanılmaktadır [100].

2.8.3 Aşağıdan Yukarı Sentez

Wurtz tipi indirgeyici bir birleştirme reaksiyonu oluşturmak, heteroatom katkılı grafen üretimi için önerilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak bor katkılı grafen sentezlenmektedir [108].

2.8.4 Islak Kimyasal Yöntemler

Grafen oksit mevcut özellikleri sebebiyle farklı çözücülerin içerisinde iyi bir dağılım gösterebilir ve yüzeyinde bulunan oksijen grupları sayesinde heteraatom

katkısı için iyi bir kimyasal ortam sağlar. Halojen katkılı grafen, sonikasyon ile üretilebilmektedir. Bununla birlikte, katkı seviyesi bu tür yöntemler kullanılarak ayarlanamaz ve genellikle büyük miktarda halojenli grafit yapmak zordur [109].

2.8.5 Termal Tavlama

Grafen oksit üzerinde bulunan oksijen grupları ve yüzey kusurları, diğer heteraatom katkılaması için kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda grafen oksitin tavlanması sp^2'yi tekrar kazanmak için etkili olmaktadır. Uygun şart ve durumlarda yapıldığı zaman katkılı grafen oksit elde edilir [110].

2.8.6 Yucel Metot

Dönüşümlü voltametri yöntemi grafenin üretimi için alternatif bir yol olarak kabul görmektedir, tek bir adımda saflığı yüksek grafen tozları elde etmek için uygun bir yöntemdir. Heteroatom katkısı ile üretime olanak sağlayan Yücel Metot üretimin basit bir şekilde, tek adımda, hızlı bir şekilde ve maliyeti düşük şekilde gerçekleşmesini sağlar. Yöntemin temeli, bir potansiyel uygulanarak grafit çubuklar aracılığıyla grafen ve grafen oksit üretimine dayanır. Grafit çubukların yaygınlığı ve kolay kullanımı yöntemin bir diğer avantajıdır. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle, taranan potansiyel değeri değiştirilerek heteroatom katkısının seçici üretimi sağlanır [111]–[115].

2.9 Heteroatom Katkılı Grafen Oksitlerin Özellikleri

Grafenin heteroatom ile katkılanması sonucunda bozulmalar oluşacak ve bunun sonucunda optik özellikler, manyetik özellikler, yük taşıma kapasitesi gibi pek çok özelliklerde de değişiklikler olacaktır. Eklenen katkı maddesinin türüne ve arasında gerçekleşen bağlara göre, daha gelişmiş özellikler gözlenebilir. Grafenin yeni alanlarda kullanımı ve yaygınlaşması için katkılama da önemli bir yer tutmaktadır [116]. Grafen tabakalarında bulunan kükürt atomları ve kükürt katkısı aktif yüzey alanı artışı ve elektrokimyasal aktivitenin artışı ile olumlu etki yapar [117]. Sülfür atom çapı, karbon atom çapından büyüktür, bu sebeple elektronlar polarize olmaktadır ve grafenin kimyasal aktivitesi yükselmektedir. Kükürt katkılanmış grafen, elektrot malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda, enerji depolama seviyesini, iletkenliği ve ıslanabilirliği olumlu yönde etkileyebilir [118]. Azot ile katkılanan grafen p-tipi yarı iletken malzemeye dönüşebilir. Azot ile katkılanmış

grafenin yapısında azotun değerlik elektronlarının da etkisiyle özellikleri özellikle elektriksel olarak gelişebilir [119]. Azot grafenin yapısına farklı bağlanma çeşitleri ile katılabilir. Grafen'in yapısında pridinik ve pirolitik azotun bulunduğu durumlarda, süperkapasitörlerde elektrot malzemesi için seçilirse elektron transferini hızlandırır ve sarj süresini kısaltır [38]. Grafitik N katkılanması, elektron transferini de daha kolay hale getirebilir ve piridinik N, büyük dipoller sebebiyle katkılı grafen oksitin ıslanabilirliğini olumlu yönde etkileyebilir. Litaretürde bulunan bir çalışmaya göre, hidrazin ve amonyak varlığında grafen oksit sentezi tamamlandığında 194 $F.g^{-1}$ düzeyinde kapasitans artışına yol açmıştır [120]. Klor katkısı grafenin iletkenliğini iki kat arttırmaktadır [121]. Klor katkılı grafen oksit malzemeler ve bunların süperkapasitörler için kullanımı çok fazla araştırılmamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda klor katkılı grafen oksidin kapasiteye olumlu etki ettiği görülmüştür ve özgül kapasite artışı gözlenmiştir [118], [122].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Sarf Malzemeler

Süperkapasitör elektrot malzemesinde kullanılacak polianilin sentezi için $FeCl_3.6H_2O$ (Merck, >%97), H_2SO_4 (Sigma-Aldrich, %95–98) ve anilin (Merck, ≥%99,5) farklı miktarlarının farklı sıcaklıklarda kombinasyonları ile üretim gerçekleştirilmiştir. Kükürt katkılı grafen oksit (S-GO) için $H2SO_4$ (Sigma-Aldrich, %95–98), Azot katkılı grafen oksit (N-GO) için HNO3 (Sigma-Aldrich, >%65), Klor katkılı grafen oksit (Cl-GO) için HCl (Merck, >%37) kullanılmıştır. Tüm bu çözeltilerin farklı kompozisyonları içinde çalışan elektrot olarak sinterlenmiş grafit çubuklar kullanılarak katkılı grafen oksit sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

- Gamry Interface 1010B Potansiyostat
- Mettler Toledo WSA-224 analitik terazi
- DefneLab pil kapatma cihazı,
- DefneLab Dr.Blade cihazı
- Zeiss EVO LS10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Malvern Hydro 2000MU Mastersizer
- Micromeritics Asap 2020

3.3 Kükürt Katkılı Grafen Oksit Üretimi

Kükürt katkılı grafen oksit esaslı malzemeler oda koşullarında ve tek adımda Yücel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu bağlamda, heteroatom katkılı grafen oksidin pul pul dökülmesi, bir grafit çubuğa dayalı üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistemde uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak oluşturulan kronoamperometrik yöntemle sağlanmaktadır. Çalışma elektrotu olarak grafit çubuk, karşı elektrot olarak Pt teli ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl'de) kullanıldı. Kükürt

katkılı grafen oksit oluşumu, referans elektroda karşı 2,1 V'luk sabit bir potansiyelde 5 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirildi.

3.4 Azot Katkılı Grafen Oksit Üretimi

Azot katkılı grafen oksit esaslı malzemeler Yücel metodu kullanılarak oda koşullarında ve tek basamakta üretilmiştir. Bu kapsamda, grafit çubuktan yola çıkılarak üç elektrotlu elektrokimyasal bir sistemde uygulanan gerilim fonksiyonu olarak oluşan kronoamperometrik yöntem ile heteroatom katkılı grafen oksitin pul pul dökülmesi sağlanmıştır. Çalışma elektrotu olarak grafit çubuk karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl içinde) kullanılmıştır. Azot katkılı grafen oksit oluşumu referans elektrota karşı 2.1 V sabit potansiyelde 5 M HNO_3 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

3.5 Klor Katkılı Grafen Oksit Üretimi

Klor katkılı grafen oksit esaslı malzemeler Yücel metodu kullanılarak oda koşullarında ve tek basamakta yapılmıştır. Bu kapsamda, grafit çubuktan yola çıkılarak üç elektrotlu elektrokimyasal bir sistemde uygulanan gerilim fonksiyonu olarak oluşan kronoamperometrik yöntem ile heteroatom katkılı grafen oksitin pul pul dökülmesi sağlandı. Çalışma elektrotu olarak grafit çubuk, karşıt elektrot olarak Platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl içinde) kullanıldı. Klor katkılı grafen oksit oluşumu referans elektrota karşı 2.1 V sabit potansiyelde 5 M perklorik asit ($HCLO_4$) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

3.6 Polianilin Üretimi

PANİ üretimi için öncelikli olarak 50ml 1,0 M H_2SO_4 içerisine 0,1 M $FeCl_3$ eklenmiş ve sistem manyetik karıştırılı ısıtıcı kullanılarak 300 rpm karıştırma hızında 5 dakika boyunca karıştırılarak homojen çözelti oluşturulmuştur. Sonra geri soğutuculu sistem kurularak, oluşturulan karışıma 0,5 M anilin eklenerek oda sıcaklığında 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Sıcaklık optimizasyonu ile üretilen PANİ'nin yüzey alanın belirlenmesi için aynı süreçler ile yöntem 40, 60, 80 santigrat derecelerde tekrarlanmıştır.

3.7 Karakterizasyon Yöntemleri

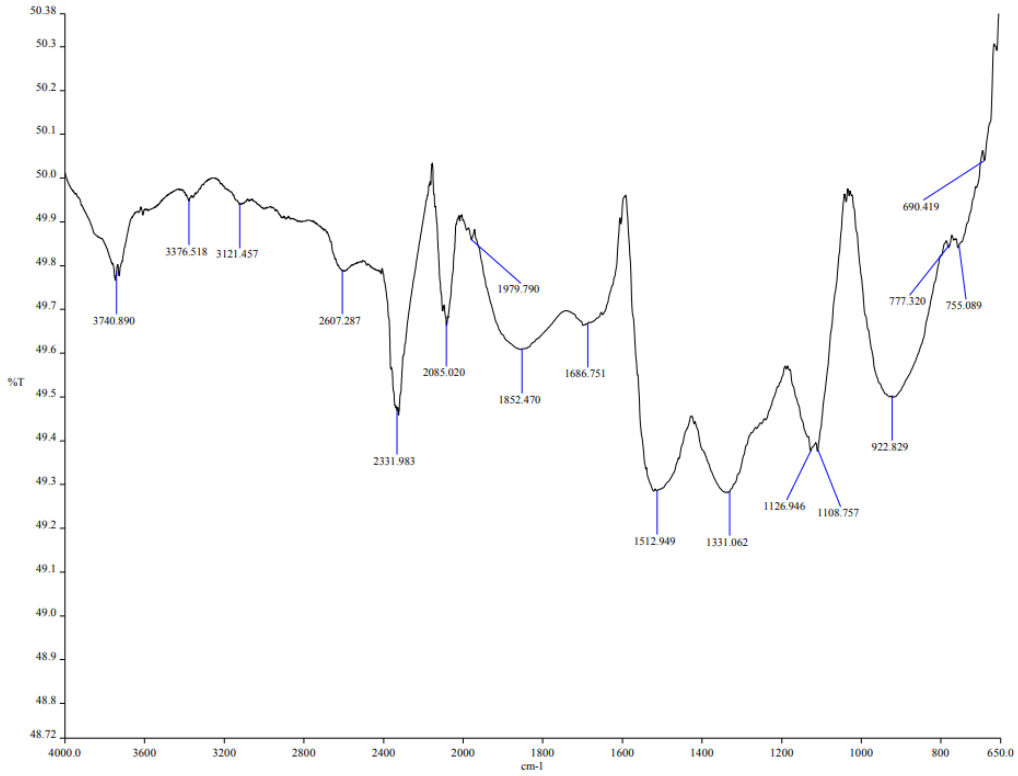
Üretilen polianilin ve heteroatom katkılı grafen oksit tozlarının özelliklerini belirlemek için birçok karakterizasyon testi yapılmıştır. Zeiss EVO LS10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak, tozların yüzey morfolojisini incelemek için araştırmalar yapılmıştır. Tozlarda fonksiyonel grupların nasıl oluştuğunu belirlemek için FT-IR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri yapılmıştır. Tozların gözenek boyutunu ve yüzey alanını değerlendirmek için bir BET analizi yapmak üzere Micromeritics Asap 2020 model cihazı kullanılmıştır. Tane boyutunu ölçmek için ise Malvern Hydro 2000MU model mastersizer kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal işlemler için Gamry Interface 1010B model potansiyostat/ galvanostat kullanılmıştır.

Kükürt katkılı grafen oksit, azot katkılı grafen oksit ve klor katkılı grafen oksitin farklı bileşimlerinin ikili varyasyonları polianilin ile karıştırılmış ve kompozit elektrot malzemeleri oluşturulmuştur. Toplam on beş farklı kompozisyon seçilmiştir. Anot ve katot aktif maddelerin toplam kütlesi 0,5 g olarak belirlenmiştir. Bu malzemelerin kapasitif davranışı, düğme pil tipinde asimetrik süper kapasitörler oluşturularak incelenmiştir. Hazırlanan bileşimler için bağlayıcı (poliviniliden florür, PVDF, Sigma-Aldrich, >%99.5) oranı, toplam aktif maddenin %10'u (0,05g) olarak tutulmuştur. Bu noktada bağlayıcı ve aktif madde, N-metil pirolidin (NMP, Sigma-Aldrich, >%99.5) içinde karıştırılmıştır. Anot malzemesi de aynı katot hazırlama prosedürü ile nanotoz grafit (30 nm, >%99.9) kullanılarak hazırlanmıştır. Karışım, anot ve katot elektrot malzemeleri için 200 mikron kalınlığında Dr.Blade yöntemiyle alüminyum folyo üzerine kaplanmıştır. Daha sonra, kaplanan folyolar fırında kurutulmuş ve düğme pil içerisine yerleştirilmek üzere 16 mm çapında dairesel olarak kesilmiştir. Hazırlananan elektrotlar Watman seperatör ile birbirinden ayrılmıştır ve elektrolit olarak 1,0 M sülfürik asit ilave edilmiştir. Düğme pil tipi asimetrik süperkapasitörler basınç altında kapatılmıştır. Düğme pil tipi asimetrik süperkapasitörlerin döngüsel voltammetrik analizi, farklı potansiyel aralıkları ve farklı tarama hızları arasında yapılmıştır. Alansal kapasitans, yalnızca kompozit elektrotun (katot) yüzey alanı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Aynı elektrokimyasal kurulum ve açık devre potansiyeline 10 mV genlik voltajı ile 0,1 Hz ile 10000 Hz arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi yapılmıştır.

4
SONUÇ

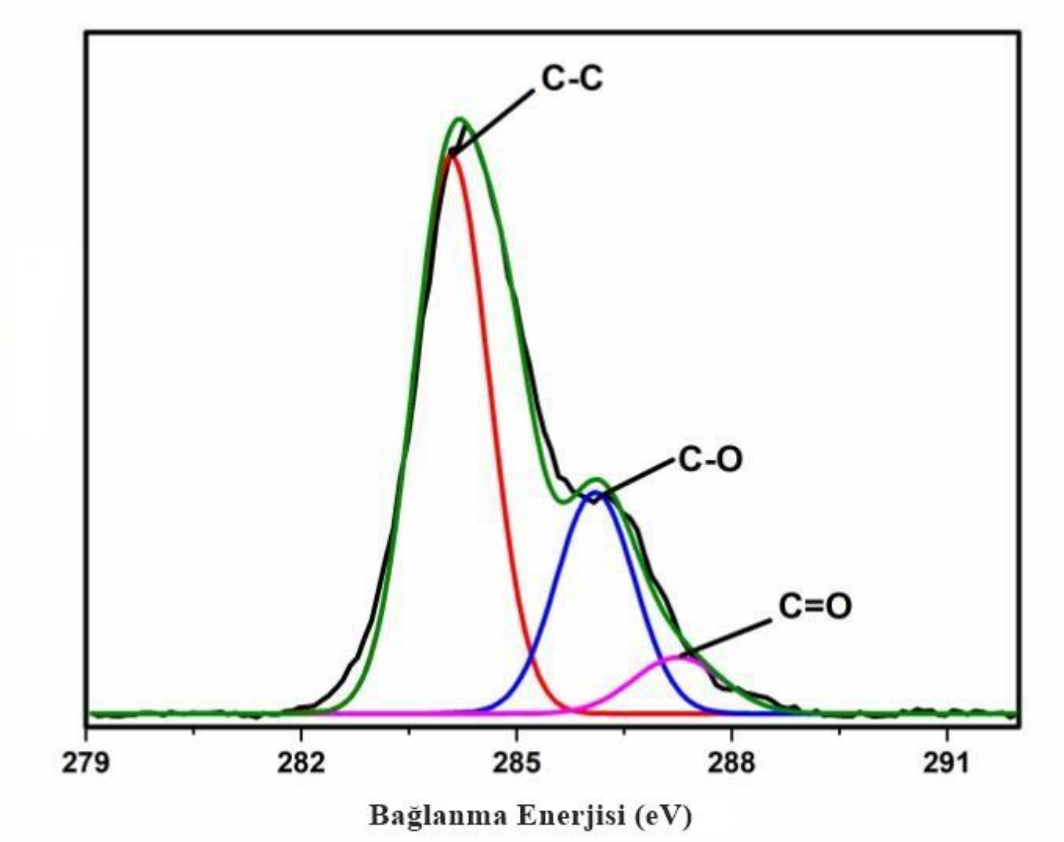
4.1 Kükürt katkılı grafen oksitin karakterizasyonu

FT-IR spektroskopi analizi ile kükürt katkılı grafen oksit yapısında oluşan fonksiyonel grupları analiz etmek mümkündür. Bu kapsamda kükürt katkılı grafen oksidin kimyasal karakterizasyonu FT-IR spektroskopi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. S-GO varlığının tespiti için yaklaşık olarak 1100 cm^{-1}, 1350 cm^{-1}, 3750 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1}'deki pikler açıkça gözlenmiştir (Şekil 4.1). 1100 cm^{-1}'deki büyük pik, sülfat gruplarından S=O esneme modlarının varlığını gösterir.[8] 920 cm^{-1}'deki pik, sülfat esterine (C–O–S) aittir. C-OH'deki deformasyon titreşiminden dolayı 1350 cm^{-1}'de sinyal görülmektedir [37].

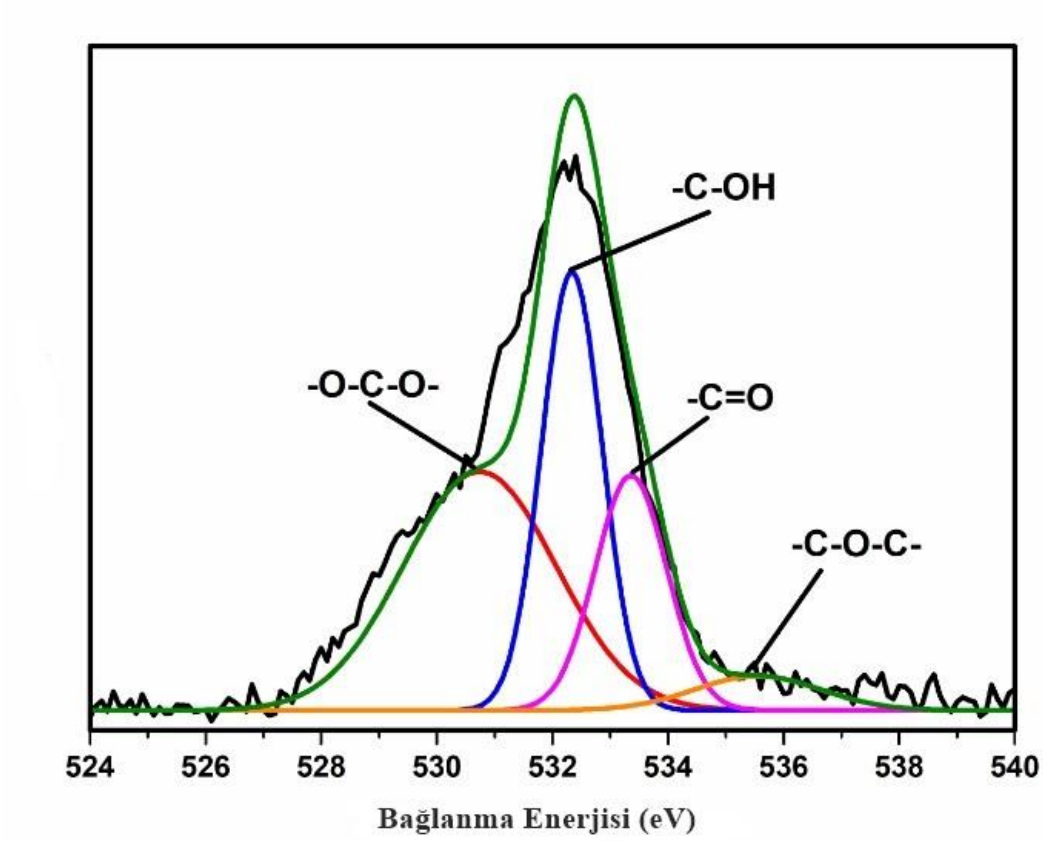


Şekil 4.1 Kükürt katkılı grafen oksite ait FTIR görüntüsü

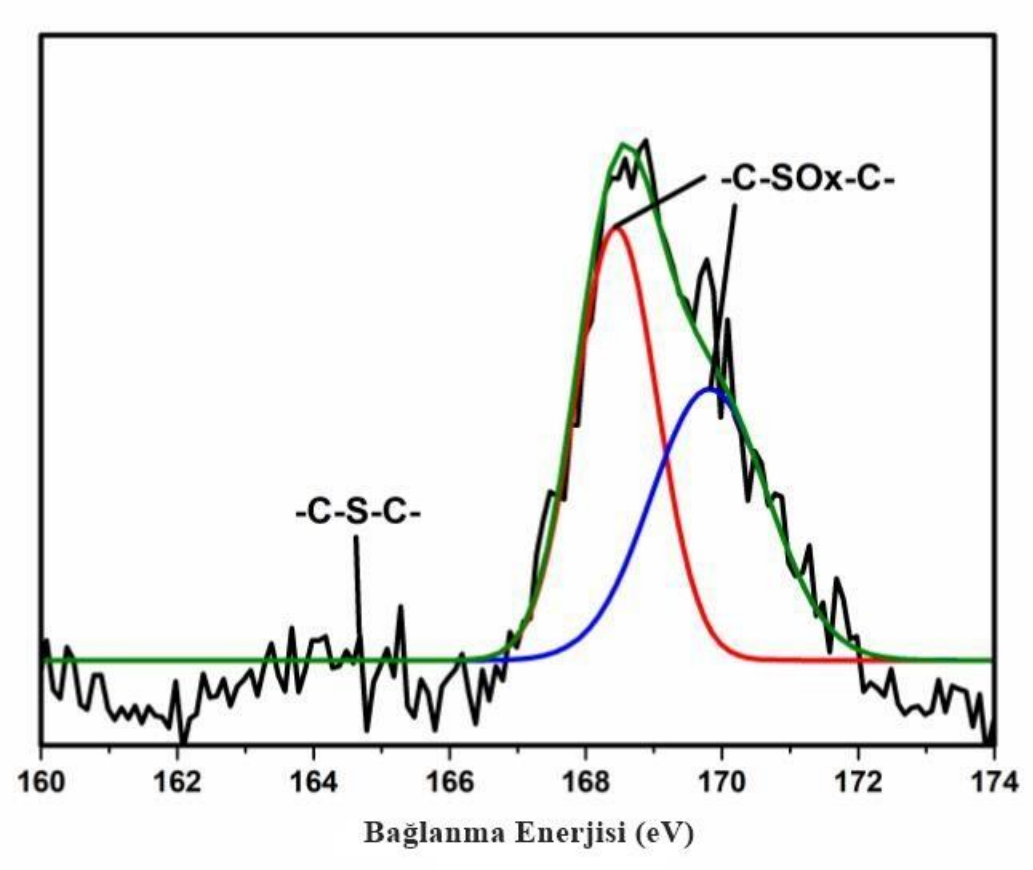
Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4'de sırasıyla kükürt katkılı grafen oksidin C1s, O1s ve S2p XPS spektrumlarını göstermektedir. Elde edilen XPS spektrumlarından da görülebileceği gibi, grafen yüzeyi oksijen ve kükürt içeren gruplarla katkılanmıştır. Daha önce FT-IR analizleri ile elde edilen sonuçlar bu kapsamda elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Şekil 4.2'de gösterilen S-GO'nun C1s XPS spektrumundaki yaklaşık 283,4 eV, 286,1 eV ve 287,6 eV'lik zirveler, –C–C–, –C–O–, –C=O– fonksiyonel gruplarına atfedilmiştir. O1s XPS spektrumlarında 530,8 eV, 532,1 eV, 533,3 eV ve 535.4 eV civarında gözlenen pikler sırasıyla O–C–O, C–OH, C=O, C–O–C gruplarına atfedilmiştir (Şekil 4.3). Ayrıca, Şekil 4.4'de gösterilen S–GO'nun S2p XPS spektrumunda yaklaşık 164,8 eV, 168,2 eV ve 169,9 eV'de elde edilen tepeler –C–S–C, –C–SO_2 varlığını gösterdi. Kükürt türleri, S2p XPS spektrumlarına göre grafen katmanlarına başarıyla katkılanmıştır[119], [123]–[125].



