

**GRAFEN OKSİT KATKILI POLİANİLİN (PANI) İNCE  
FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL VE  
SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Seyit Rıza TOKGÖZ**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN OKSİT KATKILI POLİANİLİN (PANI) İNCE  
FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL VE  
SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Seyit Rıza TOKGÖZ  
0000-0001-9135-1508

Prof. Dr. AHMET PEKSÖZ  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2022  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ ONAYI

Seyit Rıza TOKGÖZ tarafından hazırlanan “Grafen Oksit Katkılı Polianilin (PANI) İnce Filmlerin Elektrokimyasal ve Süperkapasitör Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

- |                 |  |      |
|-----------------|--|------|
| <b>Başkan</b> : | Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ<br>0000-0001-5730-9541<br>Bursa Uludağ Üniversitesi,<br>Fen-Edebiyat Fakültesi,<br>Fizik Anabilim Dalı                                | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Prof. Dr. Suat PAT<br>0000-0001-9301-8880<br>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,<br>Fen-Edebiyat Fakültesi,<br>Fizik Anabilim Dalı                             | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Doç. Dr. Ayşegül KAHRAMAN<br>0000-0002-1836-7033<br>Bursa Uludağ Üniversitesi,<br>Fen-Edebiyat Fakültesi,<br>Fizik Anabilim Dalı                             | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN<br>0000-0001-8346-1459<br>Afyon Kocatepe Üniversitesi,<br>Fen-Edebiyat Fakültesi,<br>Fizik Anabilim Dalı                               | İmza |
| <b>Üye</b> :    | Dr. Öğretim Üyesi Şebnem DÜZYER GEBİZLİ<br>0000-0003-3737-5896<br>Bursa Uludağ Üniversitesi,<br>Mühendislik Fakültesi,<br>Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı | İmza |

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN**  
**Enstitü Müdürü**

.././....

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**12/08/2022**

**Seyit Rıza TOKGÖZ**

## TEZ YAYINLANMA FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Danışman Adı-Soyadı  
Tarih

Öğrencinin Adı-Soyadı  
Tarih

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

İmza

Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum  
anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

## ÖZET

Doktora Tezi

### GRAFEN OKSİT KATKILI POLİANİLİN (PANI) İNCE FİLMLEİN ELEKTROKİMYASAL VE SÜPERKAPASİTÖR ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Seyit Rıza TOKGÖZ**

Bursa Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Grafen oksit@polianilin/Fluor katkılı kalay oksit (GO@PANI/FTO) kompozit elektrotlar, elektrokimyasal depolama yöntemi ile üretildi. GO, Hummers metodu ile grafit tozlarından sentezlenmiştir. Elektrotların yüzey analizleri taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile incelenmiştir. Elektrotlarda bulunan fonksiyonel grupların varlığı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile araştırılmıştır. Elektrotların Mott-Schottky (MS) analizleri yapılarak elektrotların enerji band yapıları tespit edilmiştir. Elektrotların yasak enerji aralıkları, ultraviyole-görünür spektroskopisi (UV-VIS) ölçümleri ve Tauc yaklaşım metodu kullanılarak hesaplandı. Elektrotların elektrokimyasal ve enerji depolama özellikleri; dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu tezde, PANI/FTO elektrotlarının elektrokimyasal ve enerji depolama özelliklerini GO katkılama konsantrasyonunun nasıl değiştirdiği anlaşılmıştır. PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO ve GO3@PANI/FTO elektrotlar için enerji bant aralıkları sırasıyla 2,53, 2,51, 2,50 ve 2,49 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, saf PANI/FTO elektrotunun 0,3 A g<sup>-1</sup>'lik akım yoğunluğunda spesifik kapasitansı 158,0 F g<sup>-1</sup>, spesifik enerjisi 18,2 W h kg<sup>-1</sup> ve spesifik gücü 118,8 W kg<sup>-1</sup>'dir. GO'nun katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak, 2,0 A g<sup>-1</sup>'deki spesifik enerjiler saf PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO ve GO3@PANI/FTO için sırasıyla 11,4, 13,6, 16,9 ve 23,1 Wh kg<sup>-1</sup> ve karşılık gelen spesifik güç değerleri ise 773,6, 980,0, 832,9 ve 857,8 W kg<sup>-1</sup>'dir. GO yüklemesi arttıkça PANI/FTO elektrotunun yük transfer direnci azalmaktadır. PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO ve GO3@PANI/FTO için 5000 şarj-deşarj döngüsünden sonra elde edilen kapasitans tutma değerleri sırasıyla %62, %63, %77 ve %84'tür.

**Anahtar Kelimeler:** Enerji depolama, Grafen oksit, PANI, Mott-Schottky, Elektrodepozisyon  
**2022, ix + 84 sayfa.**

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL AND SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF GRAPHEN OXIDE DOPED POLYANILINE (PANI) THIN FILMS

**Seyit Rıza TOKGÖZ**

Bursa Uludağ University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

**Supervisor:** Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Graphene oxide@polyaniline/fluorine doped tin oxide (GO@PANI/FTO) composite electrodes were produced by the electrochemical deposition method. GO was synthesized from graphite powders by the Hummers method. The surface analyses of the electrodes were examined by a scanning electron microscope. The presence of functional groups in the electrodes was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy. The energy band structures of the electrodes were determined by performing Mott-Schottky analyses of the electrodes. The energy band gaps of the electrodes were calculated by using ultraviolet-visible spectroscopy measurements and Tauc approximation method. Electrochemical and energy storage properties of electrodes were investigated using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge techniques.

The purpose of this thesis is to comprehend how the loading concentration of GO affects the electrochemical and energy storage characteristics of the PANI/FTO electrode. The energy band gaps for the PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO and GO3@PANI/FTO electrodes were calculated as 2,53, 2,51, 2,50 and 2,49 eV, respectively. The specific capacitance of the pure PANI/FTO electrode is  $158 \text{ F g}^{-1}$ , the specific energy is  $18,2 \text{ W h kg}^{-1}$ , and the specific power is  $118,8 \text{ W kg}^{-1}$  at a current density of  $0,3 \text{ A g}^{-1}$ . Depending on the GO doping content, the specific energies at  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  for pure PANI/FTO and GO@PANI/FTO range between  $11,4$  and  $23,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ , while the corresponding specific power values are between  $773,6$  and  $857,8 \text{ W kg}^{-1}$ . Capacitance retention values obtained after 5000 charge-discharge cycles are 62%, 63%, 77% and 84% for the pure PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO and GO3@PANI/FTO, respectively.

**Key words:** Energy storage, Graphene oxide, PANI, Mott-Schottky, Electrodeposition  
**2022, ix + 84 pages.**

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca derin bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her türlü olanağı sunan, akademik olarak yetişmemde çok büyük katkısı olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca 100/2000 doktora burs desteği veren Türkiye Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) çok teşekkür ederim. Ayrıca 119F251'nolu, "Süperkapasitör Uygulamalarına Yönelik Grafen Oksit Katkılı Polianilin Elektrotların Üretilmesi", konulu araştırma projesi ile destek veren TÜBİTAK Matematik, Fizik Araştırma Destek Grubuna teşekkür ederim. Doktora çalışmama başlamadan önce beni yönlendiren ve her zaman yanımda olan sayın Doç. Dr. Ayşegül KAHRAMAN'a ve sayın Doç. Dr. Özkan ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım. Her zaman değerli bilgi birikimi ile yardımını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY'a teşekkür ederim. Güneş pili araştırma grubu arkadaşlarım sayın Dr. Hasan YILDIRIM'a ve sayın Dr. Yunus Emre FIRAT'a teşekkür ederim.

Fiziksel elektrokimya araştırma grubundan arkadaşlarım sayın Tülin KOSUKOĞLU'na, Mürüvvet ARSLAN ÇARPAN'a, Hüseyin TORUN'a, Gürkan DEĞDAŞ'a, Hasan BAYRAMOĞLU'na, Halime KİLLİ'ye ve Zinet SAFİ'ye teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve bugünlere getiren, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen saygı değer anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Seyit Rıza TOKGÖZ  
12/08/2022



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	4
2.1. Elektrostatik Kapasitörler .....	4
2.2. Elektrokimyasal Kapasitörler.....	6
2.2.1. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC).....	9
2.2.2. Pseudokapasitörler .....	12
2.2.3. Hibrit kapasitörler .....	13
2.3. Elektrokimyasal Kapasitörlerin Performansını Etkileyen Parametreler .....	15
2.4. Elektrokimyasal Süperkapasitörlerin Teknik Özellikleri.....	17
2.5. Bataryalar .....	22
2.6. Süperkapasitör Üretimi İçin Kullanılan Bazı İletken Polimer Malzemeler .....	24
2.7. Bir Katkı Maddesi Olarak Grafen Oksit .....	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Elektrokimyasal Hücre.....	33
3.1.1. Elektrokimyasal hücre bileşenleri .....	33
3.2. Grafen Oksit (GO) Üretimi .....	35
3.3. GO@PANI/FTO Elektrotların Üretimi.....	36
3.3.1. Deneyde kullanılan malzemeler .....	36
3.3.2. Grafen oksit/Polianilin/ (GO@PANI) elektrotlarının üretilmesi .....	36
3.4. Karakterizasyon Teknikleri .....	37
3.4.1. Döngüsel voltametri (CV).....	37
3.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	39
3.4.3. Mott-Schottky (MS) analizleri .....	44
3.4.4. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) .....	47
3.4.5. Elektron mikroskobu .....	49
3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....	52
4. BULGULAR .....	55
4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Çalışmaları .....	55
4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri.....	57
4.3. Ultraviyole-Görünür Spektroskopi (UV-VIS) Çalışmaları.....	58
4.4. Mott-Schottky (M-S) Analizleri ve Elektrotların Enerji Band Yapıları .....	59
4.5. Elektrotların Yüzey Analizi .....	61
4.6. Elektrotların Elektrokimyasal Analizleri .....	63
4.6.1. Döngüsel voltametri analizleri .....	63
4.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj testleri .....	65
4.6.3. Döngü kararlılığı analizi .....	67
4.6.4. Enerji ve güç yoğunluğu analizleri .....	68
5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....	70
KAYNAKLAR .....	75
ÖZGEÇMİŞ .....	83

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\alpha$	Lineer soğurma katsayısı
$\lambda$	Dalga boyu
A	Yüzey alanı
A	Amper
Å	Angström
$\beta$	Kenar genişliği parametresi
c	Işık hızı
C	Karbon
C	Kapasitans
C	Coulomb
$C_{dl}$	Çift tabaka kapasitansı
Co	Kobalt
Cl	Klor
$C_s$	Gram başına spesifik kapasitans
$C_T$	Toplam kapasitans
$C_V$	Hacimsel kapasitans
d	Kalınlık, uzaklık
$\epsilon$	Dielektrik geçirgenlik
$\epsilon_0$	Vakum ortamının dielektrik geçirgenliği
$\epsilon_r$	Malzemenin dielektrik sabiti
$e^-$	Elektron
eV	Elektron volt
$E_0$	Standart elektrot potansiyeli
E	Elektrik alan
E	Enerji yoğunluğu
F	Farad
$E_{CB}$	İletkenlik bandı enerji seviyesi
$E_F$	Fermi enerjisi
$E_g$	Enerji bant aralığı
$E_{VB}$	Valans bandı enerji seviyesi
g	Gram
h	Saat
h	Planck sabiti
H	Hidrojen
Hz	Hertz
i	Hayali bir birim
I	Akım
$I_0$	Gelen ışık şiddeti
$I_t$	Çıkan ışık şiddeti
k	Boltzmann sabiti
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
kW	KiloWatt

K	Kelvin
K	Potasyum
L	Litre
Li <sup>+</sup>	Lityum iyonları
Li	Lityum
$\mu$	Mikro
m	Kütle
$m_e$	Elektron kütlesi
$m_e^*$	Elektronun etkin kütlesi
$m_h$	Hol kütlesi
$m_h^*$	Hollerin etkin kütlesi
mA	Miliamper
M	Molar
Mg	Magnezyum
n	Faz kaymasının derecesi
N	Azot
Na	Sodyum
$N_A$	Alıcı yoğunluğu
$N_{CB}$	İletkenlik bandı durum yoğunluğu
$N_D$	Verici yoğunluğu
O	Oksijen
P	Güç yoğunluğu
R	Direnç
$R_{YT}$	Yük transfer direnci
$R_{hücre}$	Hücrenin eşdeğer direnci
$R_S$	Çözelti direnci
Q	Yük
s	Saniye
$\tau$	Zaman sabiti
$\Delta t$	Süre
$\nu$	Tarama hızı
V	Voltaj
V	Vanadyum
$V_{FB}$	Düz band potansiyeli
$\omega$	Açısal frekans
W	Watt
W	Warburg empedansı
$W_{TM}$	Toplam ağırlık
$Z'$	Empedansın gerçek değeri
$Z''$	Empedansın sanal değeri
$\% \tau$	Yüzde geçirgenlik

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AC	Alternatif akım
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CV	Döngüsel Voltammetri
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Kobalt (II, III) oksit
DC	Doğru akım
EDLC	Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitör
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
EES	Elektrokimyasal enerji depolama
EHC	Elektrokimyasal hibrit kapasitör
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	Eşdeğer seri direnç
ESC	Elektrokimyasal süperkapasitör
FESEM	Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FTO	Flor katkılı kalay oksit
GCD	Galvanostatik şarj-deşarj
GO	Grafen oksit
H <sub>2</sub> O	Su
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fosforik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik Asit
Hg/HgCl	Civa/civa klorür
IR	Kızılötesi radyasyon
ITO	Kalay katkılı indiyum oksit
KCl	Potasyum klorür
KMnO <sub>3</sub>	Potasyum permanganat
KNO <sub>3</sub>	Potasyum nitrat
KOH	Potasyum hidroksit
LiP	Lityum iyon piller
LiClO <sub>4</sub>	Lityum perklorat
MnO <sub>2</sub>	Manganez dioksit
M-S	Mott-Schottky
NaNO <sub>3</sub>	Sodyum nitrat
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
RuO <sub>2</sub>	Rutenyum (IV) oksit
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
VO <sub>2</sub>	Vanadyum dioksit

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Elektrostatik kapasitörün çalışma prensibi .....	4
Şekil 2.2. Bir voltaj kaynağı ile kapasitörün şarj devresi. ....	5
Şekil 2.3. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması .....	6
Şekil 2.4. Süperkapasitör türleri.....	7
Şekil 2.5. Süperkapasitörlerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.7. EDLC'nin şarj-deşarj durumu .....	11
Şekil 2.8. EDLC'nin çalışma mekanizması .....	12
Şekil 2.9. PANI/FTO Pseudokapasitör elektrotun çalışma mekanizması.....	13
Şekil 2.10. Hibrit kapasitörün çalışma mekanizması.....	14
Şekil 2.11. Ragone grafiği .....	19
Şekil 2.12. Li-iyon bataryasının çalışma mekanizması .....	23
Şekil 2.13. Anilin monomerinin moleküler yapısı.....	26
Şekil 2.14. Polianilin polimer malzemenin moleküler şekli.....	27
Şekil 2.15. Pirool monomerinin moleküler şekli .....	28
Şekil 2.16. Polipirol polimerinin moleküler yapısı.....	28
Şekil 2.17. Tiyofen monomerinin moleküler şekli .....	29
Şekil 2.18. Politiyofen polimerinin moleküler yapısı.....	29
Şekil 2.19. Grafit, grafen ve grafen oksitin yapısı .....	32
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücrenin görünümü.....	34
Şekil 3.2. Gümüş - gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot.....	35
Şekil 3.3. Akım yoğunluğu-potansiyel (CV) grafiği .....	38
Şekil 3.4. Empedansın sanal ve gerçek bileşenleri. ....	41
Şekil 3.5. AC devresi zaman boyutu, uygulanan voltaj ile elde edilen akım arasındaki faz kayması. ....	41
Şekil 3.6. Nyquist grafiğinin bileşenlerini .....	43
Şekil 3.7. Bir elektrolit ile temas halinde olan organik polimerli bir metal kaplamanın eşdeğer devresi .....	44
Şekil 3.8. Örnek bir Mott-Schottky grafiği.....	45
Şekil 4.1. a) Sentezlenen elektrotların 0,5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sulu çözeltisi içinde Nyquist grafikleri. b) Nyquist veya EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modeli.....	56
Şekil 4.2. Üretilen elektrotların ve saf grafen oksitin FTIR spektrumları. ....	57
Şekil 4.3. a) Üretilen elektrotların absorpsiyon spektrumları b) Saf PANI ve GO1@PANI elektrotlarının Tauc grafikleri. Ek görüntü, E <sub>g</sub> değerleriyle ilgili büyütülmüş bir ayrıntı vermektedir.	59
Şekil 4.4. a) Saf PANI ve farklı GO katkılmasına sahip PANI elektrotlarının Mott-Schottky eğrileri. b) Üretilen elektrotların elektronik enerji bant yapıları. Enerji seviyeleri, vakum seviyesine ve Ag/AgCl referans elektroduna göre göreceli olarak gösterilmiştir.....	61
Şekil 4.5. a) Saf PANI, b) GO1@PANI, c) GO2@PANI ve d) GO3@PANI elektrotlarının FESEM görüntüleri. (Ekler, filmlerin kesit görüntülerini göstermektedir.) .....	62
Şekil 4.6. 10 mV s <sup>-1</sup> ile 100 mV s <sup>-1</sup> arasındaki çeşitli tarama hızlarında a) PANI, b) GO1@PANI, c) GO2@PANI ve d) GO3@PANI'nin CV eğrileri..	64
Şekil 4.7. 30 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında GO@PANI elektrotlarının CV eğrileri. ....	65
Şekil 4.8. 0,3 ile 10 A g <sup>-1</sup> arasında değişen farklı akım yoğunluklarında	

	GO@PANI elektrotlarının GCD eğrileri. ....	66
<b>Şekil 4.9.</b>	<b>a)</b> Spesifik kapasitans- tarama hızı <b>b)</b> Spesifik kapasitans- spesifik akım.....	67
<b>Şekil 4.10.</b>	Üretilen PANI ve PANI-(GO1, GO2 ve GO3) elektrotlarının 0,4 A g <sup>-1</sup> akım yoğunluğunda döngü performansı.....	68
<b>Şekil 4.11.</b>	Saf PANI ve GO@PANI elektrotlarının Ragone grafikleri. ....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

		<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1.	Pil, elektrostatik kapasitör ve süperkapasitörlerin karşılaştırılması	9
Çizelge 2.2.	İletken polimerlerin listesi .....	25
Çizelge 3.1.	Empedans bileşenleri ve akım-potansiyel ilişkisi.....	40
Çizelge 3.2.	Çeşitli fonksiyonel grupların dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) cinsinden aralıkları .....	53
Çizelge 4.1.	Deneysel EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modelinin devre elemanları.....	57
Çizelge 4.2.	PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotlarının Mott-Schottky parametreleri. ....	60
Çizelge 5.1.	Literatürde daha önceden üretilmiş PANI tabanlı bazı elektrotların enerji depolama performansları.....	72

## 1. GİRİŞ

Küresel ısınma, konvansiyonel enerji kaynaklarının tükenmesi ve modern dünyanın artan enerji ihtiyaçları dikkatleri temiz, sürdürülebilir enerji üretmek (örneğin rüzgâr, güneş) ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjiyi depolayabilen çeşitli enerji depolama cihazlarına yönlendirmektedir. Çeşitli kaynaklardan elektrik enerjisine dönüştürmeyi ve aynı zamanda depolamayı içeren temiz enerji teknolojileri, küresel kirliliğe neden olmadan insanoğlunun gün geçtikçe artan enerji taleplerini karşılamada önemli bir rol oynamaktadır. Temiz enerji teknolojileri arasında dönüştürme ve elektrokimyasal enerji depolama en uygun, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Piller, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, hidrojen üretimi ve depolanması gibi elektrokimyasal enerji teknolojileri, sabit ve taşınabilir güç aygıtları gibi önemli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Yu, Chabot ve Zhang, 2013).

Fosil yakıtlarının yoğun kullanımı diğer insan faaliyetleriyle birleştiğinde çevre kirliliği, sera etkileri ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Son otuz yılda, birçok araştırma grubu çevre kirliliğini en aza indirmek için çözümler bulmaya çalışmış ve ana hedeflerinden biri araçlar için düşük karbon emisyonlu fosil yakıtlar üretmek olmuştur. Günümüzde, ilgi düşük karbon emisyonlu yakıtlardan fosil olmayan yakıtlara kaymış ve yakıt hücreleri, güneş pilleri, süperkapasitörler ve piller gibi enerji dönüştürme ve depolama cihazlarına odaklanılmıştır. Güneş ve rüzgâr enerjisinin kesintili doğası göz önüne alındığında, tüm güç sisteminde üretim, iletim ve dağıtım açısından sorunlar doğabilir. Bu nedenle, sistemin güvenilirliğini ve etkin kullanımını teşvik edebilmek amacıyla, bu kaynaklardan üretilen elektriği en iyi şekilde kullanmak için verimli enerji depolama sistemlerine kritik bir şekilde ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek talep olduğu durumda fazla enerjiyi depolamak oldukça önemli hale gelmektedir. Piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süper kapasitörler (ESC'ler) gibi enerji depolama ve dönüştürme amaçlı elektrokimyasal cihazlar tüm enerji depolama ve dönüştürme teknolojileri arasında en önemli buluşlar olarak kabul edilmektedir. Süperkapasitör ya da ultrakapasitör olarak da bilinen elektrokimyasal süperkapasitörler, geleneksel kapasitörlerin depolama yeteneklerine kıyasla yüksek enerji yoğunluğuna sahip özel bir kapasitör türüdür. ESC cihazları, hızlı şarj etme yeteneği, uzun şarj-deşarj döngüsü ve geniş çalışma sıcaklık aralığı gibi önemli

özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerin sonucu olarak, ESC'ler hibrit ve elektrikli araçlarda, elektronikte, uçaklarda ve akıllı şebekelerde kullanılmaktadır. ESC sistemlerinin daha fazla geliştirilmesi ile ESC'lerin piller ve yakıt hücreleri ile birlikte güç cihazları olarak çalışması ve ayrıca bağımsız yüksek enerji depolama cihazları olarak işlev görmesi amaçlanmaktadır. Elektrokimyasal enerji cihazlarının yeni uygulama alanlarında ihtiyaç duyulan enerji ve güç yoğunlukları değerlerini karşılamada bazı problemleri vardır. Ayrıca bu cihazların ticarileşmesini engelleyen maliyet ve dayanıklılık gibi büyük sorunların üstesinden gelmek için daha fazla araştırma ve geliştirme yapılması gerekmektedir. Hibrit/elektrikli araçlara ve sürekli artan elektronik aletlere güç sağlamak, rüzgâr ve güneş gibi kaynaklardan elde edilen enerji depolamak için verimli enerji depolama sistemleri gereklidir. Akıllı telefonlar ve tabletler gibi elektronik cihazların enerji gereksinimlerinin karşılanması ve böylece gün boyunca çalışmasının sağlanması için günlük yaşantıda yüksek performanslı enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır (Simon ve Gogotsi, 2020).

Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler ile karşılaştırıldığında, metal oksitlere dayalı psödokapasitörler daha yüksek spesifik kapasitans sergiler ancak metal oksitler ticarileştirilemeyecek kadar pahalıdır. Bu dezavantajlardan kaçınmak için polianilin, polipirol ve politiyofen gibi iletken polimerler süperkapasitör uygulamalar için geniş çapta kullanılmaktadır (Eftekhari, Li, Yang, 2017). Bu tür iletken polimerler, düşük maliyetleri, yüksek iletkenlikleri ve kolay sentezlenmeleri nedeniyle psödokapasitörler için sıklıkla kullanılan elektrot malzemeleridir. Özellikle polianilin (PANI), 2000 F g<sup>-1</sup>'a kadar ulaşan son derece yüksek teorik kapasitansa sahiptir. Bununla birlikte, PANI'nin elektrokimyasal olarak mevcut aktif yüzeyi, büyük ölçüde PANI'nin iletkenliğine ve karşı iyonların difüzyonuna bağlı olarak değişmektedir (Huang, Li, Wang, Zhang, Liu, 2017).

PANI ve karbon malzemelerinin kompozit elektrot malzeme olarak kimyasal birleşimi, karbon malzemelerin elektrokimyasal çift katmanlı kapasitanslarının avantajlarını ve PANI'nin psödokapasitans avantajlarını birleştirerek üstün elektrokimyasal ve süperkapasitör özellikler sağlayabilir. Çeşitli karbon malzemeleri arasında grafen, yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı, esneklik ve mükemmel kimyasal kararlılık sergilemektedir.



Son yıllarda, PANI/grafen nanokompozitleri, gelecek vaat eden elektrot malzemeleri olarak ideal bir seçim olduğu ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, nanokompozitlerin morfolojileri, bileşen oranları, PANI katkılama seviyesi ve ayrıca nanokompozitler için sentez/fabrikasyon teknikleri vb. gibi çeşitli faktörler PANI/grafen nanokompozitlerin elektrokimyasal performanslarını etkilemektedir. Bu amaçla bu tez kapsamında PANI materyaline farklı konsantrasyonlarda grafen oksit katkılanarak üretilen GO@PANI/FTO elektrotlarının enerji depolama performanslarının geliştirilmesi sağlanmıştır.

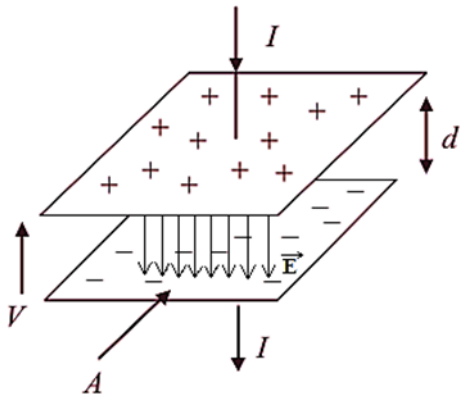
## 2. KURAMSAL TEMELLER

Süperkapasitörlerin enerji depolama yetenekleri, elektrot malzemesinin doğası, akım toplayıcı, elektrolit vb. gibi birçok parametreden etkilenir. Bu parametreler arasında en önemli olanı elektrotun morfolojisidir. Elektrokimyasal olarak veya diğer sentetik yollarla sentezlenebilen, modifiye edilebilen veya işlevselleştirilebilen özellikle gözenekli malzemeler iyi elektrokimyasal özellikler sergilemektedir (Sudhakar, 2019).

Şarj edilebilir elektrik enerjisi depolama cihazlarının üretimi alanındaki son çalışmalar, yüksek döngü kararlılığına, yüksek spesifik enerjiye ve güce sahip elektrokimyasal süperkapasitörlerin geliştirilmesine yöneliktir. Burada asıl sorunlardan biri, daha geniş potansiyel pencerelere sahip elektrolitlerin aranmasıdır, çünkü bir kapasitörün enerjisi, maksimum voltajın karesiyle orantılıdır (Izmailova, Rychagov, Den'shchikov, Vol'fkovich, Lozinskaya, Shaplov, 2009).

### 2.1. Elektrostatik Kapasitörler

Kapasitör, elektrik yükünü depolayan ve gerektiğinde yükü serbest bırakan cihazdır. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, kapasitör bir dielektrik malzeme (yalıtkan) ile  $d$  mesafesinde ayrılmış  $A$  alanlı iki paralel iletken plakadan oluşmaktadır.



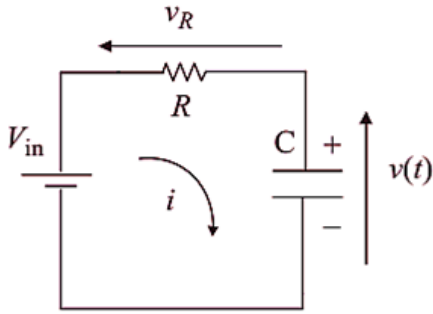
Şekil 2.1. Elektrostatik kapasitörün çalışma prensibi

Kondansatör elektrotlarına bir DC (doğru akım) voltaj (V) uygulandığında kapasitör plakalarında bir plaka üzerinde pozitif yük (+ Q) ve diğer plaka üzerinde eşit ve negatif elektrik yükü (- Q) oluşur. İki elektrot arasındaki potansiyel fark besleme voltajına eşit olana kadar akım (I), devam eder. Elektrik enerjisi iki elektrot arasındaki elektrik alan ile statik olarak depolanır. Hiçbir kimyasal değişiklik söz konusu değildir. Paralel plakalı kapasitörler için kapasitans formülü şu şekilde verilir (Gunawardane, 2015):

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

Kapasitans, elektrot alanı (A) ve dielektrik malzemenin geçirgenliği ( $\epsilon$ ) ile artar, elektrot mesafesi d ile azalır. Geleneksel kapasitörler, 10 ila 400 V'un üzerinde bir voltaj aralığı ile 5 pF ile 1 F aralığında kapasitans değerlerine sahiptirler. Yaygın olarak kullanılan bazı büyük kapasitörler genel olarak yaklaşık 100000  $\mu$ F'a kadar çıkmaktadır.

Şekil 2.2, sabit bir DC voltajı ( $V_{in}$ ) ve bir seri direnç (R) kullanılarak bir kapasitörün nasıl şarj edildiğini göstermektedir. Burada R direnci, kapasitörün eşdeğer seri direncini (ESR), harici kabloların ve bağlantıların direncininin toplamını temsil etmektedir (Gunawardane, 2015).



