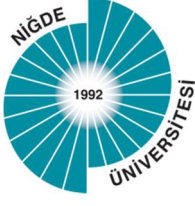


M.O. YANIK, 2016



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP İLETKEN POLİMER-GRAFEN KOMPOZİTLERİNİN SÜPER  
KAPASİTÖR UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAHİR OZAN YANIK

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2016



T.C.  
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP İLETKEN POLİMER-GRAFEN KOMPOZİTLERİNİN SÜPER  
KAPASİTÖR UYGULAMALARI

MAHİR OZAN YANIK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

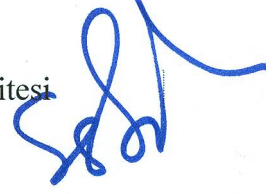
Eylül 2016

**Mahir Ozan YANIK** tarafından **Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU** danışmanlığında hazırlanan “**Yeni Tip İletken Polimer-Grafen Kompozitlerinin Süper Kapasitör Uygulamaları**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. İbrahim NARİN, Erciyes Üniversitesi



Üye :Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU, Erciyes Üniversitesi



Üye :Doç. Dr. Ersen TURAÇ, Niğde Üniversitesi



**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ....../...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun ....../...../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR V.**

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mahir Ozan YANIK

## ÖZET

### YENİ TİP İLETKEN POLİMER-GRAFEN KOMPOZİTLERİNİN SÜPER KAPASİTÖR UYGULAMALARI

YANIK, Mahir Ozan

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya AnaBilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Eylül 2016, 65 sayfa

Mevcut pil teknolojisinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depolanmaktadır. Elektrik enerjisi ayrıca basit bir kapasitör içerisinde de depolanabilmekte ve çok hızlı şarj olabilmektedir. Bu durum lityum iyon pillere göre büyük bir üstünlüktür. Ancak, kapasitörlerdeki enerji depolama yoğunluğu pillere göre oldukça küçüktür. Belirli bir noktaya kadar, yüksek dielektrik sabitli ve ince malzemeler kullanarak kapasite değeri artırılabilir. Burada en büyük faktör yüzey alanıdır. Eğer yüzey alanı artırılırsa yüksek değerli kapasitör elde edilmiş olunur. Buradaki asıl amaç, hacmi büyütmeden yüzey alanını artırmaktır. Bu tezde, öncelikle Hummer metodu ile grafitten grafen oksit sentezlendi. Daha sonra fiziksel veya kimyasal yöntemlerle indirgenerek grafen elde edildi. Tanecik boyutunun küçük olması sebebiyle topaklanmayı önlemek, depolama ömrünü ve kapasiteyi arttırmak için grafen manyetik-iletken polimerler ile kaplandı. Şarj-deşarj ve kapasitans özellikleri için elektrokimyasal analizör (potansiyotat), karakterizasyon işlemleri için FT-IR, Raman spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ray Diffraction (XRD) yöntemleri kullanıldı.

*Anahtar Sözcükler:* Grafen, kapasitör, süper kapasitör, ultra kapasitör, manyetik iletken polimer, Hummer's metod, EDLC

## SUMMARY

### SUPER CAPACITORS APLICATION OF NEW TYPE CONDUCTING POLYMER- GRAPHENE COMPOZITES

YANIK, Mahir Ozan

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

September 2016, 65 pages

Electrical energy is stored chemically in batteries. In addition, the electric energy can be stored in a capacitor. A capacitor can be charged very quickly. This situation is a great advantage compared to lithium-ion batteries. However, the energy storage density of capacitors is very small compared to the batteries. Up to a certain point, the capacity value can be increased by using thinner and high dielectric constant materials. Here, the biggest factor is the surface area. If the surface area is increased, high-value capacitor is obtained. However, if used in large sheets, the surface area and volume is growing together. The main purpose is to increase the surface area without having to increase the volume. In this project, the graphene is primarily synthesized with graphite oxide by the method of Hummers. Then, the reduced graphene will be obtained by physical or chemical methods. Due to the small particle size, to avoid agglomeration, to increase storage life and capacity, the graphene will be coated with magnetic type conductive polymer. To find the capacitance and charge-discharge characteristics, electrochemical analyzer (potansiyotat) methods will be used. For characterization procedures, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray Difrraction methods will be used.

*Keywords:* Capacitors, super capacitors, ultra-capacitors, magnetic conductive polymer, graphene, Hummer's method, EDLC