Şekil 4.2 S katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu

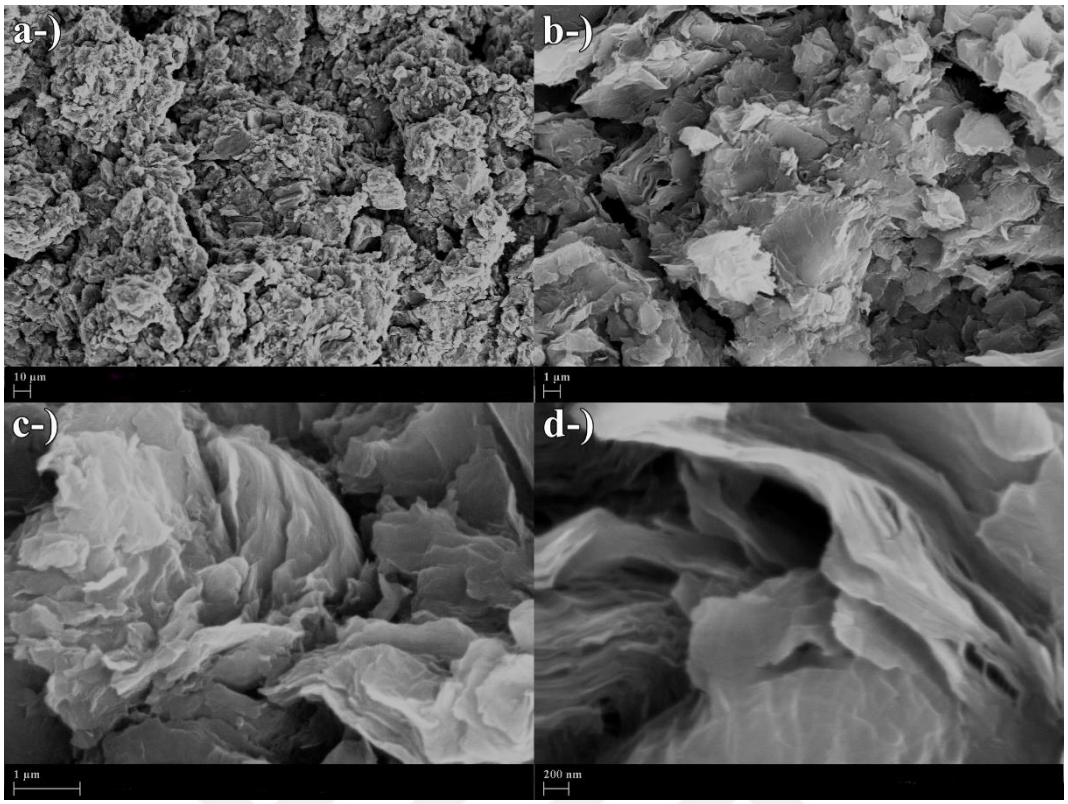


Şekil 4.3 S katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu



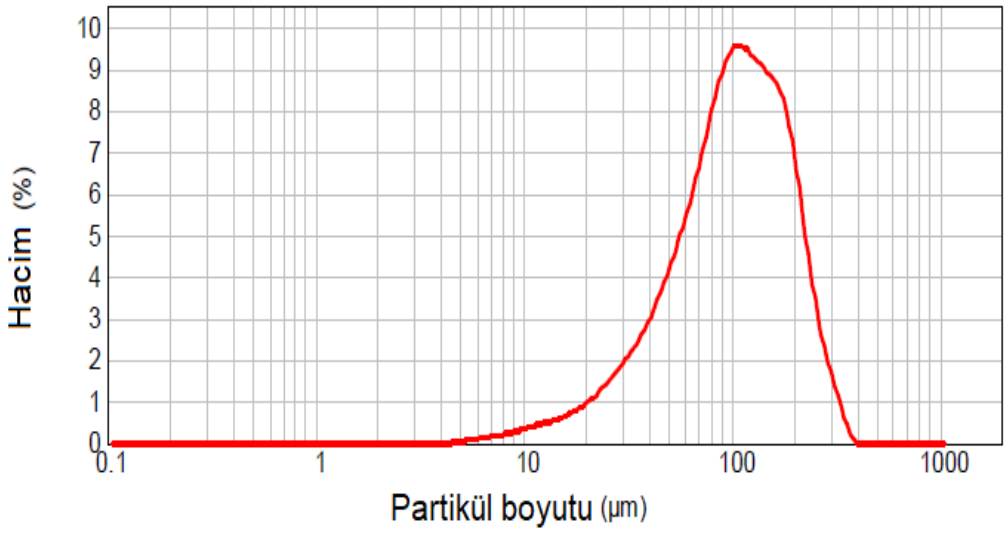
Şekil 4.4 S katkılı grafen oksite ait S2p XPS spektrumu

Kükürt katkılı grafen oksit tozlarının morfolojik karakterizasonu SEM ile yapılmıştır. Düşük optik geçirgenliğe sahip grafen oksit yapısı elde edilen SEM görüntülerinde net şekilde görülmektedir (Şekil 4.5). Heteroatom grafen oksidin oluşturduğu yapı ve SEM görüntüleri literatürle uyumludur [126].



Şekil 4.5 Kükürt katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000× b-) 10000× c-) 45000× d-) 75000×

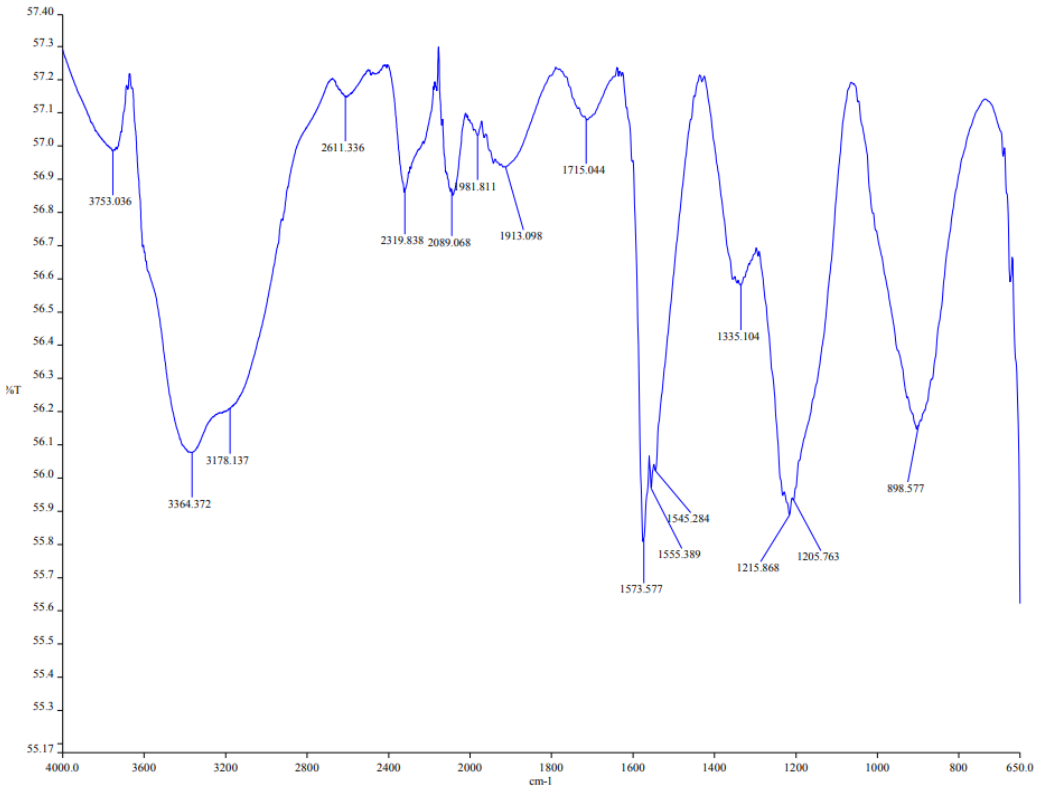
Üretilen S katkılı grafen oksit tozları için yapılan parçacık boyutu dağılım analizlerinde, parçacık boyutlarının 38 ile 210 µm arasında dağıldığı ve ortalama parçacık boyutunun 104,1 µm olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Kükürt katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği

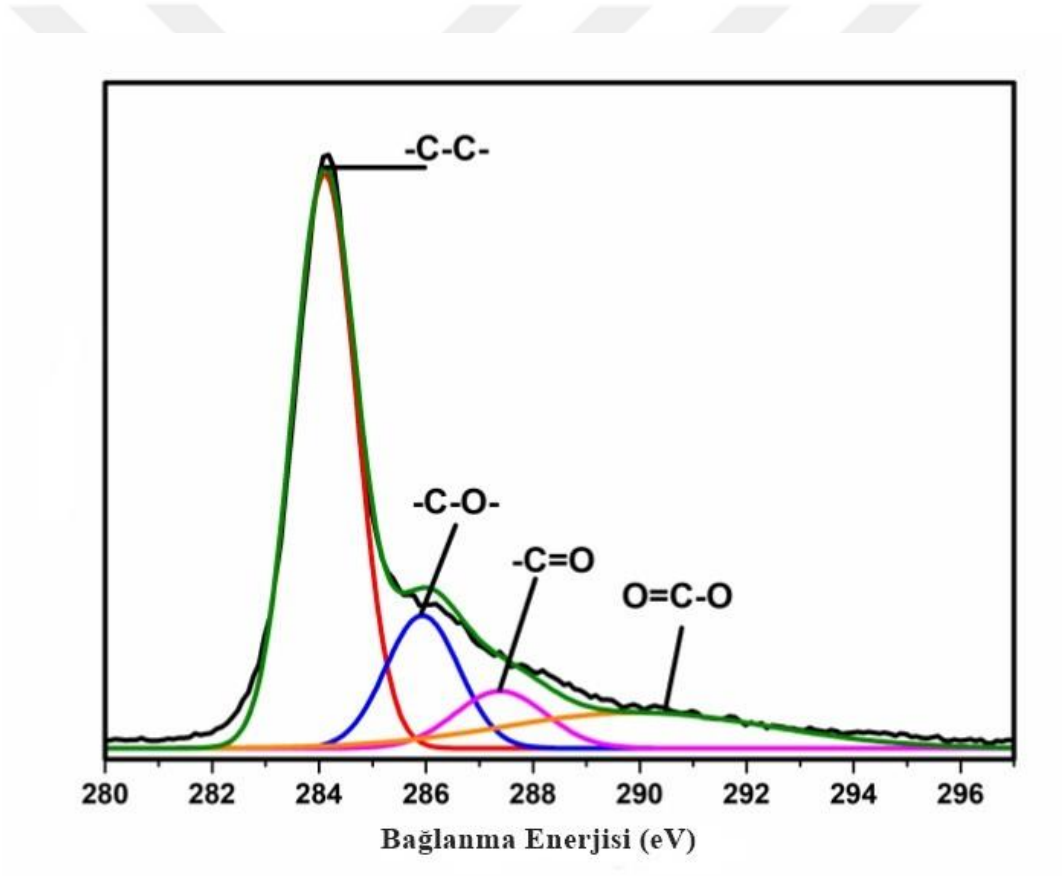
4.2 Azot Katkılı Grafen Oksit Karakterizasyonu

Azot katkılı grafen oksitin kimyasal yapısı FT-IR analizi ile incelenmiş ve elde edilen spektrum Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Amit grupları için bazal grafen düzlem sinyali 700-900 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. Birincil amid grubunun N–H bükülmesine, C-N ve C=O gerilmesine ait olan pikler 1560 cm^{-1}, 1020 cm^{-1}'de sinyal gözlenmektedir. 1620 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 1060 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1}'de elde edilen pikler ise sırasıyla -COOH, C-OH, alkoksi C–O ve epoksi C–O gruplarının toz yapısı üzerinde oluştuğunu göstermektedir [37]. Ayrıca, amid grupları için bazal grafen düzlem sinyali 900-700 cm^{-1} aralığında elde edilmiştir. 1400 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1}'deki iki pik ise sırasıyla C-NO_2 ve O-NO_2'nin germe titreşimlerine aittir olmalıdır. Yaklaşık 1580 cm^{-1}'deki geniş pik, -NO_2'nin karakteristik asimetrik germe bandını göstermektedir[127].

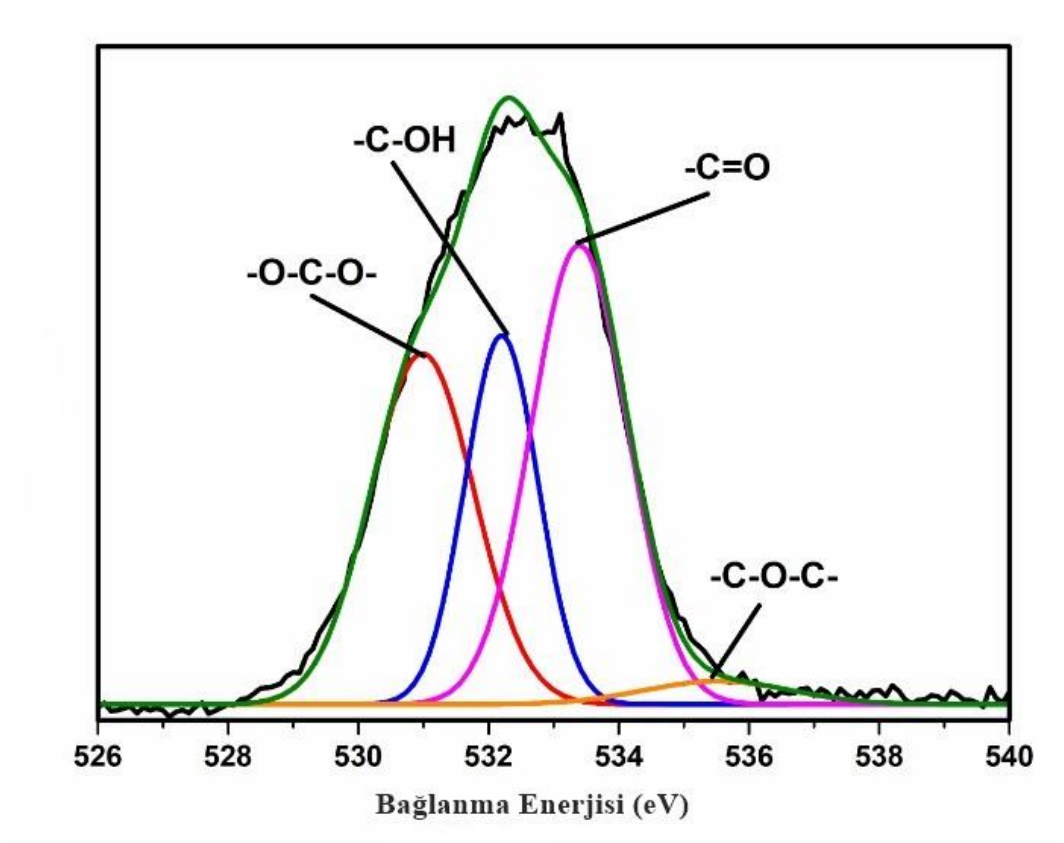


Şekil 4.7 Azot katkılı grafen oksite ait FT-IR spektrumu

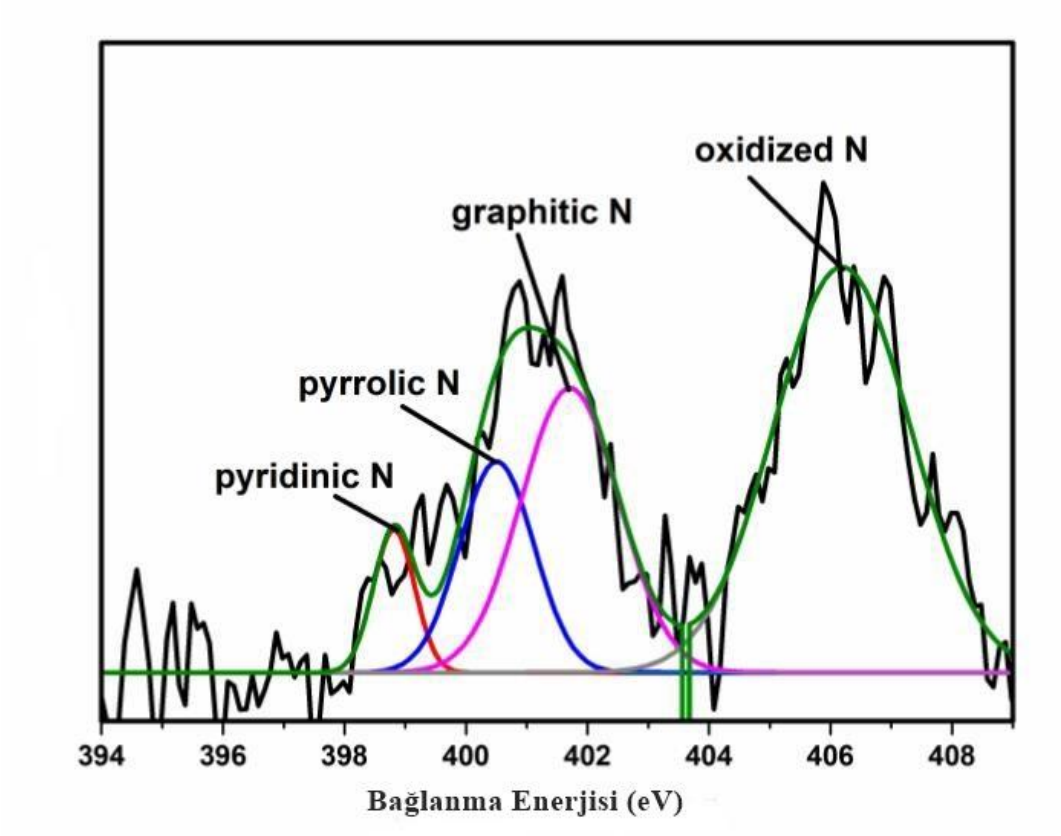
Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sırasıyla azot katkılı grafen oksidin C1s, O1s ve N1s XPS spektrumlarını göstermektedir. Elde edilen XPS spektrumlarından da görülebileceği gibi, grafen yüzeyi oksijen ve azot içeren gruplarla katkılanmıştır. Şekil 4.8'de gösterilen N-GO'nun C1s XPS spektrumundaki yaklaşık 283,9 eV, 285,9 eV, 287,2 eV ve 290,6 eV'lik zirveler, –C–C–, –C–O–, –C=O, O=C–O fonksiyonel gruplarına atfedilmiştir [128]. O1s XPS spektrumlarında 530,4 eV, 532,0 eV, 533,4 eV ve 535,2 eV civarında gözlenen pikler sırasıyla O–C–O, C–OH, C=O, C–O–C gruplarına atfedilmiştir [129]. Şekil 4.10'da gösterilen N–GO'nun N1s XPS spektrumunda yaklaşık 398,7 eV, 400,4 eV, 401,9 eV ve 406,1 eV'lik zirveler, fonksiyonel azot gruplarına atfedilmiştir [114], [130].



Şekil 4.8 N katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu

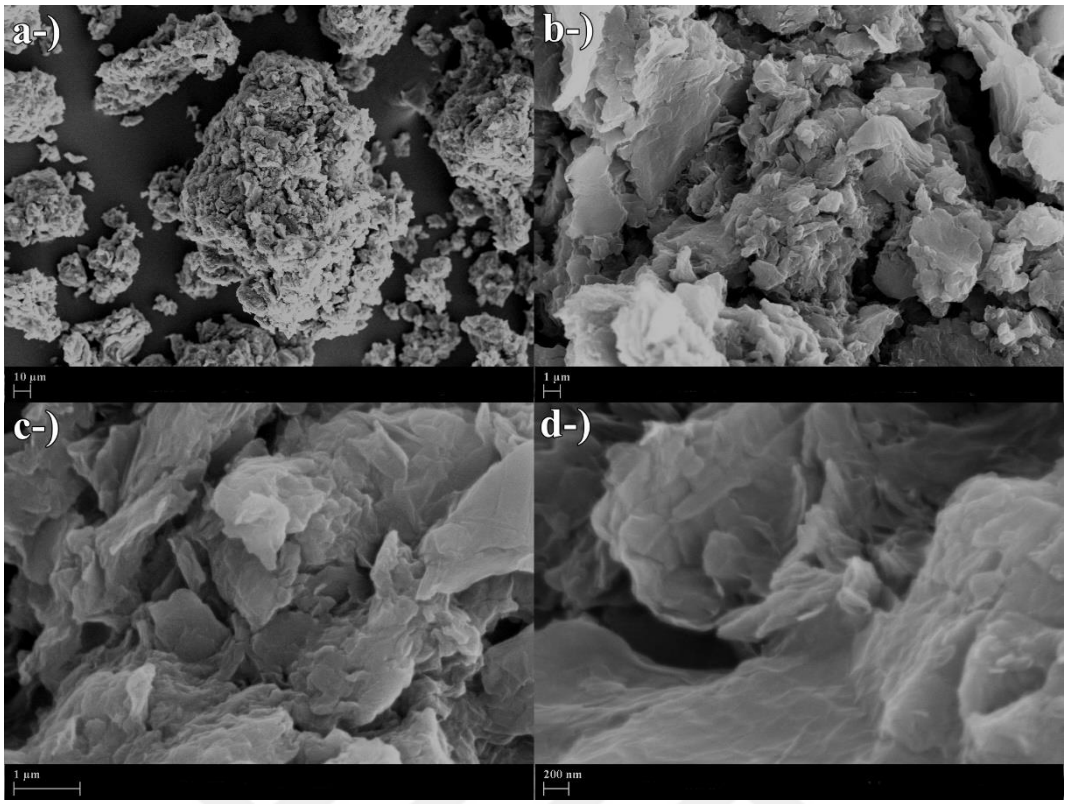


Şekil 4.9 N katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu



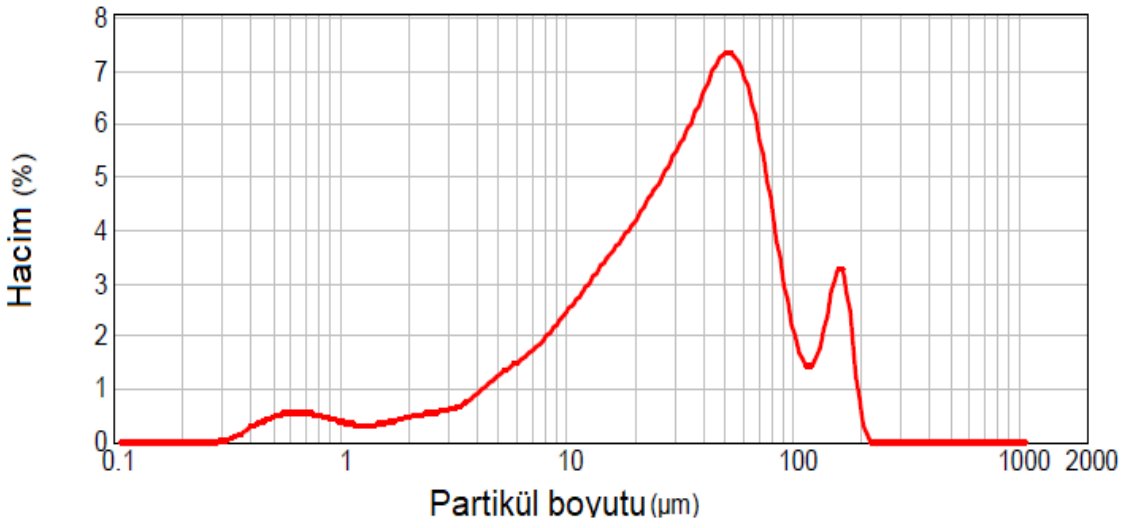
Şekil 4.10 N katkılı grafen oksite ait N1s XPS spektrumu

Azot katkılı grafen oksit yapısının morfolojik karakterizasyonunu yapmak amacıyla SEM analizleri yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Yapı grafen oksitin karakteristiği olan düşük optikçe geçirgenlikle uyumludur [131].