**Şekil 2.2.** Bir voltaj kaynağı ile kapasitörün şarj devresi.

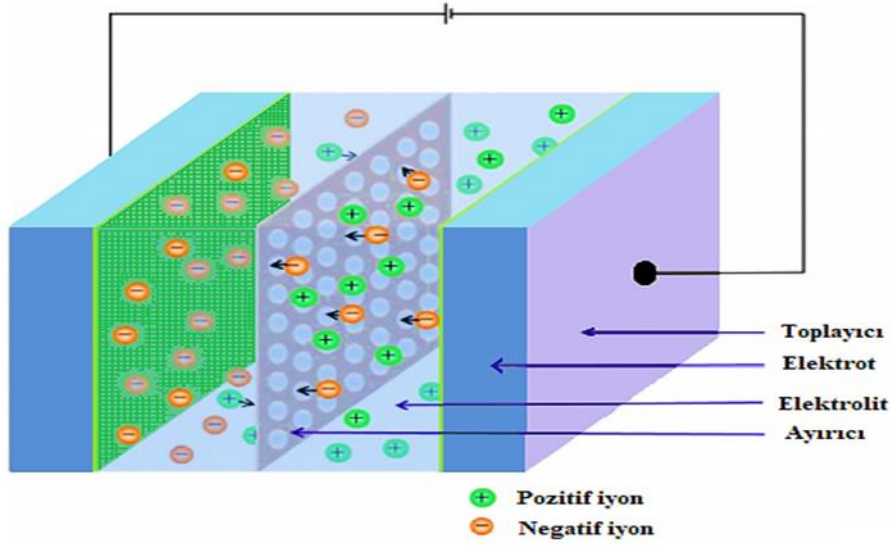
Kondansatörün şarj hızı, R ve C'nin çarpımına bağlıdır. Buna genellikle zaman sabiti ( $\tau$ ) denir. Kapasitörün depoladığı enerji miktarı (Gunawardane, 2015):

$$E = \frac{1}{2} Q V \quad (2.2)$$

ile bulunur. Burada Q yükü, V verilen voltajı temsil eder.

## 2.2. Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal çift katman içinde enerjiyi depolayan cihazlardır. Bir süperkapasitör, ayırıcı adı verilen, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir elektrolit ile iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrolit pozitif ve negatif iyonlar içeren bir ortamdır. Kollektör (toplayıcı) adı verilen ince bir film, elektrotları elektronik devreye bağlamak için iki elektrotun dış yüzeyine kaplanır (Choudhary, Ansari ve Purty, 2020).



Şekil 2.3. Süperkapasitörün yük transfer mekanizması

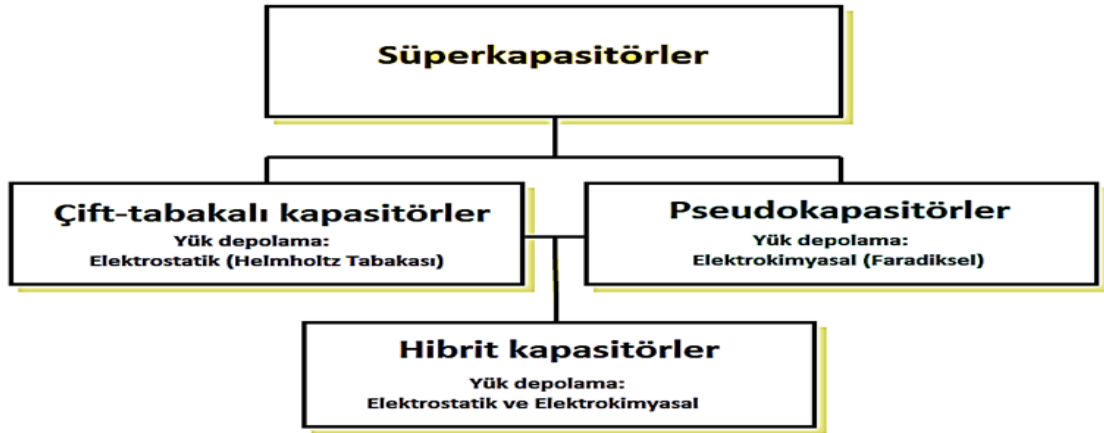
Süperkapasitörler, optimize edilmiş (ya da performansı artırılmış) elektrokimyasal bataryalardır. Elektrokimyasal kapasitörlerin performansını incelemek için kullanılan elektrokimyasal teknikler:

- ✓ Döngüsel voltametri (CV),
- ✓ Galvanostatik şarj/deşarj (GCD),
- ✓ Elektrokimyasal empedans spektroskopidir (EIS).

Süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj oranları, iyi çevrim kararlılığı ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Xu ve diğerleri, 2015). Süperkapasitör uygulamaları için yüksek spesifik kapasitans, yüksek spesifik

enerji ve uzun çevrim ömrüne sahip elektrot malzemelerine ihtiyaç vardır. Bu malzemeler arasında en çok kullanılanları metal oksitler ve iletken polimer malzemelerdir.

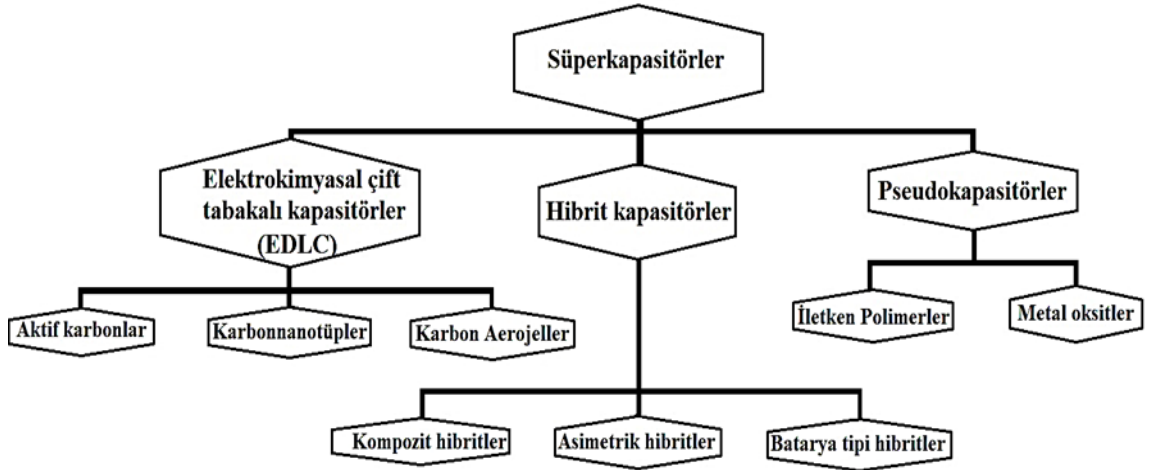
Süperkapasitörler, elektrot/elektrolit arayüzünde yük depolama mekanizmasına bağlı olarak üç kategoride sınıflandırılabilir: elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EDLC), pseudokapasitörler ve hibrit elektrokimyasal kapasitörlerdir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** Süperkapasitör türleri

Elektrokimyasal süperkapasitörler, elektrikli/hibrit araçlar, taşınabilir bilgisayarlar, hücresel cihazlar ve nano-elektronik gibi yüksek güç yoğunluğu ve yüksek döngüsellik gerektiren birçok gelişmiş güç sisteminde kullanılmaktadır (Li, Wang, Chu, Wang, Zhang, Wang, 2009).

Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizması iki temel prensibe dayanır: biri elektrolitin etkin yüzey alanı ve dielektrik sabiti tarafından belirlenen elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük ayırımından üretilen elektriksel çift katmanlı kapasitans; diğeri ise elektrot malzemesinin hızlı faradik reaksiyonlarından üretilen pseudokapasitansdır (Li ve diğeri, 2009). Süperkapasitörlerin sınıflandırılması Şekil 2.5'te gösterilmiştir (Dubey ve Guruviah, 2019; Sudhakar, 2019).



**Şekil 2.5.** Süperkapasitörlerin sınıflandırılması

Süperkapasitörler, lityum iyon pillere kıyasla yüksek oranda kararlı çevrim ömrüne sahiptir. Metal oksitler ve organik iletken polimerler, redoks reaksiyonlarının ("sözde kapasitans" olarak bilinir) bir sonucu olarak daha yüksek kapasitans sağlama yetenekleri nedeniyle süperkapasitörlerdeki geleneksel karbon bazlı elektrotlara (elektriksel çift katmanlı kapasitör) umut verici adaylar olarak kabul edilmiştir.

Elektrokimyasal kapasitörler, pillerden daha fazla güç toplayabilir, ancak daha düşük enerji yoğunluğu içerirler, bu da onlarca saniye ile dakika arasında bir çalışma süresi sağlar. ESC'ler yükü, doğası gereği elektrostatik veya faradik olabilen hızlı, yüzeyle sınırlanan işlemler yoluyla depolar. Bu tür depolama, çalışma sırasında elektrotta yalnızca küçük hacim değişikliğine neden olur ve bu da uzun bir döngü ömrüne ( $10^6$  şarj-deşarj döngüsü) vedeşarja benzer şekilde hızlı bir şarj oranına neden olur (Simon ve diğerleri, 2020). Çizelge 2.1'de pil, elektrostatik kapasitör ve süperkapasitörlerin özelliklerinin karşılaştırılması görülmektedir (Tyagi ve Gupta, 2018).

**Çizelge 2.1.** Pil, elektrostatik kapasitör ve süperkapasitörlerin karşılaştırılması

Parametre	Piller	Elektrostatik kapasitörler	Süperkapasitörler
Deşarj süresi	0,3 – 3 saat	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 30 s
Şarj süresi	1 – 5 saat	$10^{-3} - 10^{-6}$ s	0,3 – 30 s
Enerji yoğunluğu	10 – 100 Wh/kg	<0.1 Wh/kg	1 – 10 Wh/kg
Spesifik güç	50 – 200 W/kg	> 10000 W/kg	~ 1000 W/kg
Şarj-deşarj verimliliği	0,7 – 0,85	~ 1	0,85 – 0,98
Döngü sayısı	500 – 2000	>500000	>100000

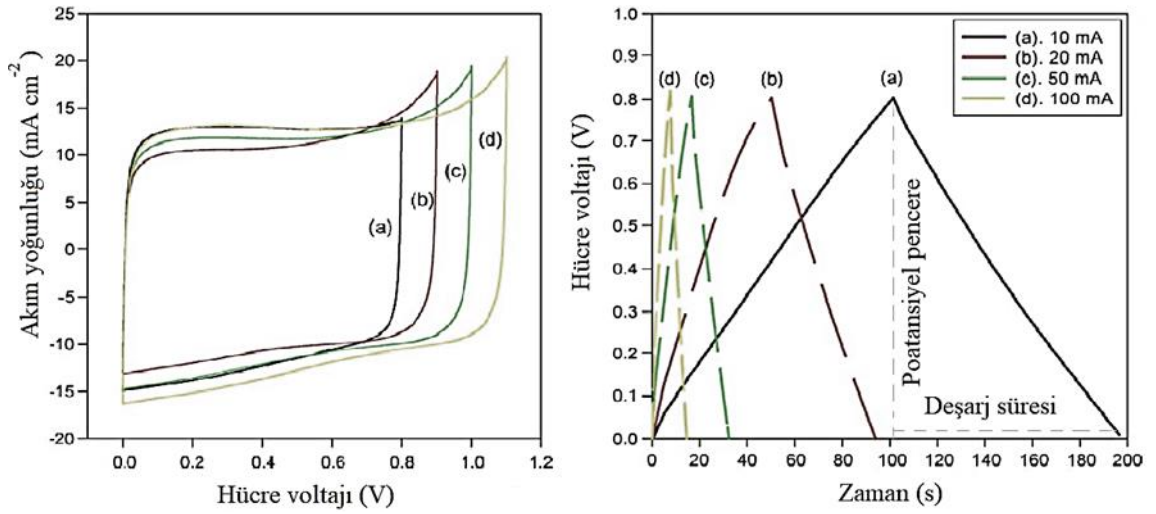
### 2.2.1. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörler (EDLC)

Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde elektrot yüzeyinde elektrolit iyonlarının elektrostatik olarak tersinir adsorpsiyonu nedeniyle elektrot/elektrolit arayüzünde çift yük katmanı oluşur. Elektrotlar genellikle büyük gözenekliliğe sahip yüksek yüzey alanlı karbon materyallerdir. Bu tip yük depolama mekanizmalarında elektrot ile elektrolit arasında kimyasal reaksiyon yoktur. Çift tabaka oluşumu ve deformasyonu nedeniyle akım oluşacaktır. Bu nedenle işlem oldukça tersine çevrilebilir ve elektriksel çift katmanlı kapasitörlerin uzun ömürlü olmasıyla sonuçlanan milyonlarca şarj/deşarj döngüsü mümkün olmaktadır. Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde, elektrot malzemesi olarak aktif karbonlar, karbonnanotüpler ve karbon aerogeller kullanılır.

Elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde yük depolama, elektrot yüzeyinde elektrik yüklerinin dağıtıldığı ve elektrolitte zıt yüklü iyonların düzenlendiği elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşmaktadır. Elektriksel çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), elektrolit iyonlarının elektrokimyasal olarak kararlı, yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler üzerine tersinir adsorpsiyonu yoluyla yükü elektrostatik olarak depolamaktadır. Elektrot/elektrolit arayüzünde polarizasyon üzerine yük ayrımı meydana gelir ve bu durumu Helmholtz 1853'te çift katmanlı kapasitans olarak tanımlamıştır (Simon ve diğerleri, 2020). Elektrostatik olarak depolanan yükün kapasitans ifadesi aşağıdaki gibi verilebilir (Yu, Chabot, ve Zhang, 2013; Choudhary, Ansari ve Purty, 2020):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.3)$$

Burada  $\epsilon_r$  elektrolitin dielektrik sabitidir,  $\epsilon_0$  vakumun dielektrik sabitidir,  $d$  çift katmanın etkin kalınlığıdır (yük ayırma mesafesi) ve  $A$  elektrot yüzey alanıdır. Yük depolama mekanizmalarında herhangi bir faradik katkının olmaması, dikdörtgen kutu şeklindeki döngüsel voltammogram ve galvanostatik yük boşalması sırasında eğimli bir profil oluşturmaktadır. Örnek bir EDLC'nin CV ve şarj-deşarj grafiği Şekil 2.6'da görülmektedir (Yang, Hsu ve Chien, 2005).

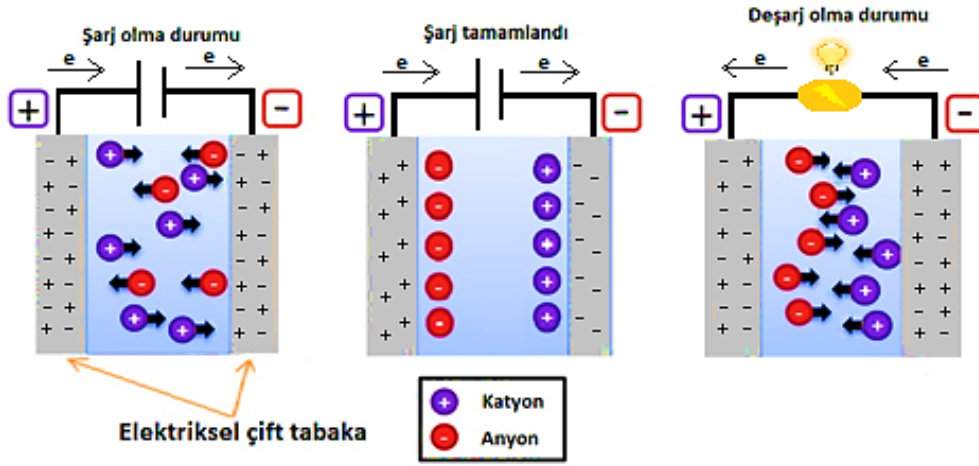


**Şekil 2.6.** Tipik bir EDLC'nin CV (solda) ve galvanostatik şarj-deşarj grafiği (sağda)

Bu tür kapasitörlerde yük depolama süreci elektrostatik olarak gerçekleşir. Dışardan bir güç kaynağı vasıtasıyla elektriksel yükler elektrotlar üzerinde depolanır. Redoks tepkimelerinin olmadığı Faradik olmayan süreçtir. Elektrotlardan biri güç kaynağının pozitif ucuna, diğeri ise güç kaynağının negatif ucuna takılarak birisi pozitif yüklenirken diğeri negatif yüklenir. Elektrolit içinde katyonlar negatif elektrota, anyonlar ise pozitif elektrota doğru hareket eder ve elektrot yüzeyine yakın bölgelerde birikir. Böylece elektrolitte bulunan pozitif ve negatif iyonlar kutuplara çekilerek elektrot yüzeylerine yakın bölgelerde depolanır. Elektrolit içerisinde pozitif ve negatif yükler tamamen çekildikten sonra kapasitör yüklenmiş olur. Bu şekilde, enerji çift katmanlı arayüzde depolanır. Elektrotların güç kaynağı bağlantısı kesilerek süperkapasitörde depolanan bu yükler kullanılmaya hazır hale gelir. Deşarj sırasında ters işlemler gerçekleşir (Şekil 2.7).

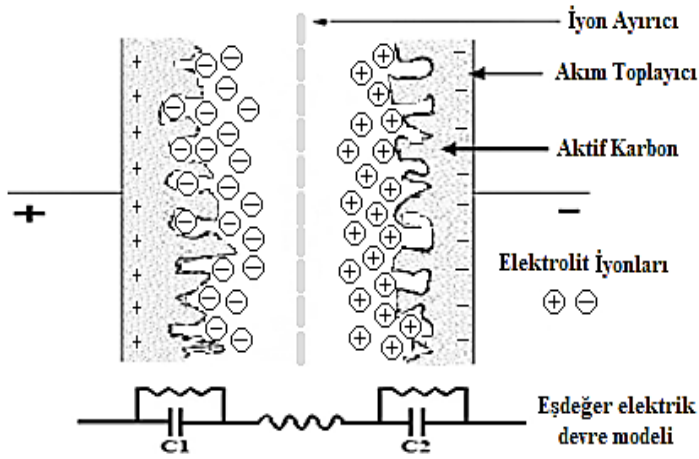


Sonuç olarak, elektriksel çift katmanlı kapasitörlerde yük depolaması, oldukça yüksek döngüsel kararlılıklara ( $10^6$  döngüye kadar) ulaşabilir ve yüksek oranda tersine çevrilebilir. Genel olarak, yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, spesifik kapasitansın o kadar yüksek olduğu bilinmektedir. Ayrıca yüzeyin gözenekliliği, yük depolama mekanizmasında önemli bir rol oynar. Yukarıdaki faktörlerin dışında, spesifik kapasitans ayrıca karbon yüzeyine bağlı yüzey gruplarına ve elektrokimyasal süreçte yer alan elektrolit iyonunun boyutuna da bağlıdır. Şekil 2.7’de EDLC’nin şarj-deşarj mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.7. EDLC’nin şarj-deşarj durumu

Aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen vb. gibi EDLC elektrot malzemeleri yüksek yüzey alanına ve iletkenliğe ancak sınırlı enerji yoğunluğuna sahiptir. Şekil 2.8 elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzde geliştirilen elektriksel çift katmanlı kapasitansın çalışma mekanizmasını göstermektedir.

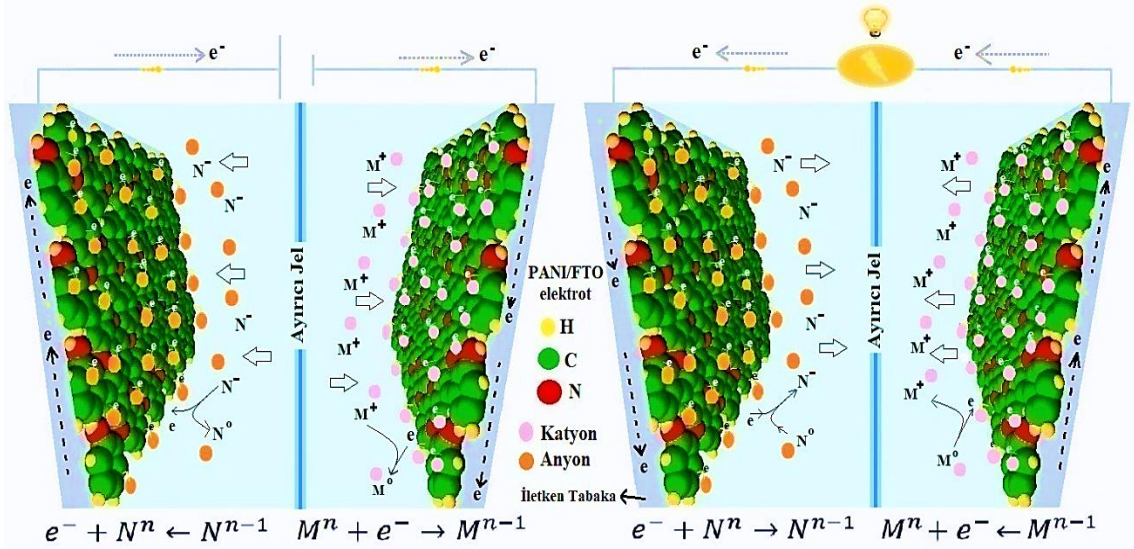


Şekil 2.8. EDLC'nin çalışma mekanizması

### 2.2.2. Pseudokapasitörler

Pseudo-kapasitörlerde yük depolama işlemi, elektrot malzemelerinin yüzeyinde veya yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşen redox (Faradik) reaksiyonlardan kaynaklanır. Elektrot malzemeler ile iyonik çözelti arasında yük transferi olur. Elektrotlar pozitif ya da negatif olma durumlarına göre  $e^-$  alır veya  $e^-$  verir. Pseudo kapasitörlerde yük biriktirme işlemi çift tabaka kapasitörlerin depolama sürecine benzerdir. Ancak + ve - kutuplanmış elektrotlara yüklü iyonlar çekildikten sonra bu iyonlar ile elektrotlar arasında elektron transferi olur. Elektrotların + ya da - olma durumlarına bağlı olarak  $e^-$  alır veya  $e^-$  verirler. Yük depolama süreci elektrokimyasal işlemdir. İyonik çözelti olarak  $H_2SO_4$ , KOH, KCl gibi malzemeler kullanılır. Pseudokapasitörler için elektrot malzemeleri arasında  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $Co_3O_4$  veya NiO gibi geçiş metal oksitleri ve polianilin, polipirol (PPy) gibi iletken polimer malzemeler bulunur. Özellikle organik polimerler optimize edilerek süperkapasitör malzemesi olarak kullanılabilirler. Bu malzemeler oksidasyon-redüksiyon, elektrosorpsiyon işlemi yoluyla enerji depolamaktadırlar. Pseudokapasitörlerin spesifik kapasitansı, elektriksel çift katmanlı kapasitörlerinkinden 10-100 kat daha yüksektir. Ayrıca pseudokapasitörlerin elektriksel çift katmanlı kapasitörlere göre daha yüksek çalışma voltajı gösterdiği görülmüştür. Ancak, elektriksel çift katmanlı kapasitörlerden daha düşük güç yoğunluklarına ve çevrim ömürlerine sahiptirler (Tyagi ve Gupta, 2018). Şekil 2.9'da pseudokapasitörlerin çalışma mekanizmaları görülmektedir. Pseudokapasitörlerde yük depolama işlemi, elektrot

malzemelerinin yüzeyinde veya yüzeyine yakın bölgelerde gerçekleşen redox (Faradik) reaksiyonlardan kaynaklanır. Bu sebeple sadece ince bir elektrot tabakası faradaik olarak aktiftir ve yük depolama mekanizmasında yer alır. Elektrot malzeme ile iyonik çözelti arasında yük transferi olur. Yük depolama süreci elektrokimyasal bir işlemdir.



**Şekil 2.9.** PANI/FTO Pseudokapasitör elektrotun çalışma mekanizması

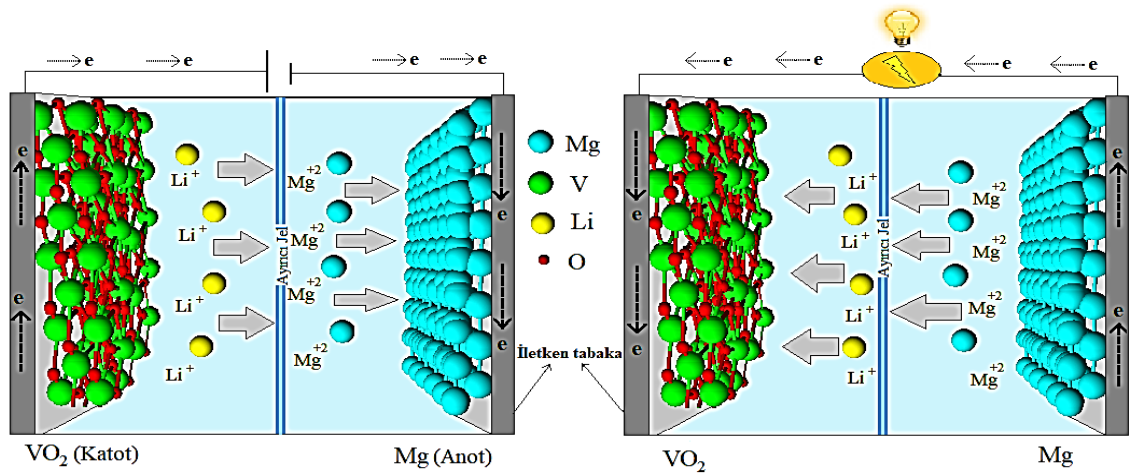
İletken polimerler, metal oksit/hidroksit malzemeler mükemmel teorik spesifik kapasitans değerlerine, ancak düşük elektronik iletkenlik ve çevrim ömrüne sahiptir. NiO, RuO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub> gibi metal oksitler ve polianilin, polipirrol ve polietilendioksitiyofen gibi iletken polimerler, pseudokapasitif davranışları, yüksek spesifik kapasitansları ve mükemmel tersinirlikleri nedeniyle pseudokapasitör elektrot malzemeler olarak kullanılmaktadırlar.

### 2.2.3. Hibrit kapasitörler

EDLC'lerin enerji yoğunluğunu artırma arzusu, pseudokapasitör malzemelere olan ilgi ile birleştiğinde, kompozit hibrit malzemelerin tasarımına yol açmıştır. Elektrokimyasal hibrit kapasitörler (EHC), malzemedeki enerji ve güç yoğunluğunu yükseltmek için tasarlanmış elektrokimyasal kapasitörlerdir. Bu tür kapasitörler, elektrotlardan biri

yüksek EDLC ve diğeri yüksek pseudokapasitör davranış sergileyen iki asimetrik elektrottan oluşturulur. Bilindiği üzere EDLC'ler, pseudokapasitörlere göre daha fazla güç yoğunluğuna ve daha az enerji yoğunluğuna sahiptirler. Hibrit kapasitörlerde güç yoğunluğu EDLC'lere yakın tutulurken pseudokapasitör davranış sergileyen elektrot ile malzemelerin enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitans değerlerinin artırılması amaçlanmıştır. Pseudokapasitif elektrot süperkapasitörün spesifik kapasitansını, çalışma voltajını ve spesifik enerjisini artırırken, çift katmanlı kapasitif elektrot daha iyi döngüsel stabilite ve daha yüksek spesifik güç sağlar. Bu nedenle hibrit süperkapasitörler gelişmiş elektrokimyasal performans sergilemektedirler (Choudhary ve diğerleri, 2020). Şekil 2.10'da elektrokimyasal hibrit kapasitörlerin yük depolama mekanizması gösterilmektedir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi hibrit kapasitörlerde, anot üzerinde Faradik reaksiyon ve katot üzerinde Faradik olmayan yüzey reaksiyonunun kombinasyonu şeklinde yük depolama süreci gerçekleşir.

Genel olarak, bugüne kadar geliştirilen hibrit elektrokimyasal süperkapasitörlerin çoğunda katot olarak pseudokapasitif malzemeler kullanılmıştır. Anot olarak karbon bazlı malzemeler kullanılmıştır. Pseudokapasitif elektrotlar, faradik işlem yoluyla yükü depolar, bu da genel spesifik kapasitansın iyileştirilmesine yardımcı olur ve hibrit elektrokimyasal kapasitörlerin çalışma voltajını artırmaktadır. Hibrit elektrokimyasal süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu, elektriksel çift katmanlı süperkapasitörlerinkinden daha yüksektir (Tyagi ve Gupta, 2018).



Şekil 2.10. Hibrit kapasitörün çalışma mekanizması

Genel olarak, uzun çevrim ömürlü yüksek güç ve enerji yoğunluklu hibrit elektrokimyasal kapasitörlere ulaşmanın yolu, rasyonel malzeme kombinasyonu, morfoloji ve boyut tasarımı ile yüksek voltajlarda çalışan ve mükemmel iyonik iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı olan doğru elektrolit seçimi yapmaktır (Yu, Chabot ve Zhang, 2013). Piyasada yakın zamanda ortaya çıkan EHC'ler (örneğin Li-iyon kapasitörler) şu anda enerji yoğunluğu ( $> 20 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) açısından yüksek performans sunmaktadır (Simon ve Gogotsi, 2020). En önemli hibrit kapasitör türleri; kompozit hibrit kapasitörler, asimetrik hibrit kapasitörler ve batarya tipi hibrit kapasitörlerdir. Süperkapasitör elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansını artırmak için genel bir yaklaşım, yüksek yüzey alanlı EDLC malzemelerini pseudokapasitif elektrot malzemeleriyle hibritleştirmektir.

### 2.3. Elektrokimyasal Kapasitörlerin Performansını Etkileyen Parametreler

Süperkapasitörler esas olarak iki elektrot, bir ayırıcı ve bir elektrolitten oluşur. Elektrotlar metalik bir toplayıcıdan ve yüksek yüzey alanlı karbon, metal oksit veya iletken bir polimer olan aktif bir malzemedenden oluşur. Bu iki elektrot, ayırıcı adı verilen bir separatör ile ayrılır. Ayırıcılar (separatörler), iyonların içinden geçmesine izin verirken kısa devreyi önlemek için elektronların iletimini engeller. Elektrolit, uygulamaya bağlı olarak katıhal elektrolit, organik elektrolit, iyonik elektrolit veya sulu elektrolit şeklinde olabilir. Süperkapasitörün çalışma voltajı, elektrolitin bozunma voltajı tarafından belirlenir ve esas olarak ortam sıcaklığına, akım yoğunluğuna ve gerekli kullanım ömrüne bağlıdır.