## ÖN SÖZ

Bu tezde, Hummer metodu ile sentezlenecek grafen oksit, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle indirgenip, elde edilen grafen ile kullanılacak olan polimerler yardımıyla bir kompozit oluşturulmuştur. Grafen temelli kapasitörlerin iletken polimer ile güçlendirilmesiyle kapasitörlerin elektriksel, mekaniksel, fiziksel ve kapasitans özellikleri geliştirilmiştir. Grafen- manyetik iletken polimer kompozit elektrotların yapılması hem ekonomik hem endüstriyel hem de bilimsel açıdan büyük önem arz etmektedir. Elde edilen kompozit özellikle batarya teknolojisinde kullanılacaktır. Oluşan kompozitlerin süper kapasitör yapımında kullanılacak olması, batarya teknolojisinde yeni kullanım alanları oluşturacak ve hızlı bir şekilde yüksek enerji depolama verimliliğine sahip pillerin üretimine katkı sağlayacaktır.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan, fikirleri ile çalışmalarına yön veren danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği veren sayın hocam Akif YİĞİT'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında bilgi ve yardımını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Yahya Erkan AKANSU ve empedans ölçümü için laboratuvar olanaklarından yararlandığım hocam Emel BAYOL'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım, başta Başak SEVİNÇ olmak üzere Senem SANDUVAÇ ve Esra DEMİRÇİ'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmaya, FEB 2014/08 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen ve hep yanımda olan babam Ali YANIK, annem Rahime YANIK ve kardeşim Deniz YANIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ÖN SÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xiii
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
1.1 Önceki Çalışmalar.....	3
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	18
2.1 Grafenin Yapısı.....	6
2.2 Grafen Sentez Yöntemleri.....	10
2.2.1 Grafen oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi.....	11
2.3 Grafenin Kullanım Alanları.....	14
2.4 Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri.....	16
2.5 Kapasitörler.....	18
2.5.1 Kapasitans.....	20
2.5.2 Güç ve eşdeğer seri direnç.....	20
2.5.3 Enerji ve güç yoğunluğu.....	21
2.6 Elektrokimyasal Kapasitörler.....	21
2.6.1 Elektriksel çift tabakalı kapasitörler.....	23
2.6.1.1 Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin yapısı.....	26
2.6.1.2 Elektrolit.....	29
2.6.1.3 Elektrot malzemeleri.....	30
2.6.2 Psödokapasitif elektrokimyasal kapasitörler.....	33
2.7 İletken Polimerler.....	34
2.7.1 İletkenlik.....	35
2.7.1.1 İyonik iletkenlik.....	36
2.7.1.2 Elektronik iletkenlik.....	37
2.7.1.2.1 Band teorisi.....	38

2.7.2 Zincirler arasında elektron iletimi (Hopping Olayı).....	41
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD.....	42
3.1 Materyal.....	42
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	42
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	42
3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	42
3.1.2.2Yüzey inceleme çalışmaları(SEM).....	42
3.1.2.3 Infrared spektrumları (FT-IR).....	42
3.1.2.4 Raman spektrumları.....	43
3.1.2.5 X-Işını kırınımı (Difraksiyonu) (XRD).....	43
3.1.2.6 EIS.....	43
3.1.2.7 Etüv.....	43
3.1.2.8 Isıtıcı manyetik karıştırıcı.....	43
3.1.2.9 Ultrasonik banyo.....	43
3.2 Metod.....	44
3.2.1 Grafen oksit sentezi.....	44
3.2.2 Grafen oksitin indirgenmesi.....	45
3.2.2.1 Buharla indirgeme.....	45
3.2.2.2 Çözelti içinde indirgeme.....	45
3.2.3 Polipirel sentezi.....	45
3.2.4 Polipirele manyetik özellik kazandırılması.....	46
3.2.5 İletken mürekkep hazırlanması.....	46
3.2.6 Elektrot hazırlanması.....	47
3.2.7 Süper kapasitör hücresi yapımı.....	47
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1 Grafen Oksitin Karakterizasyonu.....	48
4.1.1 Grafen oksitin FT-IR spektrumu.....	48
4.1.2 Grafen oksitin raman spektrumu.....	49
4.1.3 Grafen oksitin X-Işını kırınımı ile karakterizasyonu.....	50
4.2 İndirgenmiş Grafen Oksitin Karakterizasyonu.....	51
4.2.1 İndirgenmiş grafen oksitin FT-IR spektrumu.....	51
4.2.2 İndirgenmiş grafen oksitin raman spektrumu.....	52

4.2.3 İndirgenmiş grafen oksitin X-ışını kırınım ile karakterizasyonu (XRD).....	52
4.3 Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksitin Yüzey Analizi.....	53
4.4 Grafen-Manyetik İletken Polipirol Süper Kapasitörün Dönüşümlü Voltametri (CV) ile İncelenmesi.....	54
4.4.1 Tarama hızı çalışması.....	55
4.5 Grafen-Manyetik İletken Polipirol Süper Kapasitörün (EIS) Sonuçları .....	57
BÖLÜM V SONUÇLAR .....	58
KAYNAKLAR .....	59



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kapasitör, EDLC ve pillerin özellikkarşılaştırması.....	23
Çizelge 2.2. Elektrolit türlerinin karşılaştırması.....	29
Çizelge 2.3. Süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerin karşılaştırılması ....	31
Çizelge 2.4. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri.....	40