Şekil 4.11 Azot katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000× b-) 10000× c-) 45000× d-) 75000×

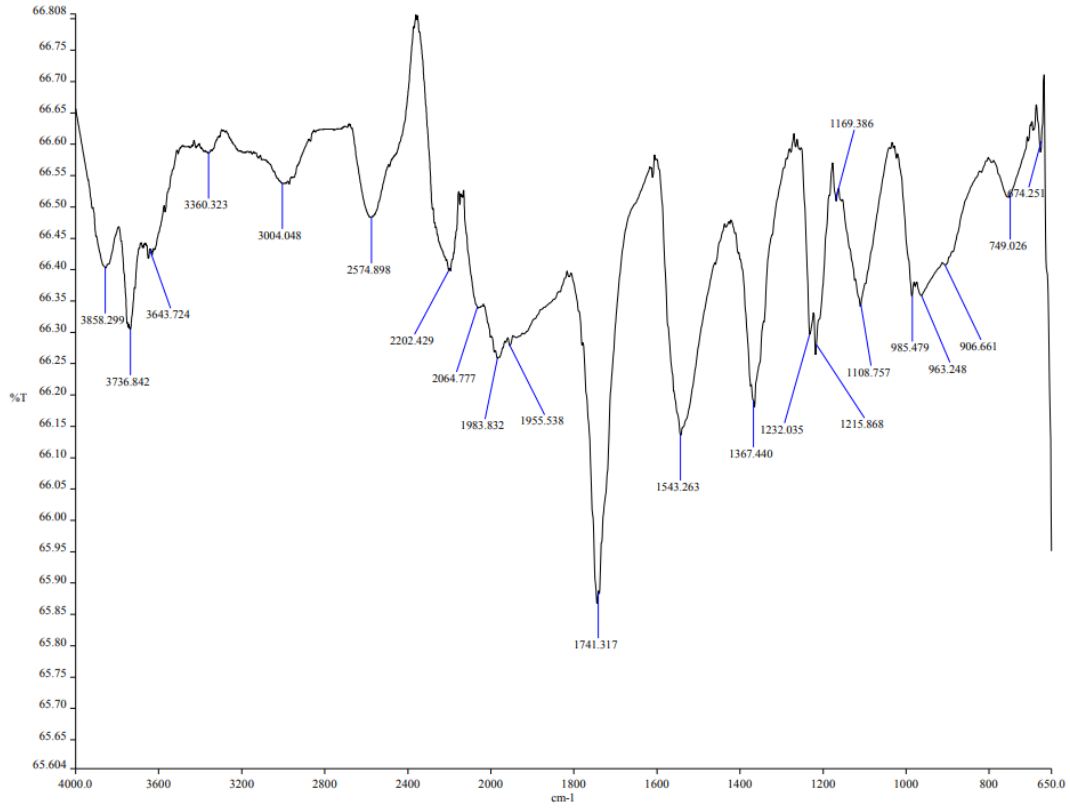
Partikül boyut dağılım analizleri ise azot katkılı grafen oksit tozlarının 34 µm ortalama çapta dağıldığını göstermiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 Azot katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği

4.3 Klor Katkılı Grafen Oksit Karakterizasyonu

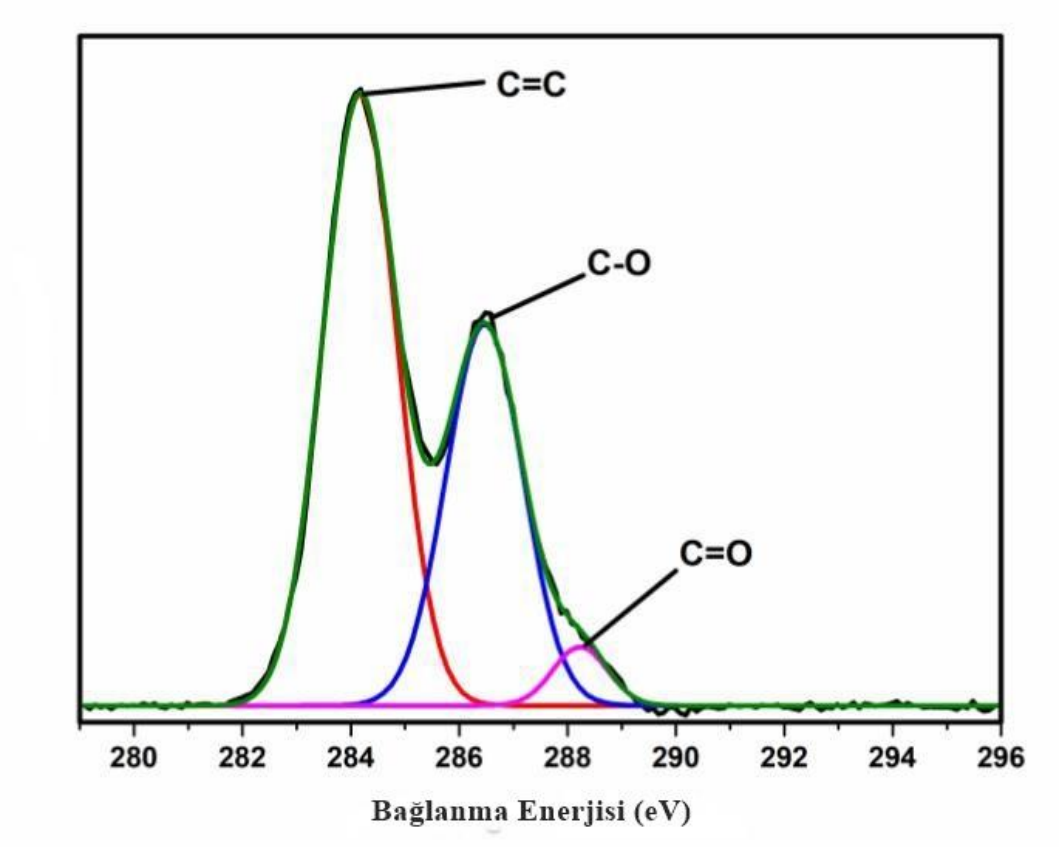
Üretilen klor katkılı grafen oksitin kimyasal yapısı FT-IR analizi incelenmiştir ve elde edilen spektrum Şekil 4.13'de gösterilmiştir. 800 cm^{-1} ve 950 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla C-Cl titreşimi ve simetrik Cl-O germe bandını göstermektedir[132]. 1230 cm^{-1} ila 1360 cm^{-1} civarındaki pikler C–O titreşimi ile ilişkilidir. Grafen iskeletinin tipik C=C titreşimi yaklaşık olarak 1650 cm^{-1}'de gözlenmiştir[37].



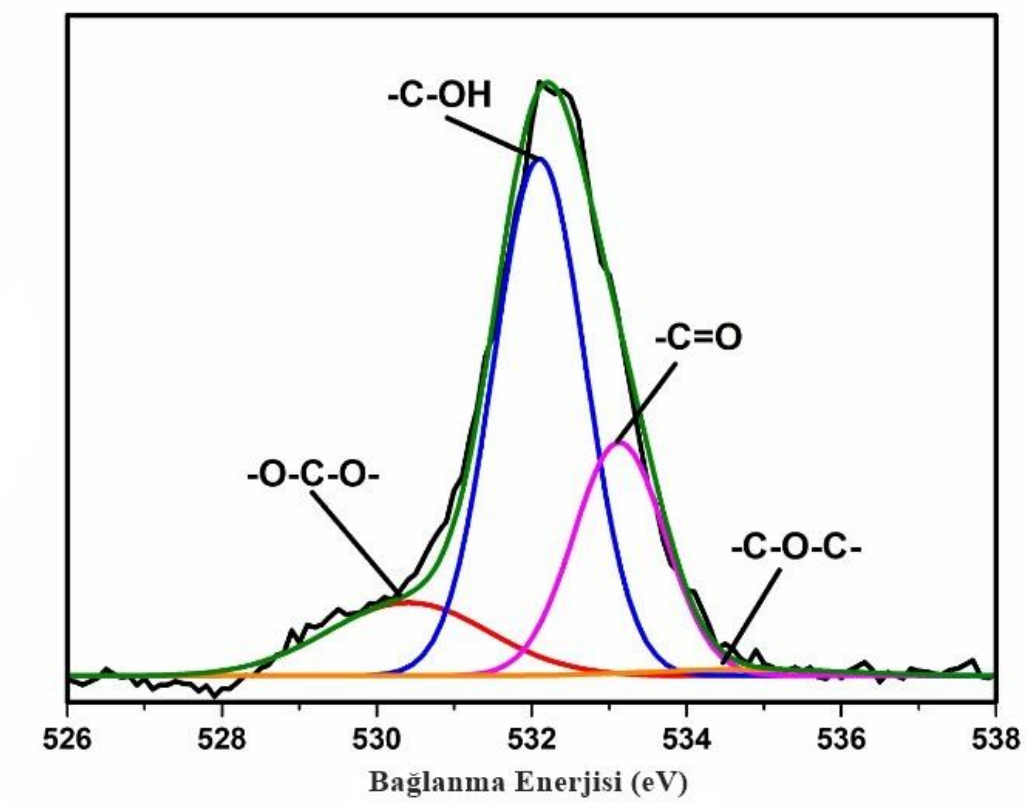
Şekil 4.13 Klor katkılı grafen oksite ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16'da sırasıyla klor katkılı grafen oksidin C1s, O1s ve Cl2p XPS spektrumlarını gösterilmektedir. Elde edilen XPS spektrumlarından da görülebileceği gibi, grafen yüzeyi oksijen ve klor içeren gruplarla katkılanmıştır.

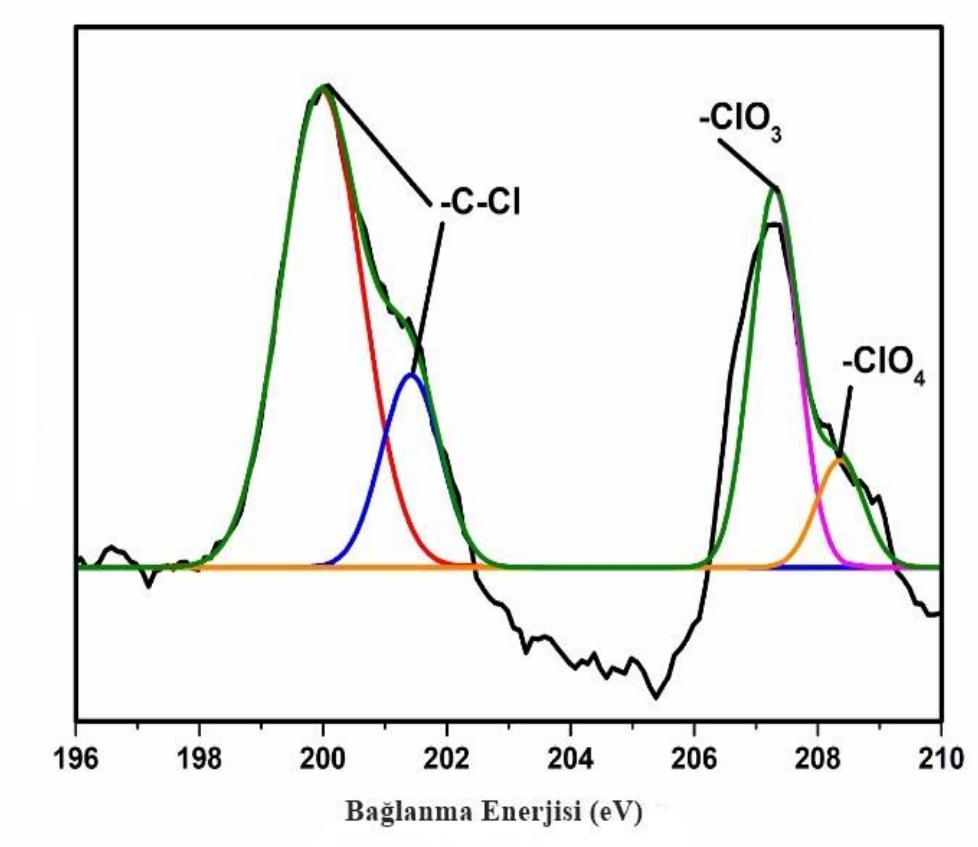
Şekil 4.14'de gösterilen Cl-GO'nun C1s XPS spektrumundaki yaklaşık 283,8 eV, 286,4 eV, 288,2 eV'lik zirveler, C=C, C–O, C=O gruplarına atfedilmiştir[133]. O1s XPS spektrumlarında 530,2 eV, 532,0 eV, 533,1 eV ve 534,5 eV civarında gözlenen pikler sırasıyla O–C–O, C–OH, C=O, C–O–C gruplarına atfedilmiştir.[112] Şekil 4.16'da gösterilen Cl–GO'nun Cl2p XPS spektrumunda yaklaşık 199,8 eV ve 201,1 eV'lik zirveler –C–Cl , 206,9 eV ve 208,2 eV'lik zirveler sırasıyla $–ClO_3$ fonksiyonel azot gruplarına atfedilmiştir.[133]



Şekil 4.14 Cl katkılı grafen oksite ait C1s XPS spektrumu

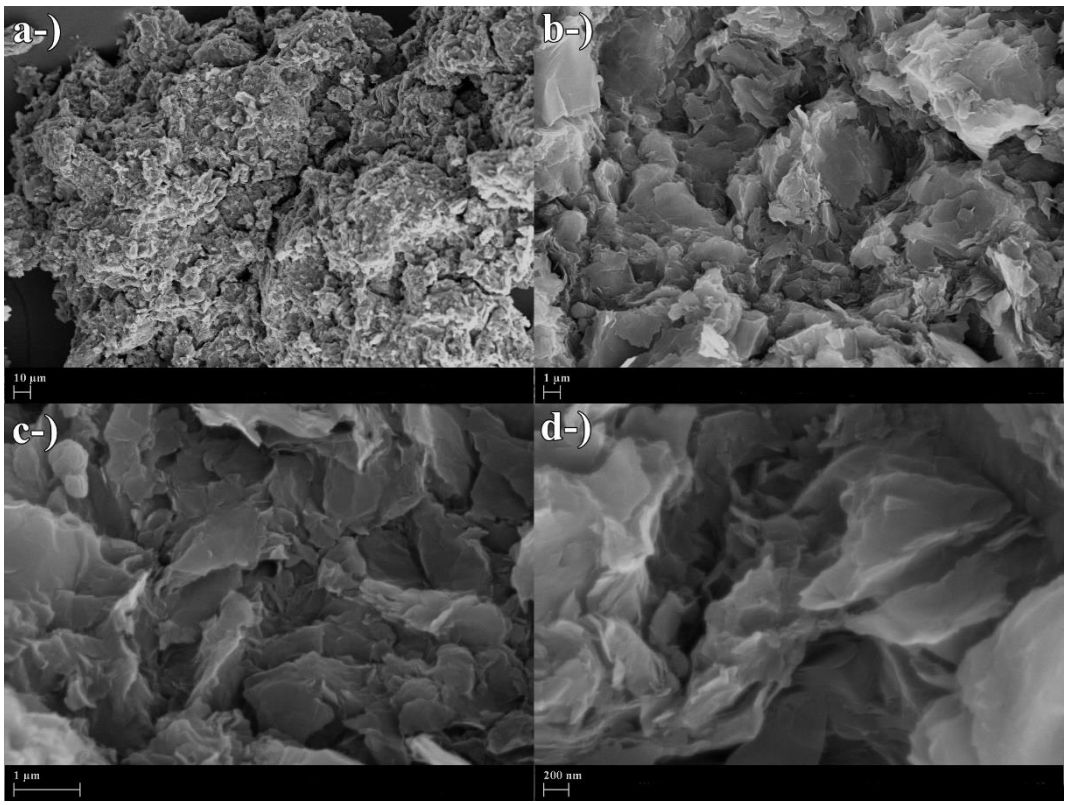


Şekil 4.15 Cl katkılı grafen oksite ait O1s XPS spektrumu



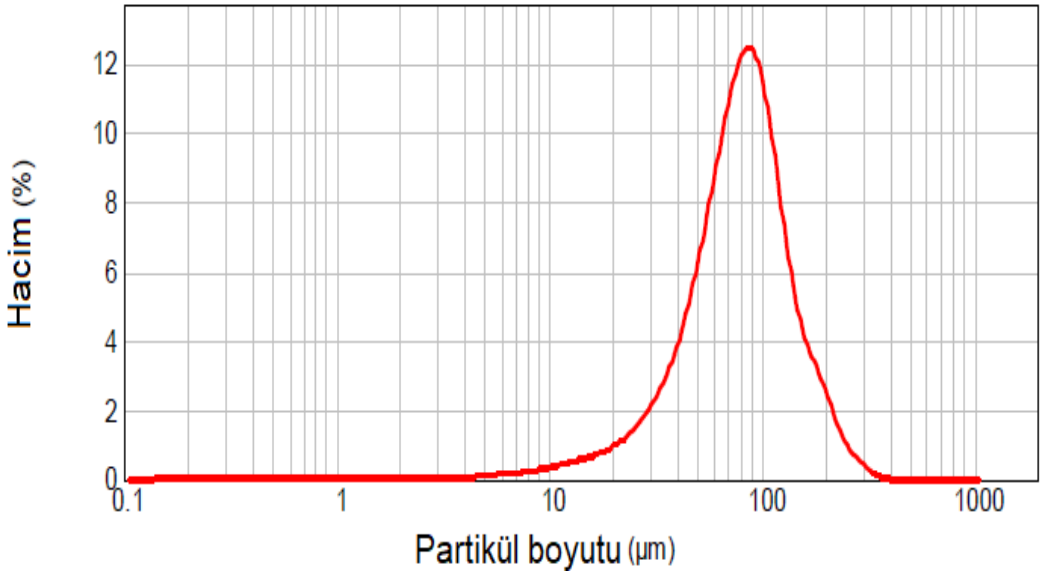
Şekil 4.16 Cl katkılı grafen oksite ait Cl2p XPS spektrumu

Klor katkılı grafen oksit yapısının morfolojik karakterizasyonunu yapmak amacıyla SEM analizleri yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Oluşan yapı grafenin literatürde bulunan klor katkılı görüntüsü ile eşleşmektedir[37].