**Elektrolit:** Süperkapasitörlerde kullanılan elektrolit tipi, elektrotun performansında yani depolanan enerji miktarı ve bu depolanan enerjinin ne kadar sürede serbest bırakılabileceği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Elektrolit katı halde, organik veya sulu tipte olabilir. Elektrolit iletkenliği, güç çıkışını belirleyen eşdeğer seri direnç üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Yüksek iletkenlikleri ve düşük viskoziteleri nedeniyle sulu elektrolitler, daha hızlı şarj/deşarj oranları üretme eğilimindedirler. Eşdeğer seri direnci en aza indirmek ve dolayısıyla güç yoğunluğunu en üst düzeye çıkarmak için nispeten daha yüksek elektrolit konsantrasyonu gereklidir. Ancak güçlü asitler ve güçlü bazlar hücrenin yapım malzemelerini belirler. Konsantre elektrolitlerin

kullanımı, kapasitör tarafından görüntülenen kendi kendine deşarj oranını da arttırmaktadır (Tyagi ve Gupta, 2018). Sulu elektrolitlere örnek olarak; KCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve LiClO<sub>4</sub> gösterilebilir.

**Ayırıcılar:** Piyasada bulunan ayırıcıların çoğu yalnızca piller için tasarlanmıştır. Bu nedenle, elektrokimyasal kapasitörlerin olağanüstü performansını elde etmek için elektrokimyasal kapasitörlere özgü ayırıcının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Organik elektrolitler kullanılıyorsa, polimer (tipik olarak polipropilen) veya kâğıt ayırıcılar tercih edilir. Sulu elektrolitlerde genellikle cam elyaf ayırıcılar ve seramik ayırıcılar kullanılır (Tyagi ve Gupta, 2018). Ayırıcı jellere örnek olarak; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Poli(vinilalkol), KOH/Polietilen oksit, LiCl/Poli(vinilalkol), HClO<sub>4</sub>/Poli(vinilalkol) ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Poli(vinilalkol) gösterilebilir.

Süperkapasitör malzemelerde araştırılması gereken parametreler şu şekilde sıralanabilir (Fic, Platek, Piwek, Frackowiak, 2018):

- Kapasitans
- Maksimum voltaj
- Şarj-deşarj süreleri
- Uzun vadeli kararlılık
- Enerji ve güç yoğunlukları
- Korozyon

**Enerji yoğunluğu:** Kapasitöre ne kadar enerji depolanacağını gösterir. Bataryalar ve yakıt pilleri yüksek enerji yoğunluğuna ve sınırlı güce sahiptir.

**Güç yoğunluğu:** Depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılacağını gösterir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna ve düşük enerji yoğunluğuna sahiptir.

**Eşdeğer Seri Direnç (ESR):** Toplam direnci ifade eder. Süperkapasitörlerde reaksiyon hızını, kapasitansı ve zaman sabitini etkiler.

**Döngü ömrü:** Şarj-deşarj sayısı ifade eder. Döngü ömrü, süperkapasitörlerde bataryalara göre daha uzundur.

**Termal kararlılık:** Yüksek ısı ve sıcaklığa karşı dayanma kararlılığını ifade eder. Elektrolitin etkin sıcaklık aralığı için önemlidir.

#### 2.4. Elektrokimyasal Süperkapasitörlerin Teknik Özellikleri

**Kapasitans:** Her iki elektrot/elektrolit arabirimi bir kapasitörü temsil eder. Tüm elektrokimyasal süperkapasitörler seri olarak iki kapasitörden oluşur. İki elektrotun kapasitansları  $C_1$  ve  $C_2$  olarak ifade edilirse, toplam kapasitans ( $C_T$ ) şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.4)$$

Simetrik elektrokimyasal süperkapasitörler için,  $C_1 = C_2$  olduğundan, toplam kapasitans ( $C_T$ ) her iki elektrotun kapasitansının yarısı olacaktır. Asimetrik elektrokimyasal süperkapasitörler için  $C_T$  esas olarak daha küçük kapasitansa sahip elektrotun hakimiyetindedir. Bir elektrot malzemesinin kapasitansını değerlendirmek için, genellikle kütleye özgül kapasitans (bazen gravimetrik spesifik kapasitans olarak da adlandırılır) ( $C_S$ ) veya hacimsel kapasitans ( $C_V$ ) olarak ifade edilebilen kapasitans değerleri kullanılır. Genel olarak,  $C_S$  gram başına Farad birimi ( $F g^{-1}$ ) olarak bir elektrot malzemesini karakterize etmek için en sık kullanılan kapasitans değeridir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Zhong ve diğerleri, 2015):

$$C_S = \frac{C}{W_{em}} \quad (2.5)$$

Burada,  $W_{em}$  elektrot katmanındaki elektrot malzemesinin ağırlığıdır (g) ve  $C$  (F) karşılık gelen elektrot kapasitansıdır.

Bir elektrokimyasal süperkapasitör için, toplam spesifik kapasitans ( $C_{TS}$ ), normalleştirilmiş cihazın toplam kapasitansı ( $C_T$ ) ile divaysın toplam ağırlığının  $W_{TM}$ 'ye

( $W_{TM}$ ; anot, katot, elektrolit çözeltisi, akım toplayıcı ve diğerleri dahil olmak üzere gerekli tüm bileşenlerin toplam ağırlığıdır) oranıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Zhong ve diğerleri, 2015):

$$C_{TS} = \frac{C_T}{W_{TM}} \quad (2.6)$$

Bu eşitlik, elektrolit çözeltisinin ağırlığının elektrokimyasal süperkapasitörün kapasitansı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabileceğini belirtir. Bu nedenle, elektrokimyasal hücrede kullanılan daha hafif ağırlık ve daha küçük hacimde elektrolit çözeltisi daha çok arzu edilir. Elektrolit çözeltisinin elektrot malzemesi ile daha iyi teması varsa, çift tabakanın alanı artacak ve daha büyük bir elektrot kapasitansına yol açacaktır. Bu nedenle, elektrot tabakasının içindeki gözenekli alanları iyi dolduran bir elektrolit geliştirerek elektrokimyasal süperkapasitörün performansını iyileştirmek kritik bir öneme sahiptir.

**Enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu:** Enerji yoğunluğu, kapasitöre ne kadar enerji depolanacağını, güç yoğunluğu ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılacağını ifade etmektedir. Bir elektrokimyasal süperkapasitör şarj edildiğinde, iki elektrot boyunca bir hücre voltajı (V) oluşturulacaktır. Elektrokimyasal süperkapasitör hücresinin teorik (veya maksimum) enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P) sırasıyla Denklem (2.7) ve (2.8) ile ifade edilebilir (Vandeginste, 2022):

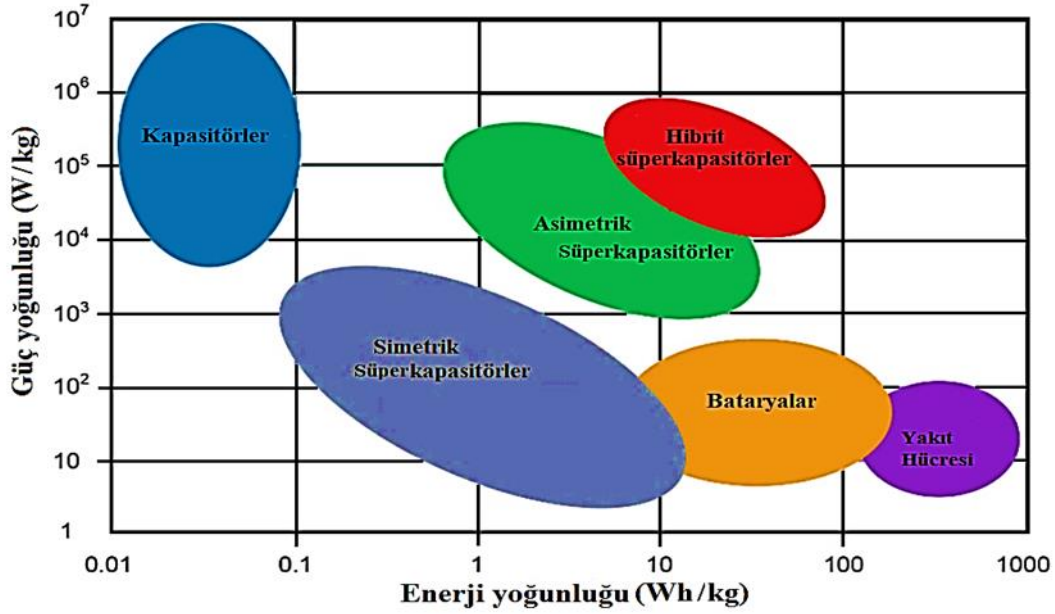
$$E = \frac{1}{2} C_{TS} \cdot V^2 \quad (2.7)$$

$$P = \frac{V^2}{4 W_{TS} R_{hücre}} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8)'de,  $R_{hücre}$  elektrokimyasal süperkapasitör hücresinin eşdeğer seri direncidir ve birimi ohmdur ( $\Omega$ ). Enerji yoğunluğu genel olarak  $Wh\ kg^{-1}$  biriminde ve güç yoğunluğu da  $W\ kg^{-1}$  birimindedir. Bu iki denklem V,  $C_{TS}$ ,  $W_{TS}$  ve  $R_{hücre}$  faktörlerinin bir elektrokimyasal süperkapasitörün performansını belirleyen dört önemli değişken olduğunu göstermektedir. Bir elektrokimyasal süperkapasitörün hem enerji hem de güç yoğunluklarını iyileştirmek için hem V hem de  $C_{TS}$  değerlerini artırmak ve aynı anda hem



$W_{TS}$  hem de  $R_{hücre}$  değerlerini azaltmak gereklidir. Hem enerji hem de güç yoğunlukları, çalışma voltajının karesiyle orantılı olduğundan, bir hücre voltajı artışı, elektrokimyasal süperkapasitörlerin enerji ve güç yoğunluklarının iyileştirilmesine, kapasitansı artırmak veya direnci azaltmaktan daha büyük bir katkı sağlayacaktır. Şekil 2.11’de farklı enerji depolama cihazlarının Ragone grafiği (güç yoğunluğu – enerji yoğunluğu) görülmektedir (Vandeginste, 2022).



Şekil 2.11. Ragone grafiği

Şekil 2.11’de verilen Ragone grafiği şimdiye kadar mevcut olan çeşitli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunluklarını göstermektedir. Li-iyon bataryaları en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak döngü ömürleri ve güç yoğunlukları daha azdır. Kapasitör malzemelerin ise güç yoğunlukları fazla ancak enerji yoğunlukları, spesifik kapasitans değerleri ve döngü ömürleri elektrokimyasal süperkapasitör malzemelere göre daha azdır. Elektrokimyasal süperkapasitörler uzun döngü ömrüne ve kararlılığa sahiptirler. Elektrokimyasal kapasitörler, pillerden daha yüksek güç toplayabilirler, ancak daha düşük enerji yoğunluğu içerirler, bu da onlarca saniye ile dakika arasında bir çalışma süresine neden olabilir.

**Eşdeğer seri direnç (ESR):** Denklem 2.8 ile gösterildiği gibi elektrokimyasal süperkapasitörlerin güç yoğunluğunu belirleyen önemli bir parametredir. Güç yoğunluğu azalan bir ESR değeri ile artar. Diğer elektrokimyasal enerji depolama cihazlarına benzer şekilde, yüksek ESR, şarj/deşarj oranını sınırlayarak düşük güç yoğunluğuna yol açar. ESR, elektrot malzemesi ve elektrolit çözeltisinin kendine özgü direnci, iyonların kütle aktarım direnci ve akım toplayıcı ile elektrot arasındaki temas direnci dahil olmak üzere çeşitli direnç türlerinin toplamıdır. Bu nedenle, elektrokimyasal süperkapasitörlerden yüksek bir güç yoğunluğu elde etmek için, yüksek iyonik iletkenliğe sahip bir elektrolit kullanmak gerekir.  $H_2SO_4$  ve  $KOH$  gibi sulu elektrolitler yüksek iyonik iletkenliğe sahiptirler, ancak çalışma potansiyel pencereleri düşüktür. Bunun tersine, organik ve iyonik sıvılar gibi susuz elektrolitler yüksek çalışma voltaj avantajlarını sunabilmesine rağmen, iyonik iletkenlikleri genellikle sulu elektrolitlerinkinden daha düşüktür, daha yüksek bir ESR'ye yol açar ve böylece güç yoğunluğunu sınırlandırır. Bu nedenle, elektrokimyasal süperkapasitörlerin hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluklarına ulaşabilmesi için, geniş bir çalışma voltajına ve küçük bir ESR'ye (veya yüksek iyon iletkenliğine) sahip elektrolitler geliştirmek gerekmektedir. Genel olarak, ideal bir elektrolit için gereksinimler aşağıdaki gibidir (Zhong ve diğerleri, 2015):

- ✓ Geniş potansiyel pencere
- ✓ Yüksek iyonik iletkenlik
- ✓ Yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık
- ✓ Elektrokimyasal süperkapasitör bileşenlerine (örneğin, elektrotlar, akım toplayıcıları) karşı tepkimeye girmeme eğilimi
- ✓ Geniş çalışma sıcaklık aralığı
- ✓ Elektrolit malzemeleriyle iyi uyum
- ✓ Düşük uçuculuk ve yanıcılık
- ✓ Çevre dostu
- ✓ Düşük maliyet.

**Döngü (çevrim) ömrü:** Elektrokimyasal süperkapasitörlerin kararlılığının gerekli bir göstergesi olan çevrim ömrü de genel elektrokimyasal süperkapasitörlerin performansını ölçmek için önemli parametrelerden birisidir. Stabilite ya da kararlılık analizi için genel test prosedürleri, ilk ve son kapasitansı karşılaştırmak için elektrotun belirli bir elektrolit

içinde şarj ve deşarj döngüsüne maruz kalmasını içerir. Örneğin, karbon elektrotları kullanan EDLC'ler genellikle çok yüksek bir döngü stabilitesine sahiptir. Bununla birlikte, pseudokapasitif reaksiyonlar uygulandığında, elektrolit iyonları ve elektrot malzemeleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan ideal olmayan elektrokimyasal tersine çevrilebilirlik nedeniyle döngüsel stabilite genellikle azalır. Elektrokimyasal süperkapasitörlerin döngü ömrü, hücre tipi, elektrot malzemesi, elektrolit, şarj/deşarj hızı, çalışma voltajı ve sıcaklığı gibi birçok faktöre bağlıdır.

**Özdeşarj oranı:** Elektrokimyasal süperkapasitörlerin performansı ile ilgili diğer bir konu, bir depolama süresi boyunca yüklü bir elektrotun potansiyel kayıpları ile ilgili olan özdeşarj oranlarıdır. Özdeşarj işlemi sırasında, akım kaçağı hücre voltajında bir azalmaya neden olur ve bu da nispeten uzun bir süre için sabit miktarda enerji tutma gerektiren bazı uygulamalarda elektrokimyasal süperkapasitörlerin kullanımını sınırlayabilir. Özdeşarj süreci sırasındaki olası değişikliği açıklamak için birkaç mekanizma tanımlanmıştır. Elektrokimyasal süperkapasitörlerin özdeşarj oranı ve mekanizması, elektrolitin tipine, safsızlıklarına ve elektrolitte açığa çıkan gaz miktarına bağlıdır.

**Termal kararlılık:** Elektrokimyasal süperkapasitörler için birçok potansiyel uygulamalar -30 ile 70 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir, bu nedenle elektrokimyasal süperkapasitörlerin mevcut çalışma sıcaklık aralığını arttırmak, uygulama kapsamını daha da genişletebilir. Örneğin, uzay aviyonik uygulamaları ile ilgili çoğu elektronik cihazlar -55 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda çalışmak zorundadır. Öte yandan, yakıt hücreli araçların elektrokimyasal süperkapasitörleri için yüksek bir çalışma sıcaklığı gerekebilir. Çalışma sıcaklık aralığı; enerji ve güç yoğunlukları, hız performansı, ESR, çevrim ömrü ve özdeşarj oranı gibi elektrokimyasal süperkapasitörlerin çeşitli özelliklerini etkileyebilir. Özellikle elektrokimyasal süperkapasitörlerin sıcaklığa bağlı performansı, konsantrasyon ve iletken tuzun türü gibi elektrolitin doğasına ve çözücünün spesifik özelliklerine (örneğin donma noktası, kaynama noktası ve viskozite) büyük ölçüde bağlıdır (Zhong ve diğerleri, 2015). Özet olarak, elektrokimyasal süperkapasitörlerin birincil özelliklerinin kullanılan elektrolitlere büyük ölçüde bağlı olduğu görülebilir.

**Döngü kararlılık testleri:** Şarj/deşarj ve kapasite döngü analizleri, süperkapasitör çalışmalarında kullanılan en yaygın analiz yöntemleridir. Bu tekniklerde sabit akım değerlerinde ve belli bir potansiyel aralıkta ölçüm yapılır. Şarj/deşarj grafiğinde en uygun potansiyel aralık tespit edilerek elektrotlara yükün dolma ve boşalma süreleri belirlenir. Kapasite döngü grafiğinde ise malzemelerin yük depolama kararlılığı ölçülür. Aşağıdaki ifade belli bir potansiyel pencerede sabit akımda depolanan spesifik kapasitansı göstermektedir (Kotal, Thakur, Bhowmick, 2013):

$$C_S = \frac{I \cdot \Delta t_{deşarj}}{\Delta V \cdot m} \quad (2.9)$$

Burada,  $C_S$  malzemenin spesifik kapasitansını,  $I$  uygulanan akım yoğunluğunu,  $\Delta t$ deşarj süresini,  $\Delta V$  potansiyel pencereyi ve  $m$  elektrotların kütlesini ifade eder. Süperkapasitör malzemelerin döngü ömürleri diğer depolama türlerine göre oldukça yüksektir. Elektrotların kapasitanslarında zamanla meydana gelen azalma elektrotların kimyasal olarak bozunmasına ve ayırıcı malzemenin kararlılığı ya da yüksek ısı ve sıcaklığa karşı dayanma stabilitesi ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca süperkapasitör malzemelerde yük aktarım hızı da fazladır. Örneğin Lityum-iyon bataryalarında dolma süresi 6-12 saat arasında iken süperkapasitör malzemelerde birkaç dakikadır.

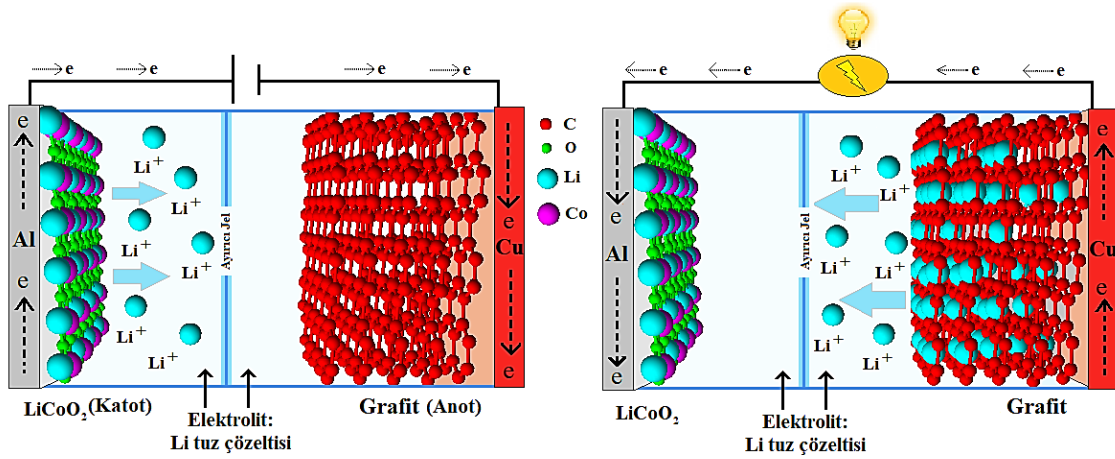
## 2.5. Bataryalar

Piller, taşınabilir elektronik cihazlarda kapsamlı kullanımları nedeniyle birçok araştırma grubunun ilgisini çekmiştir. Çeşitli elektrokimyasal piller arasında lityum iyon piller (LIP'ler) artık en popüler şarj edilebilir pillerdir. Ayrıca elektrikli araçlarda kullanım potansiyelinin artmasının yanı sıra cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve tabletler gibi çok sayıda elektronik cihazda da kullanılmaktadır.

Karbon bazlı malzemeler, LIP'lerde enerji depolama için giderek daha kritik roller oynamaktadırlar. Özellikle grafit türevli malzemeler, katmanlı yapıları ve bu malzemeler ile elektrolit olarak kullanılan lityum-karbon bileşikleri arasındaki geri dönüşümlü reaksiyonlar nedeniyle enerji depolama cihazları ve özellikle LIP'ler için uygundur. Grafit, benzersiz elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle LIP'lerde anot

malzemesi olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yaygın kullanımına rağmen, düşük teorik kapasite (372 mAh/g) ve düşük kapasitans tutma özellikleri grafitin hala LIP performansını kısıtlamaktadır. Teorik çalışmalar, nanoteknoloji ile birlikte geleneksel anot malzemelerinin boyutsallığının düşürülmesinin daha yüksek kapasiteye ulaşabileceğini göstermektedir, bu nedenle düşük boyutlu karbon malzemeler LIP anotları için araştırılmaktadır (Canal-Rodríguez, Arenillas, Menendez, Beneroso, Rey-Raap, 2018; Kumar, Sahoo, Joanni, Singh, Tan, Kar, Matsuda, 2019).

Daha uzun çevrim ömrüne ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip LIP'lere artan talebi karşılamak için elektrot malzemelerini iyileştirmek için çok çaba sarf edilmektedir. Yayınlanan bazı çalışmalar, anot olarak metal oksitlerle grafen/GO'in LIP'ler için iyi performans sağladığını göstermektedir (Gao, Gu, Ren, Song, Huang, 2018). Şekil 2.12 tipik bir Li-iyon pilinin çalışma prensibini göstermektedir.



Şekil 2.12. Li-iyon bataryasının çalışma mekanizması

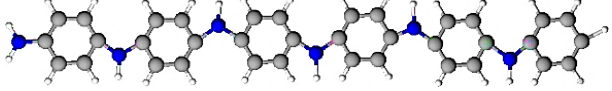
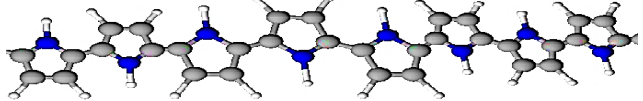
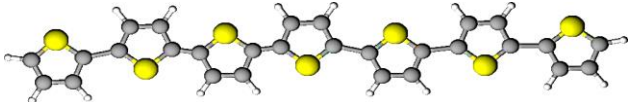
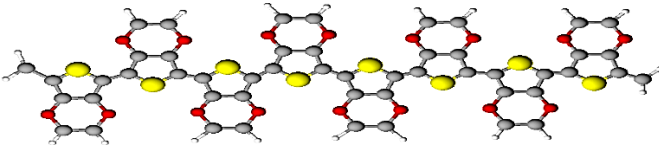
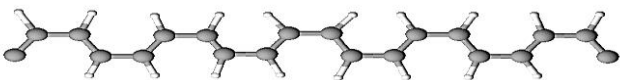
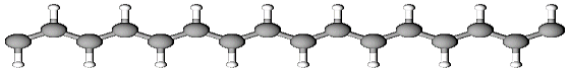
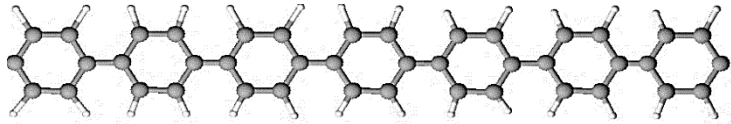
Pillerin güç ve ömür sınırlamaları, aktif malzemelerin büyük bölümünde meydana gelen elektrokimyasal redoks reaksiyonları yoluyla kimyasal bağların dönüşümünü içeren şarj depolama mekanizmasından kaynaklanır. Li-iyon pillerin piyasaya hâkim olmalarının nedeni yüksek enerji yoğunluğunun  $\sim 300 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'a kadar ulaşmasıdır. Bununla birlikte, döngü sırasında malzemelerdeki hacim değişiklikleri nedeniyle pillerin döngü ömrü birkaç bin döngü ile sınırlıdır (Simon ve diğerleri, 2020).

## 2.6. Süperkapasitör Üretimi İçin Kullanılan Bazı İletken Polimer Malzemeler

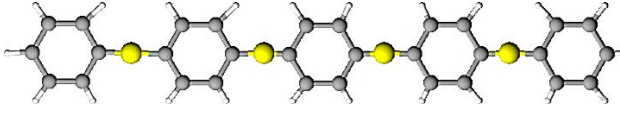
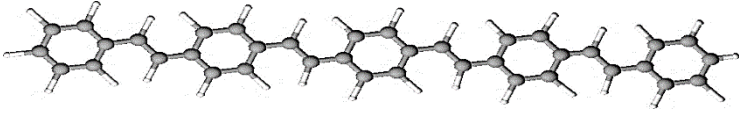
İletken polimer nanoyapılar, ayarlanabilir elektriksel özellikler, esneklik ve yüksek işlenebilirlik dahil olmak üzere birçok faydalı özelliğinden dolayı enerji depolama uygulamalarında büyük ilgi görmüştür (Xia ve diğerleri, 2011). Şimdiye kadar, yüksek teorik kapasiteleri, iyi iletkenlikleri ve mükemmel çevresel kararlılıkları nedeniyle süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak iletken polimerler hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Elektrokimyasal kapasitör uygulaması için nano yapıları aktif malzemeler, yüksek elektro aktif bölgeler sağlayabilir, iyonların difüzyon ve göç yolunu kısaltabilir ve mekanik deformasyonu azaltabilir, bu da aktif malzemelerin kullanımını arttırmak ve kararlılıklarını geliştirmek için faydalıdır (Xu ve diğerleri, 2015). Gözenekli süperkapasitör elektrotların, elektrot/elektrolit ara yüzündeki iyonların difüzyonunu hızlandırabileceği düşünülmektedir (Cho, Shin, Jang, 2013).

İletken polimerler arasında süperkapasitör elektrot olarak en yaygın kullanılanları; polianilin, polipirrol, politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'dir. Çizelge 2.2'de iletken polimerlerin molekül yapıları ve iletkenlikleri görülmektedir.

**Çizelge 2.2.** İletken polimerlerin listesi

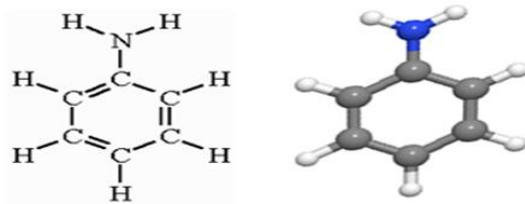
Polimer	Molekül yapısı	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
Polianilin (PANI)		30- 200 (Abdelhamid ve diğerleri, 2015)
Polipirol (PPy)		10- 7500 (Zhang ve diğerleri, 2018)
Politiyofen (PTh)		10- 1000 (Kumar ve diğerleri, 2015)
PEDOT		0,4-400 (Kaur, Adhikari, Cass, Bown, Gunatillake, 2012)
Poliasetilen (PA) (Cis)		10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> (Heeger, 2001)
Poliasetilen (PA) (Trans)		10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup> (Heeger, 2001)
Poliparafenilen (PPP)		500 (Guimard, Gomez and Schmidt, 2007)

## Çizelge 2.2. İletken polimerlerin listesi (devam)

Poliparafenilen sülfür (PPS)		3–300 (Zhang ve diğerleri, 2018)
Poli(p-fenilen- vinilen) (PPV)		$3 - 5 \times 10^3$ (Abdelhamid ve diğerleri, 2015)

**Polianilin (PANI):** Anilin,  $C_6H_5NH_2$  formülüne ve 93,13 g/mol molar kütleyle sahip organik bir bileşiktir. Bir benzen halkasının bir amino grubuna bağlanması ile sentezlenmektedir. Yapısında  $3\pi$  bağı ve 14 tane  $\sigma$  bağı bulunur. Benzene kıyasla elektron bakımından zengindir ve oksidasyona eğilimlidir. Anilin moleküler yapısı Şekil 2.13'te gösterilmiştir.

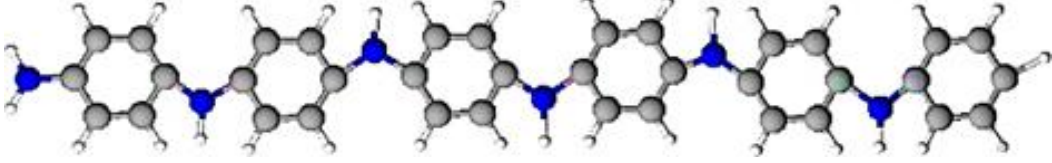
PANI, anilin moleküllerinin birbirlerine bağlanması ile oluşmaktadır (Şekil 2.14). Düşük maliyeti, esnekliği, hazırlama kolaylığı, iyi iletkenliği ve yüksek teorik spesifik kapasitansı nedeniyle süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılan bir iletken polimerdir. Ancak, sınırlı erişilebilir yüzey alanı spesifik kapasitansını azaltır ve döngü sırasında sürekli şişme ve büzülme işlemi elektrotların döngüsel stabilitesinin azalmasına neden olur. Alternatif bir yaklaşım, elektrotların iletkenliğini, mekanik özelliklerini ve elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek için PANI nanokompozitlerini indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi karbon bazlı malzemelerle sentezlemektir (Li, Wang, Chu, Wang, Zhang, Wang 2009; Lyu, Yua, Feng, Yan, 2019).



Şekil 2.13. Anilin monomerinin moleküler yapısı



Yüksek oranda birbirine bağlı nanoyapılar, elektrolit iyonlarının PANI ağlarının yüzeyine erişimini kolaylaştırmaktadır (Chaudhari ve diğerleri, 2013). PANI'nın farklı mikro yapısını oluşturan morfolojisi, PANI'nın elektrokimyasal kararlılığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Nanofiber ile birleştirilmiş ağ yapısının büyük bir kapasite sağladığı düşünülmektedir (Cui, Zhou, Shi, Zhong, Mi, 2013).