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Grafit (a) ve Grafen (b) yapıları .....	6
Şekil 2.2. Yıllara göre yayın sayısı .....	7
Şekil 2.3. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları.....	8
Şekil 2.4. Karbon atomunun sp <sup>2</sup> hibrit orbitalleri .....	9
Şekil 2.5. Grafenin dalgalı yapısı.....	10
Şekil 2.6. Grafen sentezinde kullanılan yöntemler .....	10
Şekil 2.7. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8 GO'ın farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı. A) 1 saat sonik banyoda bekletilmiş karışımlar b) Sonik banyodan sonra 3 hafta bekletilen karışımlar	12
Şekil 2.9. Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği.....	17
Şekil 2.10. Kapasitörün enerji depolarken şematik görüntüsü .....	19
Şekil 2.11. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması .....	19
Şekil 2.12. (a) Helmholtz (b) Gouy-Chapman-Stern çift tabaka modeli.....	25
Şekil 2.13. De Levie iletim yolu modeli.....	25
Şekil 2.14. (a) Elektriksel çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi (b) Şarj halinde bir elektrokimyasal kapasitörün potansiyel profili (c) Eşdeğer devre modeli....	28
Şekil 2.15. Tek tabakalı grafen için normalize kapasitans - geçit potansiyeli eğrisi .....	32
Şekil 2.16. Psödokapasitif malzemelerin spesifik kapasitansı.....	33
Şekil 2.17. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	35
Şekil 2.18. Konjuge çift bağ .....	35
Şekil 2.19. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözülmüş bir Tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi b) Polimerde çözülmüş tuz .....	36
Şekil 2.20. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri .....	38
Şekil 2.21. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi .....	39
Şekil 2.22. Hopping olayının gösterimi A-B Molekül içi yük transferi, C) Moleküller arası yük transferi.....	41
Şekil 3.1. Manyetik polipirol sentezi şematik gösterimi .....	46
Şekil 3.2. Süper kapasitör hücresi.....	47

Şekil 4.1. Grafen oksitin yapısı.....	48
Şekil 4.2. GO' in FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.3. GO' in RAMAN spektrumu.....	49
Şekil 4.4. GO' in XRD grafiği.....	50
Şekil 4.5. İndirgenmiş Grafen oksitin yapısı.....	51
Şekil 4.6. İndirgenmiş GO' in FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.7. İndirgenmiş GO' in RAMAN spektrumu.....	52
Şekil 4.8. İndirgenmiş GO' in XRD grafiği.....	53
Şekil 4.9. (a) Grafen oksit (b) indirgenmiş grafen oksit SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.10. Manyetik Polipirol Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı.....	54
Şekil 4.11. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün tarama hızı grafiği.....	56
Şekil 4.12. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün farklı tarama hızlarına göre anodikve katodik akım değerleri.....	56
Şekil 4.13. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün empedans grafiği.....	57

## SİMGE VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\mu\text{m}$	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
%	Yüzde
rpm	Dakikada Devir Sayısı
ml	Mililitre

### Kısaltmalar

CV	Dönüşümlü Voltametri
EDLC	Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitör
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
G	Grafen
GO	Grafen Oksit
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Analizi

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ve mobil cihazların yaygınlaşması, bu cihazlarda kullanılan piller üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Pil teknolojisindeki gelişmeler cihaz teknolojisinin biraz gerisinde kaldığı için, günümüzde pil ömrü, şarj süresi ve fiyatları konusunda problemler ortaya çıkmıştır. Yaygın olarak kullanılan lityum iyon pillerin kullanım sürelerinin kısa olması, şarj süresinin uzun olması, dünyadaki lityum kaynaklarının sürekli azalması ve buna bağlı olarak fiyatların yükselmesi ana problemlerdir. Ayrıca, elektrikli araçlar için lityum iyon pillerinin hem çok pahalı hem de ağır olması başka bir problemdir.

Mevcut pil teknolojisinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depolanmaktadır. Elektrik enerjisini başka şekillerde de depolamak mümkündür. Örneğin basit bir kapasitör içerisinde de elektrik enerjisi depolanabilmektedir. Kapasitör içerisinde elektrik enerjisi kimyasal olarak depolanmadığı için, sistem lityum iyon pillerden oldukça farklı bir şekilde çalışmaktadır. Elektrik yükleri kapasitör içerisinde depolandığı için, yani herhangi bir kimyasal reaksiyon dönüşüm vs olmadığından, yüklerin depolanması ve tekrar boşaltılması çok hızlı olmaktadır. Yani saniyeler içerisinde bir kapasitör doldurup boşaltılabilmektedir. Bu lityum iyon pillere göre büyük bir üstünlüktür. Ayrıca bir kapasitörün ömrü pillere göre oldukça uzundur. Peki, o zaman neden piller yerine kapasitör kullanmıyoruz? Bunun sebebi mevcut kapasitörlerin enerji depolama yoğunluğunun pillere göre oldukça düşük olmasıdır. Daha fazla enerji depolamak için daha büyük kapasitörlerin kullanılması gerekmektedir. Mevcut teknoloji ile daha büyük kapasitörler de yapılabilir ancak bu kapasitörlerin hacim ve kütlesi oldukça büyük olacaktır ve bu mobil cihazlar için uygun olmayacaktır. O zaman soruyu şu şekilde tekrar soralım. Küçük hacimlerde büyük değerli kapasitör yapabiliyoruz mu? Bu soruyu cevaplamak için bir kapasitörün değerini veren şu bağıntıya bakalım.  $C = \epsilon A / d$  Burada  $\epsilon$  kapasitörün plakaları arasındaki yalıtkan malzemenin dielektrik sabiti, A iletken plakaların yüzey alanı ve d ise plakalar arasındaki uzaklıktır. Belli bir noktaya kadar yüksek dielektrik sabitli ve ince malzemeler kullanılarak kapasite değeri artırılabilir. Ama burada en büyük faktör yüzey alanıdır. Eğer bir şekilde yüzey alanını artırabilirsek yüksek değerli kapasitör elde etmiş oluruz. Büyük levhalar kullanırsak yüzey alanını