Şekil 4.17 Klor katkılı grafen oksite ait SEM görüntüleri a-) 1000× b-) 10000× c-) 45000× d-) 75000×

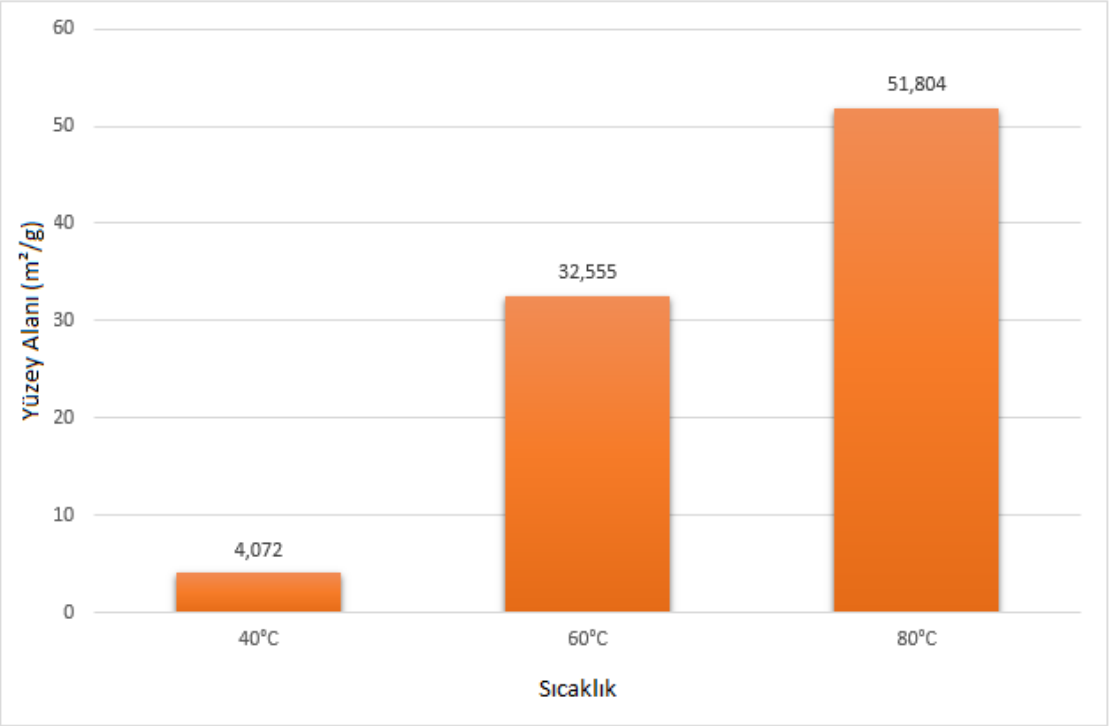
Partikül boyut dağılım analizleri ise klor katkılı grafen oksit tozlarının 37 µm ortalama çapta dağıldığını göstermiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 Klor katkılı grafen oksite ait olan partikül boyut dağılım grafiği

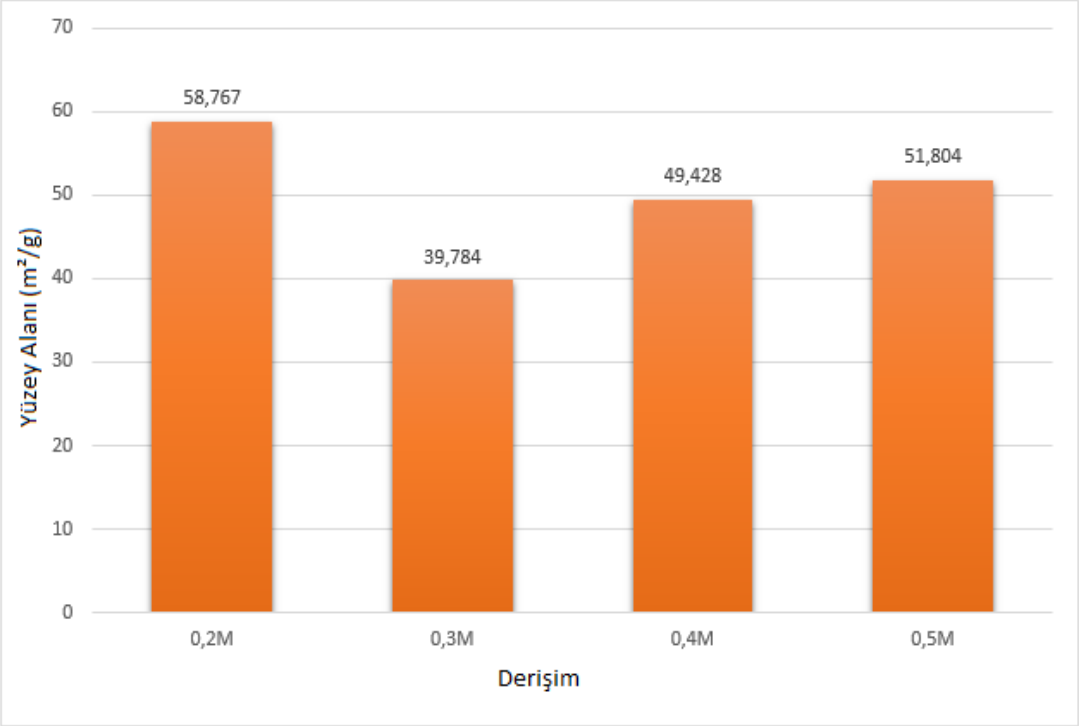
4.4 Polianilin Karakterizasyonu

Üretilen PANİ'lere ilişkin yüzey alanları incelendiğinde en yüksek yüzey alanına 80 ºC'de 1,0 M H_2SO_4 derişimde ve 0,2 M anilin ve 0,1 M $FeCl_3$ ile hazırlanan maddenin sahip olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda üretilen PANİ'lere ait yüzey alanlarının değişimi Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



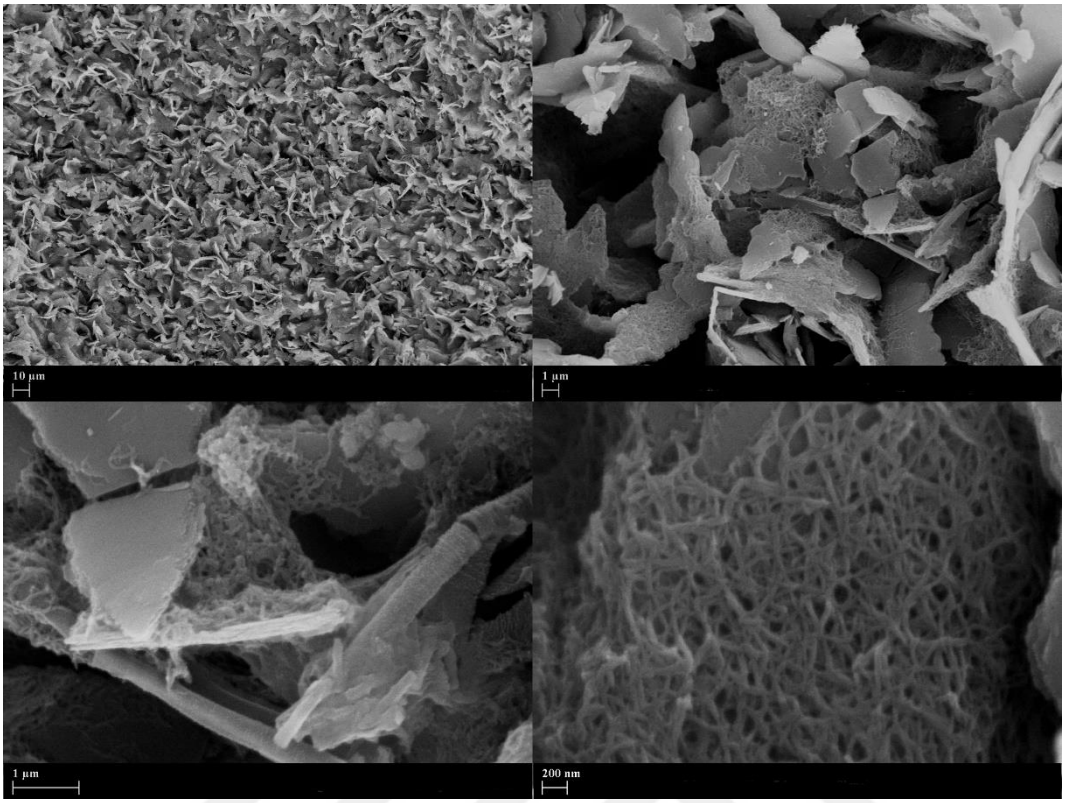
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda üretilen PANİ'nin yüzey alanı değerleri

PANİ sentezinde ikinci önemli parametre olan anilin derişim optimizasyonunda ise $FeCl_3$ ve asit derişimi sabit tutularak 80 ºC'de 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M ve 0.4 M anilin derişimlerinde çalışılmış ve yine üretilen maddelerin aktif yüzey alanları incelenerek en uygun anilin derişim değeri belirlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen yüzey alanı değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Anilin derişimi 0.2 M olduğunda, oluşan PANİ'nin en yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiş ve bu üretim şartları PANİ üretimi için optimum değer olarak belirlenmiştir.

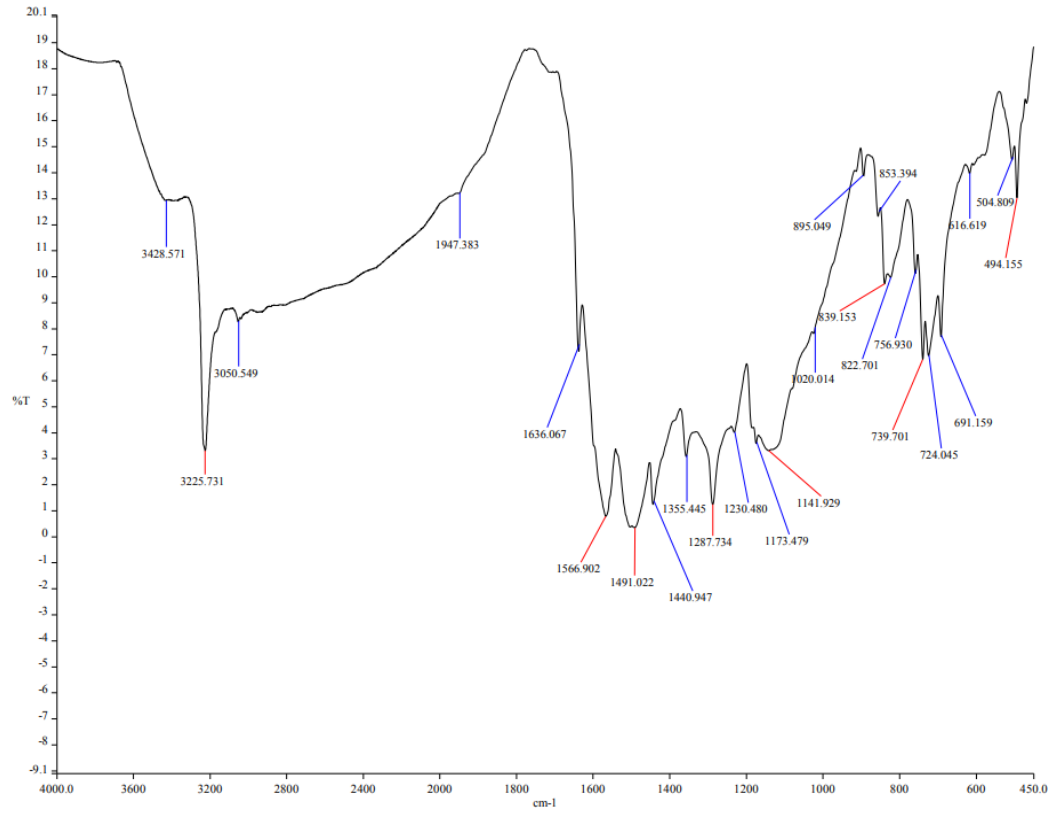


Şekil 4.20 Farklı anilin derişimleri kullanılarak üretilen PANİ'nin yüzey alanı değerleri

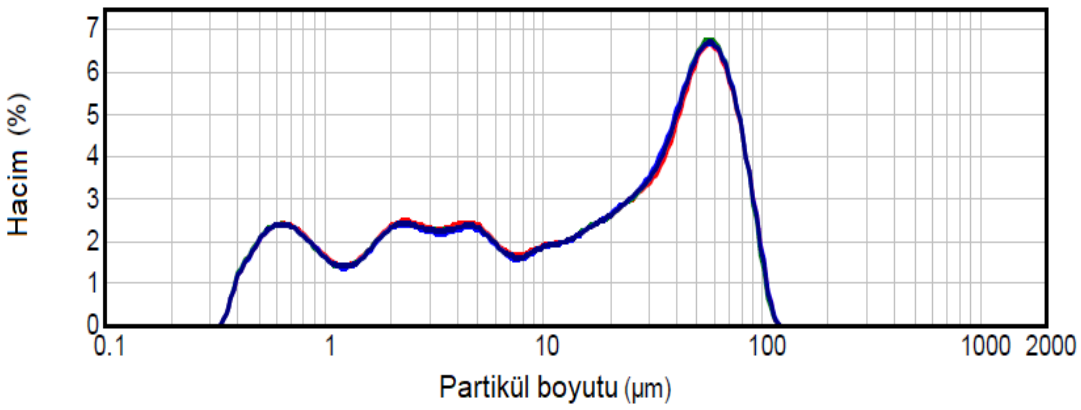
Elde edilen yüzey alanı değerlerine göre optimum şartlar altında hazırlanan PANİ'nin morfolojik karakterizasyonları SEM analizleri ile yapılmıştır. Bu kapsamda elde edile görüntüler Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Elde edilen tabakalı ve fiber içeren yapılar, klasik PANİ yapısı ile uyumlu bir niteliktedir. Şekil 4.22 optimum koşullar altında üretilen PANİ'ye ait olan FT-IR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda 1230 cm^{-1}'de gözlenen pikler PANİ yapısında bulunan PANİ'nin protonlaşmış iletken formuna aittir [134]. PANİ'nin FT-IR spektrumunda, yaklaşık 3225 cm^{-1}'deki bant, ikincil amin (N–H) gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 1566 cm^{-1}, 1491 cm^{-1}, 1287 cm^{-1} ve 739 cm^{-1} civarındaki bantlar, ikincil aromatik amin C=N, C=C, C–N grubuna ve aromatik C–H grubuna ait piklerdir[44]. Elde edilen FT-IR spektrumu, PANİ'nin kimyasal olarak başarı ile sentezlendiği göstermektedir. Şekil 4.23'de ise üretilen PANİ'ye ait partikül boyut dağılımı göstermektedir. Genel itibari ile partikül dağılımı 0.5 ile 100 mikron arasında dağılmakla birlikte, ortalama dağılımın 17.52 mikron olduğu belirlenmiştir. Partikül boyut dağılımının ortalamasının mikron seviyesinde olması süperkapasitör uygulamalarında aktif yüzey alanının artırılması noktasında önemli bir avantaj sağlayabilecektir.



Şekil 4.21 0,2 M anilin derişiminde sentezlenen polianiline ait SEM görüntüleri a-)1000× b-)10000× c-)45000× d-)75000×



Şekil 4.22 0.2 M anilin, 1.0 M H2SO4 ve 0.1 M FeCl3 içeren ortamda 80 ºC'de hazırlanan PANİ'ye ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.23 0.2 M anilin, 1.0 M H_2SO_4 ve 0.1 M $FeCl_3$ içeren ortamda 80 ºC'de hazırlanan PANİ'ye ait partikül boyut dağılım grafiği

4.5 Süperkapasitör Testleri

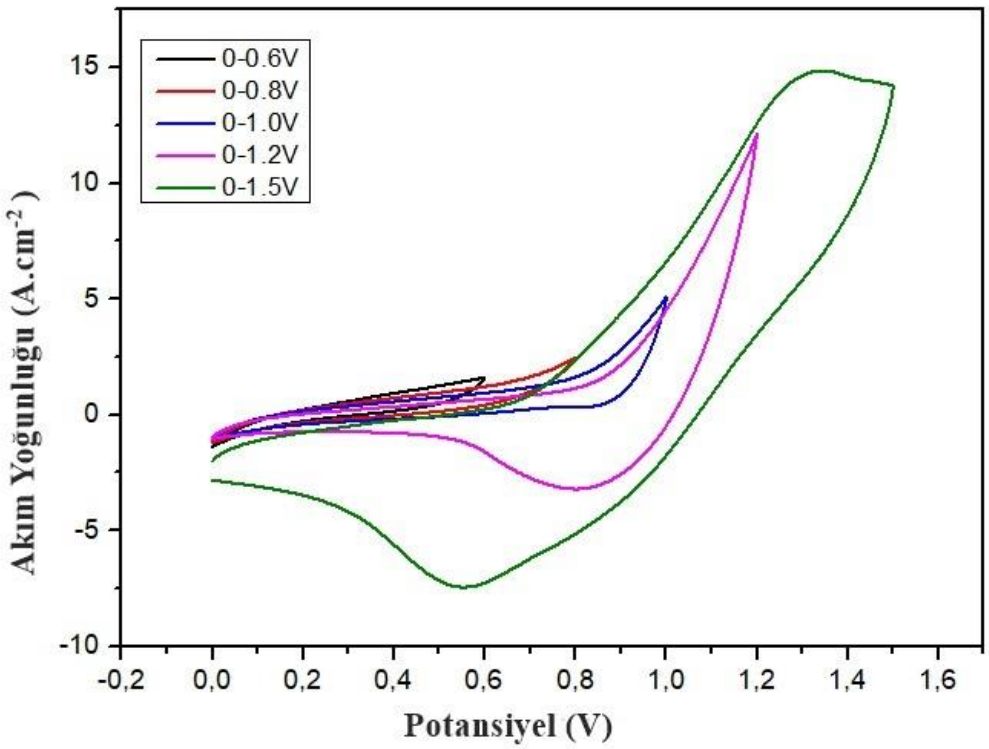
4.5.1 S-GO/N-GO/Polianilin kompozit yapısına ait süperkapasitörlerin Testleri

İlk kompozisyon olan kükürt katkılı grafen oksit, azot katkılı grafen oksit ve polianilinin farklı miktarları Tablo 4.1'de gösterilen oranlarda karıştırılarak kompozit yapılar hazırlanmış ve bu malzemeler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılarak düğme pil tipi süperkapasitörler hazırlanmıştır.

Tablo 4.1 S-GO/N-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları

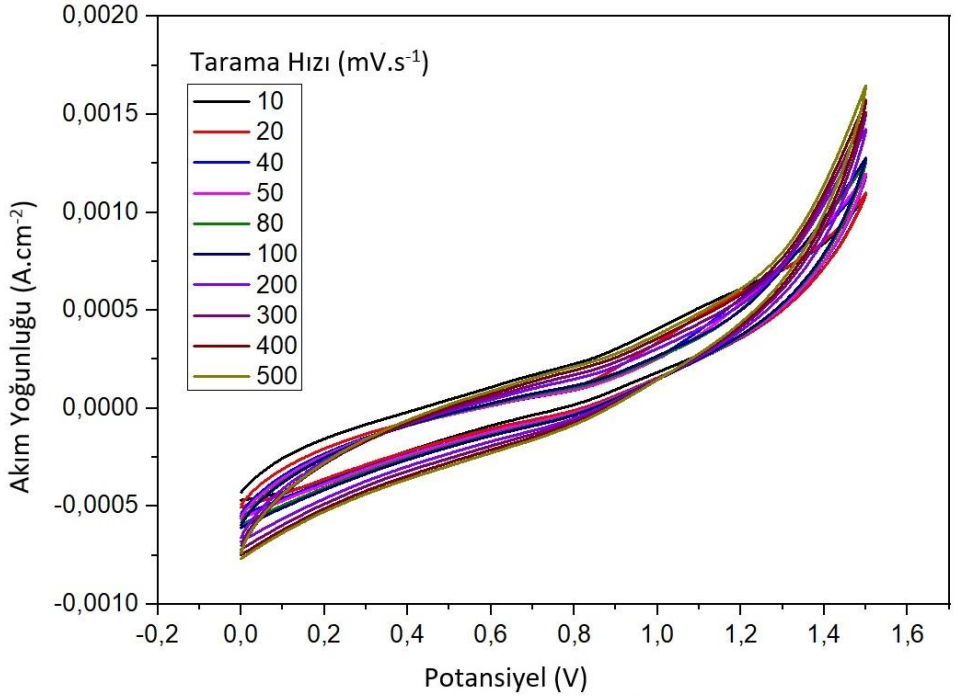
KOMPOZİT NUMARASI	KÜKÜRT KATKILI GO ORANI (%)	AZOT KATKILI GO ORANI (%)	POLİANILIN ORANI (%)
1	20	20	60
2	20	40	40
3	20	60	20
4	40	40	20
5	60	20	20

Şekil 4.24'de 3 numaralı süperkapasitör kompozisyonu için yapılan farklı aralıklarda kapasitif davranışları gösteren voltamogramlar sunulmuştur. Elde edilen voltamogramlardan da görüleceği üzere en yüksek kapasitif davranış pontasiyel taraması 0 ile 1.5 V aralığında yapıldığında ulaşılmıştır. Çalışılan aralıkta gözlenen redoks pikleri sistemin pseudo kapasitif davranışının göstergesidir. Ek olarak her hangi bir gaz dönüşümünün olmaması da çalışan potansiyelin ilgili kompozisyon için en uygun kompozisyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.24 3 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar

Aralık optimizasyonu yapıldıktan sonra 5 farklı süperkapasitör kompozisyonu için farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmış ve sistemlerin spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. Bu kapsamda 1 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.24'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.25'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 225,4 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.2).



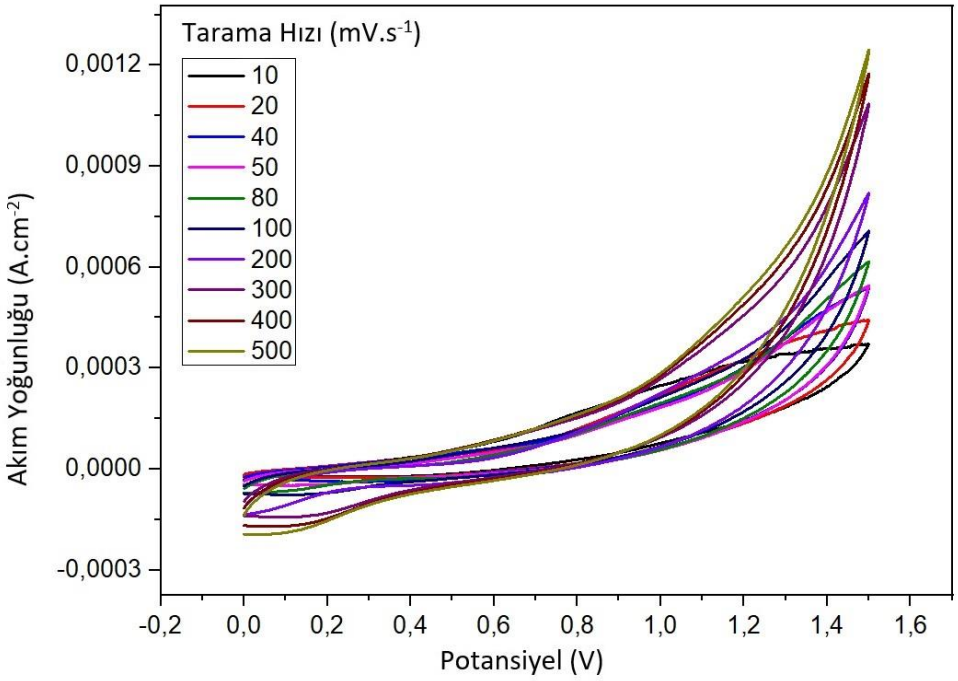
Şekil 4.25 1 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.2 1 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	225,40	23,73
0,020	81,90	17,19
0,040	31,75	13,40
0,050	23,49	12,48
0,080	12,70	10,70
0,100	9,52	10,05
0,200	3,97	8,33
0,300	2,33	7,46
0,400	1,67	6,94
0,500	1,21	6,54

2 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.26'da sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin

göstergesidir. Şekil 4.26'da gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 56 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.3).

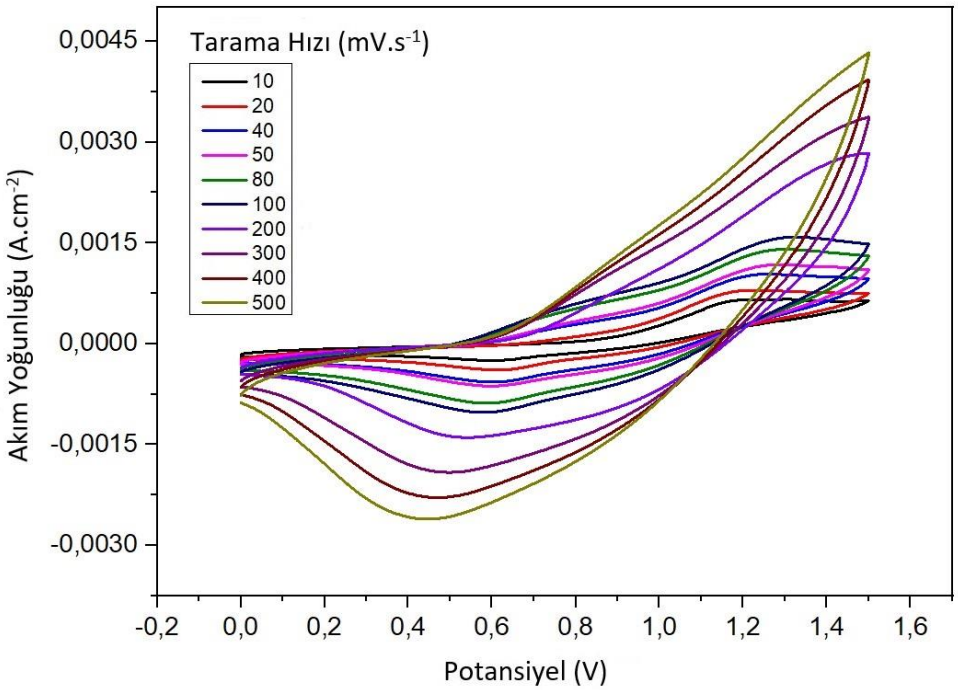


Şekil 4.26 2 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.3 2 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	56,00	20,10
0,020	14,67	9,90
0,040	4,00	4,76
0,050	2,24	3,56
0,080	1,00	2,25
0,100	0,53	2,06
0,200	0,17	0,99
0,300	0,09	0,90
0,400	0,05	0,71
0,500	0,04	0,58

3 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.27'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.27'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 636,11 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.4).