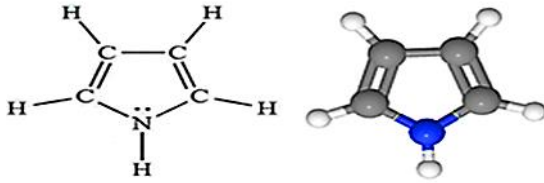
**Şekil 2.14.** Polianilin polimer malzemenin moleküler şekli

PANI nispeten yüksek elektrokimyasal ve termal stabiliteye ve tersinir pseudokapasitans özelliğe sahiptir ve PANI bazlı elektrot malzemeler süperkapasitör uygulamalar için büyük potansiyel göstermiştir. Ancak, organik çözücülerde düşük iletkenlik ve zayıf işlenebilirlik sergilerler, bu da onları yüksek performanslı süperkapasitörlerdeki çoğu pratik uygulamalar için yetersiz kılmaktadır (Cho, Shin, Jang, 2013).

Çeşitli pseudokapasitör elektrot malzemeleri arasında PANI, sentez kolaylığı, düşük maliyet, iyi çevresel kararlılık ve iyi iletkenlik özellikleri nedeniyle geniş çapta çalışılmıştır. Bununla birlikte, döngü sırasında elektrotların yapısal bozulmaya uğraması, PANI bazlı pseudokapasitörlerin zayıf döngü stabilitesine neden olabilir. Bu nedenle, yüksek kapasitanslı PANI'yi esnek karbon yapıyla birleştirmek, esnek elektrokimyasal cihazlar için mükemmel yapısal stabiliteye ve gelişmiş elektrokimyasal performansa ulaşmak için başka bir umut verici bir yaklaşım olabilir (Kotal, Thakur, Bhowmick, 2013; Song, Guo, Ming-xi Guo, Jia, Sun, Wang, 2016).

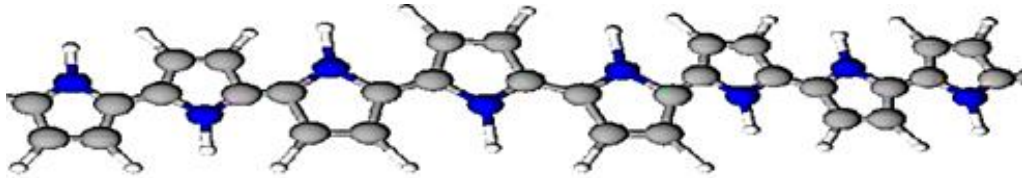
Sonuç olarak, polianilin, iletken polimerler arasında, çevresel stabilitesi, kontrol edilebilir elektrik iletkenliği çoklu içsel redoks durumları ve mükemmel işlenebilirliği nedeniyle süperkapasitörler için iyi bir elektrot malzemesi olarak kabul edilmektedir.

**Polipirol (PPy):** Pirol, kimyasal formülü  $C_4H_5N$  ve moleküler ağırlığı 67.09 g/mol olan ve azot atomunda fazladan bir çift elektron bulunan monomerdir. 2 tane  $\pi$  bağı 10 tane  $\sigma$  bağı bulunur. Burada kırılma ilk önce pi bağlarından başlar. Pirolin moleküler yapısı Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



**Şekil 2.15.** Pirol manomerinin moleküler şekli

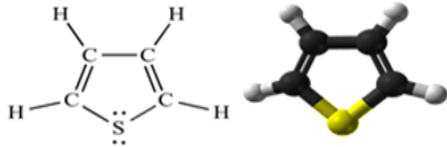
Polipirol, uzun zincirli bağlı karbon atomlarından oluşur ve bu karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları içerirler (Şekil 2.16). Yüksüz karbon atomları,  $1s^2 2s^2 2p^2$  olarak yapılandırılmış altı elektron içerir. Polimer oluşurken karbon atomları birbirleri ile bağlanır ve dıştaki dört (değerlik) elektron, kimyasal bağ için kullanılabilir. Doymuş polimerlerde, her bir karbon atomunun dört değerlik elektronunun tümü, bağ oluşturduğu dört atomun değerlik elektronlarıyla eşleştirilir. Bu doymuş polimerlerde, tüm değerlik elektronları kovalent  $\sigma$ -bağları ile sıkı bir şekilde bağlıdır. Doymuş polimerler, yükleri taşımak için serbest elektron bulunmadığından, elektrik yalıtımının gerekli olduğu her yerde kullanılan elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Ancak bir polimer çift veya üçlü bağ içeriyorsa doymamıştır (Cuniberti, Fagas, Richter ve Beig 2005; Margolis 1989).



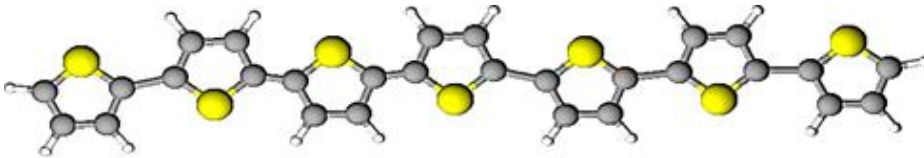
**Şekil 2.16.** Polipirol porimerinin moleküler yapısı

**Politiofen (PTh):** Tiyofen  $C_4H_4S$  formülüne ve 84,14 g/mol moleküler ağırlığa sahip olan monomerdir. Kükürt (S) atomunda fazladan iki çift elektron bulunur.  $2\pi$  bağı ve  $9\sigma$  bağı bulunmaktadır. Tiyofen monomerinin moleküler yapısı Şekil 2.17’de gösterilmiştir.

Politiofen (PTh), tiyofen monomerlerinden oluşan polimer malzemedir (Şekil 2.18). Düşük maliyeti, yüksek çevresel kararlılığı ve iyi elektrik iletkenliği nedeniyle umut verici iletken polimerlerden biri olarak kabul edilir. Sıradan çözücülerde çözünmezler ve kolayca erimezler. PTh, çoğu çözücüde az çözünür olan bir organik polimerdir. Organik çözücülerde çözünme eğilimindedirler. Bununla birlikte, oksitleyici ajanlarla (elektron alıcıları) muamele edildiğinde, koyu bir renk alır ve elektrikselsel olarak iletken hale gelir. PTh’ler oksitlendiğinde iletken hale gelir. Elektrik iletkenliği, polimer omurgası boyunca elektronların delokalizasyonundan kaynaklanır. Hem renkteki hem de iletkenlikteki değişiklikler, polimer omurgasının bükülmesi ve konjugasyonun bozulması ile aynı mekanizma tarafından indüklenir ve konjuge polimerleri bir dizi optik ve elektronik tepki sağlayabilen sensörler olarak çekici hale getirir. Polimerizasyon derecesi ve elde edilen polimerin kalitesi, elektrot malzemesine, akım yoğunluğuna, sıcaklığa, çözücüye, elektrolite, suyun varlığına ve monomer konsantrasyonuna bağlıdır (Sakthivel ve Boopathi, 2014).



**Şekil 2.17.** Tiyofen manomerinin moleküler şekli



**Şekil 2.18.** Politiyofen porimerinin moleküler yapısı

**Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT):** PEDOT; gerilebilir bir organik yarıiletken ve iyonomerdir, EDOT (3,4-etilendioksitiyofen) birimlerinin pozitif yüklü kısa zincirleri ve negatif yüklü uzun zincirleri olan farklı uzunluklarda elektrostatik olarak bağlı iki tip

polimerden oluşur (Mehandzhiyski ve Zozoulenko, 2019). PEDOT; sensörler, süperkapasitörler ve güneş pilleri gibi cihazlarda başarıyla kullanılmıştır ve bu tür cihazların tıbbi uygulamalardan enerji depolama uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanı mevcuttur.

**Poliasetilen (PA):** İyot buharı gibi oksitleyici maddelere maruz kaldığında metallerle karşılaştırılabilir yüksek iletkenlik sergileyen ilk polimerdir. PA iki izomerik formda bulunur: trans ve cis. Trans formu, oda sıcaklığında termodinamik olarak kararlı formdur. En yüksek oda sıcaklığında elde edilen elektriksel iletkenlik değeri ( $5,6 (\Omega \text{ m})^{-1}$ )  $\text{AsF}_5$  katkılı cis-PA durumunda elde edildi (Chiang, Fincher, Park, Heeger, 1977). Elektrokimyasal yöntemi kullanılarak hem katyonik hem de anyonik olarak katkılanabilir ve şarj edilebilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirler. Poliasetilen, ayrıca opto-elektronikteki uygulamalar için en umut verici malzemelerden birisidir. Katkılamadan sonra polimerin iletkenliği bakırinkine eşit olur ve bazı poliasetilen formları, doğrusal olmayan üçüncü dereceden optik duyarlılığa ilişkin yüksek değerlere sahiptir (Mattila, 2006).

**Poliparafenilen (PPP):** Konjuge bir polimerin prototipi olarak PPP, nötr halde yalıtkandır, katkıma ile iletkenliği  $500 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 'e kadar yükselir. Basınç dayanımı (207 MPa), düşük yoğunluğu ( $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ ) ve ayrıca sıcaklığa, oksijene ve neme karşı yüksek stabilitesi, PPP'yi organik elektronikteki uygulamalar için umut verici bir aday haline getirmektedir (Abdulkarim, Hinkel, Jänsch, Freudenberg, Golling, Müllen, 2016). Benzenin oksidatif bağlanması, önemli miktarda orto-bağlı ve dolayısıyla belirsiz fenilen birimleri ile sonuçlanır. Daha uzun PPP ( $n \approx 30$ ), çözüldürücü yan zincirlerin (alkil/alkoksi grupları) orto-pozisyonda eklenmesiyle elde edilebilir, bu da ne yazık ki düşük yük taşıyıcı hareketliliği ile sonuçlanır.

**Poliparafenilen sülfür (PPS):** PPS, sülfidlerle bağlantılı aromatik halkalardan oluşan organik bir polimerdir. Üstün ısı direnci, kimyasal direnç, hidroliz direnci, alev geciktirme vb. özelliklere sahip yüksek performanslı elyaf türüdür. Yüksek erime sıcaklığı (yaklaşık  $285^\circ \text{C}$ ) nedeniyle, PPS olarak  $190^\circ \text{C}$  civarında kullanılabilir. Ayrıca,

diğer yüksek modüllü liflerden daha iyi olan asit, alkali, organik çözücülere karşı yüksek sıcaklıklarda hidrolize dayanıklıdır (Yan, 2016).

**Poli(p-fenilen-vinilen) (PPV):** PPV oligomerleri, çok uzun zincir uzunluğu ile kırmızıya kayan optik absorpsiyon ve lüminesans spektrumları sunar. PPV ve türevleri geleneksel olarak ışık yayan diyotlarda (LED'ler), fotodetektörlerde ve diğer optoelektronik cihazlarda aktif katmanlar olarak çalışan ince filmler şeklinde kullanılır. PPV ile yapılan cihazların önemli bir özelliği, yüksek elektrik alan kuvvetlerine tabi tutulan polimer tabakası ile çalışmalarıdır. Cihazın düşük voltajlarda çalışmasına izin vermek için, birkaç volt mertebesinde, polimer film kalınlığı yaklaşık 102 nm'ye düşürülür. Yüksek kaliteli polimer ince filmlerin üretimi, cihaz yapım sürecinde önemli bir adım oluşturmaktadır. PPV tabanlı cihazlar genellikle polimer filmin yük enjeksiyon elektrotları arasına sıkıştırıldığı çok katmanlı bir yapıda üretilir. Bu nedenle, polimer/elektrolit arayüzü cihazların performansında önemli bir rol oynamaktadır (Gruber ve Li, 2000).

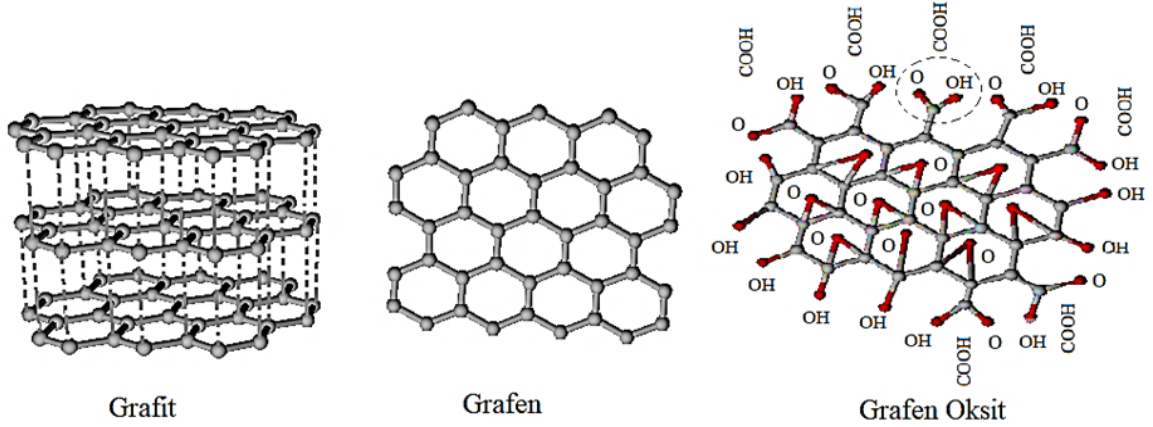
## **2.7. Bir Katkı Maddesi Olarak Grafen Oksit**

Grafen ve türevleri, benzersiz özelliklerinden dolayı enerji depolama uygulamalarının ilgi odağı olmuştur (Kumar ve diğerleri, 2019). Grafen ve türevlerinin temiz enerji uygulamaları için önemi, özellikle elektrik, termal ve kimyasal özellikleri nedeniyle son birkaç yılda belirgin hale gelmiştir.

Grafen oksit, yüksek bir yüzey alanı ve aktif veya kataliz materyaller ile reaksiyona girme yeteneği ile iyi oksijenik fonksiyonel grup içeren nano boyuta sahip karbon allotroplarından birisidir. Bu fonksiyonel gruplar GO'e gözenekli bir yapı kazandırır, böylece süperkapasitör veya lityum pillerdeki elektrotlar için akım toplayıcı veya katkı malzemesi olarak kullanılabilir. Grafen oksitin bu ayırt edici nano yapısı, onun yakıt hücreleri, süperkapasitörler ve sensörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanmasını sağlar. Ayrıca, enerji depolanmasına ve enerji tasarrufuna da katkı sağlamaktadır. GO'in nano ölçekli metallere teması redoks işlemlerine yardımcı olur ve elektronlar metalden GO'e kendiliğinden transfer edilebilir ve rGO ve metal oksidasyonu oluşumuna yol açabilir. Grafen/GO, metal oksitler için destek sağlar ve döngü sırasında nanopartiküllerin (NP'

ler) topaklanmasını ve hacim değişimini önler (Gao ve diğerleri, 2018). GO, epoksi (oksijen atomlarını köprüleyen), bazal düzlemde hidroksi, nano-tabaka kenarını kaplayan karboksil ve karbonil gibi birçok eksojen fonksiyonel gruba sahiptir (Radey, Al-Sawaad, Khalaf, 2018).

GO sentezi kimyasal olarak grafitin güçlü oksitleyiciler veya sülfürik asit ve potasyum permanganat ile işlenmesini içeren yaklaşımla ve sonikasyon ve kesme stresi gibi mekanik soyma yöntemleriyle elde edilen pul pul dökülme adımıyla elde edilir. İşleme süreci boyunca, grafit katmanlarının sp<sup>2</sup> yapısı bozulur ve karboksil, hidroksil veya epoksi grupları gibi birkaç farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplar elde edilir (Dreyer ve diğerleri, 2010). Şekil 2.18’de Grafit, grafen ve GO’in yapısı görülmektedir.



Şekil 2.19. Grafit, grafen ve grafen oksitin yapısı

GO'in kimyasal olarak indirgenmesi, düşük maliyetli, büyük ölçekli üretimi için en verimli yöntemlerden biri olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, hidroksil, epoksit, karbonil, karboksil vb. gibi bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel grupları nedeniyle GO, çözümlerde iyi çözünürlüğe sahiptir ve GO bazlı hibrit nanokompozitlerin yapımı ve bunların potansiyel uygulamaları için önemli fırsatlar sağlamaktadır (Zhu ve diğerleri, 2012).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

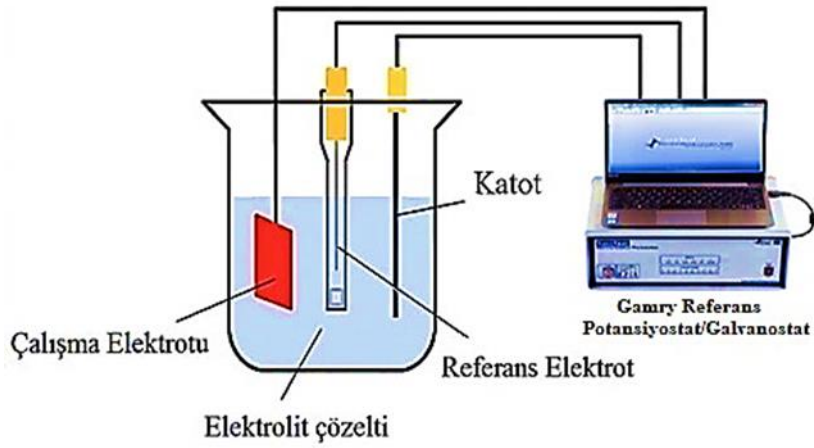
#### 3.1. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal olaylar, iletken elektrotu ve iyonik elektroliti ayıran iki boyutlu bir sınır (ara yüz) yoluyla elektron transfer işlemlerini içerir. Helmholtz'a göre, elektrot yüzeyinde özel olarak adsorbe edilen tüm türleri oluşturan iç katman ile elektrot yüzeyine en yakın tüm iyonları içeren dış katmanı bulunmaktadır (Sudhakar, 2009).

Elektrot ve elektrolit arasında bir miktar potansiyel farkı oluşması durumunda, ara yüzde bazı olaylar gözlemlenebilir; elektrot ve elektrolit ara yüzü yoluyla yük aktarımı ve elektrolit ve elektrotta özellikle çift katmanlı bölgede iyonun yeniden yapılandırılmasına eşlik eden yük aktarım süreci meydana gelmektedir. Ortaya çıkan akım akışı, elektrot yüzeyi civarında iyonun yeniden yapılandırılmasıyla ilişkili olan faradik akımın toplamı olarak tanımlanabilir. Faradik akımın büyüklüğü, çözüldüden elektrot yüzeyine türlerin kütle transferinden önemli ölçüde etkilenir. Toplu taşımının nasıl meydana gelebileceğinin bazı özel yolları vardır. Bunlar; konsantrasyon farkının taşımayı sağladığı difüzyon, momentum gradyanının harekete geçtiği konveksiyon ve elektrik alanının itici güç olduğu göçtür. Çözelti karıştırıldığında veya bazı titreşimlere maruz kaldığında konveksiyon meydana gelir. İyonik göç, yüksek konsantrasyonlu destekleyici elektrolitte azalır.

##### 3.1.1. Elektrokimyasal hücre bileşenleri

**Elektrokimyasal hücre:** iletken bir tabakayı elektrokimyasal olarak kontrollü bir şekilde kaplamak veya test etmek için bir dış devreye bağlı olarak kullanılan, içerisinde test edilecek ya da kaplanacak yüzeyin ve kaplanması istenen materyallerin bulunduğu sulu iyonik çözeltiye verilen isimdir.



**Şekil 3.1.** Elektrokimyasal hücrenin görünümü

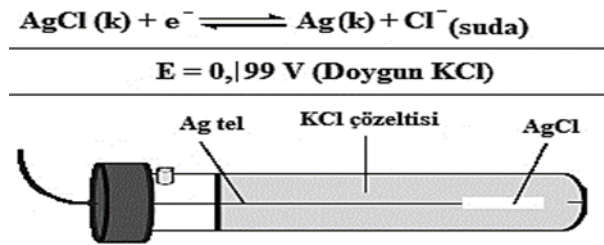
**Elektrolit:** Anot ve katot arasında iyonik bağı sağlayan iletken sıvı çözeltilidir. Elektrokimyasal ölçüm çözeltisi analit, destek elektrolit ve çözücüyü içermektedir. Destek elektrolit, çözeltinin yeterince iletken olmasını sağlar. Çözelti içerisindeki destek elektrolit miktarı analit iyonlarının yaklaşık 100 katıdır. Yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarında protonların olması durumunda ölçüm çözeltisi belirli bir pH değerine ayarlanır. Bu durumda destek elektrolit olarak zayıf asitler veya tuzlar kullanılmaktadır. Çözücü olarak en çok saf su ve asetonitril kullanılır. Elektrokimyasal çalışma aralıklarının büyüklüğü çalışma elektrolit, destek elektrot ve çözücünün ortak etkisi ile belirlenmektedir. Genellikle elektrolit olarak; NaCl, HCl, KCl, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gibi suda çözünen bileşikler ve asetonitrilde çözünebilen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> gibi bileşikler kullanılır (Diltemiz, 2011).

**Çalışma elektrodu:** Elektrokimyasal hücreye gerilim uygulandığında yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme olaylarının meydana geldiği elektrottur. Potansiyeli çözelti bileşimine bağlı olarak değişir. Elektrokimyasal sistemlerde çalışma elektrodu iletken malzeme olmalıdır. Günümüzde çalışma elektrotu olarak indiyum katkılı kalay oksit (ITO), florin katkılı kalay oksit (FTO), paslanmaz çelik, bakır plakalar, platin, altın, gümüş, karbon, nikel köpük ve bakır köpük gibi katı elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrokimyasal ölçüm esnasında çalışma elektrodunun yüzeyi analit veya analitik elektrokimyasal tepkime ürünleri tarafından kirlenebilir veya elektrot kendisi



yükseltgenerek yüzeyinde oksit tabakası oluşabilir. Bu sebeple her sentez öncesinde elektrodun yüzeyinin çok titiz bir şekilde temizlenmesi gerekmektedir. Elektrot reaksiyon kinetiği, elektrot yüzey temizliğinden, yüzey mikro yapısından ve yüzey kimyasından etkilenmektedir (Diltemiz, 2011).

**Referans elektrodu:** Potansiyeli bilinen ve zamanla değişmeyen elektrottur. Tersinir yarı-tepkime içerir. İçerisinden akım geçtiğinde yarı-tepkime gerilimi değişmez. Referans elektrot olarak, gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl), kalomel elektrot (Hg/HgCl), standart hidrojen elektrot (SHE) kullanılmaktadır.



**Şekil 3.2.** Gümüş - gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot

**Karşit (yardımcı) elektrot:** Elektriğin çözelti içerisinden çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlar. Çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan akım karşit elektrot vasıtasıyla sağlanmaktadır. Bu şekilde referans elektrot üzerinden akım geçmesi önlenir ve referans elektrot korunur. Ölçülen potansiyelin büyüklüğünde rol oynamamaktadır. En yaygın kullanılan karşit elektrotlar; platin tel, altın elektrot ve karbon elektrottur.

**Potansiyostat/Galvanostat Sistemi:** Çalışma elektrotuna gerilim ve akım uygulanması ve bu uyarılar varlığında elektrot yüzeyinde meydana gelen değişimleri algılamak veya ölçmek için kullanılmaktadır.

### 3.2. Grafen Oksit (GO) Üretimi

Grafen oksit (GO), Hummers yöntemi kullanılarak grafit tozlarından üretilmiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Bu karışıma önce 50 mL ultra saf su içerisine 23 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> daha sonra 1,0 g doğal grafit tozu ve 0,5 g NaNO<sub>3</sub> eklenerek elde edilen solüsyon

30 dakika karıştırılmıştır. Çözelti buzla sarılarak soğutuldu. Çözeltiye yavaş yavaş 3 g  $\text{KMnO}_4$  ilave edildi ve tekrar 30 dakika karıştırıldı. Çözelti bu aşamada 35 °C'de tutuldu. 46 mL saf su ilave edildi ve 15 dakika karıştırıldı. Saf su ilavesi sırasında karışımın sıcaklığının 98 °C'ye yükseldiği gözlemlendi. Çözeltiye 80 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve bu karışım tekrar 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra çözeltiye yavaş yavaş 10 ml hidrojen peroksit (%30) ilave edildi. Bu işlemten sonra karışımın renginin kahverengiye döndüğü gözlemlendi. Hazırlanan çözelti süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra çözelti, 0,2 M (20 ml) HCl ile yıkandı ve üç kez saf su ile durulandı. Çözelti tekrar filtre kâğıdı ile süzüldü. Son olarak ürün, koyu kahverengi GO tozları elde edilebilmesi için bir gün boyunca vakum altında kurutuldu (Harima, Setodoi, Imae, Komaguchi, Ooyama, Ohshita, Mizota, Yano, 2011; Ye, Zhang, Chen, Chen, Hu, Ran, 2012).

### **3.3. GO@PANI/FTO Elektrotların Üretimi**

#### **3.3.1. Deneyde kullanılan malzemeler**

Anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ), hidroklorik asit (HCl) ve grafit tozları Sigma-Aldrich şirketin'den satın alındı. Deneylerde elektrokimyasal kaplama işlemi için ultra saf su kullanılmıştır. Substrat olarak 1 cmx1 cm boyutlarında flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı camlar kullanıldı. Alttaşlar kullanılmadan önce aseton ve izopropanol ile tamamen temizlendi ve ardından ultra saf su ile durulandı. Durulanan alttaşlar hava ortamında kurutuldu.

#### **3.3.2. Grafen oksit/Polianilin/ (GO@PANI) elektrotlarının üretilmesi**

Polianilin ince filmler, bir elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle FTO kaplı cam alttaşlar üzerine sentezlendi. Elektrokimyasal biriktirme işleminde üç elektrotlu sistem kullanıldı. Burada FTO kaplı cam alttaş çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrotu ve platin tel karşıt elektrot (yardımcı elektrot) olarak kullanıldı. Polianilin ince filmlerin elektrodepozisyonu, 50 ml saf su, 0,5 M HCl, 0,25 M anilin, 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren sulu çözelti içinde gerçekleştirildi. Dört farklı biriktirme solüsyonu hazırlandı. Saf PANI elektroliti, 0,05 g GO ile PANI, 0,10 g GO ile PANI ve 0,15 g GO ile PANI ayrı ayrı

sentezlendi. Bu elektrolitlerde üretilen materyallerin isimleri sırasıyla PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO ve GO3@PANI/FTO şeklinde kısaltılmıştır. Her çözelti sentezleme aşamasından önce 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Bu işlemde sonra filmler sırasıyla 300 s boyunca +0,9 V'luk sabit anodik potansiyel uygulanarak üretildi. Dört farklı elektrot üretildi: biri saf PANI/FTO ve diğer üçü farklı GO kütleleri ile sentezlenen GO@PANI/FTO elektrotlarıdır. Şekil 2.9'da PANI/FTO elektrotun çalışma mekanizması görülmektedir.

### **3.4. Karakterizasyon Teknikleri**

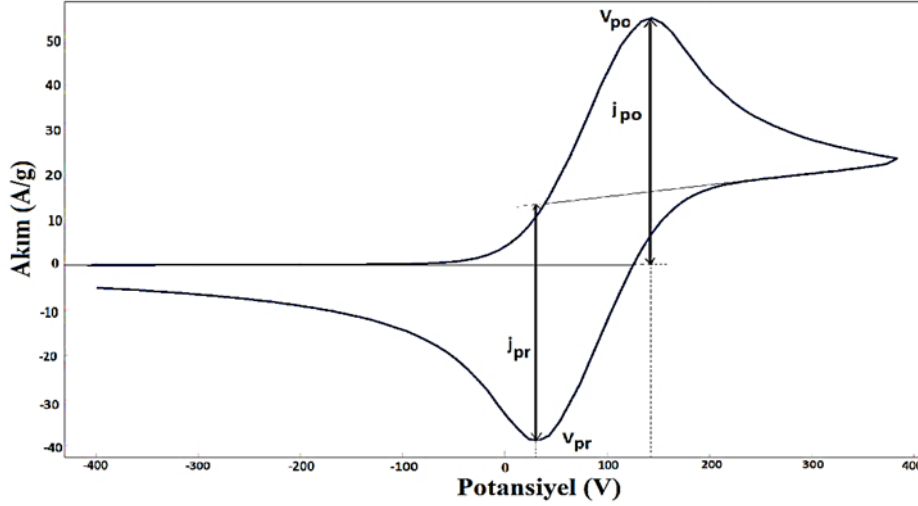
Mikro gözenekli malzemelerin bileşimi ve yapısı hakkında bilgi edinmek için farklı elektroanalitik teknikler kullanılabilir.

#### **3.4.1. Döngüsel voltammetri (CV)**

Döngüsel voltammetri tekniği elektrotta uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım değerinin ölçülmesine dayanan elektrokimyasal bir ölçüm metodudur. Bu metotta çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasına doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanır ve bu iki elektrot arasındaki akım değerleri ölçülür. Uygulanan potansiyel elektrot materyalinin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaştığı takdirde elektrot yüzeyi yakınında bulunan difüzyon tabakasında hızlı bir azalışa neden olur ve bunun sonucunda akım değerinde hızlı bir artış görülür. Bunun sonucunda çözüldüden elektrot yüzeyine difüzyon ile kütle geçişi gerçekleşir. Bu şekilde ileri ve geri yönde yapılan taramalar artırılarak çok döngülü döngüsel voltammogramlar elde edilir.