artırmış oluruz. Ancak bu seferde hacmi büyütmiş oluruz. Asıl amacımız hacmi büyütmeden yüzey alanını artırmaktır. Bunun yöntemi ise süngerimsi yapıda yani iç yüzey alanı büyük malzemeler kullanmaktır. Örneğin aktif karbon gibi yapılar geniş iç yüzey alanına sahiptirler. Bu tip malzemelerden bir kapasitör yaptığımızda küçük hacimlerde yüksek değerli kapasitörler yapmış oluruz. Bu kapasitörlere süper kapasitör veya ultra kapasitör denilmektedir. Hali hazırda aktif karbon ve grafit kullanılarak süper kapasitörler üretilmektedir. Ancak bu kapasitörlerin enerji yoğunluğu halen lityum iyon pillerin gerisindedir. Süper kapasitörlerin lityum iyon piller ile rekabet edebilmesi ve onların yerine kullanılabilmesi için, enerji yoğunluğunu yani yüzey alanını daha fazla artırmamız gerekmektedir. Yakın bir zamanda bulunan grafen bu konuda büyük ümit vaat etmektedir. Grafenin yüzey alanı oldukça geniştir. 1 gram grafenin yüzey alanı yaklaşık olarak 2600 m<sup>2</sup> dir. Teorik olarak 1 gram grafen ile 550 F/g değerinde süper kapasitör yapılabilir. Literatürlerdeki çalışmalar, 90-130 F/g değerlerine ulaşıldığını göstermektedir. Pratikte 380 F/g değerine ulaşıldığında lityum iyon pillerinin mevcut kapasitesine ulaşılmış olunacaktır. Ayrıca grafen ile birlikte iletken polimer kompozitlerinin kullanılması durumunda bu teorik değer birkaç katına kadar çıkarılabilir. Özetle mevcut durumda süper kapasitörlerin enerji yoğunluğu lityum iyon pillerin enerji yoğunluğuna yaklaşmıştır ancak henüz geçememiştir. Bu konuda yapılan çalışmaların çoğu ticari nitelik taşımaktadır ve gizli tutulmaktadır. Hali hazırda ticari ürünlerde piyasaya da bulunmamaktadır.

## 1.1 Önceki Çalışmalar

Chang Hao-Hsiang ve arkadaşları (2012), PPy ve Grafen oksit içeren kompozit filmleri elektrokimyasal yolla sentezlediler. Grafen oksit süspansiyonu içerisine 0.1M pirolü elektro oksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kronoamperometrik büyüme özellikleri ve frekans değişikliklerini kvart kristal mikro balansta gözlemlemişlerdir. Grafen oksit siklik voltametri yardımıyla elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit/ PPy kompozitine dönüştürülmüştür. Spesifik kapasitans, 1M sülfirik asit içerisinde 1 A/g akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj eğrilerinin saf polipirole göre kompozit yapıda daha geniş olduğunu gözlemlemişlerdir. Kompozitin yüksek spesifik kapasitansı 424 F/g olarak ölçülmüştür (Chang Hao-Hsiang vd., 2012).

Wanhong Sun ve arkadaşları (2013), son derece iletken PPy/Grafen nanosheets/nadir toprak iyonları (PPy/GNS/RE) kompozitini oksidant olarak p-toluensulfonik asit kullanarak in-situ polimerizasyon ile hazırlamışlardır. Kompozitin elektriksel iletkenliği üzerinde GNS ve RE'nin etkilerini araştırmışlardır. GNS ve PPy/GNS/RE kompozitin mikro yapıları SEM ve TEM incelemeleri ile karakterize edilmiştir. Bu tür homojen yapılı süper kapasitör, elektrot olarak kullanıldığında yüksek iletkenlik ile birlikte yüksek bir spesifik kapasite gösterdiğini gözlenmişlerdir. 1 A/g bir akım yoğunluğunda 238F/g kadar yüksek bir spesifik kapasitans değerini üçlü kompozit yapıyla elde etmişlerdir (Wanhong Sun vd., 2013).