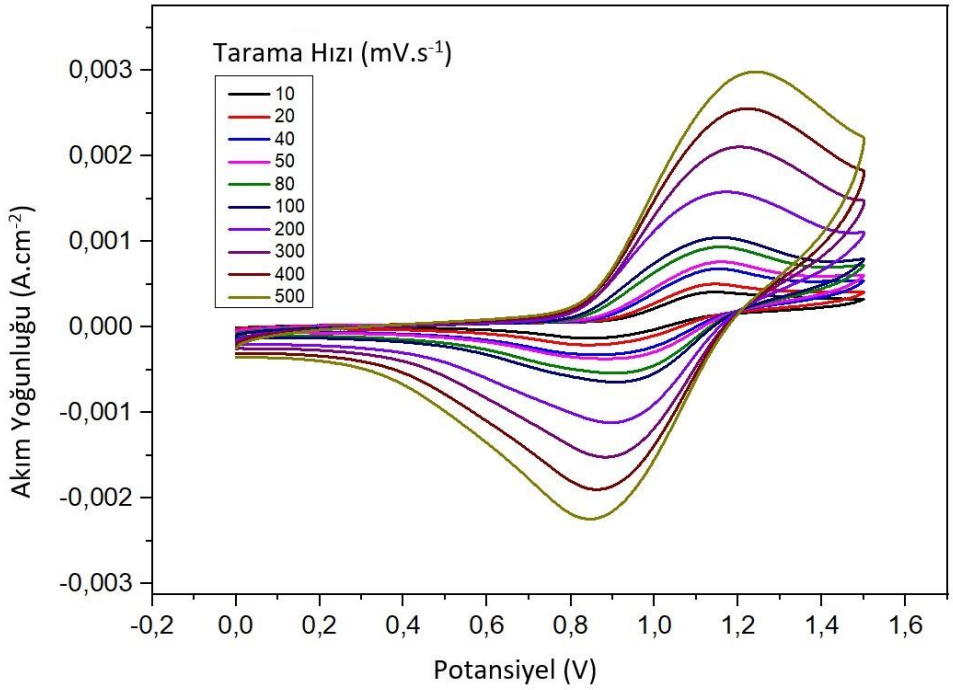


Şekil 4.27 3 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.4 3 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	636,11	79,67
0,020	244,44	58,74
0,040	98,61	47,47
0,050	73,33	44,05
0,080	39,93	38,36
0,100	29,72	35,62
0,200	10,28	24,67
0,300	5,93	21,48
0,400	3,85	18,52
0,500	2,72	16,34

4 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.28'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.28'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 225,40 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.5).

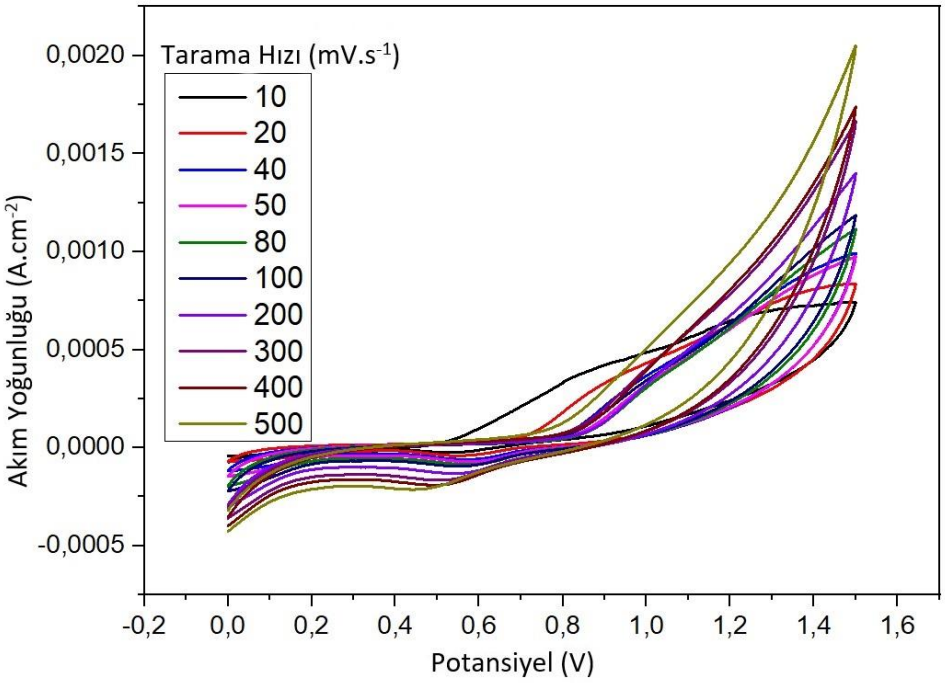


Şekil 4.28 4 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.5 4 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	225,40	23,73
0,020	81,90	17,19
0,040	31,75	13,40
0,050	23,49	12,48
0,080	12,70	10,70
0,100	9,52	10,05
0,200	3,97	8,33
0,300	2,33	7,46
0,400	1,67	6,94
0,500	1,21	6,54

5 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.29'da sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.29'da gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 716,14 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.6).

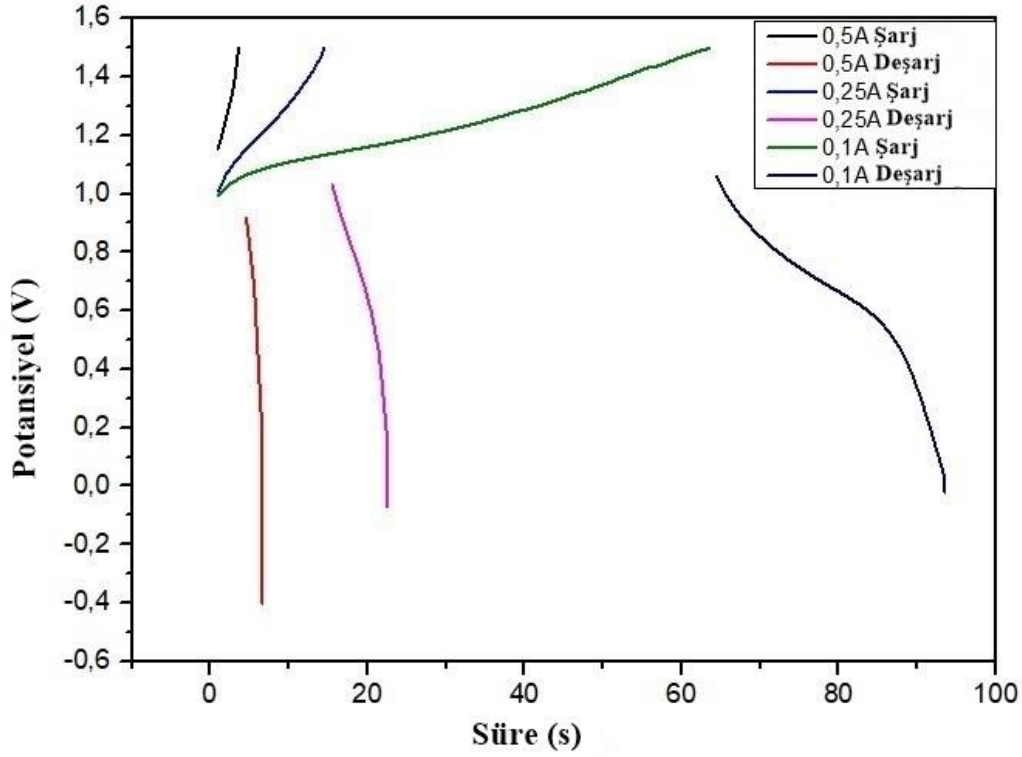


Şekil 4.29 5 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

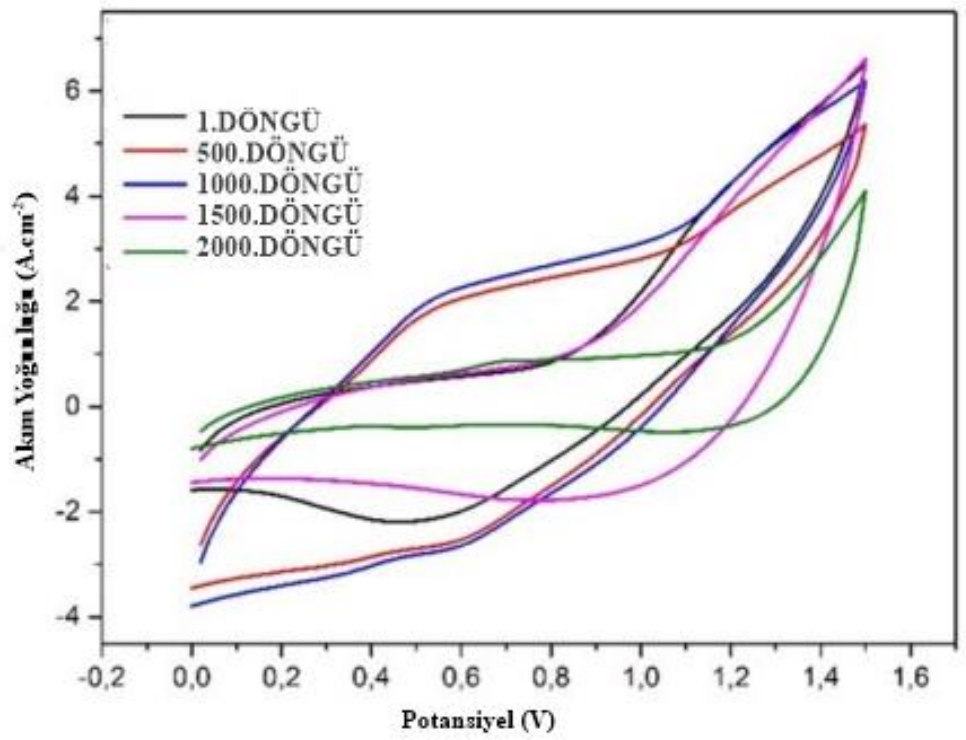
Tablo 4.6 5 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	716,14	38,51
0,020	245,61	18,85
0,040	90,35	8,87
0,050	65,26	6,56
0,080	31,14	4,17
0,100	22,81	3,59
0,300	3,74	1,85
0,400	2,37	1,46
0,500	1,68	1,11

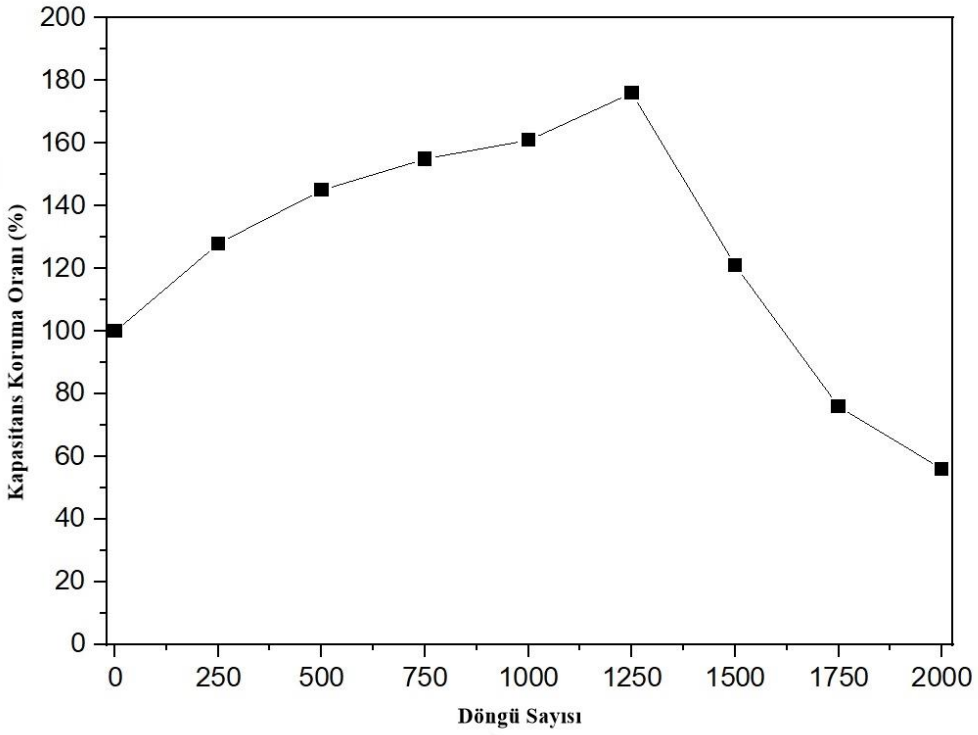
En yüksek spesifik kapasitans sahip olan 3 numaralı numune için farklı akım şarj deşarj testleri yapılmış ve elde edilen şarj deşarj eğrileri Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Artan şarj deşarj akım yoğunluğu ile eğriler arasında oluşan farkın arttığı gözlenmiştir. Aynı pil sistemi 2000 döngüde yapılan uzun ömür testinde ise sistemin başlangıç kapasitesinin yaklaşık %50 oranında korunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.31). 2000 döngü kapasitans değişimi Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.30 3 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri



Şekil 4.31 3 numaralı süperkapasitör için 1,500,1000,1500,2000 döngü yaşam testi



Şekil 4.32 3 numaralı süperkapasitör 2000 döngü kapasitans değişimi

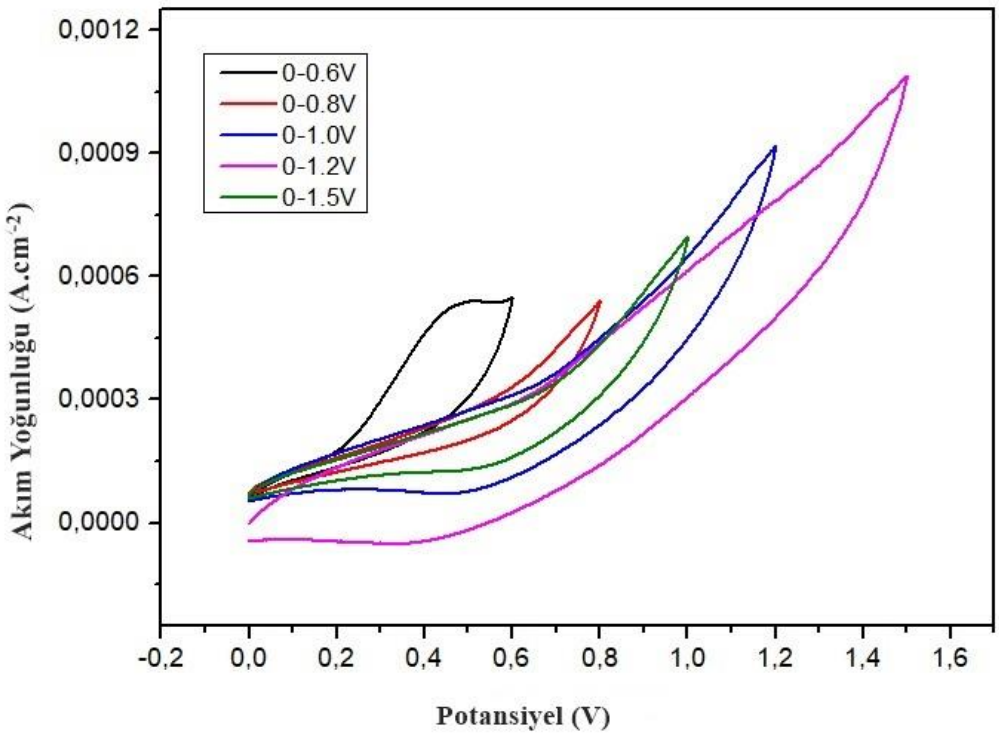
4.5.2 S-GO/Cl-GO/Polianilin kompozit yapısına ait süperkapasitör testleri

İkinci kompozisyon olan kükürt katkılı grafen oksit, klor katkılı grafen oksit ve polianilinin farklı miktarları Tablo 4.7'de gösterilen oranlarda karıştırılarak kompozit yapılar hazırlanmış ve bu malzemeler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılarak düğme pil tipi süperkapasitörler üretilmiştir.

Tablo 4.7 S-GO/Cl-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları

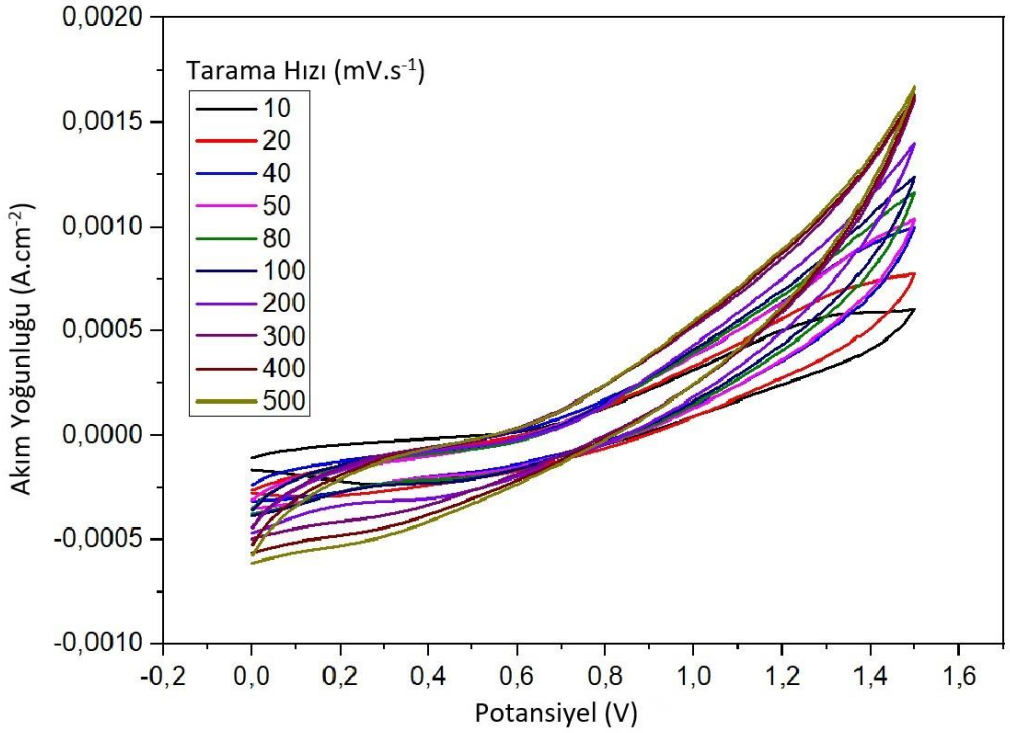
KOMPOZİT NUMARASI	KÜKÜRT KATKILI GO ORANI (%)	KLOR KATKILI GO ORANI (%)	POLİANILIN ORANI (%)
6	20	20	60
7	20	40	40
8	20	60	20
9	40	40	20
10	60	20	20

Şekil 4.33'de 10 numaralı süperkapasitör kompozisyonu için yapılan farklı aralıklarda kapasitif davranışları gösteren voltamogramlar sunulmuştur. Elde edilen voltamogramlardan da görüleceği üzere en yüksek kapasitif davranışa potansiyel taraması 0 ile 1.5 V aralığında yapıldığında ulaşılmıştır. Çalışılan aralıkta gözlenen redoks pikleri sistemin pseudo kapasitif davranışının göstergesidir. Ek olarak her hangi bir gaz dönüşümünün olmaması da çalışan potansiyelin ilgili kompozisyon için en uygun kompozisyon olduğunu göstermektedir. S-GO/Cl-GO/Polianiin kompozit sistemi için en uygun potansiyel aralık değeri 0 ile 1.5 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.33 10 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar

Aralık optimizasyonu yapıldıktan sonra 5 farklı süperkapasitör kompozisyonu için farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmış ve sistemlerin spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. Bu kapsamda 6 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.34'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.34'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 37,20 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.8).

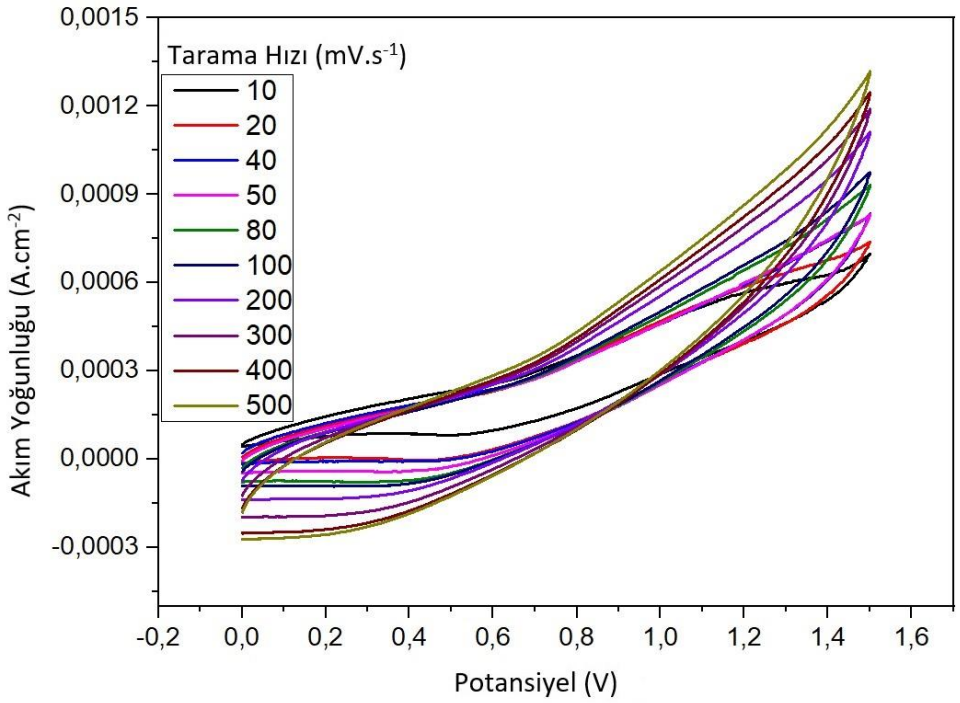


Şekil 4.34 6 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.8 6 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	37,19	14,88
0,020	19,08	7,63
0,040	9,50	3,80
0,050	7,00	2,80
0,080	4,29	1,72
0,100	3,60	1,44
0,200	1,92	0,77
0,300	1,54	0,62
0,400	1,23	0,49
0,500	1,04	0,42

7 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.35'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.35'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 10.13 F.g^{-1} olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.9).