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi pozitif potansiyel yönünde elde edilen pik akımı elektro aktif malzemenin yükseltgenme potansiyelini ifade eder. Elektrot potansiyeli elektro aktif malzemenin yükseltgenme potansiyeline ulaşana kadar akım artar, elektrot malzemenin yüzeyi yakınındaki elektro aktif türlerin derişiminin azalması ile de akım değeri azalır. Potansiyel negatif olarak hareket ettiğinde, ilk olarak indirgenecek olan tür, en az negatif  $E_0$ 'ya sahip çiftteki oksidandır (alıcı). İki tür akım akışı vardır: Faradik ve Faradik

olmayan. Faradaik, bir elektrokimyasal reaksiyonun sonucu olarak elektriklenmiş ara yüzey boyunca aktarılan yüküdür. Faradaik olmayan; elektrolit iyonlarının hareketi, çözgen dipollerinin yeniden oryantasyonu, elektrot elektrolit arayüzünde adsorpsiyon/desorpsiyon vb. ile ilişkili yüküdür.



**Şekil 3.3.** Akım yoğunluğu-potansiyel (CV) grafiği

Burada  $V_{po}$ ; yükseltgenme potansiyel piki (anodik pik),  $V_{pr}$ ; indirgenme potansiyel piki (katodik pik) temsil etmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme pikinin akım yoğunlukları sırasıyla  $j_{po}$  ve  $j_{pr}$  ile temsil edilmektedir (Şekil 3.3) (Pandiarajan, Rajendran, bama, Rathi, Prabha, 2016).

Voltammetri verileri, üretilen akım redoks türleri ile elektrotlar arasındaki elektron transferinin sonucudur. Bu, iyonların göçü ile iyonik çözelti sayesinde gerçekleştirilir. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrottaki redoks türleri arasındaki elektron transferi, iyonların göçü ile çözelti boyunca taşınan akımı üretir. Elektrot yüzeyinde difüze çift katman adı verilen kapasitif bir elektriksel çift katman oluşturulur. Difüze çift katman, elektrot üzerindeki yüke karşı koymaya yarayan iyonlardan ve yönlendirilmiş elektriksel çift kutuplarından oluşur. Elektronik transfer reaksiyonlarının kinetiği hakkında verileri hızlı bir şekilde elde etmek için kullanışlı bir yöntemdir.

### 3.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

EIS sistemleri, bir dizi frekans üzerinde düşük genlikli alternatif akım (AC) voltajları kullanan kimyasal sistemlerin zamana bağlı cevabını karakterize eder. Bir çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrottan oluşan elektrot düzeneği kullanılarak, çalışma elektrotundan elektrolitik çözelti boyunca karşı elektrota bilinen bir voltaj geçirilir. Elektrot ara yüzünde ve elektrolitik çözelti içindeki küçük ölçekli kimyasal mekanizmaların değerlendirilmesini sağlar. Bu nedenle EIS, piller, korozyon vb. araştırma alanlarında bileşenlerin geniş bir yelpazedeki dielektrik ve elektriksel özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. EIS ölçümlerinde, kimyasal reaksiyonların olduğu bir elektrokimyasal hücre kullanılır ve bir elektrolitik çözeltinin elektrik yanıtını elde etmek için elektrokimyasal spektrometreye elektriksel olarak bağlanır. EIS sistemleri, EIS testi için özel olarak tasarlanmış bilgisayar programları kullanılarak çalıştırılır. Bu nedenle, bir EIS deneyi yapmadan önce, sistemin tüm bileşenlerinin elde edilmesi esastır.

Genel olarak, EIS çalışmaları, bir çalışma elektrotu (örnek malzeme), bir karşı elektrot (genellikle grafit veya platin) ve bir referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistem kullanır. Numune kabı, test sırasında elektron transferini engellemeyecek cam veya plastik gibi yalıtkan bir malzemeden oluşmalıdır. Çünkü metalik bir numune kabında, elektronlar referans elektrotlar yerine metale doğru hareket ettikçe EIS akım yanıtında bir azalmaya yol açar. Her elektrotun bir kısmı elektrolitik çözeltiye daldırılacak şekilde numune kabının üzerine yerleştirilir ve test edilir.

**Kompleks empedans:** Ohm yasası, direnci (R) tanımlamak için birçok yaygın elektrik devresinde kullanılır:

$$V = I \cdot R \quad (3.1)$$

Ancak, akım (I) ve potansiyel (V) arasındaki bu ilişki, yalnızca doğru akım (DC) uygulamaları ve frekansın 0 Hz'de verildiği bazı alternatif akım (AC) durumları için geçerlidir. Potansiyel değerleri volt (V) olarak, akım amper (A) olarak ve direnç ohm ( $\Omega$ ) olarak ölçülür. Ohm yasası AC için ise şu şekilde verilir:

$$V = I \cdot Z \quad (3.2)$$

Frekans sıfır olmadığında ve empedans ( $Z$ ) ohm olarak verildiğinde, sadece alternatif akım sistemlerinde mevcut olmasına rağmen empedans, akıma veya elektronların hareketine karşı dirençle benzer şekilde çalışır. Direnç, sistem modu tarafından daha az kısıtlanır ve hem DC akım hem de AC sistemlerinde meydana gelebilir. Bu nedenle empedans, bir devre içindeki toplam elektron karşıtlığıdır ve genellikle dirençlerden, kapasitörlerden ve indüktörlerden gelen katkıları hesaba alınarak karmaşık bir sayı olarak sunulur. Aşağıdaki Çizelge 3.1’de empedans bileşenleri ve aralarındaki ilişki verilmektedir (Lvovich, 2012).

**Çizelge 3.1.** Empedans bileşenleri ve akım-potansiyel ilişkisi

Bileşen	Akım ve gerilim ilişkisi	İç direnç
Direnç	$V = I.R$	$Z = R$
Bobin	$V = L.di / dt$	$Z = j.w.L$
Kondansatör	$I = C.dV / dt$	$Z = 1 / j.w.C$

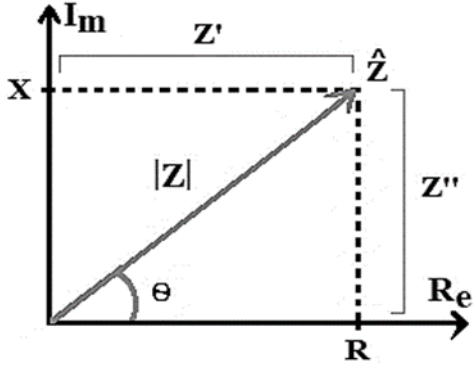
Kompleks empedans hem kutupsal hem de kartezyen koordinatlarda sunulabilir. Empedansın büyüklüğü kompleks empedansın kutupsal formu kullanılarak,  $Z$  ve faz farkı  $\Theta$  ile ifade edilebilir (Lvovich, 2012):

$$\hat{Z} = Z \cdot e^{i\theta} \quad (3.3)$$

Bu ifadede,  $i$  sanal bileşeni temsil eder. Ayrıca kompleks empedans, kartezyen koordinatlar cinsinden de ifade edilebilir (Lasia, 2014):

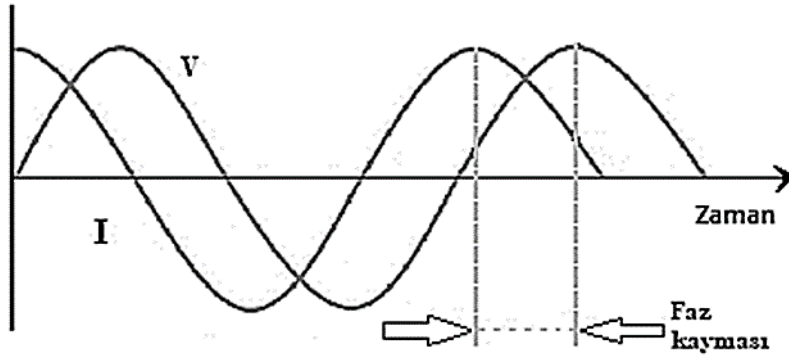
$$\hat{Z} = R + iX \quad (3.4)$$

Kartezyen formda;  $X$  sanal kısım olarak ve  $R$  empedansın gerçek bileşeni olarak verilir.  $X$ , indüktans ve kapasitansın toplamı alınarak belirlenen reaktanstır. Bu nedenle, empedansı karmaşık bir sayı olarak ifade etmek, direnci gerçek bileşen olarak ve kapasitans ve indüktansın toplamını hayali bileşen olarak belirtmektir.



Şekil 3.4. Empedansın sanal ve gerçek bileşenleri.

Şekil 3.4'te empedans, hem büyüklük ( $|Z|$ ) hem de fazdan ( $\Theta$ ) oluşan  $Z$  vektörü olarak temsil edilmektedir. Empedans formu, belirlenmiş bir frekansta ( $\omega$ ) tek bir yanıt için voltaj-akım oranını göstermektedir. Bu yanıt ohm cinsinden verilir ve voltaj ile akımın genliği ve fazı kolayca ilişkilendirmek için kutupsal form kullanılarak sunulur. Burada, büyüklük; voltaj genliğinin akım genliğine oranını ifade ederken, faz; tepki akımının gerilimin önüne geçmesini ifade etmektedir. Şekil 3.5'te uygulanan voltaj ile akım arasındaki faz kayması gösterilmiştir (Lvovich, 2012).



Şekil 3.5. AC devresi zaman boyutu, uygulanan voltaj ile elde edilen akım arasındaki faz kayması.

AC devreleri arasındaki elektron akışını kısıtlamak için kapasitörlerde ve indüktörlerde farklılıklar olması beklenir. Bu nedenle, EIS kullanılarak belirlenen sonuçtaki akım yanıtının miktarı, numunenin uygulanan voltajla nasıl etkileşime girdiğine bağlı olarak giriş potansiyelinden sapacaktır.

Faz ve genlik değişikliklerinin zamana bağlı tepkileri, elektronların elektrot yüzeyi ile nasıl etkileşime girdiğini ve ayrıca iyon boyutu veya türü hakkında bilgileri ortaya çıkarabilir. Basit geometrik özellikler kullanılarak empedans vektörü şu şekilde yazılabilir (Lasia, 2014):

$$\hat{Z} = Z' + iZ'' \quad (3.5)$$

Burada  $Z'$  gerçek bileşen ve  $Z''$  hayali bileşendir. Empedans bileşeninin mutlak büyüklüğü ikinci dereceden ifade kullanılarak belirlenebilir:

$$|\hat{Z}| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.6)$$

Ayrıca, faz açısı şu şekilde hesaplanabilir (Lasia 2014):

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (3.7)$$

Elektrot malzeme özellikleri ve elektrolitin iyonik özellikleri, gerçek ve hayali empedans bileşenlerini değiştirmektedir. Bu nedenle, EIS testinde tekrarlanabilir bir değerlendirme yöntemi gereklidir.

Bir eş değer devrede ifade edilen bazı devre elemanları şunlardır:

**$R_s$ : çözelti direnci (ya da gözenek direnci)**, elektrolit iyon direncinin toplamı ya da elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüz temas direncinin toplamı olarak tanımlanır ve elektrotun gerçek direncidir.  $R_s$ 'ler elektrolitin davranışına karşılık gelir.

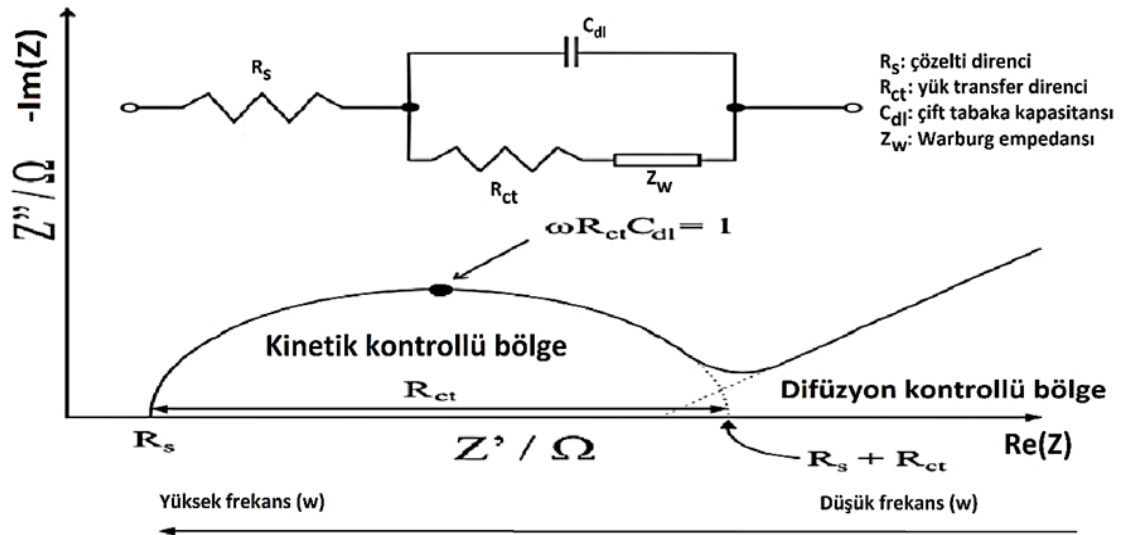
**$R_{YT}$ : yük transfer direnci**, elektrot ile kaplama çözeltisi arasındaki ara yüzey direnci ya da faradik yük transfer direnci olarak tanımlanır.  $R_{YT}$  değerini küçük olması filmin yüzey morfolojisinin, gözenekli bir yapıya sahip küresel tanelerden oluşan homojen bir yapı olduğunu ortaya çıkarır ve elektrot/elektrolit yüzeyinin yakınında yük transfer işlemini



kolaylaştırır (küçük olması yüksek elektriksel iletkenliği gösterir). Daha düşük bir  $R_{YT}$ , kolay yük transfer kinetiğini gösterir. Ayrıca  $R_{YT}$  değerinin düşük olması, anodik tepkimenin daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Potansiyelin büyüklüğü, yük transferinin yönünü ve oranını kontrol eder.

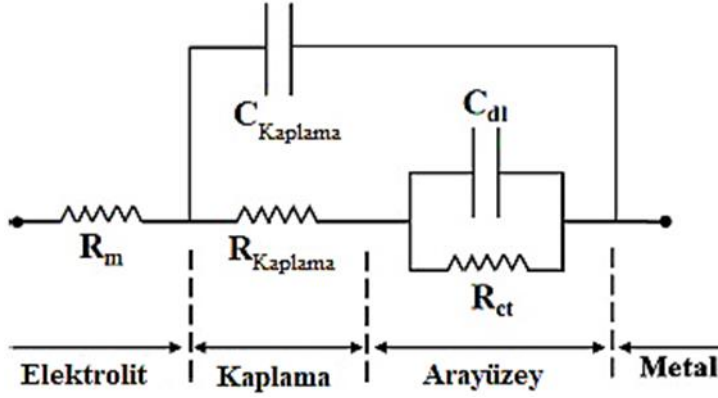
**$C_{dl}$ : çift tabaka kapasitansı**,  $C_{dl}$  değerinin büyük olması etkili yüzey alanı ile açıklanabilir (etkili yüzey alanından dolayıdır). Geniş yüzey alanı, polimer filmin kapasitans performansını artıran daha fazla karşı iyon maruz kalmasına izin verir.

**W: Warburg empedansı**, frekansın elektrolit ile elektrot yüzeyine bağlı olduğu iyon difüzyon/taşıımından kaynaklanan Warburg direncidir. Warburg empedansı (W) kütle taşıımını nedeniyle elektron aktarımı başladıktan sonra elektrot kinetiğinin belirlenmesinde rol oynamaya başlar. Şekil 3.6'da Nyquist grafiğini ve temel devre bileşenlerini göstermektedir (Randviir ve Banks, 2013). Şekil 3.7.'de bir elektrolit ile temas halinde olan organik polimerli bir metal kaplamanın eşdeğer devresi görülmektedir (Grossi ve Riccò, 2017).



Şekil 3.6. Nyquist grafiğinin bileşenlerini

AC empedans ölçümü, korozyon ve diğer metal yüzey ile ilgili çalışmalar hakkında bilgi sahibi olunmasına yardımcı olur. Şekil 3.7 elektrolit ile temas halinde olan polimer ve metal kaplamanın eşdeğer devresini göstermektedir (Ghosh ve Lee, 2012; Sudhakar, 2019).



**Şekil 3.7.** Bir elektrolit ile temas halinde olan organik polimerli bir metal kaplamanın eşdeğer devresi

### 3.4.3. Mott-Schottky (MS) analizleri

Mott-Schottky analizi, yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal analiz tekniklerinden birisidir. Bu teknikte, elektrokimyasal hücreye uygulanan DC potansiyeli, sabit bir frekansta ölçülür. Elde edilen veriler kullanılarak kapasitansa karşı potansiyel grafiği çizilerek analiz edilir. Mott-Schottky analizi ile düz band potansiyeli dolayısıyla Fermi enerji seviyesi, alıcı ve verici yoğunlukları, değerlik ve iletim banttaki durum yoğunlukları, iletkenlik ve valans band seviyeleri ve yarıiletken malzemelerin iletkenlik tipleri bulunabilir. n-tipi ve p-tipi yarıiletken ince filmler için MS ifadeleri aşağıdaki gibi verilebilir (Lasia, 2014):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 e N_D} \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{C^2} = - \frac{2}{\epsilon_s \epsilon_0 e N_A} \left( V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.9)$$

Burada C yüzey yük kapasitansını ( $F \cdot cm^{-2}$ ), e elektron yükünü (C),  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabitini ( $8,85 \times 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  yarıiletken malzemenin bağlı dielektrik sabitini, k

Boltzmann sabitini ( $8,617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ), T sıcaklık değerini (K),  $N_D$  ve  $N_A$  sırasıyla yarıiletkenin birim hacim başına donör ve akseptör yoğunluklarını ( $\text{cm}^{-3}$ ), V uygulanan voltajı veya iletim band potansiyelini ve  $V_{FB}$  düz bant potansiyelini göstermektedir (Sze, 2002).

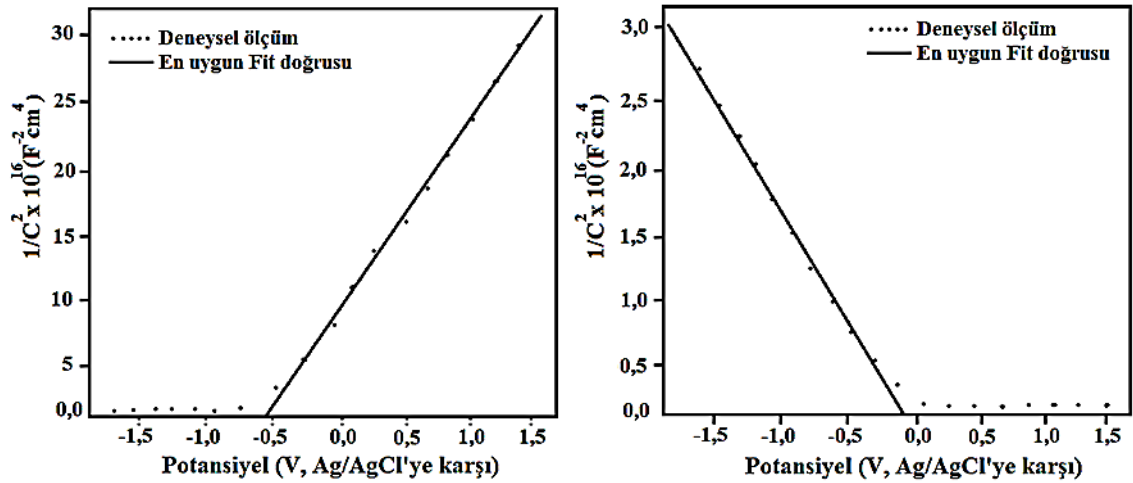
Kapasitans ölçümleri genellikle tek bir frekansta yapılır ve ölçülen kapasitans şu şekilde belirlenir (Lasia 2014):

$$C = \frac{-1}{\omega Z''} \quad (3.10)$$

Burada C elektrotun kapasitansıdır ve uzay yükü kapasitansı ( $C_{SC}$ ) ve çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) arasındaki bağlantıdan bulunabilir (Lasia 2014):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (3.11)$$

Ancak genellikle  $C_{SC} \ll C_{dl}$  olduğundan  $C \cong C_{SC}$ 'dir. Örnek bir Mott-Schottky grafiği Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Grafikte gösterilen  $1/C^2$ -V eğrisinde, doğrusal fitin x-ekseninde kestiği nokta düz-bant potansiyelini ( $V_{FB}$ ) vermektedir. n-tipi yarıiletken malzemelerde eğim pozitif iken, p tipi yarıiletkenlerde eğim negatiftir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Örnek bir Mott-Schottky grafiği

Ayrıca lineer doğrunun eğimi malzemenin durum yoğunluğunu verir. Yarıiletken ince filmlerinin donör ve akseptör yoğunlukları Mott-Schottky grafiğinin lineer bölgelerinin eğiminden hesaplanabilir (Gelderman, Lee, Donne, 2007):

$$N_D = \frac{2}{e \varepsilon_0 \varepsilon_r \text{eğim}} \quad (\text{n tipi yarı iletken}) \quad (3.12)$$

$$N_A = \frac{2}{e \varepsilon_0 \varepsilon_r \text{eğim}} \quad (\text{p tipi yarı iletken}) \quad (3.13)$$

Burada  $N_D$  yarıiletkenin donör yoğunluğunu,  $N_A$  akseptör yoğunluğunu,  $\varepsilon_0$  boşluğun dielektrik sabitini,  $\varepsilon_r$  yarıiletkenin dielektrik sabitini ve  $e$  elektron yükünü ifade etmektedir. p-tipi yarıiletken malzemeler için valans bandındaki boşluk yoğunluğu ( $N_{VB}$ ) Denklem (3.14) ile hesaplanabilir (Colinge ve Colinge, 2005) :

$$N_{VB} = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.14)$$

Denklem (3.14)'te  $h$  Planck sabitini ve  $m_h^*$  valans bandındaki hollerin etkin kütesini ifade etmektedir. n-tipi yarıiletken malzemeler için ( $N_{CB}$ ) iletkenlik bandındaki durum yoğunluğu Denklem (3.15) ile hesaplanabilir (Colinge ve Colinge, 2005) :

$$N_{CB} = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.15)$$

Denklem (3.15)'de  $m_e^*$  iletkenlik bandındaki elektronların etkin kütesidir. p-tipi yarıiletken malzemelerin valans bant değeri ( $E_{VB}$ ) Denklem (3.16) kullanılarak bulunabilir (Neamen, 2003):

$$E_{VB} = E_F + kT \ln \left( \frac{N_{VB}}{N_A} \right) \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'da  $E_F$  Fermi seviyesini ifade etmektedir. n-tipi yarıiletkenler için iletkenlik bant değeri ( $E_{CB}$ ) Denklem (3.17) ile hesaplanabilir (Sze, 2002):

$$E_{CB} - E_F = -kT \ln \left( \frac{N_D}{N_{CB}} \right) \quad (3.17)$$

Bir metal yarıiletkenle temas ettirilirse, ısıl denge kuruluncaya kadar bu iki madde arasında taşıyıcı geçişleri olur. Metal/yarıiletken (MS) kontaklarda, metal ile yarıiletken arayüzünde bir potansiyel engel oluştuğunu ilk olarak Schottky, eklemde oluşan bu potansiyelin, metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki farktan kaynaklandığını ise Mott ortaya atmıştır.

#### 3.4.4. Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS)

Elektromanyetik alan, ışık hızında ( $c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ve farklı dalga boylarında uzay boyunca yayılan manyetik ve elektrik dalgalarından kaynaklanır. Bu dalga boyları, radyo, kızılötesi ve görünür dalgalar gibi çok uzun (düşük frekans) ve X-ışını ve gamma ışınları gibi çok kısa (yüksek frekans) dalga boylarında olabilir. Günlük yaşamda kullandığımız teknolojilerin çoğu elektromanyetik radyasyon hakkındaki bilgilere dayanmaktadır. Telekomünikasyon sistemlerinde kullanılan radyo dalgaları, gece görüşü ve uzaktan kumanda sistemleri (TV, garaj kapısı gibi), tıpta kullanılan X-ışını ve gamma ışını gibi yüksek enerjili radyasyon, fotovoltaiik güneş hücre sistemleri için görünür bölge dalga boyları gibi elektromanyetik dalgalar yeni teknolojiler geliştirmek için kullanılmaktadır (Almeida ve Maciel, 2018).

Elektromanyetik radyasyon bir numuneye çarptığında üç temel olay meydana gelir, bunlar; soğurma, yansıtma ve iletimdir. Bu alandaki çalışmalar, genellikle optik aralık olarak bilinen 200 nm ile yaklaşık 3000 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilir.

Soğurma süreci, gelen radyasyon absorbe edildiğinde gerçekleşir. Genel olarak, soğurulan radyasyonun ( $I_e$ ) bir kısmı, gelen radyasyondan daha düşük bir frekansta yayılır ve diğer yoğunluk fraksiyonları ve ısı yoluyla kaybolur. Yansıma süreci, gelen radyasyonun bir kısmı dış ve iç yüzeylerden ( $I_R$ ) yansıdığına gerçekleşir. Son olarak, radyasyonun bir kısmı malzemeden geçtiğinde geçirgenlik durumu meydana gelir.

Işık bir ortamdan geçtiğinde, bu ışığın bir kısmı ortam tarafından soğurulur. Ortam tarafından ne kadar ışık absorbe edildiğini bulmak için alınan ölçümler, absorpsiyon katsayısı  $\alpha$  ile hesaplanabilir. Bu nedenle, malzeme kalınlığı  $z$ 'yi geçtikten sonra ışık

yoğunluğu  $I_{(z)}$ , gelen ışık  $I_0$  ile karşılaştırıldığında şu şekilde tanımlanabilir (Skoog, Holler, Crouch, 2018):

$$I_{(z)} = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (3.18)$$

Burada  $I_0$ ,  $z = 0$ 'daki optik yoğunluktur,  $I_{(z)}$ , kalınlık  $z$ 'yi geçtikten sonraki ışık yoğunluğudur ve  $\alpha$ , soğurma katsayısıdır. Malzemelerin optik özelliklerini ve farklı alanlardaki uygulamalarını incelemek için absorpsiyon katsayısının ölçülmesi gerekmektedir.

Yansıtma; yansıyan ve gelen radyasyon arasındaki orandır. Malzemelerde iç ve dış yansıtma bulunmaktadır. İç yansıtma, kızılötesi radyasyon ışınının numune ile temas halinde olan bir kristalden geçtiği zayıflatılmış toplam yansıtma ile temsil edilir. Bu teknik, kristalin numuneden daha yüksek kırılma indisine sahip olmasını gerektirir. Durum açısı ve numunenin kırılma indisi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Öte yandan dış yansıtma, spekül ve dağınık olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Numuneye odaklanan spekül yansımadaki gelen ışımaya, aynaya benzer şekilde, pürüzsüz yüzeyiyle doğrudan yansıtılabilir. Bu teknik, ince filmlerle çalışmak için güçlü bir araçtır, oysa dağınık yansıtma, pürüzlü yüzeylerde en yaygın kullanılan tekniktir. Optik soğurma verileri ve Tauc bağıntısı kullanılarak ince filmlerin soğurma band boşluk enerjisi ( $E_g$ ) değerlerini tahmin etmek mümkündür (Tauc, Grigorovici, Vancu, 1966):

$$\alpha hv = \beta(hv - E_g)^n \quad (3.19)$$

Burada  $\alpha$ ; soğurma katsayısı,  $hv$ ; gelen foton enerjisi,  $E_g$ ; optik bant aralığı,  $\beta$ ; kenar genişliği parametresi ve  $n$  ilgili geçiş için sabit bir sayıdır ve 'k uzayı' içindeki durum yoğunluğunun dağılımına bağlıdır. İzin verilen doğrudan geçişler için  $n = 1/2$ 'ye eşittir (Tauc, Grigorovici, Vancu, 1966).

Absorpsiyon katsayısı ( $\alpha$ ), Beer-Lambert denklemi kullanılarak bulunur (Skoog, Holler, Crouch, 2018):

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (3.20)$$

Burada A, filmin absorbans verisi ve d film kalınlığıdır. Malzemelerin (katılar, sıvılar veya gazlar) ışık geçirme ölçümleri, optik çalışmalarda yeni malzemelerin tasarımı için oldukça önemlidir. Gelen ışık  $I_0$ , numuneyi karşı taraftan  $I_t$  üzerinden terk ettiğinde, numune geçirgenliği  $\tau = I_t/I_0$  olarak hesaplanabilir. Bu nedenle, numune geçirgenliği; iletilen ışığın, gelen ışığa oranıdır. Geçirgenliğin 100 ile çarpılarak hesaplanan % $\tau$  değeri, geçirgenlik yüzdesini göstermektedir:

$$\% \tau = \frac{I_t}{I_0} \times 100 \quad (3.21)$$

Geçirgenlik yüzdesi (%  $\tau$ ),  $0 \leq \% \tau \leq 100$  aralığındadır. Gelen ışık tamamen iletildiğinde geçirgenlik yüzdesi %100'e eşittir. Işık hiç iletilmediğinde ise %0'a eşittir.

Geçirgenlik (Transmitans), logaritmik dönüşüm yoluyla absorbansa (A) dönüşebilir. A,  $\tau^{-1}$ 'in ortak logaritması olmak üzere (Skoog, Holler, Crouch, 2018):

$$A = \log_{10}(\tau)^{-1} = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (3.22)$$

ile hesaplanabilir.

### 3.4.5. Elektron mikroskobu

Elektron mikroskobu; elektro-optik prensipler çerçevesinde, yüksek enerjili elektronların malzeme ile etkileşime girmesi sonucunda numune yüzeyinden görüntü alınmasını sağlayan sistemdir. Ancak diğer mikroskop türleri farklı prensipte çalışmaktadır. Optik mikroskoplar, görünür ışığı ve lensleri kullanmaktadır. Küçük numunelerin görüntülerini büyütülmesi prensibine dayanır. Lensler vasıtasıyla ışık çeşitli amaçlar için yönlendirilerek görüntü alınması sağlanır. Optik mikroskoplar, görünür ışığı

kullandıklarından dolayı büyütme 10-2000x kadardır. Oysa elektron mikroskopları 90-800000× kadar büyütme kapasitesine sahiptir. Ayrıca elektron mikroskopları daha yüksek çözme gücüne (noktadan noktaya: 3 Å, kafes: 1,4 Å) sahip iken optik mikroskopları daha düşük çözünürlüğe sahiptir (görünür: 3000 Å, UV: 1000 Å). Elektron mikroskopları vakum ortamı gerektirirken, optik mikroskoplar vakum gerektirmez herhangi bir atmosfer ortamında çalışabilirler (Mutalib, Rahman, Othman, Ismail, Jaafar, 2017). Atomik kuvvet mikroskopları (AFM), hassas uç ile materyal yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetinin ölçülmesi ile görüntü elde edilir. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM), farklı mesafelerdeki malzeme ile hassas sivri uç arasında akan zayıf elektrik akımının ölçülmesi prensibine dayanır (Hawkes ve Spence, 2007).

**Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) çalışma prensibi:** Hızlandırılmış elektronlar manyetik lensler kullanılarak numune üzerine odaklandırılır. Numune ile temas halinde olan odaklanmış elektron demeti; ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve daha sonra ilgili detektörler ile tespit edilen ve monitörde görüntülenen karakteristik X-ışını üretmektedir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar, atom numarasına ve kontrasta bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir (Zhou ve Wang, 2006). Odaklanmış elektronlar malzeme ile etkileşime girdikten sonra farklı açılarda saçılan elektronlar, detektör (algılayıcı) aracılığıyla toplanır ve toplanan bu sinyaller mikroskop yazılımı ile işlenerek görüntüler elde edilir. Genel olarak SEM; elektron kaynağı, elektromanyetik lensleri içeren sütun, elektron detektörü, numune odası ve bilgisayar ekranından oluşur (Mutalib, Rahman, Othman, Ismail, Jaafar, 2017).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile transmisyon elektron mikroskobu (TEM) arasında belirgin farklılıklar bulunmaktadır (Mutalib ve diğerleri, 2017; Verma, Khan, Kumar, 2018):

- SEM, numunenin yüzeyinden yayılan saçılmış elektronları algılamakta, TEM iletilen elektronları algılar.
- SEM, malzemelerin yüzey morfolojisi ve bileşimi hakkında bilgi verirken TEM, malzemelerin iç bileşimi hakkında ayrıntılı bilgi verir. Böylece TEM, bir malzemenin



birkaç karakterini (morfoloji, kristalizasyon, gerilme ve hatta manyetik alan gibi) gösterebilir.

- Her ikisi de test için elektriksel olarak iletken malzemelere ihtiyaç duyar. İletken olmayan malzemeler iletken bir metal veya karbon tabakası ile kaplanmalıdır. Hızlandırılmış voltaj, SEM için 10 ile 40 kV arasında değişirken, TEM için 100 kV'tan büyüktür.
- SEM'de numunenin kalınlığı önemli değilken, TEM'de numune kalınlığı çok önemlidir. TEM altında incelenecek numunelerin kalınlığı 100 nm'den az olmalıdır. SEM, iç yapı analizi için daha iyi olan TEM'e kıyasla yüzey karakterizasyonu için daha iyi bir araçtır.
- Çözünürlük, TEM'de SEM'e kıyasla çok daha yüksektir.
- SEM ölçümünde elektron ışını numunenin yüzeyini tararken, TEM ölçümünde elektron ışını numunenin içinden geçer.
- SEM, yüksek bir alan derinliğine sahipken, TEM orta düzeydedir.
- SEM'de numune kontrastı elektron absorpsiyonuyla, TEM'de ise elektron saçılmasıyla olur.

Ayrıca elektron mikroskobu ile enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) detektörü sayesinde malzeme içerisinde noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel elemental analiz yapılarak malzemenin hem atomik konsantrasyonları belirlenir hem de haritalama tekniği ile elementlerin dağılımları görüntülenmektedir.

**Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) çalışma prensibi:** FE-SEM, alan emisyonlu elektron kaynağı kullanılması dışında, genellikle SEM ile aynı prensipte çalışmaktadır. FE-SEM'de elektron kaynağı olarak kullanılan alan emisyon tabancası, elektron kaynağı olarak sivri uçlu tek bir tungsten filamana sahiptir. Keskin ucu nedeniyle 0,5 nm'ye kadar küçük elektron probu oluşumu, tipik SEM'den daha yüksek bir görüntü çözünürlüğüne sahip olmasını sağlar. Ayrıca, düşük hızlanma voltajıyla (5 kV'un altında), daha yüksek çözünürlüklü yüzey topografik görüntüleri oluşturmaktadır. Etkileşim hacmindeki azalmaya, düşük enerjili elektron ışını katkıda bulunur ve gelişmiş yüzey karakterleriyle daha iyi çözünürlük sağlar (Mutalib ve diğerleri, 2017; Verma ve diğerleri, 2018).

### 3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kızılötesi radyasyon demetini kullanarak malzemelerdeki (gaz, sıvı ve katı) fonksiyonel grupları tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bir kızılötesi spektroskopi, moleküldeki her bir bağ tarafından yapılan IR radyasyonunun absorpsiyonunu ölçer ve sonuç olarak genellikle dalga sayısına karşı % geçirgenlik ( $\text{cm}^{-1}$ ) olarak adlandırılan spektrumu verir.

IR bölgesi, UV-görünür ışıktan daha düşük enerjide ve daha yüksek dalga boyundadır ve mikrodalga radyasyonlarından daha yüksek enerjiye veya daha kısa dalga boyuna sahiptir. Bir moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için IR aktif olması gerekir. Bir IR aktif molekül, dipol momente sahiptir. IR radyasyonu, bir elektrik dipole sahip malzemelerin kovalent bağı ile etkileşime girdiğinde, molekül enerjisi soğur ve bağ ileri geri salınım yapmaya başlar. Kızılötesi radyasyon bir numuneye gönderildiğinde, numune ışığı soğur ve çeşitli titreşim modları oluşturur. Bu absorpsiyon tam olarak moleküldeki bağların doğası ile ilgilidir. Frekans aralıkları, tipik olarak 4000- 400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki dalga sayıları olarak ölçülür. FTIR spektrumu dalga sayısı olarak ölçülür, çünkü dalga sayısı enerji ve frekansla doğrudan ilişkilidir ve böylece spektrumu yorumlamak için kolaylık sağlar.

FTIR, moleküllerde genel olarak organik moleküllerin; gerilme titreşimi, bağ uzunluğundaki değişikliğin nedenleri ve bükülme titreşimi, bağ açısındaki değişikliğin nedenlerinin incelenmesi için kullanılır. Bağ uzunluğundaki değişim genellikle daha yüksek frekansta veya enerjide meydana gelir çünkü gerilme için bükülme titreşimlerine kıyasla daha yüksek enerji gerektirmektedir. Hooke yasasına göre, atomların kütlelerinin artması atomları daha düşük frekansta veya daha düşük enerjide titreştirecektir. Organik moleküllerde en yaygın bağlar C-C, C-H, C-X, C-O, C-N, vs.'dir.

Birden fazla farklı bağ içeren moleküller (örneğin C-C, C=C ve C≡C gibi) absorpsiyon, bağların gücüne göre oluşmaktadır, örneğin üçlü bağ, ikili ve tekli bağa göre daha güçlüdür, bu nedenle C≡C germe titreşimi 2200  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C germe titreşimi 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve C-C bağı 1200  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

**Çizelge 3.2.** Çeşitli fonksiyonel grupların dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ ) cinsinden aralıkları

Aralık ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonksiyonel grup
3200–3550	O-H germe
2500–3000	Karboksilik O-H
3300–3500	N-H esneme, birincil amin iki pik, ikincil amin bir pik verir, üçüncül amin ise hiç pik vermez.
3500–3500	O=C-N-H germe
2260–2220	Nitril (CN)
2950–2850	C-H germe
3010–3100	=C-H germe
1620–1680	C=C germe
1740–1690	Aldehit C=O
1750–1680	Keton C=O
1750–1735	Ester C=O
1780–1710	Karboksilik asit C=O
1690–1630	Amit C=O
2800–2700	Aldehit C-H germe

Organik molekül için kızılötesi spektrum genellikle dört bölüme ayrılabilir:

- 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ : Hidrojenin diğer elementler ile tekli bağ absorpsiyonu, örneğin O-H, N-H ve C-H.
- 2000–2500  $\text{cm}^{-1}$ : Üçlü bağ absorpsiyonu,  $\text{C} \equiv \text{C}$  ve  $\text{C} \equiv \text{N}$ .
- 1500–2000  $\text{cm}^{-1}$ : Çift bağ absorpsiyonu, örneğin,  $\text{C}=\text{C}$  ve  $\text{C}=\text{O}$ .
- 400–1500  $\text{cm}^{-1}$ : 1000 ile 1500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölge genellikle C-O, C-C ve diğer eğilme titreşimleri için kullanılır. 700-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi, genellikle çeşitli bileşikler için benzersiz olan ve nadiren fonksiyonel grupların tanımlanması için kullanılan parmak izi bölgesi olarak adlandırılır (Verma ve diğerleri, 2018).

Organik moleküllerde H-X bağları daha belirgindir. Örneğin, C-H asimetric gerilme titreşimleri yaklaşık 2900  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkar. Aldehit, 2850 ve 2750  $\text{cm}^{-1}$ 'de iki zayıf bant sergiler. Benzen halkasının C=C bağı 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünmektedir ve aromatik hidrojen Ar-H'nin bükülme titreşimi 700  $\text{cm}^{-1}$  bandında görünür. Benzer şekilde,  $\text{CH}_3$

bükülme titreşimleri 1460 ve 1375  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkarken,  $\text{CH}_2$ 'nin bükülme titreşimi 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkar (Çizelge 3.2).

O-H titreşimleri 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkar. O-H grubu moleküller arası herhangi bir başka gruba hidrojen bağı yaparsa, bağı zayıflar ve yaklaşık 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'de veya daha düşük frekansta bir geniş bant görünür. Serbest O-H varlığında yaklaşık 3600  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin bir tepe görünmektedir. N-H bağı ise 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görünmektedir (Çizelge 3.2) (Verma ve diğerleri, 2018).

## 4. BULGULAR

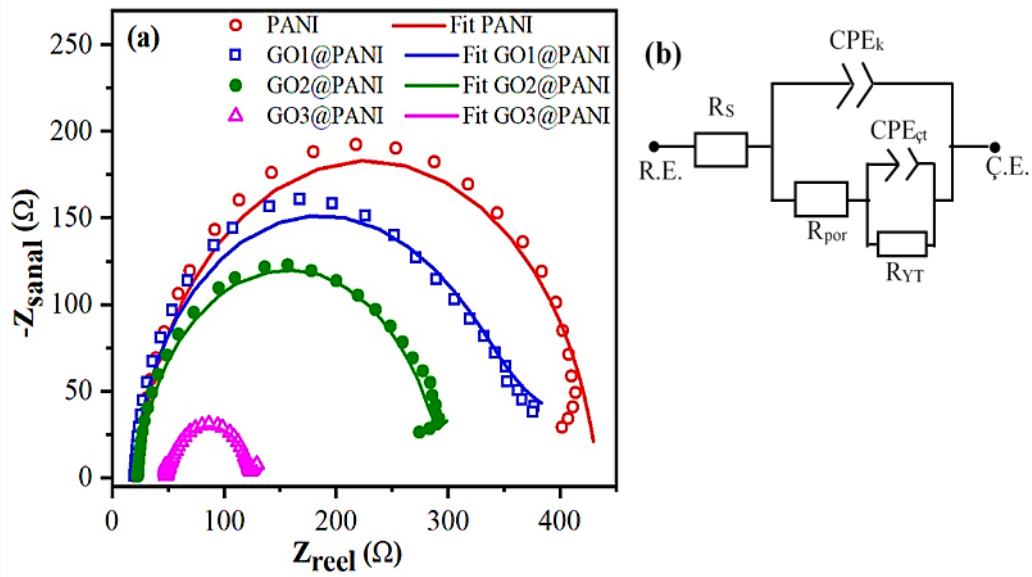
### 4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Çalışmaları

Elektrotların elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonları bir Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen filmlerin EIS verileri, 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'lık sulu çözelti içerisinde 5 mV sabit genlikli bir alternatif potansiyelinde ve 0,2 Hz-300 kHz frekans aralığında alınmıştır. Elektrotların yük taşıma özelliklerini belirlemek için Nyquist grafiği çizildi. Filmlerin Nyquist çizimleri Şekil 4.1a'da gösterilmektedir. Filmlerin her biri için eşdeğer bir devre modeli, Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Ölçülen EIS verileri kullanılarak söz konusu eşdeğer elektronik devre fiti gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1b, elektrotların eşdeğer devre modelini göstermektedir. Eşdeğer devre modelindeki elektronik devre elemanlarının tahmini değerleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur. Çizelge 4.1'de R<sub>s</sub> çözelti direncini, R<sub>YT</sub> yük transfer direncini, R<sub>por</sub> por direncini, CPE<sub>k</sub> ve CPE<sub>ct</sub> sabit faz elemanlarını, n<sub>1</sub> ve n<sub>2</sub> faz kaymasının derecesini ifade eden parametrelerdir. Z<sub>CPE</sub>'nin kapasitif davranışı, n değerine bağlı olarak değişir. n, 1'e eşitse, CPE ideal bir kapasitans özelliği sergiler. n, 0,5'e eşit olduğunda, CPE Warburg davranışı gösterir. n, 0'a eşit olduğunda ise CPE ideal bir direnç gibi davranmaktadır. Sabit faz elemanının (CPE) değeri frekansa bağlı olarak Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanabilir (Al-Enizi, El-Zatahry, Abdullah, Vinu, Iwai, Al-Deyab, 2017):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (4.1)$$

Burada,  $j = \sqrt{-1}$ , Z kapasitörün empedansı, Y<sub>0</sub> frekanstan bağımsız CPE parametresi,  $\omega$  rad/s cinsinden açılal frekans ve n faz kaymasının derecesidir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, çözelti direnci (R<sub>s</sub>) 4,9 ile 48,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  arasında değişmektedir. Her filmin n<sub>2</sub> değerlerinin 1'e yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Bu sonuçlar, PANI/FTO (n<sub>1</sub>=0,926 ve n<sub>2</sub>=0,718), GO2@PANI/FTO (n<sub>1</sub>=0,918 ve n<sub>2</sub>=0,928) ve GO3@PANI/FTO elektrotlarının (n<sub>1</sub>=1,000 ve n<sub>2</sub>=0,833) ideal kapasitör davranışı sergilediğini göstermektedir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, GO3@PANI/FTO elektrodu, diğer elektrotlardan daha hızlı bir yük transfer işlemine sahiptir. Bu, GO3@PANI/FTO

elektrotunun diğerleri arasında en hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olduğu anlamına gelmektedir. PANI/FTO elektrodunun çözelti direnci, diğer GO@PANI/FTO elektrotların dirençlerinden daha azdır (Çizelge 4.1). GO3@PANI/FTO elektrotu, düşük frekans bölgesinde doğrusal bir değişim göstermektedir (Şekil 4.1a). Düz çizgi, çözeltideki elektroaktif iyonların difüzyonunu göstermektedir (Pourfarzad, Shabani-Nooshabadi, Ganjali, 2020). Her elektrotun Nyquist eğrisi bir yarım daireye sahiptir. Nyquist eğrilerinde daha küçük yarım daire çapı, daha düşük yük transfer direnci anlamına gelmektedir (Şekil 4.1) (Shabani-Nooshabadi, Zahedi, 2017). GO yüklemesi arttıkça yarım dairenin çapı azalır (Şekil 4.1a). PANI/FTO, GO1@PANI/FTO, GO2@PANI/FTO ve GO3@PANI/FTO için yük transfer direnci sırasıyla 414,4, 177,2, 97,8 ve 14,6  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir (Çizelge 4.1).



**Şekil 4.1.** a) Sentezlenen elektrotların 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sulu çözeltisi içinde Nyquist grafikleri. b) Nyquist veya EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modeli.

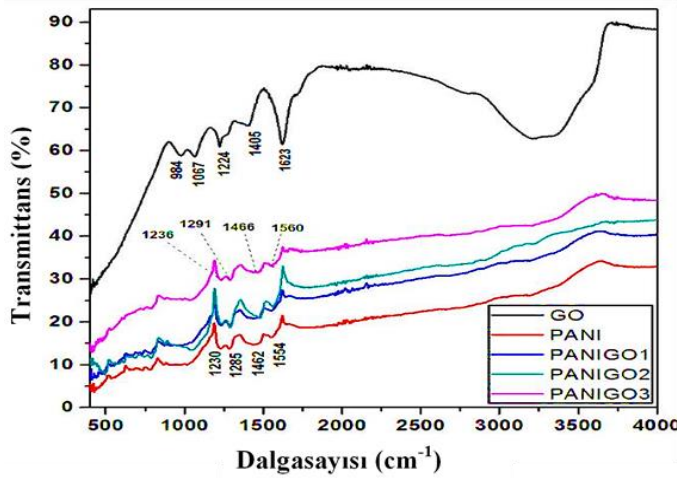
Bir elektrotun enerji depolama özellikleri, elektroaktif yüzey alanına bağlıdır. Elektroaktif yüzey alanı, yük transfer direnci ile ters orantılıdır. GO yüklemesinden sonra PANI/FTO elektrodunun elektroaktif yüzey alanı artmıştır. GO3@PANI/FTO elektrotu en büyük elektroaktif yüzey alanına sahiptir.

**Çizelge 4.1.** Deneysel EIS verilerine fit edilen eşdeğer elektronik devre modelinin devre elemanları

Üretilen film	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{YT}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{por}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_k$ ( $\text{mF} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_1$	$CPE_{ct}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$n_2$	En uygun fit
PANI	4,9	411,4	16,6	0,045	0,926	0,16	0,718	$9,53 \times 10^{-4}$
GO1@PANI	20,4	177,2	301,9	4,7	0,423	25,1	0,959	$9,27 \times 10^{-4}$
GO2@PANI	22,8	97,8	268,6	10,6	0,918	34,2	0,928	$1,10 \times 10^{-3}$
GO3@PANI	48,1	14,6	76,9	0,096	1,000	92,3	0,833	$1,18 \times 10^{-3}$

#### 4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ölçümleri, Perkin Elmer FTIR spektrofotometresi (Spectrum 100) kullanılarak  $4000$  ile  $400 \text{ cm}^{-1}$  arasında gerçekleştirilmiştir. PANI ve GO katkılı PANI elektrotlarının FTIR spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Saf GO ve saf PANI’nin FTIR spektrumları GO@PANI elektrotları ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.2) GO’in PANI matrisine katkılı olduğu görülmektedir. Sade GO’in FTIR spektrumu, karakteristik pikler göstermektedir (Şekil 4.2).  $1067 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik noktası, C-O germe titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1224 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen pik, C-OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık  $1405 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik noktası, C-O-H deformasyonunun varlığını göstermektedir (Hao, Ji, Wu, Yang, 2018).  $1623 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik, oksitlenmemiş grafitin C=C titreşimine karşılık gelir.



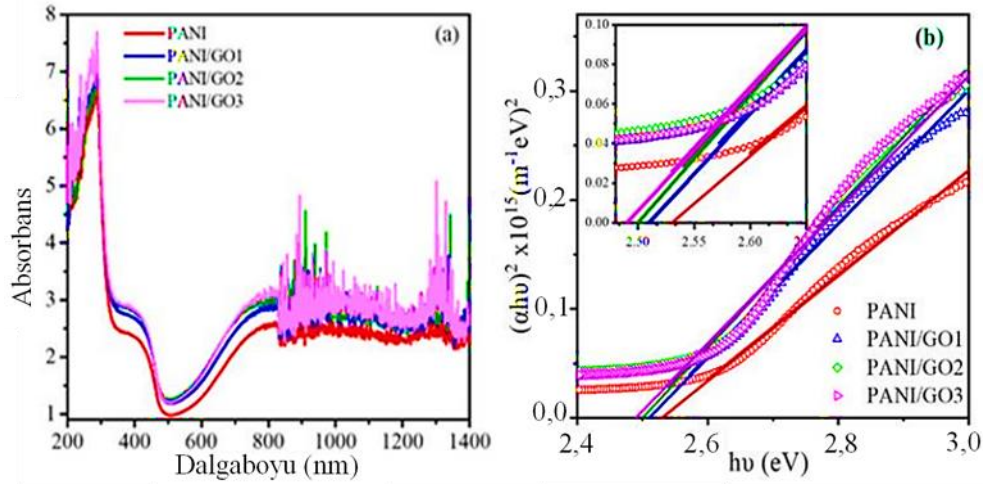
**Şekil 4.2.** Üretilen elektrotların ve saf grafen oksitin FTIR spektrumları.

Son olarak, 3161-3386 cm<sup>-1</sup> arasındaki geniş tepe, karboksil gruplarının O-H gerilmesini ifade eder (Toh, Loh, Kamarudin, Daud, 2014). Saf PANI elektrot karakteristik özellik sergilemiştir. PANI elektrot için, 1230 cm<sup>-1</sup>'deki pik, benzenoid halka titreşimlerinin gerilmesinden kaynaklanır. 1285 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen tepe noktası, kinoid halkalarda C = N gerilmesini ifade eder (Xu ve diğerleri, 2013). 1462 cm<sup>-1</sup>'deki pik noktası, polimer zincir oluşumunu gösteren aromatik halkanın C = C titreşimini göstermektedir. Ayrıca, 1554 cm<sup>-1</sup>'deki pik, bir imin fonksiyonunun varlığını belirtir (İbrahim, 2017). 1000 cm<sup>-1</sup>'in altındaki pikler, düzlem dışı titreşimlerden kaynaklanmaktadır. GO ilavesinden sonra PANI'nin FTIR piklerinin daha yüksek dalga sayılarına kaydığı görülmektedir.

### 4.3. Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi (UV-VIS) Çalışmaları

Üretilen elektrotların ultraviyole-görünür spektrumları (UV-Vis) ölçümleri, bir Shimadzu UV-2600 (Japonya) spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Şekil 4.3 üretilen elektrotların UV-Vis spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.3a'da görüldüğü gibi, elektrotların absorpsiyon verileri GO'in PANI'ye katılmasıyla artmaktadır. Absorbans eğrileri 300 nm ile 820 nm arasındaki bölgede gürültüsüz bir görünüme sahipken, absorbans varyasyonları 300 nm'nin altında ve 820 nm'nin üzerindeki bölgelerde düşük elektronik sinyal/gürültü oranlarına sahiptir (Şekil 4.3a). Tüm elektrotların absorbans eğrileri ~ 500 nm'de minimum absorpsiyon sergilemektedir. UV spektrumları, ilk tepe 288 nm'de, ikinci tepe 386 nm'de ve son tepe 818 nm'de olmak üzere üç absorpsiyon tepe noktası gösterir (Şekil 4.3a). 288 nm'de gözlemlenen ilk absorpsiyon piki, PANI'nin benzenoid halkasının  $\pi-\pi^*$  geçişinden kaynaklanmaktadır (İbrahim, 2017). 382-418 nm'deki ikinci tepe, polaron bant geçişleri nedeniyle oluşur (Abdulla, Abbo, 2012). Son olarak, 774-843 nm'deki geniş tepe, kinoid halkaların uyarma absorpsiyonuna atfedilir. Elektrotların optik enerji bant aralığı Tauc yöntemine göre Denklem (3.19) kullanılarak hesaplandı (Tauc ve diğerleri, 1966). Bu hesaplamalara göre, sırasıyla PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotlar için optik enerji bant aralıkları 2,53 eV, 2,51 eV, 2,50 eV ve 2.49 eV olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). Denklem (3.19)'da n, PANI filmlerinin doğrudan bir bant yapısına sahip olması nedeniyle  $\frac{1}{2}$  olarak alınmıştır.





**Şekil 4.3. a)** Üretilen elektrotların absorbanans spektrumları **b)** Saf PANI ve GO1@PANI elektrotlarının Tauc grafikleri. Ek görüntü,  $E_g$  değerleriyle ilgili büyütülmüş bir ayrıntı vermektedir.

Şekil 4.3b, filmlerin Tauc eğrilerini göstermektedir. Tauc yöntemine göre,  $(\alpha h\nu)^2$ , gelen foton enerjisine ( $h\nu$ ) karşı lineer olarak değişmektedir. Malzemelerin optik bant aralığı, bu doğrusal çizginin  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  olduğu  $h\nu$  eksenine ekstrapolasyonu yapılarak bulunmuştur.

#### 4.4. Mott-Schottky (M-S) Analizleri ve Elektrotların Enerji Band Yapıları

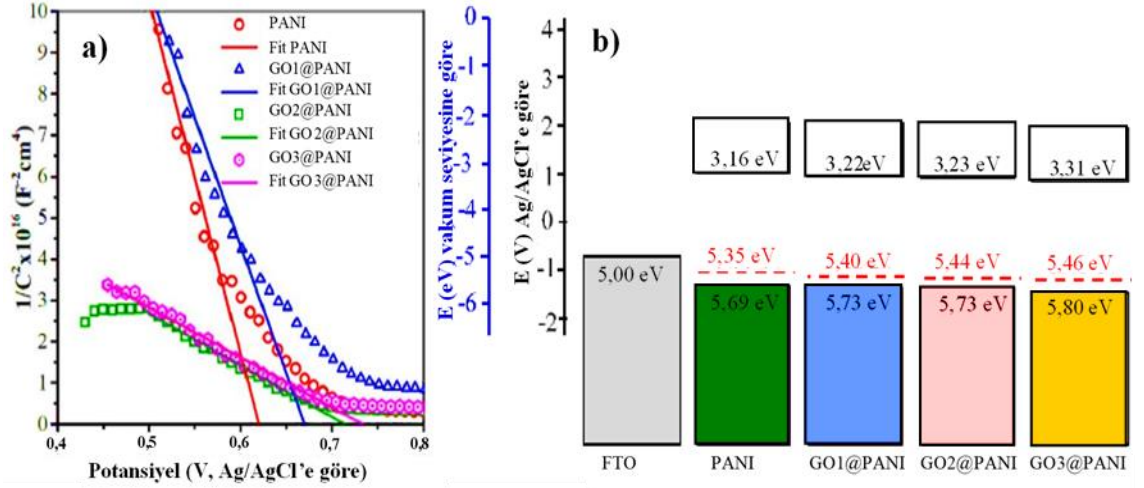
Mott-Schottky (MS) eğrisi, kapasitans ile uygulanan potansiyel arasındaki ilişkiyi verir. MS ölçümleri 0,5 M  $H_3PO_4$  sulu çözeltisinde ve 20 kHz sabit frekansta gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında polianilin dielektrik sabitinin 1,45 ile 1,20 arasında olduğunu belirlendi (Saravanan, Mathai, Venkatachalam, Anantharaman, 2004). Elektrotların MS grafikleri Şekil 4.4a'da gösterilmektedir. Ayrıca elektrotların MS parametreleri de Çizelge 4.2'de listelenmiştir. PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotların düz bant potansiyelleri sırasıyla 0,62 V, 0,67 V, 0,71 V ve 0,73 V olarak bulunmuştur. PANI elektrotunun düz bant potansiyeli, GO katkı miktarına bağlı olarak artmaktadır (Çizelge 4.2). Şekil 4.4a'da, MS eğrilerinin negatif eğimi, üretilen elektrotların hepsinin p-tipi karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.2.** PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotlarının Mott-Schottky parametreleri.

Sentezlenmiş elektrot →	PANI	GO1@PANI	GO2@PANI	GO3@PANI
Fiziksel parametre ↓				
Film kalınlığı (nm)	950	970	988	1072
Düz bant potansiyeli (V/Ag-AgCl)	0,62	0,67	0,71	0,73
Alıcı yoğunluğu, $N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	1,14x10 <sup>14</sup>	1,57x10 <sup>14</sup>	7,80x10 <sup>14</sup>	1,11x10 <sup>14</sup>
$E_F - E_{VB}$ (eV)	0,72	0,71	0,67	0,72
Valans band kenarı (eV/Ag-AgCl)	-6,07	-6,11	-6,11	-6,18
İletkenlik band kenarı (eV/Ag-AgCl)	-3,54	-3,60	-3,61	-3,69
Yasak enerji aralığı, $E_g$ , (eV)	2,53	2,51	2,50	2,49

Elektrotların alıcı yoğunluğu, MS grafiğinin doğrusal kısmının eğimi ve Denklem (3.13) kullanılarak hesaplanmıştır. PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotlar için alıcı konsantrasyonları sırasıyla  $1,14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1,57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $7,80 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ve  $1,11 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. GO'in PANI'ye katkılanmasından sonra elektrotların alıcı yoğunlukları kısmen artmıştır. Değerlik bandındaki hol yoğunluğu ( $N_{VB}$ ) Denklem (3.14) kullanılarak hesaplanmıştır. PANI malzemesinin etkin kütlelerinin yaklaşık  $2 m_e$ 'ye eşit olduğu literatürden bulunmuştur (Lee ve diğerleri, 2006). Elektrotların valans band kenarı,  $E_{VB}$ , Denklem (3.16) kullanılarak hesaplanmıştır. Tahmini  $E_{VB}$  değerleri, PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotları için sırasıyla -6,07, -6,11, -6,11 ve -6,18 eV'a karşılık gelmektedir. Elektrotların iletim band kenarları  $E_{CB} = E_g + E_{VB}$  bağıntısından bulunmuştur. Hesaplanan  $E_{CB}$  değerleri PANI ve PANI-(GO1, GO2 ve GO3) elektrotları için sırasıyla -3,54, -3,60, -3,61 ve -3,69 eV'tur (Çizelge 4.2).