Ji Chen ve arkadaşları (2013), grafen oksitini hazırlanmasında yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Özellikle Hummer's metod grafen hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır. Yeni geliştirilen metotta sodyum nitrit kullanılmadan sentez yapılmıştır. Bu modifikasyon ile ürün oluşumunda NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi toksik gazların çıkışı ve su kaynaklarının kirlenmesine sebep olabilecek sodyum ve nitrit iyonlarının salınmasını engellemiş ve çevre dostu bir üretim sağlamışlardır. Bu yöntemle sentezledikleri grafen oksidi, atık suların arıtılmasında kullanılmıştır. Bu prosesde Mn<sup>2+</sup> iyonları değerini arıtılmış atık sularda, içme sularındaki Mn<sup>2+</sup> değerinden daha düşük gözlemlemişlerdir (Ji Chen vd., 2013).

Huai-Ping Cong ve arkadaşları (2013) tarafından, büyük ölçekli tek aşamalı bir yöntem ile gri metalik parlaklıkta serbest duran grafen kağıdı ilk defa üretilmiştir. Burada grafen oksit dispersiyonunun fonksiyonlandırılması ve grafen oksitini kimyasal olarak indirgenmesi aynı anda yapılmıştır. Grafen kağıt, iyi bükülebilirlik avantajının yanısıra, düşük ağırlık ve yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir. Grafen kağıdın şekil ve boyutu kullanılan teflon substrat değişiminden bağımsız olarak gözlemlenmiştir. Bükülebilir Grafen/PANI, 763F/g değerinde ki kapasitansı ve yüksek kararlılığı ile muhteşem bir süper kapasitör performansı göstermiştir. Bu yöntemle sentezlenen kompozit yapının ileride potansiyel enerji depolama cihazlarında düşük ücretli elektrot materyali olarak geliştirilebileceğini göstermişlerdir (Huai-Ping Cong vd., 2013).

Alvi ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak grafen(G)-polietilendioksitiyofen(PEDOT) nanokompozitinin

uygulama, sentez ve karakterizasyonu incelemişlerdir. G-PEDOT kompozitini kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlemişlerdir. G-PEDOT filmlerin FTIR ve Raman spektrumlarını yorumlayarak, G' in sadece nanokompozit materyaller ile değil aynı zamanda dopant olarak kullanılan PEDOT' lada çalışıldığını göstermişlerdir. G-PEDOT yapısındaki süperkapasitörlerin PEDOT varlığında elektrokimyasal performanslarının önemli derecede geliştirdiğini belirtmişlerdir. G-PEDOT nanokompozitinin elektrokimyasal şarj/deşarj özelliklerini farklı elektrolitik ortamlarda incelemişlerdir ve spesifikdeşarj kapasitesininin 374 F/g olduğunu vurgulamışlardır (Alvi vd., 2011).

Wang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; grafen, tinoksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve PEDOT içeren üçlü elektrot malzemesi sentezlemişlerdir. GE/ $\text{SnO}_2$ /PEDOT kompozitinin sentezini tek-potasentezi yoluyla yapmışlardır. GE/ $\text{SnO}_2$ /PEDOT kompozitinin asidik elektrolitteki elektrokimyasal çalışmaları geliştirdiğini göstermişlerdir. Üçlü kompozitlerin ikili kompozitlerle kıyaslandığında hem asidik hemde nötral elektrotlarda enerji yoğunluğu ve kapasitesi desteklemesi ile iyi bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum spesifik kapasitesininin 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'de 184 F/g. ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'de 180 F/g olduğunu göstermişlerdir. Spesifik kapasitesininin 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'de 5000 döngü sonunda yaklaşık %100 ve %70 korunduğunu bulmuşlardır. Elektrot materyali olarak GE/ $\text{SnO}_2$ /PEDOT' un elektrokimyasal geliştirilen özelliklerinin sinerjistik etkilerini arttırdığını belirtmişlerdir (Wang vd., 2013).

Dengve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; Pozitif yüklü pirol katyon radikalleri ve negatif yüklü grafen oksit (GO) levhalar arasındaki elektrostatik etkileşimden yararlanarak, tek adımda elektrokimyasal yöntem ile polipirol / grafen oksit (polipirol / GO) kompozit filmleri hazırlamışlardır. Platin nöral mikroelektrot yüzeyinde kaplı PPy / GO nun oluşumunda elektrotun GO içeriği ve polimerizasyon akım yoğunluğunun etkilerini araştırmışlardır. Saf PPy film ile karşılaştırıldığında, polipirol / GO kaplamaların mikrometre ölçekli çıkıntılar ile pürüzlü bir yüzey özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Şarj kapasitesi yoğunluğunun çıplak Pt elektrotun büyüklüğündeniki kat büyük iken, Pt elektrota kaplanan PPy/ GO nun empedansı ile ilgili olarak 1 kHz'de saf Pt elektrodun sadece yaklaşık% 10' u olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, PPy / GO kaplanmış Pt elektrotların nöral prob uygulamaları

için saf polipirol kaplı elektrotlardan daha yüksek bir performans gösterdiğini belirlemişlerdir (Deng vd., 2011).