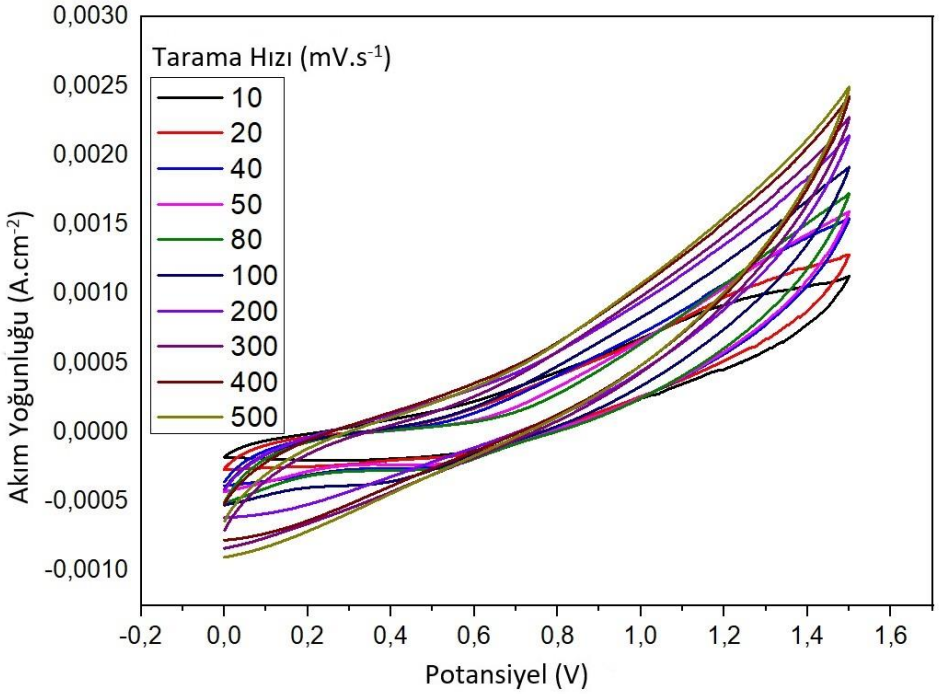


Şekil 4.35 7 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.9 7 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	10,13	25,33
0,020	6,52	16,30
0,040	3,40	8,51
0,050	2,87	7,17
0,080	1,95	4,88
0,100	1,61	4,03
0,200	0,92	2,30
0,300	0,69	1,73
0,400	0,56	1,40
0,500	0,47	1,19

8 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.36'da sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.36'da gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 25,74 F.g^{-1} olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.10).

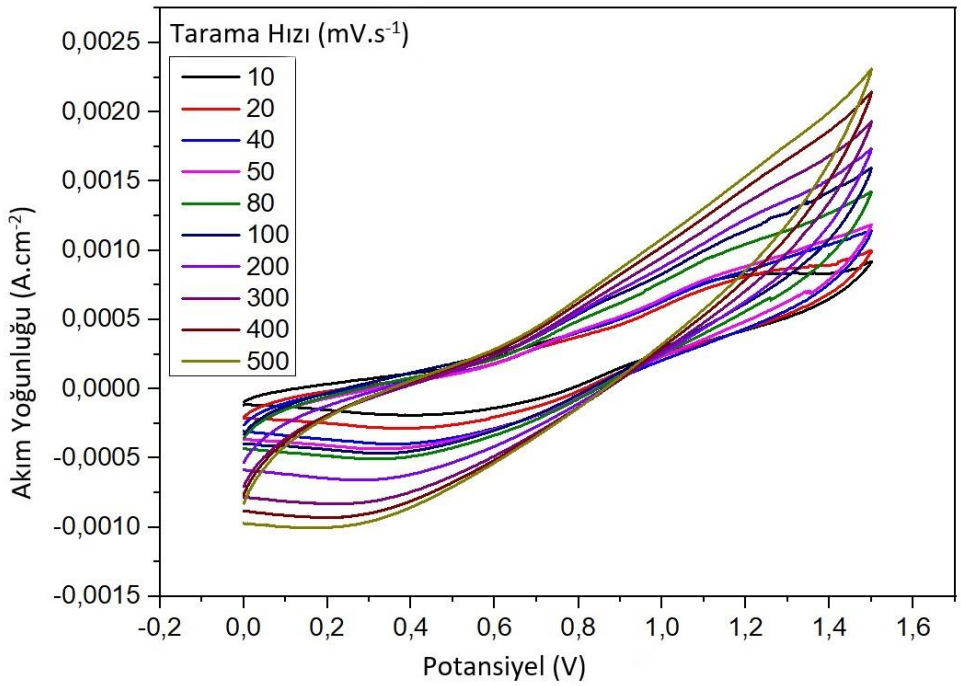


Şekil 4.36 8 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.10 8 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	25,74	64,36
0,020	12,31	30,77
0,040	6,92	17,30
0,050	4,83	12,08
0,080	3,04	7,60
0,100	3,05	7,64
0,200	1,71	4,27
0,300	1,20	2,99
0,400	0,98	2,45
0,500	0,81	2,02

9 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.37'da sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.37'da gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 23,70 F.g^{-1} olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.11).

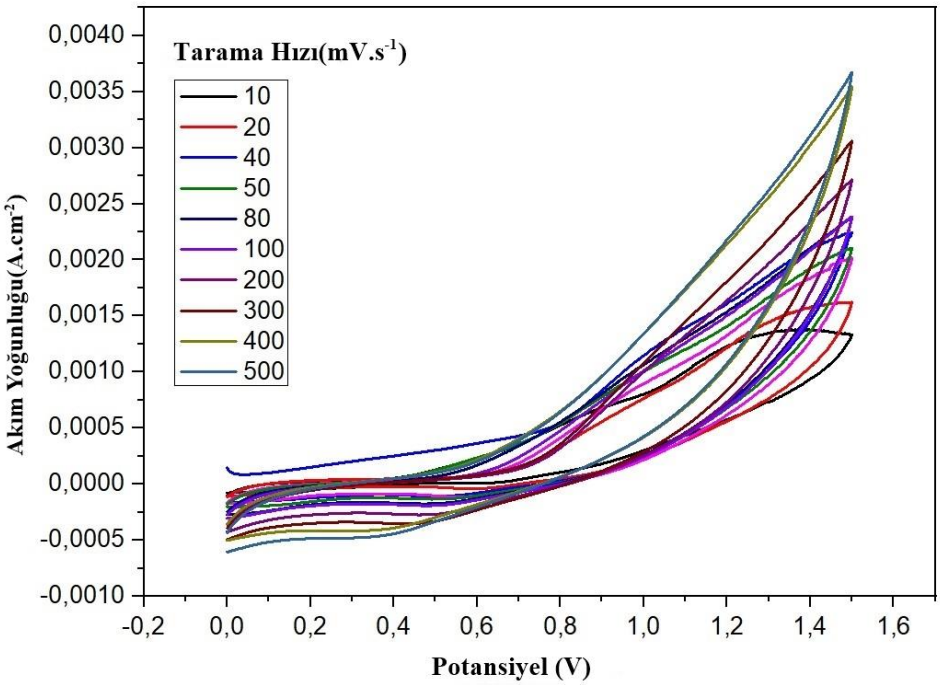


Şekil 4.37 9 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.11 9 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	23,70	59,29
0,020	12,47	31,18
0,040	7,74	19,35
0,050	6,17	15,42
0,080	4,65	11,64
0,100	3,82	9,54
0,200	2,20	5,50
0,300	1,63	4,07
0,400	1,34	3,34
0,500	1,12	2,81

10 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.38'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.38'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 24.98 F.g^{-1} olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.12).



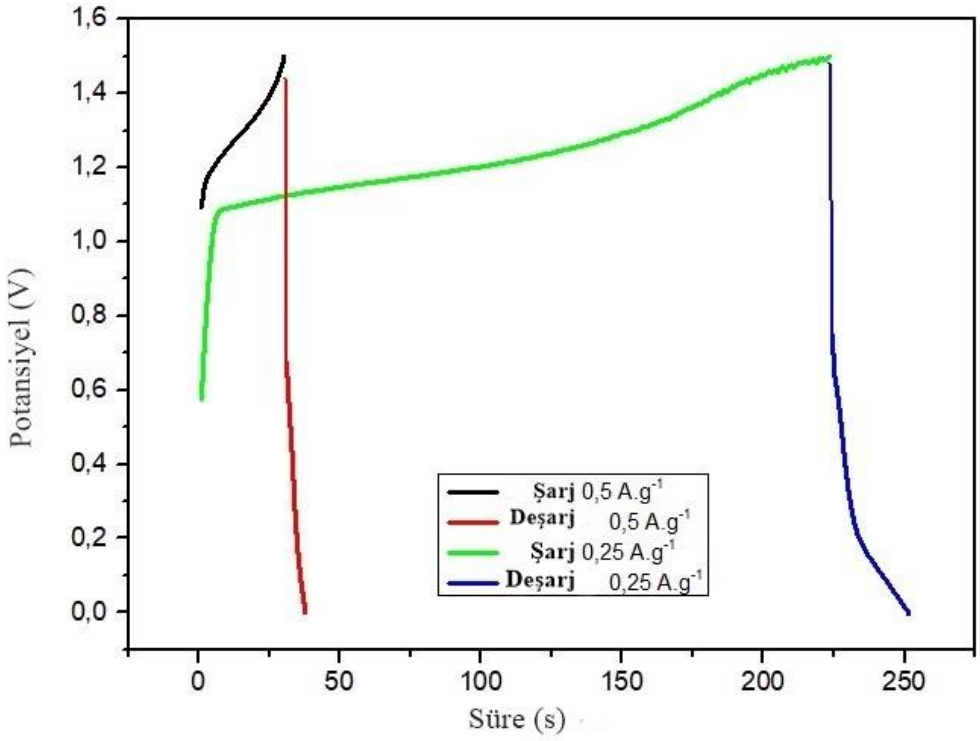
Şekil 4.38 10 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.12 10 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

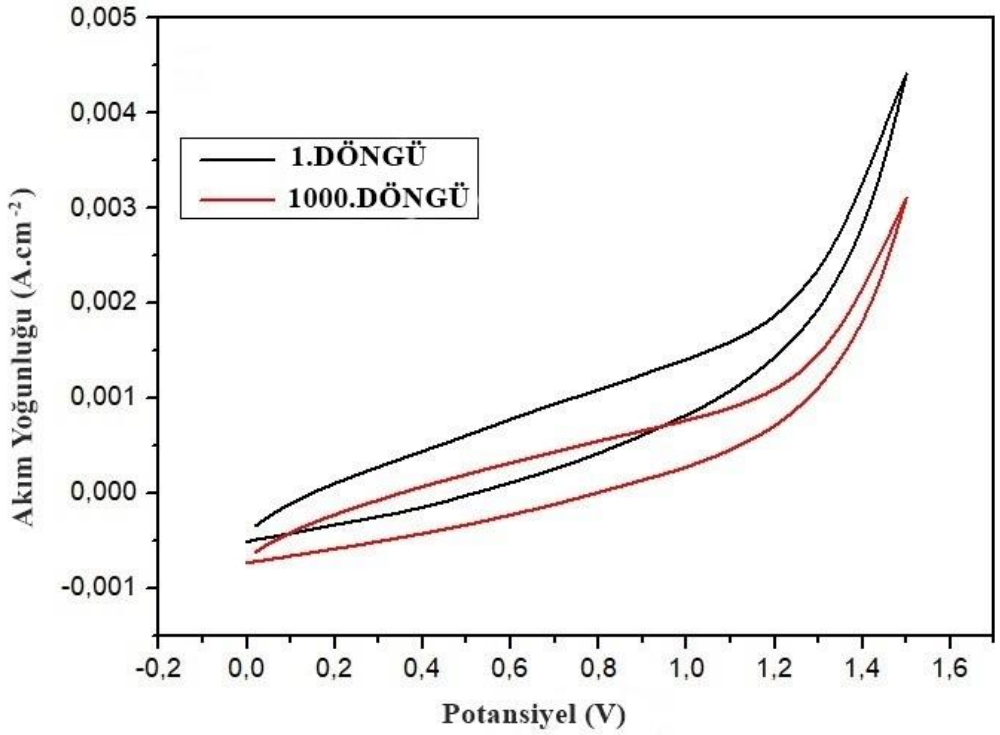
V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	24,98	62,45
0,020	11,91	29,78
0,040	7,32	18,29
0,050	6,88	17,20
0,080	4,54	11,35
0,100	3,45	8,63
0,200	1,81	4,52
0,300	1,35	3,38
0,400	1,22	3,06
0,500	1,01	2,53

En yüksek spesifik kapasitans sahip olan 10 numaralı numune için farklı akım şarj deşarj testleri yapılmış ve elde edilen şarj deşarj eğrileri Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Artan şarj deşarj akım yoğunluğu ile eğriler arasında oluşan farkın arttığı gözlenmiştir. Aynı pil sistemi 1000 döngüde yapılan uzun ömür testinde ise sistemin başlangıç kapasitesinin yaklaşık %100 oranında korunduğu gözlenmiştir

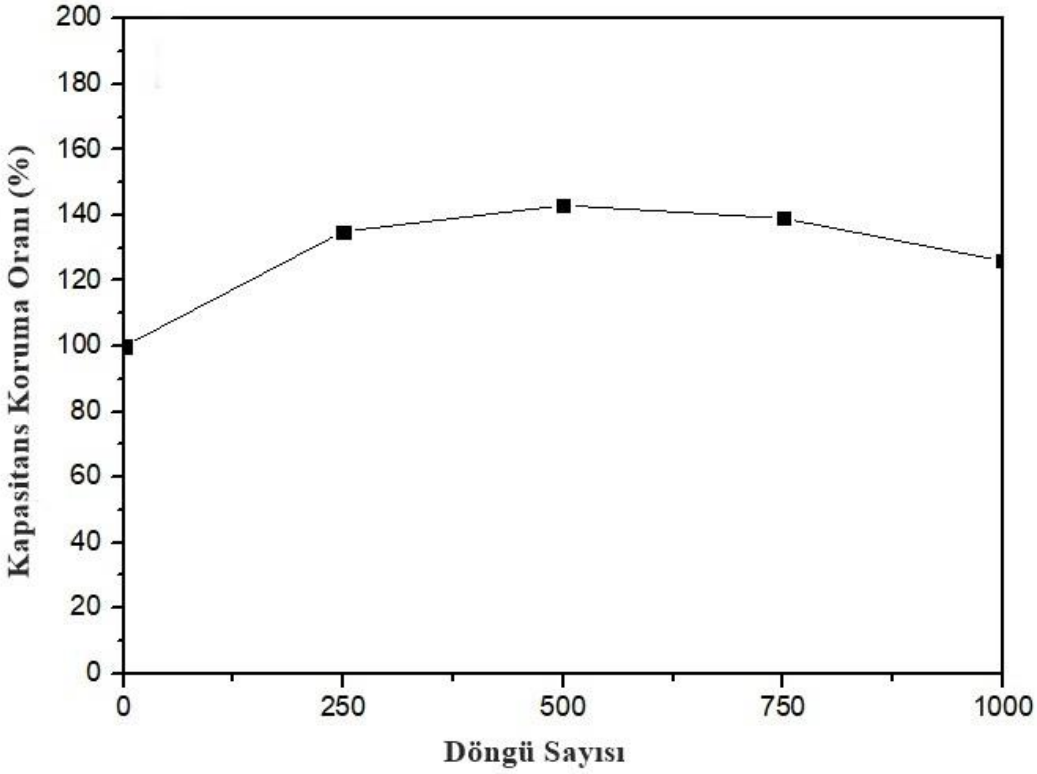
(Şekil 4.40). 10 numaralı süperkapasitör için 1000 döngü sonunda gerçekleşen kapasitans değişimi Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.39 10 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri



Şekil 4.40 10 numaralı süperkapasitör için 1000 döngü yaşam testi



Şekil 4.41 10 numaralı süper kapasitör 1000 döngü kapasitans değişimi

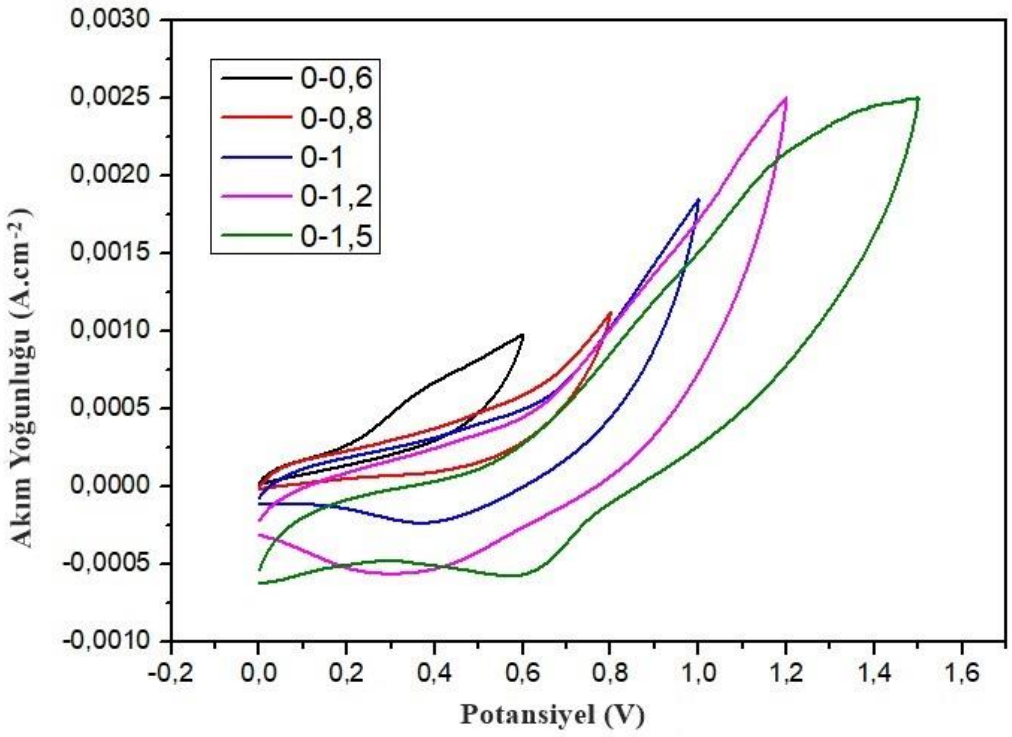
4.5.3 N-GO/Cl-GO/Polianilin kompozit yapısına ait süperkapasitör testleri

Üçüncü kompozisyon olan azot katkılı grafen oksit, klor katkılı grafen oksit ve polianilinin farklı miktarları Tablo 4.13'de gösterilen oranlarda karıştırılarak kompozit yapılar hazırlanmış ve bu malzemeler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılarak düğme pil tipi süperkapasitörler hazırlanmıştır.

Tablo 4.13 N-GO/Cl-GO/Polianilin kompozisyonuna sahip düğme pil tipi süperkapasitörlerin karışım oranları

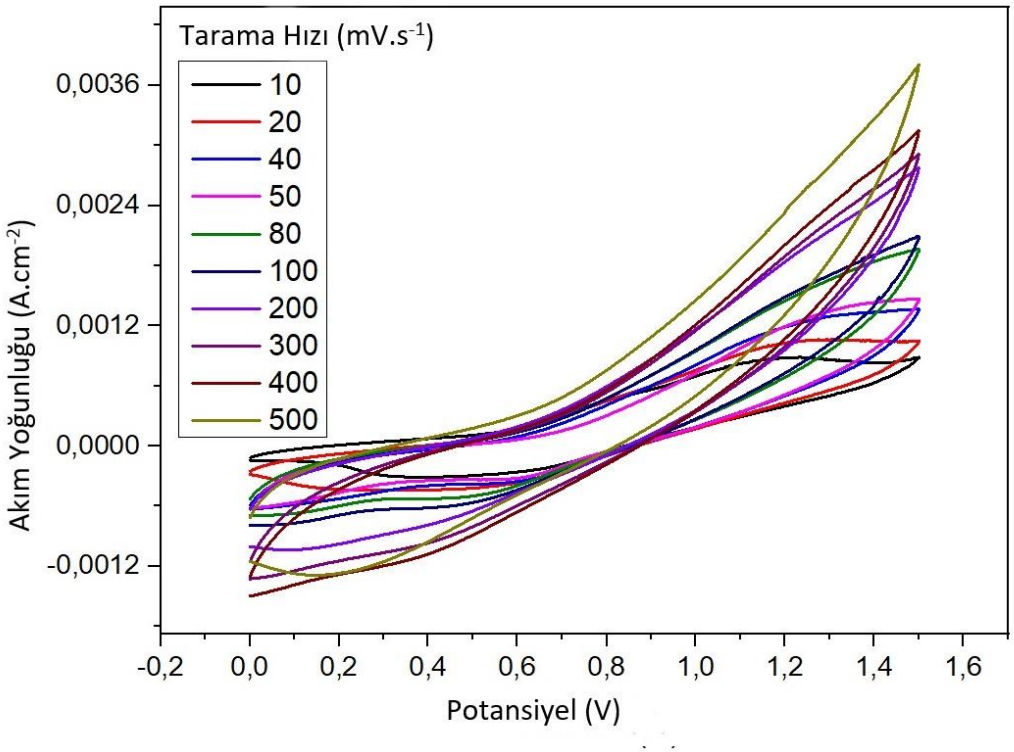
KOMPOZİT NUMARASI	AZOT KATKILI GO ORANI (%)	KLOR KATKILI GO ORANI (%)	POLİANILIN ORANI (%)
11	20	20	60
12	20	40	40
13	20	60	20
14	40	40	20
15	60	20	20

Şekil 4.42'de 12 numaralı süperkapasitör kompozisyonu için yapılan farklı aralıklarda kapasitif davranışları gösteren voltamogramlar sunulmuştur. Elde edilen voltamogramlardan da görüleceği üzere en yüksek kapasitif davranış potansiyel taraması 0 ile 1.5 V aralığında yapıldığında ulaşılmıştır. Çalışılan aralıkta gözlenen redoks pikleri sistemin pseudo kapasitif davranışının göstergesidir. Ek olarak her hangi bir gaz dönüşümünün olmaması da çalışan potansiyelin ilgili kompozisyon için en uygun kompozisyon olduğunu göstermektedir. S-GO/Cl-GO/Polianilin kompozit sistemi için en uygun potansiyel aralık değeri 0 ile 1.5 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42 12 numaralı süperkapasitör için farklı aralıklarda elde edilmiş voltamogramlar

Aralık optimizasyonu yapıldıktan sonra 5 farklı süperkapasitör kompozisyonu için farklı tarama hızlarında voltamogramlar alınmış ve sistemlerin spesifik kapasitans değerleri belirlenmiştir. Bu kapsamda 11 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.43'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.43'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 29,36 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.14).