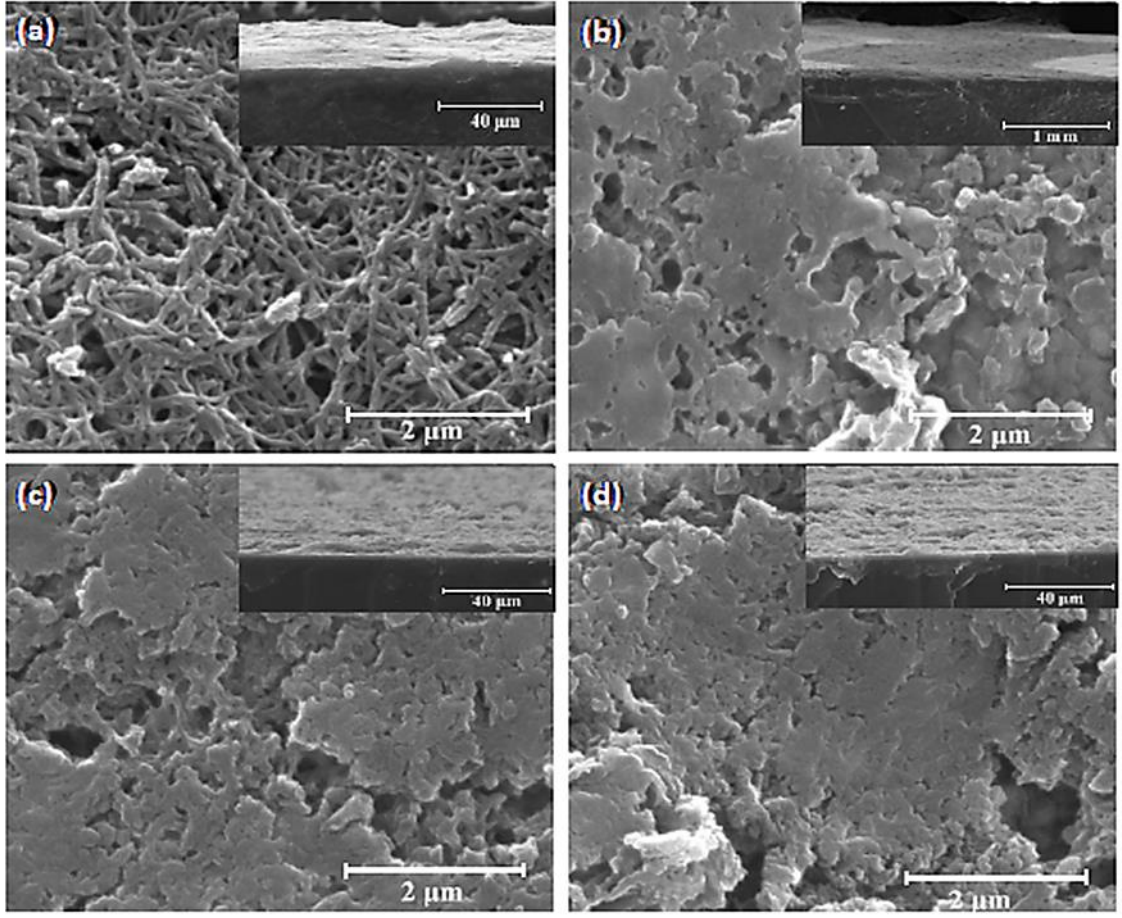
Elektrotların elektronik enerji bant yapıları, elektrotlara ait enerji seviyeleri ile ilgili elde edilen tüm veriler dikkate alınarak oluşturuldu (Şekil 4.4b). Helander ve arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmaya göre, ticari FTO'nun iş fonksiyonu 5,0 eV'tur (Helander, Greiner, Wang, Tang, 2011). Bu nedenle FTO'nun iş fonksiyonu enerji bant diyagramında 5,0 eV olarak alınmıştır.



**Şekil 4.4. a)** Saf PANI ve farklı GO katkılmasına sahip PANI elektrotlarının Mott-Schottky eğrileri. **b)** Üretilen elektrotların elektronik enerji bant yapıları. Enerji seviyeleri, vakum seviyesine ve Ag/AgCl referans elektroduna göre göreceli olarak gösterilmiştir.

#### 4.5. Elektrotların Yüzey Analizi

Elektrotların morfolojisi, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) (FEI Quanta 200 F) ile incelenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrot malzemesinin aktif bölgesinde gerçekleştiğinden, aktif malzemenin yüzey morfolojisi süperkapasitör özelliklerinde önemli bir rol oynar. PANI'nin FESEM görüntüleri ve GO katkılı PANI elektrotlarının FESEM görüntüleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Şekil 4.5a'da PANI, fibril oluşumlu bir yüzeye sahiptir ve bu nanofibril yapıları FTO yüzeyi üzerine rastgele dağılmıştır. Ayrıca, elektrot yüzeyinde nanofibrillerin varlığı, elektropolimerizasyon sırasında PANI'nin karakteristik üretim sürecini doğrulamaktadır (Firat ve Peksoz, 2017).



**Şekil 4.5.** a) Saf PANI, b) GO1@PANI, c) GO2@PANI ve d) GO3@PANI elektrotlarının FESEM görüntüleri. (Ekler, filmlerin kesit görüntülerini göstermektedir.)

Şekil 4.5b ve 5d'de görüldüğü gibi, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI morfolojilerinin katkısız PANI elektrotunun morfolojisinden farklı olduğu açıktır. GO'ın PANI'ye katıldıktan sonra, morfolojideki PANI nanolifleri ile birbirine bağlı GO tabakaları açık bir şekilde görünmektedir. Böyle gözenekli yapılar, elektrolit iyonlarının ve yüklerin aktif malzemenin yüzeyine nüfuz etmesini kolaylaştırır, bu faradik reaksiyonlar sırasında elektron transferini ve elektrotun spesifik yük kapasitansını büyük ölçüde geliştirir. GO tabakaları ile çevrili uzun PANI nanoliflerinin çok katmanlı yapı özelliklerinin tipik olduğu ve esas olarak elektropolimerizasyon sırasında polimer matrisi ile GO arasındaki elektrostatik ( $\pi$ - $\pi$  ve van der Waals) etkileşimlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Maity, Hatui, Sahoo, Saren, Nayak, 2019). Şekil 4.5'in içindeki ilave şekilde tüm FESEM kesit görüntüleri gösterilmiştir, bu kesit görüntülerinde de PANI ve GO katkılı PANI ince filmlerinin FTO yüzeyi ile uyumlu olduğunu görülmektedir.

## 4.6. Elektrotların Elektrokimyasal Analizleri

PANI ve GO@PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansı, 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisinde üç elektrotlu hücre sistemi ile döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri ile gerçekleştirilmiştir.

### 4.6.1. Döngüsel voltametri analizleri

Şekil 4.6, -0,2 ile +0,71 V arasında değişen potansiyel pencerede 10, 30, 50, 70 ve 100 mVs<sup>-1</sup> gibi beş farklı tarama hızında PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotlarının CV eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.6a'da görülen CV eğrilerinde, PANI'nin oksitlenmiş formlarının geçişinin neden olduğu çoklu redoks tepe noktalarına sahip olduğu görülmektedir (Tabrizi, Arsalan, Mohammadi, Ghadimi ve Ahadzadeh 2018). Bu PANI'nin pseudokapasitif özelliğinden ve faradik reaksiyonların birleşik rolünün tipik bir katkısından kaynaklanmaktadır (Viswanathan, Prakashaiyah, Subburaj, Shetty, 2019). Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, tüm filmler aynı katodik ve anodik pik çiftini sergiler ancak bu pikler PANI ve GO arasındaki sinerjistik etkinin varlığından dolayı farklı yerlere kaymaktadırlar (Liu, Zhang, Song, Chen, Zhou, Ma, 2014). Şekil 4.7, 30 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elektrot malzemelerinin CV eğrilerinin bağlı bir karşılaştırmasını göstermektedir. CV eğrilerindeki maksimum alan, GO3@PANI tarafından sergilenmektedir ve diğer nanokompozit elektrotlardan daha yüksek yük depolama kapasitesini ortaya koymaktadır. CV eğrilerindeki alan, GO'in PANI'ye katkılanması arttıkça artmaktadır (Şekil 4.7).

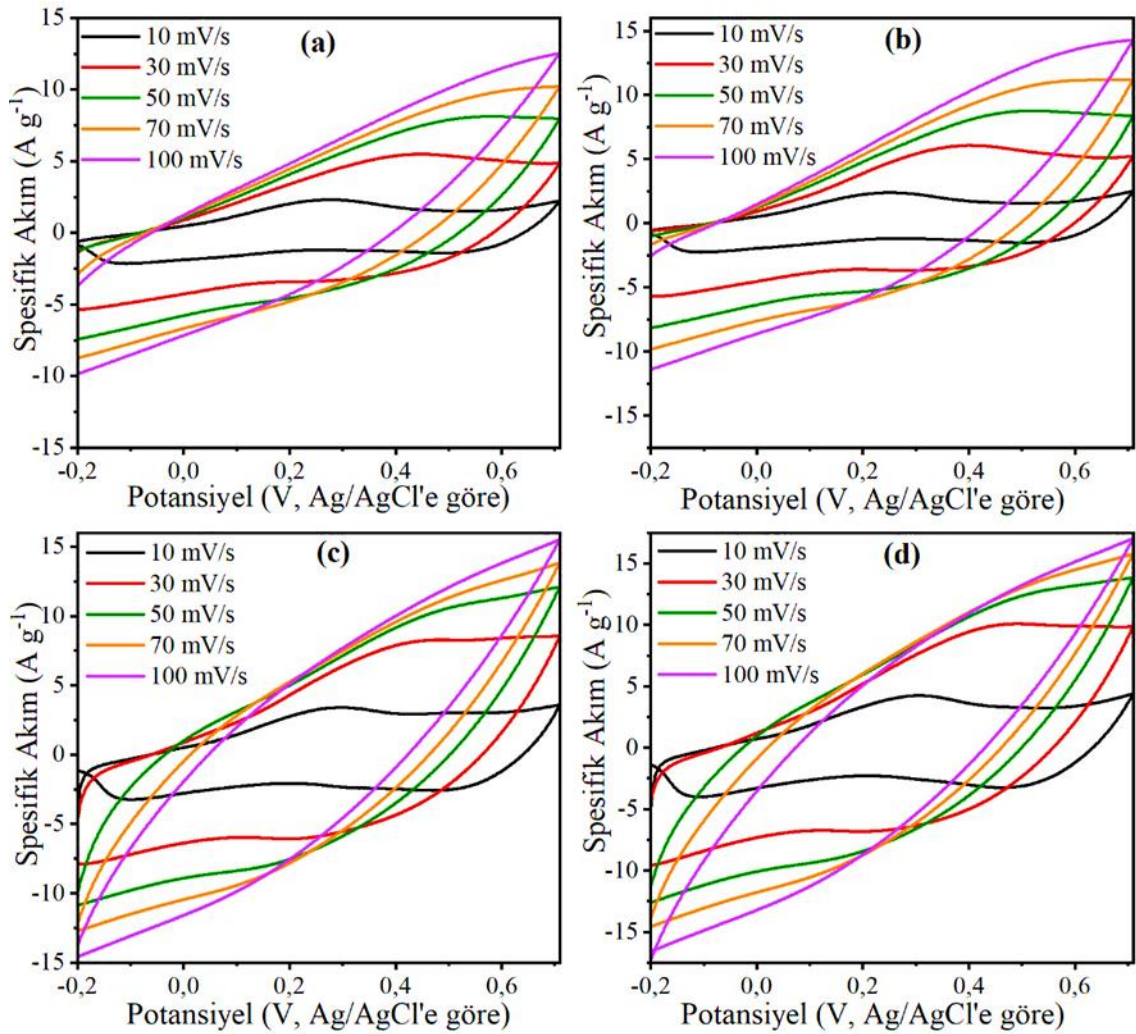
CV eğrilerinden elektrotların spesifik kapasitans değerleri aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir (Lokhande, Hussain, Shelke, Lokhande, Ji, 2021):

$$C_m = \frac{1}{m v (V_b - V_a)} \int_{V_a}^{V_b} i dV \quad (4.2)$$

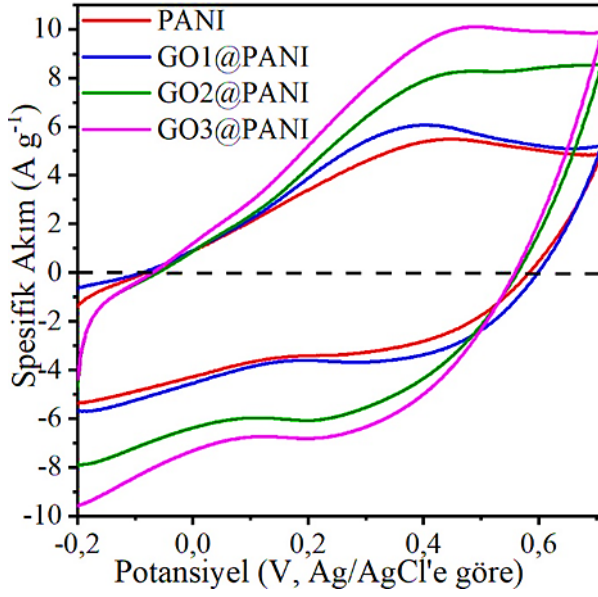
Burada, C<sub>m</sub> (F g<sup>-1</sup>) özgül kapasitansı, i(A) akımı, m(g) alttaş üzerine kaplanmış numunenin kütlesi, v (V s<sup>-1</sup>) potansiyel tarama hızı, V<sub>b</sub> - V<sub>a</sub> (V) farkı ise CV testlerinin potansiyel penceresidir. Aktif kütle, GO1@PANI elektrotu için 0,8 mg ve PANI,



GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotları için 1 mg'dır. Spesifik kapasitans değerleri Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır ve tarama hızına bağlı olarak spesifik kapasitansın değişimi Şekil 4.6a'da gösterilmektedir. Diğer tarama hızlarıyla karşılaştırıldığında, 10 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında tüm numuneler için en yüksek kapasitans elde edilmiştir. 10 mV s<sup>-1</sup>'deki spesifik kapasitanslar, PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotları için sırasıyla 128, 134, 201 ve 238 F g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Tüm potansiyel tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri içinde kalan kapalı alan değerlendirildiğinde, GO3@PANI, elektrotlar arasında en yüksek alana sahiptir. Bu GO'in optimize edilmiş katkılama oranı ile PANI'nin iletkenliğinin geliştirilmesine atfedilebilir.



**Şekil 4.6.** 10 mV s<sup>-1</sup> ile 100 mV s<sup>-1</sup> arasındaki çeşitli tarama hızlarında a) PANI, b) GO1@PANI, c) GO2@PANI ve d) GO3@PANI'nin CV eğrileri



Şekil 4.7. 30 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında GO@PANI elektrotlarının CV eğrileri.

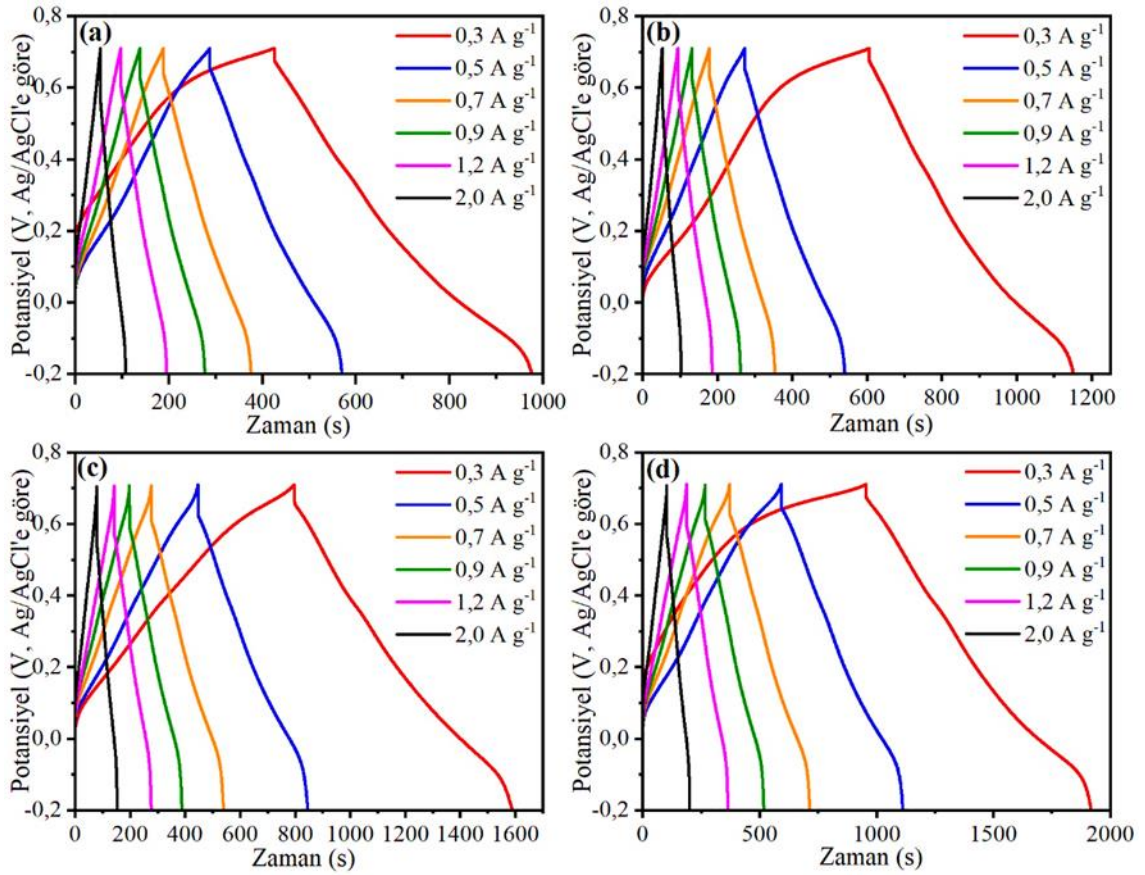
#### 4.6.2. Galvanostatik şarj-deşarj testleri

Şekil 4.8, 0,3 A g<sup>-1</sup> ile 10 A g<sup>-1</sup> arasında değişen beş farklı spesifik akımı altında kaydedilen PANI ve GO katkılı PANI elektrotlarının GCD eğrilerini göstermektedir. Tüm GCD eğrileri, PANI elektrotunun pseudokapasitif özelliğinden dolayı lineer çizgiden bir sapma göstermektedir. GO3@PANI elektrotu, diğer elektrotlardan daha uzundeşarj süresine sahiptir ve bu da en iyi enerji depolama kapasitesine sahip olduğu anlamına gelir. Bu çalışmada, GCD eğrileri doğrusal değildir (Şekil 4.8). Bu nedenle GO@PANI elektrotlarının kapasitans hesaplamaları içindeşarj eğrisinin altında kalan alanın bulunması gerekmektedir. Üretilen elektrotların spesifik kapasitansı, aşağıdaki ifadeye göredeşarj eğrisinin alanından hesaplanmaktadır (Shinde, Seo, Ray, Jun, 2019):

$$C_s = \frac{I}{m \Delta V^2} \int V dt \quad (4.3)$$

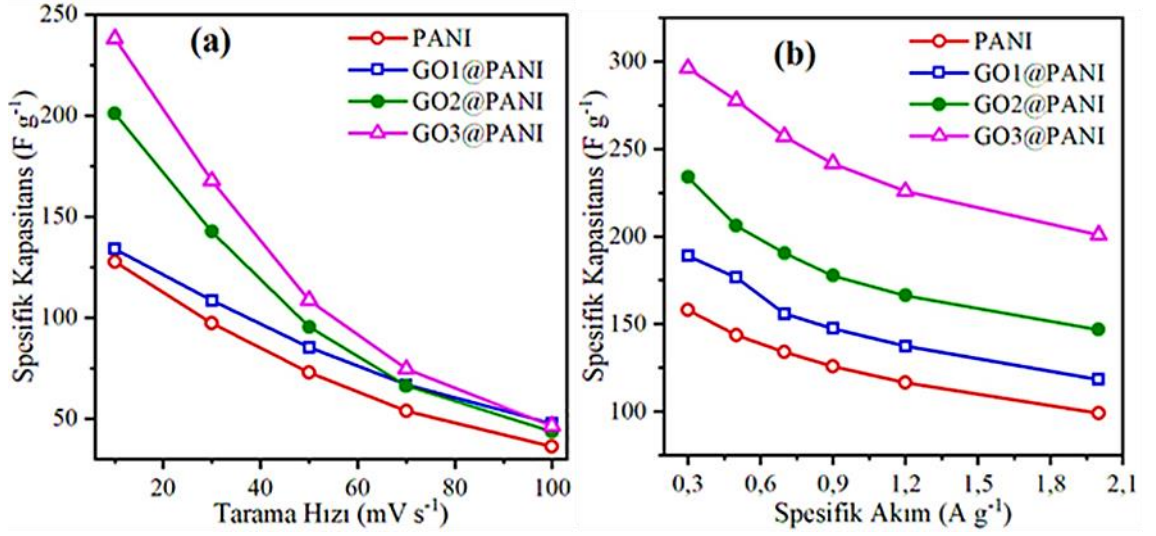
Burada C<sub>s</sub>, elektrotun spesifik kapasitans (F g<sup>-1</sup>) değerini temsil eder, I(A) akım yoğunluğudur,  $\int V dt$ deşarj eğrisinin altındaki yüzey alanıdır, t(s)deşarj süresidir, m(g) aktif maddesinin FTO alttaş üzerindeki kütlesidir ve  $\Delta V(V)$ deşarjın voltaj aralığıdır. Spesifik kapasitans, tüm elektrot malzemeleri için 0,3 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda en büyük

değeri alır.  $0,3 \text{ A g}^{-1}$ 'deki spesifik kapasitans,  $158 \text{ F g}^{-1}$ 'dan (saf PANI elektrotu için)  $296 \text{ F g}^{-1}$ 'a ( $\text{GO3@PANI}$  elektrotu için) yükselmiştir (Şekil 4.9). GO katkılama seviyesinin artmasına bağlı olarak spesifik kapasitans artar. PANI matrisi içinde GO'ın tek tip katkılanması, elektrot malzemesinde hem yük aktarım hem de iyon aktarım mekanizmalarını geliştirmiş ve geliştirilmiş kinetik sonucunda elektrotun daha yüksek spesifik kapasitans verilerine sahip olmasına neden olmuştur.



**Şekil 4.8.**  $0,3$  ile  $10 \text{ A g}^{-1}$  arasında değişen farklı akım yoğunluklarında  $\text{GO@PANI}$  elektrotlarının GCD eğrileri.

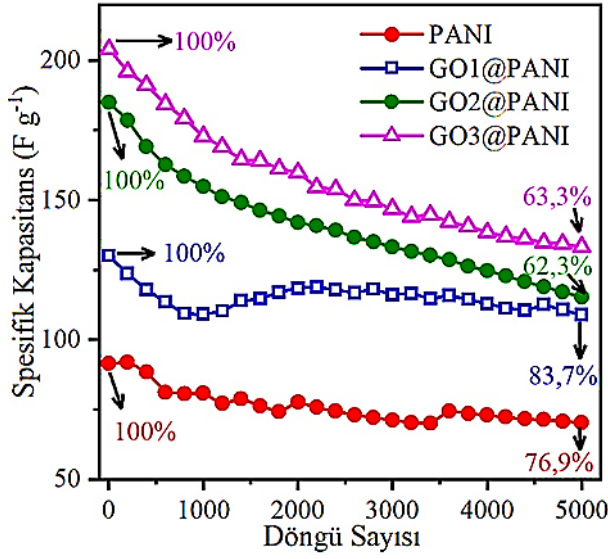




Şekil 4.9. a) Spesifik kapasitans- tarama hızı b) Spesifik kapasitans- spesifik akım.

#### 4.6.3. Döngü kararlılığı analizi

Üretilen elektrotların çevrim kararlılığı ölçümleri, elektrot malzemelerinin enerji depolama performansını anlamak için en önemli testlerden birisidir. Sentezlenen GO@PANI elektrotlarının uzun süreli döngü kararlılığı çalışmaları, 0,4 A g<sup>-1</sup>'lık spesifik akımda 5000 şarj-deşarj döngüsü boyunca gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da gösterilmiştir. 5000 döngüden sonra, spesifik kapasitans saf PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI için başlangıç değerlerinin sırasıyla %76,9, %83,7, %62,3 ve %63,3'üne kadar düşmüştür (Şekil 4.10). GO oranı arttıkça PANI bazlı elektrotların kapasitansında hafif bir artış gözlemlendi. GO gibi karbon bazlı malzemelerden oluşan kompozit elektrotların şarj-deşarj döngü ömrünü ve performansını artırmaktadır. Bu sonuçlar ayrıca süperkapasitörlerde kullanılan PANI bazlı elektrot malzemelerinin tasarımında GO'in olağanüstü elektrokimyasal katkılarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.10. Üretilen PANI ve PANI-(GO1, GO2 ve GO3) elektrotlarının 0,4 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda döngü performansı.

#### 4.6.4. Enerji ve güç yoğunluğu analizleri

Elektrotların farklı akım yoğunluklarındaki Ragone grafiği Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Elektrotların spesifik enerjisi ve spesifik güç yoğunluğu sırasıyla Denklem (4.3) ve (4.4) kullanılarak hesaplanmıştır (Gupta ve diğerleri, 2021):

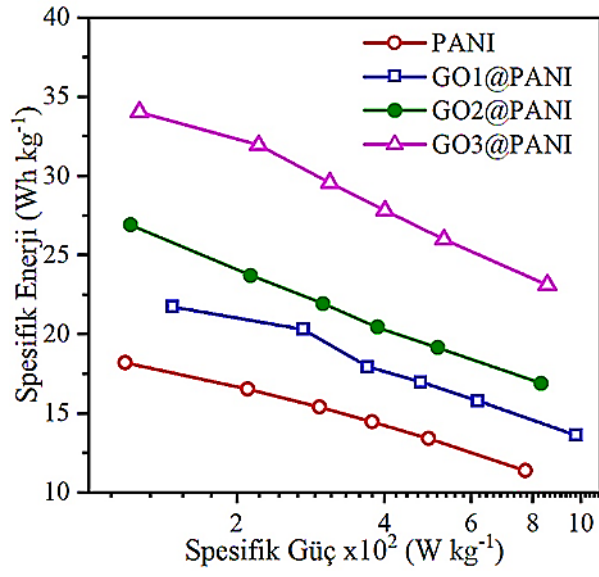
$$E_d = \frac{1}{2 \times 3.6} C_s \Delta V^2 \quad (4.4)$$

$$P_d = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad (4.5)$$

Burada, E spesifik enerjisi, C spesifik kapasitansı,  $\Delta V$  toplam potansiyel pencereyi, P spesifik gücü ve  $\Delta t$  deşarj süresini temsil etmektedir. Elektrotların toplam potansiyel pencereleri 0,91 V olarak belirlenmiştir.

Saf PANI elektrodu, 0,3 A g<sup>-1</sup>'lık belirli bir akım yoğunluğunda 18 W h kg<sup>-1</sup>'lık bir spesifik enerjiye ve 119 W kg<sup>-1</sup>'lık bir spesifik güce sahiptir. GO3@PANI elektrotları 23-34 Wh kg<sup>-1</sup> arasında önemli bir spesifik enerji sergilemekte ve buna karşılık gelen spesifik gücün de 858-127 W kg<sup>-1</sup> arasında olduğu bulunmuştur (Şekil 4.11). Şekil 4.11'de

görüldüğü gibi, PANI matrisine GO katkılanmasına bağlı olarak enerji depolama performansı artmaktadır.



Şekil 4.11. Saf PANI ve GO@PANI elektrotlarının Ragone grafikleri.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Sınırlı ham petrol ve küresel ısınma nedeniyle, düşük karbonlu ve sürdürülebilir bir ekonominin gelecekteki gelişimini karşılamak için şarj edilebilir pillere ve süperkapasitör teknolojisine artan bir ihtiyaç vardır. Şarj edilebilir piller, elektronik cihazlar (özellikle elektrikli araçlar) için umut verici güç cihazları ve rüzgâr veya güneş enerjisi gibi sürdürülebilir enerji için verimli enerji depolama cihazları olarak kabul edilmektedir. Süperkapasitörler, pillerden çok daha fazla güç yoğunluğu sağlarlar çünkü yük depolama işlemi, elektrot içinde iyon difüzyonu olmadan elektrot malzemelerinin yüzey reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bu yüzden süperkapasitörler, yüksek güç ve hızlı enerji aktarımı gerçekleştirdiğinden şarj edilebilir pillere umut verici bir alternatif veya tamamlayıcı olabilmektedir.

PANI malzemeler pseudokapasitör özellik göstermektedir ancak verimli bir kapasitör elektrotu üretmek için PANI materyalinin iletkenliğinin yanı sıra enerji depolama özelliklerinin de geliştirilmesi gerekmektedir. PANI materyaline farklı miktarlarda GO katkılarak PANI'nin spesifik kapasitansı ve deşarj süresi artırılarak enerji ve güç yoğunluğunun geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, PANI türlerinin döngü stabilitesi de çözülmesi gereken bir sorundur. GO'in PANI ile kimyasal olarak birleştirilmesi malzemenin bu tür enerji depolama özellikleri iyileştirilebilir. Bu amaçla tez kapsamındaki çalışmalar PANI'nin spesifik kapasitans, spesifik enerji, spesifik güç ve şarj-deşarj döngü kararlılığı gibi özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda tez kapsamında, FTO alıtışlarının üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilen grafen oksit@polianilin (GO@PANI) kompozit elektrotlarının enerji depolama ve yarı iletken özelliklerini incelenmiştir.

Mott-Schottky çalışmaları, tüm elektrotların  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  alıcı yoğunluğu ile p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Fermi enerji seviyesi, PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI elektrotları için sırasıyla -5,35, -5,40, -5,44 ve -5,46 eV olarak belirlenmiştir. GO@PANI hibrit malzemelerinin spesifik kapasitansı, Fermi enerji seviyesi azaldıkça artar. Saf PANI elektrotu, 0,3 A g<sup>-1</sup>'lık sabit bir akım yoğunluğunda

118,8 W kg<sup>-1</sup>'a karşılık gelen spesifik güç ile 18,2 W h kg<sup>-1</sup>'lık spesifik enerji sergilemektedir.