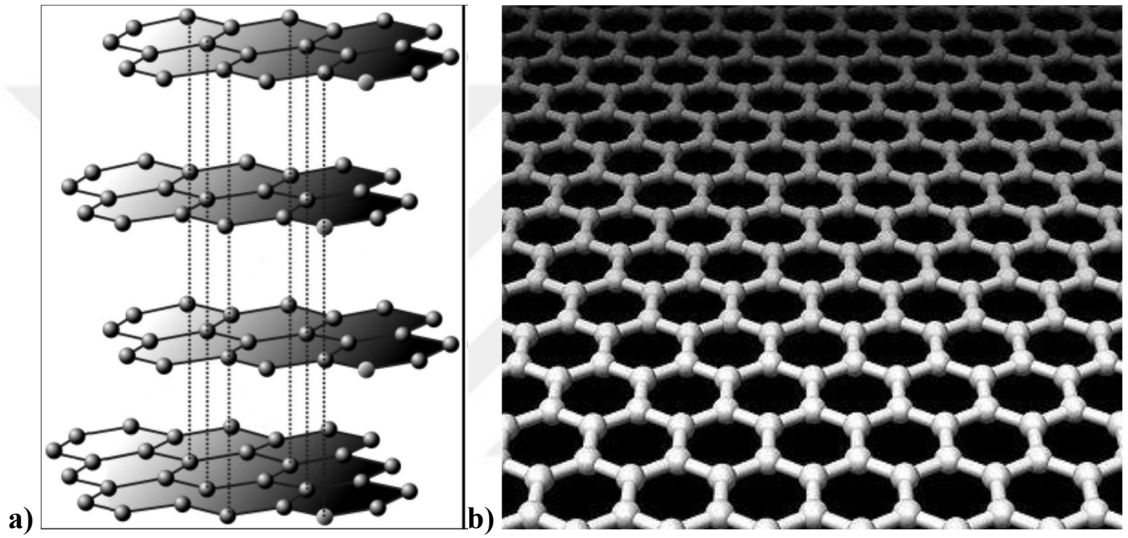
Zhang ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada; Polipirol / grafen levhalar (PPy/ GNs) nanokompozit elektrotlarını pirol (Py) ve grafen oksitinin (GO) elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal indirgeme yoluyla in-situ olarak sentezlenmişlerdir. PPy / GN nanokompozitleri doğru akım ve puls akım polimerizasyonları ile hazırlanmışlardır. Yapıları ve özellik araştırmaları ile puls akımı polimerizasyonunun süperkapasitör elektrot materyalleri hazırlanması için etkili bir yöntem olduğunu göstermişlerdir. SEM görüntüleriyle, polimerizasyon işlemi sırasında, puls akım-PPy de gözlenen pürüzlü yüzey yerine PPy / GN nanokompozitlerine göre nispeten düzgün bir yüzey morfolojisi sergilediğini göstermişlerdir. Doğru akım-PPy/GN nanokompozitin spesifik kapasitesinin ( $170 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında saf puls akım-PPy filminden ( $147 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) önemli ölçüde daha büyük olduğunu ve hızlı şarj etme ve boşaltma özellikleri olduğunu belirlenmişlerdir. Puls akım-PPy/GN nanokompozitinin daha yüksek spesifik kapasite sergilediğini ( $280 \text{ K} \cdot \text{g}^{-1}$ ) ve Doğru akım-PPy / GN nanokompozitinin şarj ve deşarj kapasitesinin ve döngü stabilitesinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar ile periyodik akım sürecinde grafen levhaların nanokompozitte muntazam dağılım, etkinlik ve üstün iletkenlik göstermesine bağlamışlardır (Zhang vd., 2014).