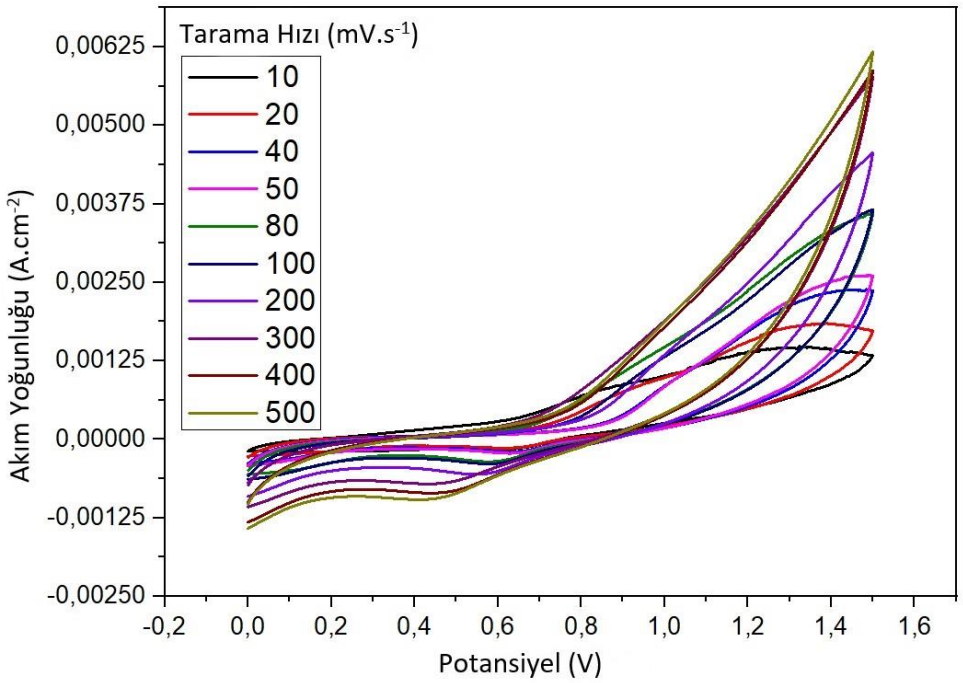
Şekil 4.43 11 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.14 11 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	29,36	73,40
0,020	18,19	45,47
0,040	9,19	22,97
0,050	6,65	16,63
0,080	5,53	13,83
0,100	4,62	11,55
0,200	2,87	7,19
0,300	1,98	4,96
0,400	1,60	3,99
0,500	1,43	3,59

12 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.44'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin

göstergesidir. Şekil 4.44'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 40,43 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.15).

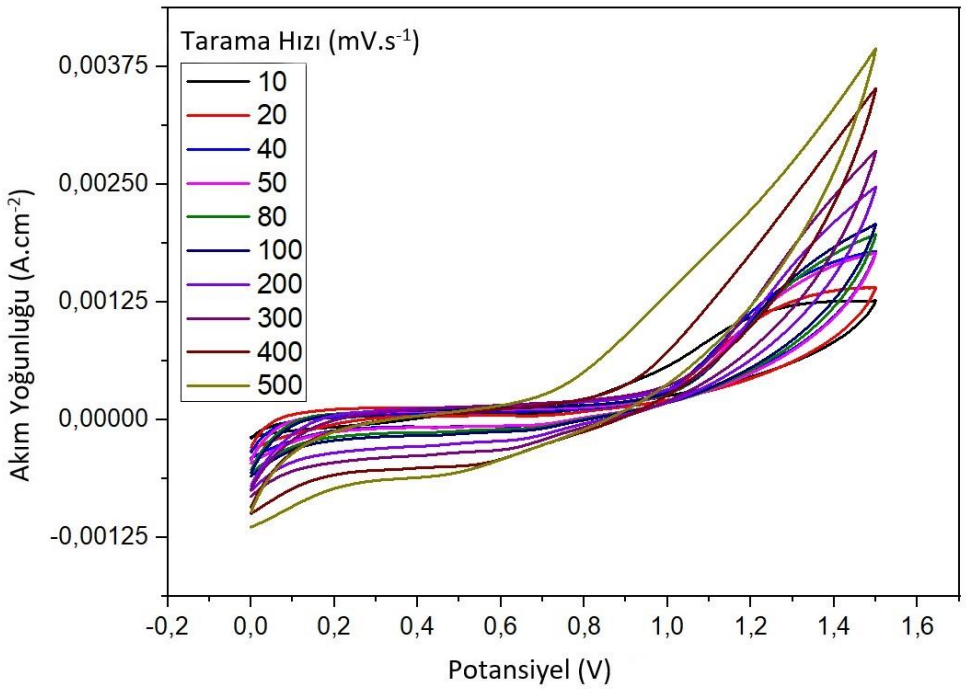


Şekil 4.44 12 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.15 12 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	40,43	101,08
0,020	19,38	48,46
0,040	9,81	24,55
0,050	8,01	20,03
0,080	7,75	19,37
0,100	5,61	14,03
0,200	3,17	7,93
0,300	2,80	7,01
0,400	2,09	5,23
0,500	1,77	4,42

13 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.45'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.45'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 16,74 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.16).

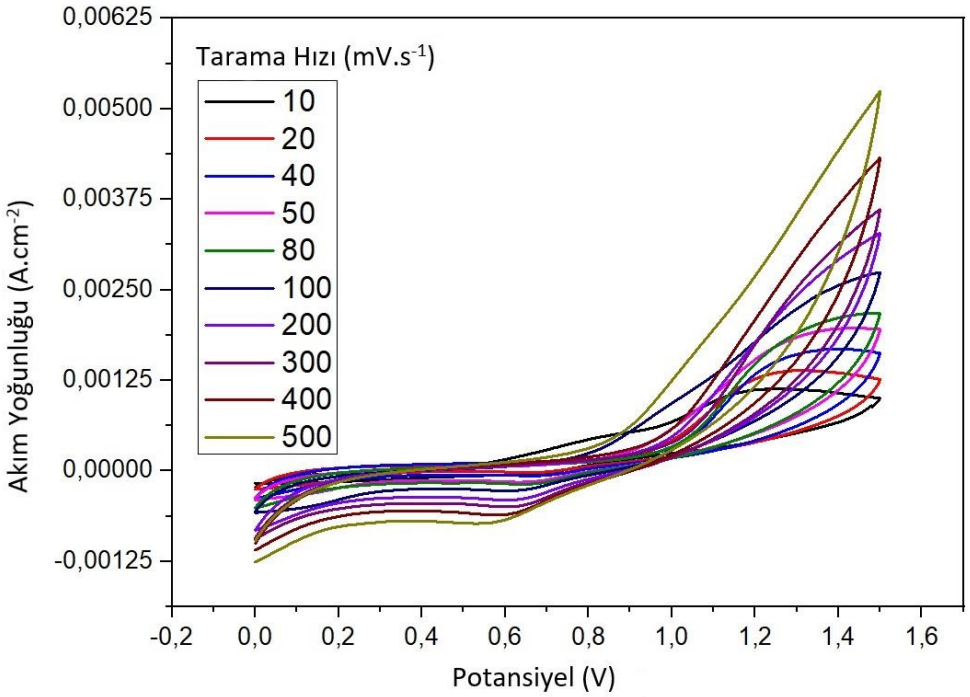


Şekil 4.45 13 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.16 13 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	16,74	41,85
0,020	8,54	21,36
0,040	5,10	12,76
0,050	4,03	10,07
0,080	2,72	6,81
0,100	2,27	5,68
0,200	1,36	3,41
0,300	1,04	2,59
0,400	1,02	2,55
0,500	1,12	2,80

14 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.46'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.46'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 24,94 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.17).

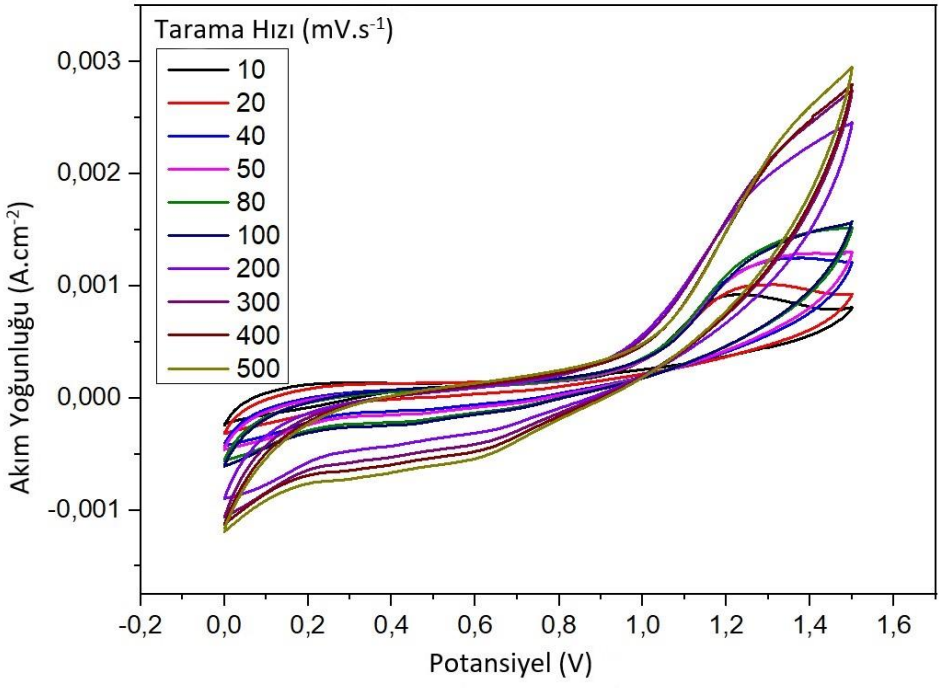


Şekil 4.46 14 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

Tablo 4.17 14 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	24,94	62,35
0,020	11,31	28,28
0,040	6,46	16,16
0,050	6,38	15,95
0,080	3,72	9,30
0,100	4,27	10,67
0,200	2,01	5,03
0,300	1,40	3,50
0,400	1,29	3,22
0,500	1,40	3,50

15 numaralı kompozisyon için farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.47'de sunulmuştur. Artan tarama hızı ile birlikte akımda gözlenen doğrusal artış kütle aktarım türünün adsorbsiyon yanı sıra difüzyon ile de gerçekleştiğinin göstergesidir. Şekil 4.47'de gösterilen voltamogramlarda ise en yüksek spesifik kapasitans değerine 12,82 $F.g^{-1}$ olarak ulaşılmıştır (Tablo 4.18).

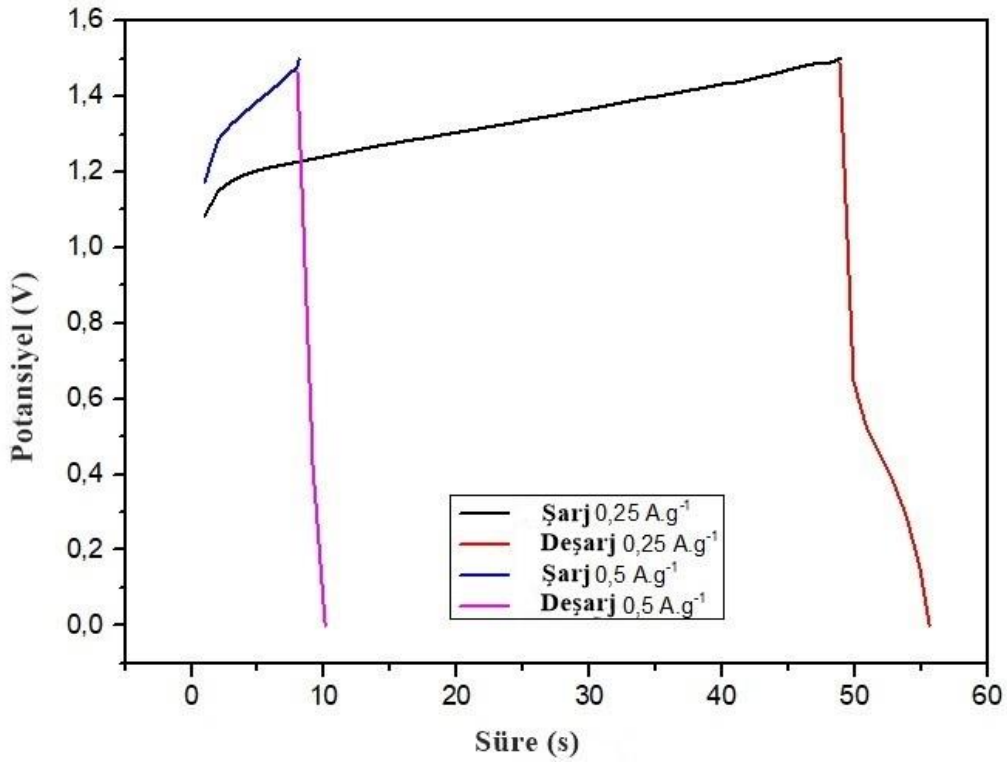


Şekil 4.47 15 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş voltamogramlar

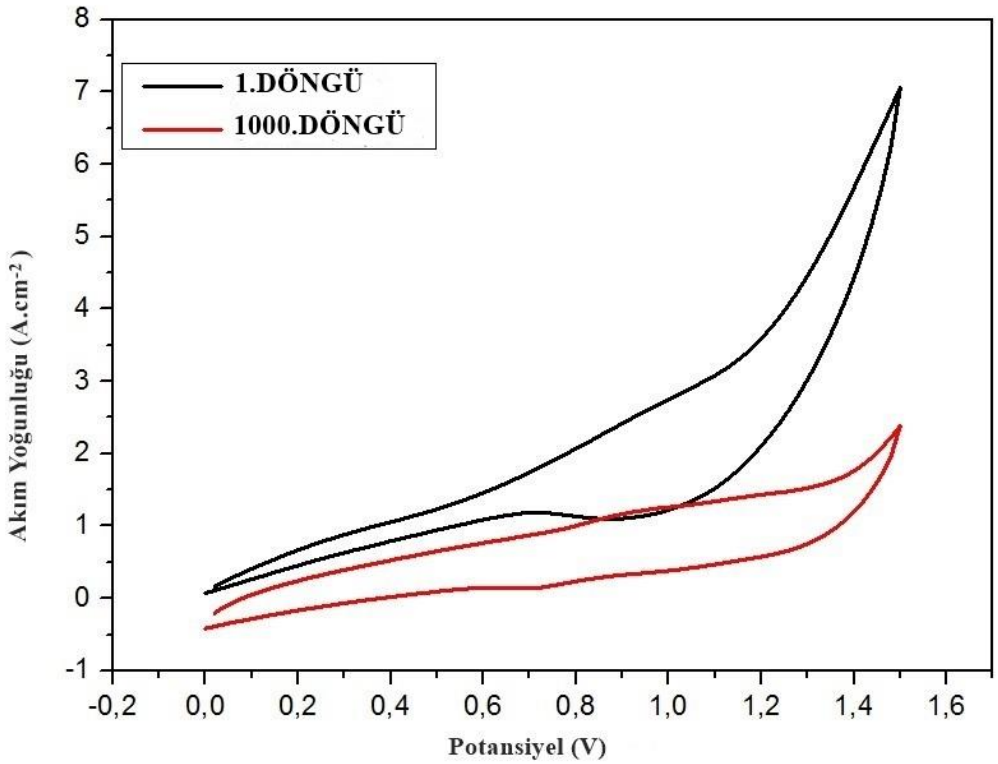
Tablo 4.18 15 numaralı süperkapasitör için farklı tarama hızlarında elde edilmiş alansal kapasitans değeri

V/s	Cs (F/g)	Ca (mF/cm^{-2})
0,010	12,82	32,04
0,020	8,53	21,33
0,040	5,30	13,24
0,050	4,29	10,71
0,080	3,04	7,59
0,100	2,46	6,16
0,200	1,94	4,86
0,300	1,37	3,43
0,400	1,03	2,57
0,500	0,88	2,20

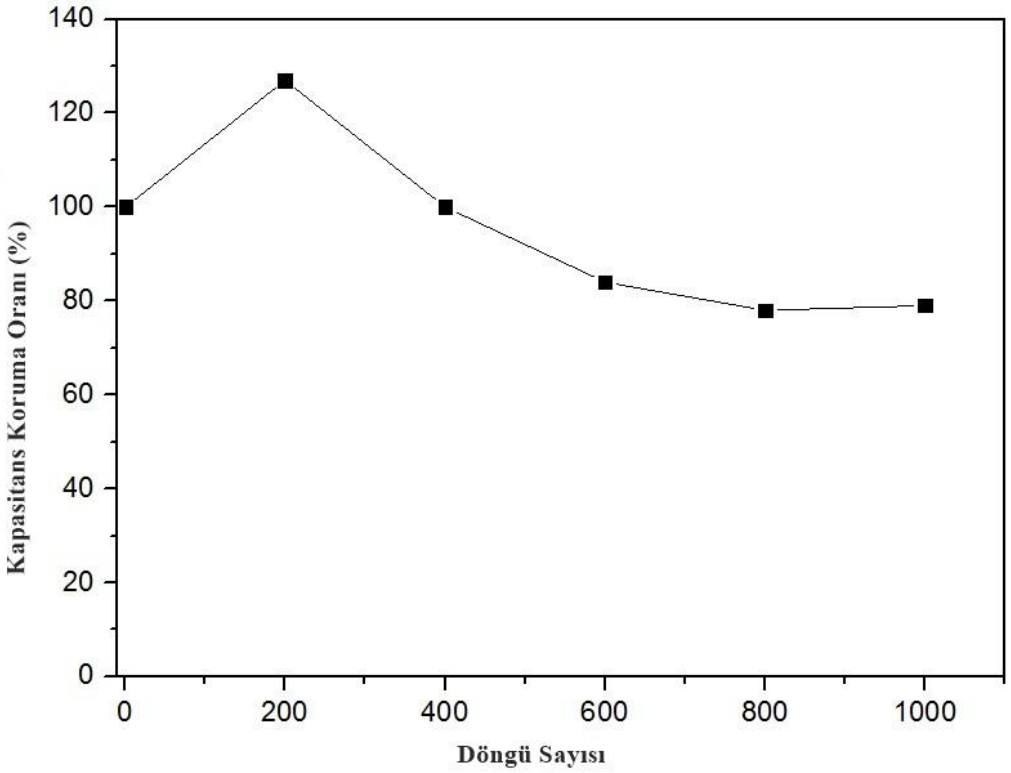
En yüksek spesifik kapasitans sahip olan 12 numaralı numune için farklı akım şarj deşarj testleri yapılmış ve elde edilen şarj deşarj eğrileri Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Artan şarj deşarj akım yoğunluğu ile eğriler arasında oluşan farkın arttığı gözlenmiştirAynı pil sistemi 1000 döngüde yapılan uzun ömür testinde ise sistemin başlangıç kapasitesinin yaklaşık %80 oranında korunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.49). 1000 döngü sonunda kapasitans değişimi Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.48 12 numaralı süperkapasitör için farklı akım şarj deşarj eğrileri



Şekil 4.49 12 numaralı süperkapasitöre ait yaşam testi için 1. ve 1000. döngü voltamogramları



Şekil 4.50 12 numaralı süperkapasitöre ait 1000 döngü kapasitans değişimi

4.6 Genel Değerlendirme

Modernleşen dünyanın en temel ihtiyaçlarından birisi olarak enerji her zaman liste başlarında kalmaya devam etmektedir. Günümüz dünyasında yenilenebilir enerji alanında ciddi yatırımlar ve çalışmalar yapılmaktadır ve elde edilen enerjinin verimli kullanımı için enerji depolama sistemleri önemli bir yer tutmaktadır. Çağın durduralamaz ilerleme hızıyla beraber günden güne fosil yakıtlara olan ihtiyacın büyümesi ve bu enerji kaynağının tüketilebilir olması sebebiyle enerji depolama sistemlerinin yeri daha da önem kazanmaktadır. Bu çalışmada katkılı grafen oksit malzemelerin polianilin malzemelerin özelliklerini geliştirdiği ve süperkapasitör malzeme için kullanımının verimli olduğunu göstermiştir. Katkılanmış grafen oksitler sayesinde grafenin mevcut bulunan özellikleri daha da geliştirilebilmektedir. Böylece süperkapasitör elektrot uygulamalarında katkılı grafen oksitler iletken polimer olan polianilin ile beraber kullanılarak süperkapasitör verimleri arttırılmaktadır. Verimi arttırılmış süperkapasitörler farklı enerji sektörlerinde kendisine yer bularak yaygınlaşabilecektir. Enerjinin temiz elde edilmesi ve doğaya zarar vermemek adına enerjinin korunması ve saklanması da

önemli bir yer tutmaktadır. Çalışmanın sonucunda farklı heteroatomlar ile katkılanmış grafen malzemelerin polianilin ile bir arada kullanıldığı üçlü kompozit yapıların süperkapasitör elektrot malzemesi olarak verimli bir alternatif malzeme olduğu gösterilmiştir.

KAYNAKÇA

[1] P. E. Brockway, A. Owen, L. I. Brand-Correa, and L. Hardt, “Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources,” *Nat. Energy*, vol. 4, no. 7, pp. 612–621, Jul. 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0425-z.

[2] International Energy Agency, “IEA World Energy Outlook 2022,” in *World Energy Outlook 2022*, 2022.

[3] M. H. Balali, N. Nouri, E. Omrani, A. Nasiri, and W. Otieno, “An overview of the environmental, economic, and material developments of the solar and wind sources coupled with the energy storage systems,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, no. 14, pp. 1948–1962, Nov. 2017, doi: 10.1002/er.3755.

[4] A. V. Keskin, M. Gençten, S. Bozar, M. B. Arvas, S. Güneş, and Y. Sahin, “Preparation of anatase form of TiO2 thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells,” *Thin Solid Films*, 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138093.

[5] A. V. Hacınecipoğlu, M. Gençten, M. B. Arvas, and Y. Sahin, “ Preparation of Spinel Form Co 3 O 4 and CoO 2 Thin Film at Low Temperature by Electrochemical Method as a Thin Film Oxide Layer ,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, doi: 10.1149/2162-8777/ac8a6f.

[6] M. B. Arvas, M. Gençten, and Y. Sahin, “A two-dimensional material for high capacity supercapacitors: S-doped graphene,” *Int. J. Energy Res.*, 2020, doi: 10.1002/er.4973.

[7] T. Basili, H. Yildirim Kalyon, M. Gencten, M. Macit, and Y. Sahin, “High performance supercapacitive behaviors of oximes in a poly(aniline- co -pyrrole) based conducting polymer structure,” *New J. Chem.*, vol. 47, no. 2, pp. 691–707, 2023, doi: 10.1039/D2NJ05212A.

[8] A. Mansuroglu, M. Gencten, M. B. Arvas, M. Sahin, A. E. Bozdoğan, and Y. Sahin, "A novel electrolyte additive for gel type valve regulated lead acid batteries: Sulfur doped graphene oxide," *Int. J. Energy Res.*, vol. 45, no. 15, pp. 21390–21402, Dec. 2021, doi: 10.1002/er.7189.

[9] S. Yasa, B. Birol, and M. Gencten, "Recovery of cobalt as CoS from spent Li-ion batteries and investigation of its use as an electrode material for supercapacitors," *New J. Chem.*, 2023, doi: 10.1039/d3nj00380a.

[10] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, "Supercapacitor applications of novel phosphorus doped graphene-based electrodes," *J. Energy Storage*, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.105766.

[11] T. Ma, H. Yang, and L. Lu, "Development of hybrid battery-supercapacitor energy storage for remote area renewable energy systems," *Appl. Energy*, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2014.12.008.