GO'in katkılanma miktarına bağlı olarak, 2,0 A g<sup>-1</sup>'daki spesifik enerji değerleri sırasıyla saf PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI için 11,4, 13,6, 16,9 ve 23,1 Wh kg<sup>-1</sup> ve karşılık gelen spesifik güç değerleri de 773,6, 980,0, 832,9 ve 857,8 W kg<sup>-1</sup>'dir. Bu sonuçlar, PANI'ye GO yüklemesinin elektrotların spesifik enerjisini ve spesifik güç yoğunluklarını artırdığını açıkça göstermektedir. Bu, elektrotların süper kapasitör uygulamaları için daha iyi hale geldiğinin bir göstergesidir. Kompozit GO@PANI elektrotlar, 0,4 A g<sup>-1</sup>'lık sabit bir akım yoğunluğunda 5000 döngüye kadar şarj-deşarj döngüsü ile test edilmiştir. Elde edilen kapasitans tutma değerleri, üretilen elektrotların iyi elektrokimyasal kararlılığının bir göstergesi olan PANI, GO1@PANI, GO2@PANI ve GO3@PANI için sırasıyla %62, %63, %77 ve %84'tür. Elektrotların enerji depolama performansını arttırmak için farklı GO kütlesi PANI'ye yüklendi. Sonuçlar, üretilen GO@PANI elektrotlarının büyük miktarlarda enerji depolayabildiğini ve yüksek döngü kararlılığını sürdürebildiğini göstermektedir. Bu, süperkapasitör cihazlarda GO@PANI kompozit malzemelerinin umut verici potansiyelini göstermektedir.

Sonuç olarak, PANI/GO nanokompozit elektrotlar, bir süperkapasitör elektrot malzemesi olarak umut verici bir aday olduğu kanıtlanan yüksek döngüsel kararlılık ve yüksek elektrokimyasal performans sergilemiştir.

PANI tabanlı elektrotlarda ilgili daha önce rapor edilmiş literatür çalışmalarının sonuçları Çizelge 5.1'de listelenmiştir. Farklı konfigürasyonlara sahip PANI tabanlı elektrotların spesifik kapasitans, kapasitans tutma, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri ile bu tez kapsamında elde edilen sonuçların kıyaslanabilir olduğu görülmektedir (Çizelge 5.1).

**Çizelge 5.1.** Literatürde daha önceden üretilmiş PANI tabanlı bazı elektrotların enerji depolama performansları

Elektrot Malzeme	Elektrolit	Voltaaj aralığı	Spesifik kapasitans	Kapasitans Tutma	Enerji yoğunluğu	Güç yoğunluğu	Kaynak
PANI (CP üzerinde lifli ağlar)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,6 V arası	455,1 F/g (0,5 A/g)	% 80,2	-	-	(He vd., 2019)
		-0,4 ile 0,6 V arası	375,6 F/g (0,5 A/g)				
		-0,2 ile 0,8 V arası	225,6 F/g (0,5 A/g)				
CNT/PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,6 V arası (Ag/AgCl)	475 F/g (1 A/g da)	100 A/g' da % 98	-	-	(Stott vd., 2020)
CNF-PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,8 V arası (Ag/AgCl)	638 F/g (2 A/g da)	1000 döngüde % 90	-	-	(Yan vd., 2011)
PANI/CFC	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 1,0 V arası	808 F/g (1,3 A/g' da) 749 F/g (16,5 A/g' da)	% 93	36,35 Wh/kg	422,15 W/kg	(Ma vd., 2016)
PANI/CNTs	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,6 V arası	1005 F/g (2,0 A/g da) 823 F/g (5,0 A/g' da) 508 mF cm <sup>-2</sup> (5 mV/s'de)	-	-	-	(Xia vd., 2019)
RGO-PANI	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 2 V arası	490 F/g	-	-	-	(Arjun vd., 2018)
PANI-rGO	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8 V arası	429 F/g (1 A/g' da)	5000 döngüde % 87	38,2 Wh/kg	3,72 kW/kg	
PANI-rGO PANI	1 mM catechol + 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 1,2 V arası (Ag/AgCl)	1967 F/g (1 A/g' da) 319 F/g (30 mV/s'de) 409 F/g (1 A/g' da)	5000 döngüde % 89,7	393,4 Wh/kg 81,8 Wh/kg	9,83 kW/kg 7,7 kW/kg	(Mousavi vd., 2017)
rGO/PANI PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,8 V arası	438,8 F/g (0,5 A/g' da) 763 F/g (0,5 A/g da)	2000 döngüde % 76,5	-	-	(Hong vd., 2017)
RGO PANI-HS RGO/PANI-HS	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,8 V arası (SCE)	189 F/g (1 A/g' da) 419 F/g (1 A/g' da) 529 F/g (0,5 A/g' da)	1000 döngüde % 51 1000 döngüde % 85	-	-	(Dai vd., 2016)
PANI@rGO			285 F/g (1 A/g' da (2 e.s.))	-	-	-	
rGO (foam) PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8V arası (AgCl/Ag)	701 F/g (1 A/g' da) 59 F/g (1 A/g' da) 99 F/g (1 A/g' da)	1000 döngüde % 92	-	-	(Sun vd., 2015)
RGO-F/PANI RGO-F	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,8 V arası	790 F/g (1 A/g da), (205,4 F cm <sup>-3</sup> 'te) 90 F/g (1 A/g' da)	5000 döngüde % 80	17,6 Wh/kg 2,2 Wh/kg	98 kW/kg 90,3 kW/kg	(Yu vd., 2015)
3D-RGO/PANI			385 F/g (0,5 A/g da)	5000 döngüde % 88	-	-	
3D-RGO	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,7 V arası	362 F/g (1 A/g' da) ~120 F/g (0,5 A/g' da)	(5 A/g da) 5000 döngüde (5 A/g) % 90	-	-	(Meng vd., 2013)

**Çizelge 5.1.** Literatürde daha önceden üretilmiş PANI tabanlı bazı elektrotların enerji depolama performansları (devam)

3D-rGO/PANI 3D-rGO rGO	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 ile 0,8 V arası	243 F/g (1 A/g'da) 88,9 F/g (1 A/g'da) 19,5 F/g (1 A/g'da)	1000 döngüde % 87 1000 döngüde % 85 -	-	-	(Tang vd., 2015)
PAGO(1:1) PANI RGO	1 mol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,6 V arası (Ag/AgCl)	520,3 F/g (0,25A/g'da) 343 F/g (0,25A/g'da) 154 F/g (0,25A/g'da)	- 500 döngüde % 89 -	-	-	(Yang vd., 2014)
PAGOs PANI GOs	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8 V arası (AgCl/Ag)	320 -158 F/g (0,1-1A/g) 420 -130 F/g (0,1-1A/g'da) 0,8 F/g (0,1-1A/g'da)	400 döngüde % 70 -	-	-	(Zhang vd., 2010)
Grafen/PANI G-kağıt	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8 V arası (SCE)	233 F/g, (135 F cm <sup>-3</sup> 'te) 147 F/g, (64 F cm <sup>-3</sup> 'te)	- -	-	-	(Wang vd., 2009)
PANI-GO PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8 V arası (SCE)	555 F/g (0,2 A/g'da) ve 227 F/g (2 A/g'da) 298 F/g (0,2 A/g'da)	2000 döngüde % 92 2000 döngüde % 74	-	-	(Xu vd., 2010)
PAGTs PANI	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,8 V arası AgCl/Ag	115-526 F/g (1-0,2 A/g'da) 130-264 F/g (1-0,2 A/g'da)	500 döngüde % 74 500 döngüde % 43	-	-	(Mao vd., 2012)
CNT@PANI	1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0 ile 1,0 V arası (SCE)	~240 mF cm <sup>-2</sup> (1 mA'de)	- -	-	-	(Liang vd., 2018)
PANI/MWC NTs PANI	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,2 ile 1,2 V arası Ag/ AgCl	641-764 F/g (0,5 A/g'da) 405 F/g (0,5 A/g'da)	- -	-	-	(Xiong vd., 2019)
PANI GO1@PANI GO2@PANI GO3@PANI	0,5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-0,2 ile 0,71 V arası Ag/ AgCl	128 134 201 238 F/g (10 mV/s) 158 - 296 F/g (0,3 A/g)	%76,9 %83,7 %62,3 %63,3 (5000 döngüde)	11,4 13,6 16,9 23,1 (Wh / kg)	773,6 980,0 832,9 857,8 (W / kg)	Bu çalışma

Süperkapasitörler için ana zorluk, onları mevcut şarj edilebilir pillerinkine yakın yüksek bir enerji yoğunluğuna ulaştırmak ve aynı zamanda yüksek güç ve uzun çevrim ömrü gibi doğal özelliklerini korumaktır. Elektrotun kapasitansını geliştirmek ve yüzey alanını arttırmak için gözenekli ve nano boyutlu elektrot malzemeler üretilmelidir. Ayrıca hücre voltajını (V) artırmak için iki elektrot türü arasındaki potansiyel boşluğu verimli bir şekilde kullanabilen hibrit/asimetrik süperkapasitörler geliştirilmelidir.

Polimerlerin (veya karbon/metal oksitlerin) arayüzlerindeki etkileşimler, etkin yük aktarımını sağlayamadıkça depolama kapasitesi sınırlı difüzyon sebebiyle mevcut hıza bağlı kalmaktadır. Bu sorunu çözmek için iletken polimer tabakasının karbon nanomalzeme/metal oksit ikili hibritler ile kaplanması önerilmektedir. İletken polimer elektrot malzemelerin bu strateji ile üretilmesi (nanokarbon/metal oksit/polimer üçlü hibrit elektrot stratejisi) malzemeye ek yük depolama işlemi, etkin yük aktarımı için ek elektron iletim yolu ve iyi ara bağlantı ve yapı kararlılığı sunmaktadır.



## KAYNAKLAR

Abdelhamid, M.E., O'Mullane, A.P. and Snook, G.A., (2015). Storing energy in plastics: A review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage. *RSC Advances*, *RSC Adv.*, 2015, 5, 11611, <https://doi.org/10.1039/c4ra15947k>.

Abdulkarim, A., Hinkel, F., Jansch, D., Freudenberg, J., Golling, F.E. ve Müllen, K., (2016). A New Solution to an Old Problem: Synthesis of Unsubstituted Poly(paraphenylene). *Journal of the American Chemical Society*, 138(50), pp.16208–16211. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10254>.

Abdulla, H.S. ve Abbo, A.I., (2012). Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole. [online] *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 10666 – 10678, Available at: <[www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)>.

Alan J. Heeger, (2001). Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, pp.2591–2611.

Al-Enizi AM., El-Zatahry AA., Abdullah AM., Vinu A., Iwai H., Al-Deyab SS., (2017), High electrocatalytic performance of nitrogen-doped carbon nanofiber-supported nickel oxide nanocomposite for methanol oxidation in alkaline medium, *Applied Surface Science*, (401), 306-313. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.038>

Almeida, M.A.P. ve Maciel, A.P., (2018). Optical spectroscopy and its applications in inorganic materials. In: *Handbook of Materials Characterization*. Springer International Publishing, pp.293–315. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_8).

Canal-Rodríguez, M., Arenillas, A., Menéndez, J.A., Beneroso, D. ve Rey-Raap, N., (2018). Carbon xerogels graphitized by microwave heating as anode materials in lithium-ion batteries. *Carbon*, 137, pp.384–394. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.045>.

Chaudhari, S., Sharma, Y., Archana, P.S., Jose, R., Ramakrishna, S., Mhaisalkar, S. ve Srinivasan, M., (2013). Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), pp.1660–1668. <https://doi.org/10.1002/app.38859>.

Chiang CK. Fincher, CR.P.Jr.Y.H.AJ., (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett*, 39(17), pp.1098–1101.

Cho, S., Shin, K.H. ve Jang, J., (2013). Enhanced electrochemical performance of highly porous supercapacitor electrodes based on solution processed polyaniline thin films. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(18), pp.9186–9193. <https://doi.org/10.1021/am402702y>.

Choudhary, R.B., Ansari, S. ve Purty, B., (2020). Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PIIn) based hybrid electrode materials for

supercapacitor application: A review. *Journal of Energy Storage*, <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101302>.

Colinge, J.P. and Colinge, C.A., (2005). *Physics Of Semiconductor Devices*. New York: Kluwer Academic Publishers.

Cui, Q., Zhou, J., Shi, W., Zhong, J. ve Mi, H., (2013). Network-like bulks assembled from highly crystalline polyaniline nanofibers for supercapacitors. *Materials Letters*, 107, pp.141–143. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.135>.

Cuniberti G. Fagas G. Richter K. ve Beig, R., (2005). *Lecture Notes in Physics*. New York: 680 (Springer, Berlin Heidelberg).

Diltemiz S.E., S.Y., Yılmaz F., E.E.B.H.Ö.A.Ç.Y.Ş.M.Ö.A., (2011). *Aletli Analiz Laboratuvarı*. Anadolu University yay. Eskişehir.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. ve Ruoff, R.S., (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, <https://doi.org/10.1039/b917103g>.

Dubey, R. ve Guruviah, V., (2019). Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. *Ionics*, <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02874-0>.

Eftekhari A., Li L., Yang Y., (2017), Polyaniline supercapacitors, *Journal of Power Sources* 347 (2017) 86-107. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.054>

Fic, K., Platek, A., Piwek, J. ve Frackowiak, E., (2018). Sustainable materials for electrochemical capacitors. *Materials Today*, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.005>.

Firat, Y.E. ve Peksoz, A., (2017). Electrochemical synthesis of polyaniline/inorganic salt binary nanofiber thin films for electrochromic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(4), pp.3515–3522. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5951-x>.

Gao, L., Gu, C., Ren, H., Song, X. ve Huang, J., (2018). Synthesis of tin(IV) oxide@reduced graphene oxide nanocomposites with superior electrochemical behaviors for lithium-ions batteries. *Electrochimica Acta*, 290, pp.72–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.059>.

Gelderman K., Lee L., Donne S.W., (2007). Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation, *Journal of Chemical Education*, 84 (4), [www.JCE.DivCHED.org](http://www.JCE.DivCHED.org)

Ghosh, A. ve Lee, Y.H., (2012). Carbon-based electrochemical capacitors. *Chem. Sus. Chem*, <https://doi.org/10.1002/cssc.201100645>.

Grossi, M. ve Riccò, B., (2017). Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, 6(2), pp.303–325. <https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>.

Gruber J., L.R.W., L.C., (2000). Synthesis, Properties, and Applications Of Poly(p-Phenylene Vinylene)S, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. In: Nalwa H.S., ed. Conducting Polymers. Academic Press.p.3500.

Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E., (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* (Oxford), <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>.

Gunawardane, K., (2015). Capacitors as energy storage devices-simple basics to current commercial families. In: Energy Storage Devices for Electronic Systems: Rechargeable Batteries and Supercapacitors. Elsevier Inc.pp.137–148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407947-2.00004-3>.

Gupta, S.P., More, M.A., Late, D.J. ve Walke, P.S., (2021). Highly ordered nano-tunnel structure of hydrated tungsten oxide nanorods for superior flexible quasi-solid-state hybrid supercapacitor. *Applied Surface Science*, 545. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149044>.

Hao, J., Ji, L., Wu, K. ve Yang, N., (2018). Electrochemistry of ZnO@reduced graphene oxides. *Carbon*, 130, syf 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.018>.

Harima, Y., Setodoi, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ooyama, Y., Ohshita, J., Mizota, H. ve Yano, J., (2011). Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56(15), pp.5363–5368. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.117>.

Hawkes P.W. Spence J.C.H, (2007). Science of Microscopy. 1st ed. USA: Springer Science+Business Media, LLC.

Helander, M.G., Greiner, M.T., Wang, Z.B., Tang, W.M. and Lu, Z.H., (2011). Work function of fluorine doped tin oxide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(1), p.011019. <https://doi.org/10.1116/1.3525641>.

Huang Z., Li L., Wang Y., Zhang C., Liu T., (2018), Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review, *Composites Communications* 8 (2018) 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.11.005>

Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide.

Ibrahim, K.A., (2017). Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, Syf 2668–2674. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.010>.

Izmailova, M.Y., Rychagov, A.Y., Den'Shchikov, K.K., Vol'Fkovich, Y.M., Lozinskaya, E.I. ve Shaplov, A.S., (2009). Electrochemical supercapacitor with electrolyte based on

an ionic liquid. *Russian Journal of Electrochemistry*, <https://doi.org/10.1134/S1023193509080205>.

Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. ve Gunatillake, P., (2012). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, <https://doi.org/10.1039/c5ra01851j>.

Kotal, M., Thakur, A.K. ve Bhowmick, A.K., (2013). Polyaniline-carbon nanofiber composite by a chemical grafting approach and its supercapacitor application. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(17), pp.8374–8386. <https://doi.org/10.1021/am4014049>.

Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., Tan, W.K., Kar, K.K. ve Matsuda, A., (2019). Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries. *Progress in Energy and Combustion Science*, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100786>.

Kumar, R., Singh, S., Yadav, B.C. ve Nagar, D., (2015). Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2(11). <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2015.21123>.

Lasia A., (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: Springer Science and Business Media.

Lee, K., Cho, S., Sung, H.P., Heeger, A.J., Lee, C.W. ve Lee, S.H., (2006). Metallic transport in polyaniline. *Nature*, 441(1), pp.65–68. <https://doi.org/10.1038/nature04705>.

Li, H., Wang, J., Chu, Q., Wang, Z., Zhang, F. ve Wang, S., (2009). Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. *Journal of Power Sources*, 190(2), pp.578–586. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.052>.

Liu, H., Zhang, W., Song, H., Chen, X., Zhou, J. ve Ma, Z., (2014). Tremella-like graphene/polyaniline spherical electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 146, pp.511–517. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.083>.

Lokhande, V.C., Hussain, T., Shelke, A.R., Lokhande, A.C. ve Ji, T., (2021). Substitutional doping of WO<sub>3</sub> for Ca-ion based supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 424. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130557>.

Lyu, W., Yu, M., Feng, J. ve Yan, W., (2019). Facile synthesis of coral-like hierarchical polyaniline micro/nanostructures with enhanced supercapacitance and adsorption performance. *Polymer*, 162, pp.130–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.037>.

Maity, C.K., Hatui, G., Sahoo, S., Saren, P. ve Nayak, G.C., (2019). Boron Nitride based Ternary Nanocomposites with Different Carbonaceous Materials Decorated by Polyaniline for Supercapacitor Application. *Chemistry Select*, 4(13), pp.3672–3680. <https://doi.org/10.1002/slct.201803560>.

Margolis James M., (1989). *Conductive Polymers and Plastics*. New York and London: Chapman and Hall.

Mattila H.R., (2006). Intelligent textiles and clothing. In: Mattila H. R., ed. *Intelligent Textiles and Clothing*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limite. pp.i–iii. <https://doi.org/10.1533/9781845691622.frontmatter>.

Mehandzhiyski, A.Y. ve Zozoulenko, I., (2019). Computational Microscopy of PEDOT:PSS/Cellulose Composite Paper. *ACS Applied Energy Materials*, 2(5), pp.3568–3577. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00307>.

Mutalib A., M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F. ve Jaafar, J., (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In: *Membrane Characterization*. Elsevier Inc. pp.161–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.

Neamen, D.A., (2003). *Semiconductor physics and devices : basic principles*. McGraw-Hill.

Pandiarajan M., Rajendran S., Bama J.S., Rathis R.J., Prabha S.S., (2016). Applications of Cyclic voltammetry in Corrosion inhibition studies, *Int J Nano Corr Sci and Engg*, 3(4) 166-180.

Pourfarzad, H., Shabani-Nooshabadi, M. ve Ganjali, M.R., (2020). Novel bi-functional electrocatalysts based on the electrochemical synthesized bimetallicmetal organic frameworks: Towards high energy advanced reversible zinc–air batteries. *Journal of Power Sources*, 451. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227768>.

Radey, H.H., Al-Sawaad, H.Z. ve Khalaf, M.N., (2018). Synthesis and Characterization of Novel Nano Derivatives of Graphene Oxide. *Graphene*, 07(03), pp.17–29. <https://doi.org/10.4236/graphene.2018.73003>.

Randviir, E.P. ve Banks, C.E., (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: An overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, <https://doi.org/10.1039/c3ay26476a>.

Sakthivel S., B.A., (2014). Synthesis and Preparation of Polythiophene Thin Film by Spin Coating Method. In: *International Journal of Science and Research (IJSR)*. pp.97–100. <https://doi.org/10.1007/bfb0008700>.

Saravanan, S., Joseph Mathai, C., Venkatachalam, S. ve Anantharaman, M.R., (2004). Low k thin films based on rf plasma-polymerized aniline. *New Journal of Physics*, 6, pp.1–12. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/6/1/064>.

Shabani-Nooshabadi, M. ve Zahedi, F., (2017). Electrochemical reduced graphene oxide-polyaniline as effective nanocomposite film for high-performance supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 245, pp.575–586. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.152>.

Shinde, P.A., Seo, Y., Ray, C. ve Jun, S.C., (2019). Direct growth of WO<sub>3</sub> nanostructures on multi-walled carbon nanotubes for high-performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 308, pp.231–242. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.159>.

Simon, P. ve Gogotsi, Y., (2020). Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials*, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.

Skoog D. A, H.F.J.C.S.R., (2018). Principles of Instrumental Analysis. Seventh ed. Pure and Applied Chemistry, USA: Cengage Learning. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.

Song, X.L., Guo, J.X., Guo, M.X., Jia, D.Z., Sun, Z.P. ve Wang, L.X., (2016). Freestanding needle-like polyaniline-coal based carbon nanofibers composites for flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 206, pp.337–345. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.155>.

Sudhakar, R., (2019). Mesoporous Materials for High-Performance Electrochemical Supercapacitors, Mesoporous Materials - Properties and Applications. [online] <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85583>.

Sze, S.M., 2002. Semiconductor devices, physics and technology. Wiley.

Tabrizi, A.G., Arsalani, N., Mohammadi, A., Ghadimi, L.S. ve Ahadzadeh, I., (2018). High-performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical nanocomposites of polyaniline nanoarrays on graphene oxide and its derived N-doped carbon nanoarrays grown on graphene sheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, pp.369–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.065>.

Tauc, J., Grigorovici, R. ve Vancu, A., (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Ge Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *phys. stat. sol.*,

Toh, S.Y., Loh, K.S., Kamarudin, S.K. ve Daud, W.R.W., (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.

Tyagi, A. ve Gupta, R.K., (2018). Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications. In: Nanomaterials. CRC Press.pp.261–282. <https://doi.org/10.1201/b19168-11>.

Vandeginste, V., (2022). A Review of Fabrication Technologies for Carbon Electrode-Based Micro-Supercapacitors. *Applied Sciences* (Switzerland), <https://doi.org/10.3390/app12020862>.

Verma D. S. Khan L. U. Kumar S., K.S.B., (2018). Handbook of Materials Characterization. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018.

Viswanathan, A., Prakashaiah, B.G., Subburaj, V. ve Shetty, A.N., (2019). High energy reduced graphene oxide/vanadium Pentoxide/polyaniline hybrid supercapacitor for power backup and switched capacitor converters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 545, pp.82–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.013>.

Wang, C.Y., Yi, Y.H., Chang, W.C., Kao, T.L. ve Tuan, H.Y., (2018). Multi-walled carbon nanotube-wrapped SiP2 as a superior anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 399, pp.49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.003>.

Xia, Y. ve Ouyang, J., (2011). PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), pp.4927–4936. <https://doi.org/10.1039/c0jm04177g>.

Xu, H., Li, J., Peng, Z., Zhuang, J. ve Zhang, J., (2013). Investigation of polyaniline films doped with Ni<sup>2+</sup> as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 90, pp.393–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.047>.

Xu, H., Li, X. ve Wang, G., (2015). Polyaniline nanofibers with a high specific surface area and an improved pore structure for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 294, pp.16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.053>.

Yan, Y., (2016). Developments in fibers for technical nonwovens. In: *Advances in Technical Nonwovens*. Elsevier Inc. pp.19–96. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00002-4>.

Yang, C.C., Hsu, S.T. ve Chien, W.C., (2005). All solid-state electric double-layer capacitors based on alkaline polyvinyl alcohol polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 152(1–2), pp.303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.004>.

Ye, J., Zhang, H., Chen, Y., Cheng, Z., Hu, L. ve Ran, Q., (2012). Supercapacitors based on low-temperature partially exfoliated and reduced graphite oxide. *Journal of Power Sources*, 212, pp.105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.101>.

Yu, A., Chabot, V. ve Zhang, J., (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications*. CRC PressTaylor & Francis Group.

Zhang, L., Du, W., Nautiyal, A., Liu, Z. ve Zhang, X., (2018). Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects. *Science China Materials*, <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9206-4>.

Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. ve Zhang, J., (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.

Zhou, W. ve Wang, Z.L., (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, LLC.

Zhu, C., Zhai, J., Wen, D. ve Dong, S., (2012). Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: One-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), pp.6300–6306. <https://doi.org/10.1039/c2jm16699b>.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seyit Rıza TOKGÖZ  
Doğum Yeri ve Tarihi : Şenkaya 10/11/1988  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : Bursa Osmangazi Hürriyet Lisesi  
Lisans : Sakarya Üniversitesi  
Yüksek Lisans : Sakarya Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : seyitrizatokgoz@gmail.com

Yayımlar :

Peksoz, A., Killi, H., **Tokgoz S. R.** ve Çarpan, M. A. (2022). Electrochemically fabrication of a composite electrode based on tungsten oxide and cobalt on 3D Ni foam for high and stable electrochemical energy storage, *Materials Today Communications*, 33, (2022), 104263, doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104263>.

**Tokgoz, S. R.**, Firat, Y. E., Akkurt, N., Pat, S. ve Peksoz, A. (2021). Energy storage and semiconducting properties of polyaniline/graphene oxide hybrid electrodes synthesized by one-pot electrochemical method, *Materials Science In Semiconductor Processing*, 1369-8001, 135.

Arslan, M., Firat, Y. E., **Tokgoz, S. R.** ve Peksoz, A. (2021). Fast electrochromic response and high coloration efficiency of Al-doped WO<sub>3</sub> thin films for smart window applications, *Ceramics International*, 0272-8842, 47, 23, 32570- 32578.

Yildirim, H., **Tokgoz, S. R.**, Peksoz A. ve Kara, A. (2021). Electrochemically characterized energy storage properties of Ni foam/poly(EGDMA-Co-VPCA)/SWCNT composite electrode produced by surface polimerization method, *Materials Letters*, 0167-577X, 299.

**Tokgoz, S. R.**, Kara, A. ve Peksoz, A. (2020). Synthesis and characterization of poly(EGDMA-co-VPCA)/SWCNT composite films by surface polymerization method, *Materials Science In Semiconductor Processing*, 1369- 8001.

**Tokgoz, S. R.**, Firat, Y. E., Safi, Z. ve Peksoz, A. (2019). Electrochemical Properties of Al Doped Polypyrrole Composite Polymer: Mott-Schottky Approximation and Density Functional Theory, *Journal Of The Electrochemical Society*, 0013- 465.

Akkaya, R., Kemah, E. ve **Tokgöz, S. R.** (2016). Investigation of New Generation Accelerator Driven Subcritical Reactor System (ADS) in Nuclear Energy Production, *Applied Science Reports*, 2310-9440, 13, 3, 4.

## Projeler:

119F251, Süperkapasitör Uygulamalarına Yönelik Grafen Oksit Katkılı Polianilin Elektrotların Üretilmesi, Yürütülen Kuruluş: Matematik, Fizik Araştırma Destek Grubu, Destek Alınan Kuruluş: Matematik, Fizik Araştırma Destek Grubu (Yurt İçi), 01 Şubat 2020, 01 Aralık 2020, TÜBİTAK.

## Bildiriler:

Arslan, M., Fırat, Y. E., **Tokgöz, S. R.**, Kosukoğlu T. ve Peksöz, A. (2019). Direct growth of WO<sub>3</sub> thin films on ITO-coated glass substrate as electrochromic electrode materials, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 35th International Physics Congress., 04 Eylül 2019, 08 Eylül 2019.

Fırat, Y. E., **Tokgöz, S. R.**, Arslan M. ve Peksöz, A. (2019). Synthesis and electrochemical characterization of graphene oxide doped polyaniline composite thin films, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 35th International Physics Congress (TPS 35), 04 Eylül 2019, 08 Eylül 2019.

Fırat, Y. E., **Tokgöz, S. R.** ve Peksöz, A. (2018). Fabrication and characterization of nickel oxide thin films for smart glass Applications, Sözlü Sunum, Solar TR 2018 Conference & Exhibition, 29 Kasım 2018, 30 Kasım 2018, 126- 129.

Fırat, Y. E., **Tokgöz, S. R.** ve Peksöz, A. (2018). Synthesis and characterization of polypyrrole thin film on flexible surface, Sözlü Sunum, Solar TR 2018 Conference and Exhibition, 29 Kasım 2018, 30 Kasım 2018, 131- 134.

**Tokgöz, S. R.**, Fırat, Y. E. ve Peksöz, A. (2018). Low-cost production of Cu-doped NiO thin films and its electrochromic properties, Poster Sunumu, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress., 05 Eylül 2018, 09 Eylül 2018.

**Tokgöz, S. R.**, Fırat, Y. E. ve Peksöz, A. (2018). Synthesis and characterization of Al doped Polypyrrole (PPy) thin films via electrodeposition method, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, 05 Eylül 2018, 09 Eylül 2018.

Kemah, E. Akkaya, R. ve **Tokgöz, S. R.** (2016). Comparing The New Generation Accelerator Driven Subcritical Reactor System (ADS) To Traditional Critical Reactors, Sözlü Sunum, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress (TPS 32), 06 Eylül 2016, 09 Eylül 2016.

**Tokgöz, S. R.**, Kemah, E.ve Akkaya, R. (2014). Nükleer Yakıt Üretiminde, Hızlandırıcı Kaynaklı Sistemler (ADS) ile Konvansiyonel Zenginleştirme Sistemlerinin Karşılaştırılması, Sözlü Sunum, 2nd International Symposium On Innovative Technologies In Engineering, 18 Haziran 2014, 20 Haziran 2014.