## BÖLÜM II

### GENEL BİLGİLER

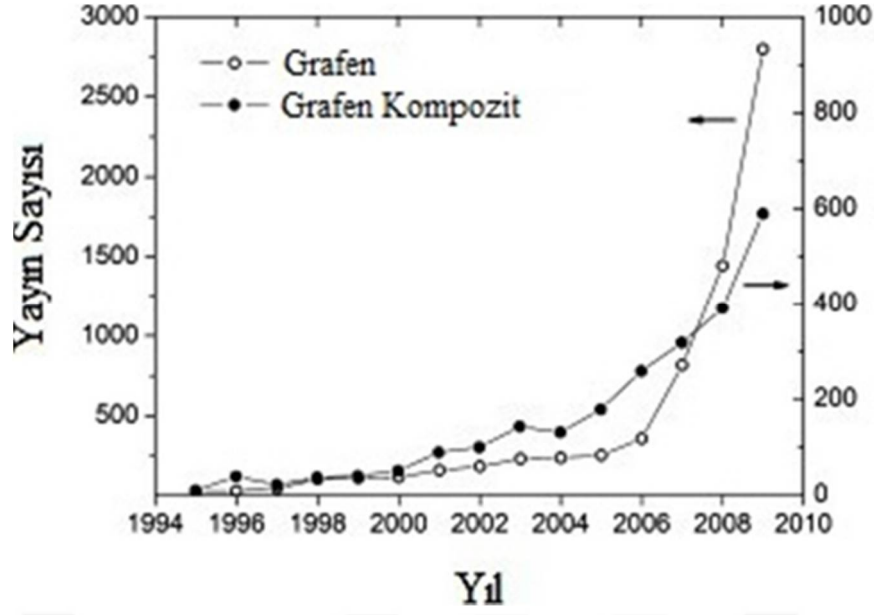
#### 2.1 Grafenin Yapısı

Karbonun doğada iki çeşit allotropu bulunmaktadır. Bunlar grafit ve elmadır (Anonim, 2014a). Grafitte, iki boyutlu düzlemde karbon atomları üst üste yığılmış levhalar şeklindedir. Grafen ise bu levhalardan sadece tek bir tabakasına verilen isimdir. Şekil 'de Grafit ve grafenin arasındaki yapısal farklar verilmiştir (Anonim, 2014b).



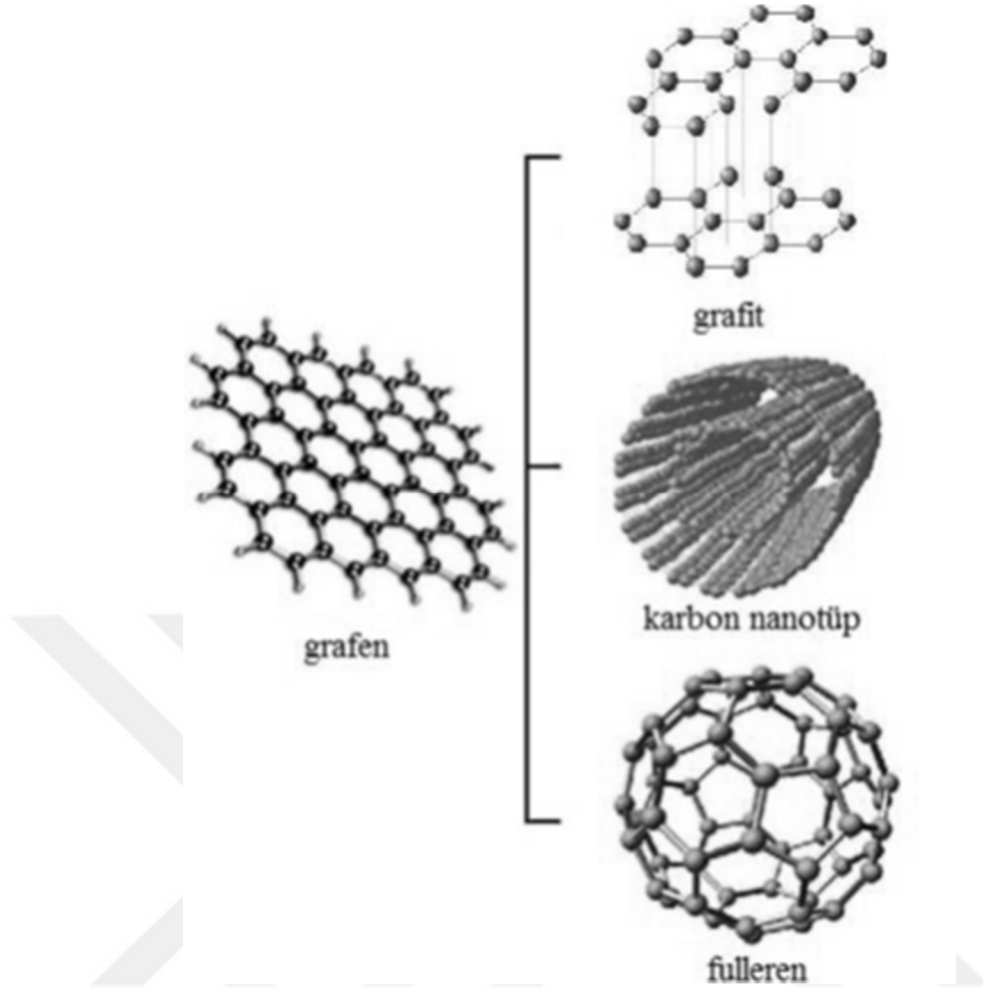
Şekil 2.1. Grafit (a) ve Grafen (b) yapıları (Anonim, 2014b)

Grafen, 2004 yılında izole edilmesinden (Novoselov vd.,2004) ve Nobel Fizik ödülünü aldıktan, bu güne kadar, birçok üstün elektriksel, mekaniksel, termal ve optik özelliklerinden dolayı bilimsel ve teknolojik alanda çok büyük ilgi görmeye başlamış böylece bilim dünyasının son zamanlarının en popüler çalışmalarından biri haline gelmiştir. Şekil 2.2'de yıllara göre yayın sayısı gösterilmektedir.