[12] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, "New Approach Synthesis of S, N Co-Doped Graphenes for High-Performance Supercapacitors," *ChemistrySelect*, 2022, doi: 10.1002/slct.202200360.

[13] T. G. Yun, D. Kim, S. M. Kim, I. D. Kim, S. Hyun, and S. M. Han, "Mulberry Paper-Based Supercapacitor Exhibiting High Mechanical and Chemical Toughness for Large-Scale Energy Storage Applications," *Adv. Energy Mater.*, 2018, doi: 10.1002/aenm.201800064.

[14] B. Ok, M. Gencten, M. B. Arvas, and Y. Sahin, "Preparation of Copper Doped Conducting Polymers and Their Supercapacitor Applications," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2022, doi: 10.1149/2162-8777/ac57f5.

[15] H. Yildirim Kalyon, M. Gencten, S. Gorduk, and Y. Sahin, "Novel composite materials consisting of polypyrrole and metal organic frameworks for supercapacitor applications," *J. Energy Storage*, 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103699.

[16] E. Sánchez-Díez *et al.*, "Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage," *J. Power Sources*, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228804.

[17] Natasha, C. Dumat, M. Shahid, S. Khalid, and B. Murtaza, "Lead Pollution

and Human Exposure: Forewarned is Forearmed, and the Question Now Becomes How to Respond to the Threat!," 2020. doi: 10.1007/978-3-030-21638-2_3.

[18] H. Gursu, M. Gencten, and Y. Sahin, "Synthesis of Phosphorus Doped Graphenes via the Yucel's Method as the Positive Electrode of a Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.*, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0457.

[19] K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, "A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 33, pp. 16913–16933, 2015, doi: 10.1039/C5TA02613J.

[20] A. Mansuroglu *et al.*, "N-Doped Graphene Oxide as Additive for Fumed Silica Based Gel Electrolyte of Valve Regulated Lead Acid Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0555.

[21] M. G. Ersozoglu, H. Gursu, M. Gencten, A. S. Sarac, and Y. Sahin, "A green approach to fabricate binder-free S-doped graphene oxide electrodes for vanadium redox battery," *Int. J. Energy Res.*, 2021, doi: 10.1002/er.5906.

[22] M. Mohr, J. F. Peters, M. Baumann, and M. Weil, "Toward a cell-chemistry specific life cycle assessment of lithium-ion battery recycling processes," *J. Ind. Ecol.*, 2020, doi: 10.1111/jiec.13021.

[23] L. Kong, C. Li, J. Jiang, and M. G. Pecht, "Li-ion battery fire hazards and safety strategies," *Energies*, 2018, doi: 10.3390/en11092191.

[24] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, "A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors," *Journal of Power Sources*. 2018. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.

[25] R. Vinodh *et al.*, "Novel electrode material derived from porous polymeric organic framework of phloroglucinol and terephthaldehyde for symmetric supercapacitors," *J. Energy Storage*, 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101283.

[26] J. Yan, "Handbook of clean energy systems - Volume 5: Energy storage," in *Handbook of clean energy systems*, 2015.

[27] P. Sharma and T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors,” *Energy Convers. Manag.*, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.

[28] Y. Zhao, M. Dai, D. Zhao, L. Xiao, X. Wu, and F. Liu, “Asymmetric pseudo-capacitors based on dendrite-like MnO2 nanostructures,” *CrystEngComm*, 2019, doi: 10.1039/c9ce00423h.

[29] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, and K. Deshmukh, “Conducting Polymer Electrolytes for Flexible Supercapacitors,” in *Flexible Supercapacitor Nanoarchitectonics*, 2021. doi: 10.1002/9781119711469.ch9.

[30] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, 2012, doi: 10.1039/c1cs15060j.

[31] S. Banerjee and K. K. Kar, “Conducting polymers as electrode materials for supercapacitors,” in *Springer Series in Materials Science*, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-52359-6_13.

[32] S. Yazar, M. B. Arvas, and Y. Sahin, “S, N and Cl Separately Doped Graphene Oxide/Polyaniline Composites for Hybrid Supercapacitor Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, 2022, doi: 10.1149/1945-7111/acadb1.

[33] W.-C. Chuang *et al.*, “Fabrication of Integrated Device Comprising Flexible Dye-sensitized Solar Cell and Graphene-doped Supercapacitor,” *Sensors Mater.*, vol. 32, no. 6, p. 2077, Jun. 2020, doi: 10.18494/SAM.2020.2802.

[34] H. Gursu, M. Gençten, and Y. Sahin, “Novel chlorine doped graphene electrodes for positive electrodes of a vanadium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, 2018, doi: 10.1002/er.4083.

[35] C. S. Carley, D. J. Espinoza, J. L. Reyes-Rodriguez, and E. C. Ahn, “High Energy-Density Supercapacitor, Enabled By Carbon Nanostructures,” *ECS Meet. Abstr.*, 2020, doi: 10.1149/ma2020-023569mtgabs.

[36] Y. Chen *et al.*, “Tailoring defective vanadium pentoxide/reduced graphene oxide electrodes for all-vanadium-oxide asymmetric supercapacitors,” *Chem. Eng. J.*, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132274.

[37] M. B. Arvas, H. Gürsu, M. Gencten, and Y. Sahin, “Preparation of different

heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications," *J. Energy Storage*, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102328.

[38] M. B. Arvas, M. Gencten, and Y. Sahin, "One-step synthesized N-doped graphene-based electrode materials for supercapacitor applications," *Ionics (Kiel).*, 2021, doi: 10.1007/s11581-021-03986-2.

[39] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005.

[40] Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, and J. Ye, "Wet chemical synthesis of nitrogen-doped graphene towards oxygen reduction electrocatalysts without high-temperature pyrolysis," *J. Mater. Chem.*, 2012, doi: 10.1039/c2jm00044j.

[41] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, "One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 243, pp. 239–249, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.065.

[42] H. Gursu, M. Gencten, and Y. Sahin, "Preparation of sulphur-doped graphene-based electrodes by cyclic voltammetry: A potential application for vanadium redox flow battery," *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, doi: 10.20964/2018.01.71.

[43] M. Mastragostino, "Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3–4, pp. 493–498, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00093-0.

[44] O. Gorduk, M. Gencten, S. Gorduk, M. Sahin, and Y. Sahin, "Electrochemical fabrication and supercapacitor performances of metallo phthalocyanine/functionalized-multiwalled carbon nanotube/polyaniline modified hybrid electrode materials," *J. Energy Storage*, vol. 33, p. 102049, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102049.

[45] O. Gorduk, S. Gorduk, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, "One-step

electrochemical preparation of ternary phthalocyanine/acid-activated multiwalled carbon nanotube/polypyrrole-based electrodes and their supercapacitor applications," *Int. J. Energy Res.*, 2020, doi: 10.1002/er.5634.

[46] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, and J. M. D'Arcy, "Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage," *Chemistry of Materials*. 2016. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01762.

[47] W. Chen, C. Xia, R. B. Rakhi, and H. N. Alshareef, "A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 521–526, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.131.

[48] A. Sumboja, X. Wang, J. Yan, and P. S. Lee, "Nanoarchitectured current collector for high rate capability of polyaniline based supercapacitor electrode," *Electrochim. Acta*, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.01.046.

[49] L. Li-Min *et al.*, "Polyaniline-Based Carbon for a Supercapacitor Electrode," *Acta Physico-Chimica Sin.*, vol. 26, no. 06, pp. 1521–1526, 2010, doi: 10.3866/PKU.WHXB20100626.

[50] S. B. Kulkarni *et al.*, "High-performance supercapacitor electrode based on a polyaniline nanofibers/3D graphene framework as an efficient charge transporter," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 14, pp. 4989–4998, 2014, doi: 10.1039/C3TA14959E.

[51] N. B. Trung, T. Van Tam, H. R. Kim, S. H. Hur, E. J. Kim, and W. M. Choi, "Three-dimensional hollow balls of graphene-polyaniline hybrids for supercapacitor applications," *Chem. Eng. J.*, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.06.028.

[52] Y. Liu, R. Deng, Z. Wang, and H. Liu, "Carboxyl-functionalized graphene oxide-polyaniline composite as a promising supercapacitor material," *J. Mater. Chem.*, 2012, doi: 10.1039/c2jm32479b.

[53] S. Verma, T. Das, V. K. Pandey, and B. Verma, "Nanoarchitectonics of GO/PANI/CoFe2O4 (Graphene Oxide/polyaniline/Cobalt Ferrite) based hybrid composite and its use in fabricating symmetric supercapacitor devices," *J. Mol. Struct.*, 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133515.

[54] N. Q. Khuyen, R. Kiefer, and Q. B. Le, “rGO/Ni-MOF Composite Modified with PANI Applied as Electrode Materials for Supercapacitor,” *Chem. Lett.*, vol. 52, no. 1, pp. 17–21, Jan. 2023, doi: 10.1246/cl.220436.

[55] Z. Gao *et al.*, “A New Partially Reduced Graphene Oxide Nanosheet/Polyaniline Nanowafer Hybrid as Supercapacitor Electrode Material,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 1, pp. 568–575, Jan. 2013, doi: 10.1021/ef301795g.

[56] S. Sahoo, S. Zhang, and J. J. Shim, “Porous Ternary High Performance Supercapacitor Electrode Based on Reduced graphene oxide, NiMn2O4, and Polyaniline,” *Electrochim. Acta*, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.030.

[57] F. Cebulla, J. Haas, J. Eichman, W. Nowak, and P. Mancarella, “How much electrical energy storage do we need? A synthesis for the U.S., Europe, and Germany,” *J. Clean. Prod.*, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.144.

[58] A. A. Kebede, T. Kalogiannis, J. Van Mierlo, and M. Berecibar, “A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 159, p. 112213, May 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112213.

[59] P. Roy, J. He, T. Zhao, and Y. V. Singh, “Recent Advances of Wind-Solar Hybrid Renewable Energy Systems for Power Generation: A Review,” *IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society*. 2022. doi: 10.1109/OJIES.2022.3144093.

[60] P. Kostis, H. Dinçer, and S. Yüksel, “Knowledge-Based Energy Investments of European Economies and Policy Recommendations for Sustainable Development,” *J. Knowl. Econ.*, Mar. 2022, doi: 10.1007/s13132-022-00972-5.

[61] K. R. Abbasi, M. Shahbaz, J. Zhang, M. Irfan, and R. Alvarado, “Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy,” *Renew. Energy*, 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.01.066.

[62] A. G. Olabi and M. A. Abdelkareem, “Renewable energy and climate change,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2022, doi:

10.1016/j.rser.2022.112111.

[63] H. Fell, A. Gilbert, J. D. Jenkins, and M. Mildenberger, “Nuclear power and renewable energy are both associated with national decarbonization,” *Nature Energy*. 2022. doi: 10.1038/s41560-021-00964-w.

[64] X. Xu, Q. Zhou, and D. Yu, “The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology,” *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.261.

[65] A. G. Olabi, C. Onumaegbu, T. Wilberforce, M. Ramadan, M. A. Abdelkareem, and A. H. Al – Alami, “Critical review of energy storage systems,” *Energy*, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.118987.

[66] Y. Jia, B. Liu, Z. Hong, S. Yin, D. P. Finegan, and J. Xu, “Safety issues of defective lithium-ion batteries: Identification and risk evaluation,” *J. Mater. Chem. A*, 2020, doi: 10.1039/d0ta04171h.

[67] D. Turan, “Enerji Depolama Sistemlerinin Araştırılması ve Analizi,” 2016.

[68] C. Roe *et al.*, “Immersion cooling for lithium-ion batteries – A review,” *Journal of Power Sources*. 2022. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231094.

[69] S. Jiang and Z. Song, “A review on the state of health estimation methods of lead-acid batteries,” *Journal of Power Sources*. 2022. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230710.

[70] H. Zhang, C. Sun, and M. Ge, “Review of the Research Status of Cost-Effective Zinc–Iron Redox Flow Batteries,” *Batteries*. 2022. doi: 10.3390/batteries8110202.

[71] F. Naseri, S. Karimi, E. Farjah, and E. Schaltz, “Supercapacitor management system: A comprehensive review of modeling, estimation, balancing, and protection techniques,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. doi: 10.1016/j.rser.2021.111913.

[72] D. D. T. Ferraren-De Cagalitan and M. L. S. Abundo, “A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111413.

[73] M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, and D. Hissel, “Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. doi: 10.1016/j.rser.2021.111180.

[74] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, and D. G. Dorrell, “A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.283.

[75] W. Raza *et al.*, “Recent advancements in supercapacitor technology,” *Nano Energy*. 2018. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013.

[76] S. Liu, L. Wei, and H. Wang, “Review on reliability of supercapacitors in energy storage applications,” *Appl. Energy*, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115436.

[77] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, “A brief review on electrode materials for supercapacitor,” *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. doi: 10.20964/2016.12.50.

[78] B. A. Ali and N. K. Allam, “A first-principles roadmap and limits to design efficient supercapacitor electrode materials,” *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. doi: 10.1039/c9cp02614b.

[79] R. Kötz and M. Carlen, “Principles and applications of electrochemical capacitors,” *Electrochim. Acta*, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.

[80] S. Jangu, B. K. Satpathy, M. Raju, C. Jacob, and D. Pradhan, “Synthesis of V-shaped MnO2nanostructure and its composites with reduced graphene oxide for supercapacitor application,” *Dalt. Trans.*, 2021, doi: 10.1039/d1dt00422k.

[81] L. Zhang and X. S. Zhao, “Carbon-based materials as supercapacitor electrodes,” *Chem. Soc. Rev.*, 2009, doi: 10.1039/b813846j.

[82] T. Peppel, G. Sartorelli, and A. Schneuwly, “Elimination of high power delivery rates by energy storage in supercapacitors,” in *2005 European Conference on Power Electronics and Applications*, IEEE, 2005, pp. 10 pp.-

P.10. doi: 10.1109/EPE.2005.219596.

[83] R. A. Fisher, M. R. Watt, and W. Jud Ready, “Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, doi: 10.1149/2.017310jss.

[84] S. Lehtimäki, M. Suominen, P. Damlin, S. Tuukkanen, C. Kvarnström, and D. Lupo, “Preparation of Supercapacitors on Flexible Substrates with Electrodeposited PEDOT/Graphene Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05937.

[85] J. Bauman and M. Kazerani, “A comparative study of fuel-cell-battery, fuel-cell-ultracapacitor, and fuel-cell-battery-ultracapacitor vehicles,” *IEEE Trans. Veh. Technol.*, 2008, doi: 10.1109/TVT.2007.906379.

[86] G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes,” *Journal of Power Sources*. 2011. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.

[87] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S. K. Balasingam, S. J. Kim, and A. Ramadoss, “Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapatteries,” *Nano-Micro Letters*. 2020. doi: 10.1007/s40820-020-0413-7.

[88] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, “Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review,” *Nanoscale Adv.*, 2019, doi: 10.1039/c9na00374f.

[89] W. H. Chiang, C. Y. Hsieh, S. C. Lo, Y. C. Chang, T. Kawai, and Y. Nonoguchi, “C/BCN core/shell nanotube films with improved thermoelectric properties,” *Carbon N. Y.*, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.07.054.

[90] W. Gu and G. Yushin, “Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. 2014. doi: 10.1002/wene.102.

[91] M. O. Goerbig, “Electronic properties of graphene in a strong magnetic field,” *Rev. Mod. Phys.*, 2011, doi: 10.1103/RevModPhys.83.1193.

[92] K. M. Liew, Y. Zhang, and L. W. Zhang, “Nonlocal elasticity theory for graphene modeling and simulation: prospects and challenges,” *J. Model. Mech. Mater.*, 2017, doi: 10.1515/jmmm-2016-0159.

[93] A. K. Geim, “Graphene prehistory,” *Phys. Scr.*, 2012, doi: 10.1088/0031-8949/2012/T146/014003.

[94] C. Papp and H. P. Steinrück, “In situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy - Fundamental insights in surface reactions,” *Surface Science Reports*. 2013. doi: 10.1016/j.surfrep.2013.10.003.

[95] X. J. Lee *et al.*, “Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.

[96] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015, doi: 10.1039/C5TA00252D.

[97] Y. Huang *et al.*, “Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals,” *Nat. Commun.*, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16266-w.

[98] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, and C. H. Voon, “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence,” in *Procedia Engineering*, 2017. doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.118.

[99] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.

[100] T. Zhou *et al.*, “A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite,” *Nanotechnology*, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/4/045704.

[101] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, and R. S. Ruoff, “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.071.

[102] S. Kataria *et al.*, “Chemical vapor deposited graphene: From synthesis to applications,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, 2014, doi: 10.1002/pssa.201400049.

[103] X. Chen, L. Zhang, and S. Chen, “Large area CVD growth of graphene,” *Synth. Met.*, 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.005.

[104] K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method,” *J. Phys. Chem. C*, 2009, doi: 10.1021/jp900791y.

[105] S. J. Chang *et al.*, “Graphene growth from reduced graphene oxide by chemical vapour deposition: Seeded growth accompanied by restoration,” *Sci. Rep.*, 2016, doi: 10.1038/srep22653.

[106] J. Zhang *et al.*, “Low-temperature growth of large-area heteroatom-doped graphene film,” *Chem. Mater.*, 2014, doi: 10.1021/cm500086j.

[107] F. M. Casallas Caicedo *et al.*, “Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling,” *Diam. Relat. Mater.*, 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.108064.

[108] X. Lü *et al.*, “Low-temperature rapid synthesis of high-quality pristine or boron-doped graphene via Wurtz-type reductive coupling reaction,” *J. Mater. Chem.*, 2011, doi: 10.1039/c1jm11184a.

[109] X. F. Tang, Z. G. Yang, and J. H. Liang, “Efficient strategy of chlorine-assisted liquid-phase exfoliation of graphite,” *J. Mater. Sci.*, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0600-6.

[110] M. S. Cao, X. X. Wang, W. Q. Cao, and J. Yuan, “Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding,” *J. Mater. Chem. C*, 2015, doi: 10.1039/c5tc01354b.

[111] H. Gursu *et al.*, “Production of chlorine-containing functional group doped graphene powders using Yucel’s method as anode materials for Li-ion batteries,” *RSC Adv.*, 2021, doi: 10.1039/d1ra07653a.

[112] M. Besir Arvas, M. Gencten, and Y. Sahin, “Investigation of supercapacitor properties of chlorine-containing functional groups doped graphene electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 918, p. 116438, Aug. 2022, doi:

10.1016/j.jelechem.2022.116438.

[113] M. G. Ersozoglu, H. Gursu, S. Gumrukcu, A. S. Sarac, and Y. Sahin, “Single Step Electrochemical Semi-Exfoliated S-Doped Graphene-Like Structures from Commercial Carbon Fiber as Efficient Metal-Free Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction,” *ChemElectroChem*, 2022, doi: 10.1002/celc.202101455.

[114] H. Gürsu, M. Gençten, and Y. Şahin, “Preparation of N-doped graphene-based electrode via electrochemical method and its application in vanadium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, 2018, doi: 10.1002/er.4117.

[115] M. Gencten and Y. Sahin, “A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery,” *International Journal of Energy Research*. 2020. doi: 10.1002/er.5487.

[116] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D. H. Kim, W. Huang, and P. Chen, “Heteroatom-doped graphene materials: Syntheses, properties and applications,” *Chemical Society Reviews*. 2014. doi: 10.1039/c4cs00141a.

[117] S. Some *et al.*, “Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors,” *Adv. Mater.*, 2012, doi: 10.1002/adma.201202255.

[118] Y. Zhou, S. L. Candelaria, Q. Liu, Y. Huang, E. Uchaker, and G. Cao, “Sulfur-rich carbon cryogels for supercapacitors with improved conductivity and wettability,” *J. Mater. Chem. A*, 2014, doi: 10.1039/c4ta00894d.

[119] R. Yadav and C. K. Dixit, “Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2017. doi: 10.1016/j.jsamd.2017.05.007.

[120] F. M. Hassan, V. Chabot, J. Li, B. K. Kim, L. Ricardez-Sandoval, and A. Yu, “Pyrrolic-structure enriched nitrogen doped graphene for highly efficient next generation supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, 2013, doi: 10.1039/c2ta01064j.

[121] Z. S. Wu *et al.*, “Layer-by-layer assembled heteroatom-doped graphene films with ultrahigh volumetric capacitance and rate capability for micro-supercapacitors,” *Adv. Mater.*, 2014, doi: 10.1002/adma.201401228.

[122] S. Kaushal, M. Kaur, N. Kaur, V. Kumari, and P. P. Singh, “Heteroatom-doped graphene as sensing materials: A mini review,” *RSC Advances*. 2020. doi: 10.1039/d0ra04432f.

[123] T. Wang *et al.*, “S-Doped Graphene-Regional Nucleation Mechanism for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes,” *Adv. Energy Mater.*, 2019, doi: 10.1002/aenm.201804000.

[124] I. Y. Jeon *et al.*, “Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion,” *Sci. Rep.*, 2013, doi: 10.1038/srep02260.

[125] A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, and M. Mahmoudian, “Preparation and Evaluation of Edge Selective Sulfonated Graphene by Chlorosulfuric Acid as an Active Metal- Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media,” *ChemistrySelect*, 2017, doi: 10.1002/slct.201702409.

[126] P. Chen *et al.*, “Interfacial engineering of cobalt sulfide/graphene hybrids for highly efficient ammonia electrosynthesis,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2019, doi: 10.1073/pnas.1817881116.

[127] X. Xu *et al.*, “Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 16043–16052, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.079.

[128] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang, “Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications,” *ACS Catalysis*. 2012. doi: 10.1021/cs200652y.

[129] J. Ou *et al.*, “Nitrogen-rich porous carbon derived from biomass as a high performance anode material for lithium ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, 2015, doi: 10.1039/c4ta06614f.

[130] H. Gürsu *et al.*, “Preparation of N-doped graphene powders by cyclic voltammetry and a potential application of them: Anode materials of Li-ion batteries,” *Int. J. Energy Res.*, 2019, doi: 10.1002/er.4618.

[131] M. Coros, C. Varodi, F. Pogacean, E. Gal, and S. M. Pruneanu, “Nitrogen-doped graphene: The influence of doping level on the charge-transfer

resistance and apparent heterogeneous electron transfer rate," *Sensors (Switzerland)*, 2020, doi: 10.3390/s20071815.

[132] Y. Wu *et al.*, "Exceptional dielectric properties of chlorine-doped graphene oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites," *Carbon N. Y.*, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.02.074.

[133] K. Kakaei, M. Hamidi, and S. Husseindoost, "Chlorine-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient and stable electrode for supercapacitor in acidic medium," *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.06.058.

[134] S. G. Pawar, S. L. Patil, M. A. Chougule, A. T. Mane, D. M. Jundale, and V. B. Patil, "Synthesis and characterization of polyaniline:TiO2 nanocomposites," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2010, doi: 10.1080/00914037.2010.483217.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makaleler

1. S. Yasa, O. Kumbasi, M. B. Arvas, M. Gencten, M. Sahin, and Y. Sahin, “S-Doped Graphene Oxide/N-Doped Graphene Oxide/PANI: A Triple Composite for High-Performance Supercapacitor Applications,” ECS J. Solid State Sci. Technol., 2023, doi: 10.1149/2162-8777/acd3af.