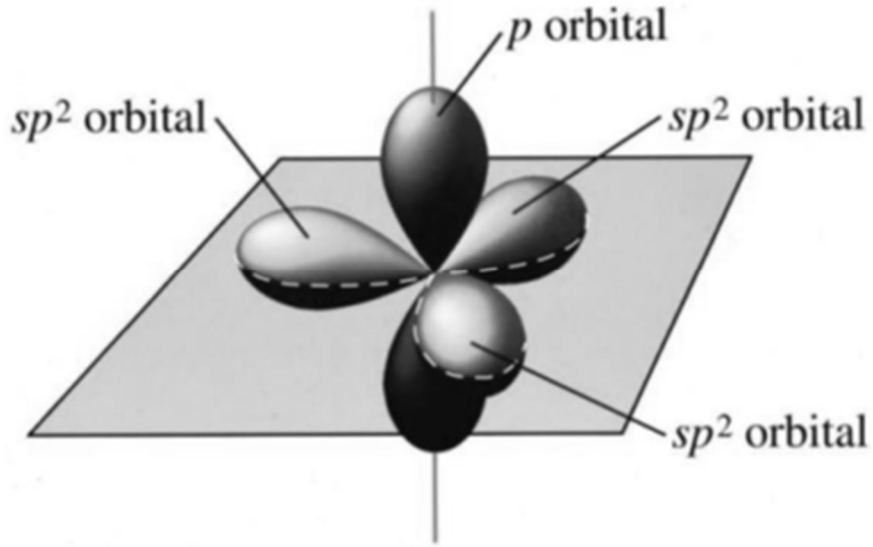
Şekil 2.2. Yıllara göre yayın sayısı (Hyunwoo vd. 2010)

İki boyutlu malzeme olan grafen, diğer tüm boyutlardaki grafitik materyaller için temel yapı olarak düşünülebilir. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, iki boyutlu grafen malzeme kullanılarak farklı malzemeler geliştirilebilmektedir. Grafen temelli malzemeler içerisinde en çok bilinenleri grafit, fulleren ve karbon nanotüptür. Fulleren, grafen tabakasının kendi içinde katlanması sonucunda oluşmaktadır. Bu fulleren yapılar sıfır boyutlu yapılar olarak bilinmektedirler. Eğer grafen yapısı kendi ekseninde sarılır ise bu yapılar nanotüpler denmektedir. Nanotüpler bir boyutlu yapıdır. Birçok grafen tabakası üst üste dizilirse grafit yapısı elde edilir. Grafit malzemeler üç boyutlu yapıya sahiptirler. Özellikle grafen tabakasının farklı şekillerde katlanmasıyla elde edilen sıfır, bir ve iki boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler. Grafen yüksek elektrik ve termal iletkenlikte, transparan, esnek, hafif ve çok kuvvetli gibi özellikleri sebebiyle gelecek için umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir (Rao vd.,2009).



**Şekil 2.3.** Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları ( Randviir vd., 2014)

Karbon atomunun elektron dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklindedir. Karbon atomlarının en son yörüngesinde yer alan dört değerlik elektronları kendi aralarında  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  hibritlerini oluşturmaktadır. Bal peteği kristal örgüsü şeklinde düzenlenmiş olan grafen  $sp^2$ -karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki düzlemsel yapısına sahiptir. Grafendeki karbon atomlarının bir tane  $s$  ve iki tane  $p$  orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı üç adet  $sp^2$  melezleşmesi yaparken boşa kalan  $p_z$  orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır (Şekil 2.4).

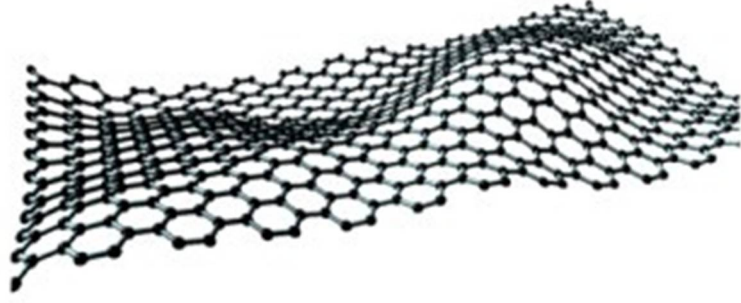


**Şekil 2.4.** Karbon atomunun  $sp^2$  hibrit orbitalleri (Anonim, 2015)

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak  $1.42 \text{ \AA}$ 'dur. İki grafen tabakasının üst üste gelmesi ile grafit oluşmaktadır. İki grafen tabakası arasında ki mesafe yaklaşık  $3.35 \text{ \AA}$ 'dur. Grafen de bulunan güçlü karbon bağları sayesinde yeryüzündeki bilinen en sağlam malzeme özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafitte bulunan iki grafen katmanı arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır. Grafitten oluşan kurşun kalem bu sayede düşük bir kuvvet uygulanarak kağıda sürtünce bu zayıf bağlar kırılır ve kağıda istenilen izi bırakmaktadır.

Karbon tabanlı elmas ve grafit doğada serbest halde bulunurken, karbon bileşikleri laboratuvar ortamında sentezlenebilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalar göstermiştir ki karbonun grafit fazı elmastan dahi daha karardır. Fakat bunlara rağmen tek katmanlı grafen sentezi ancak 2004 yılında gerçekleştirilmiştir.

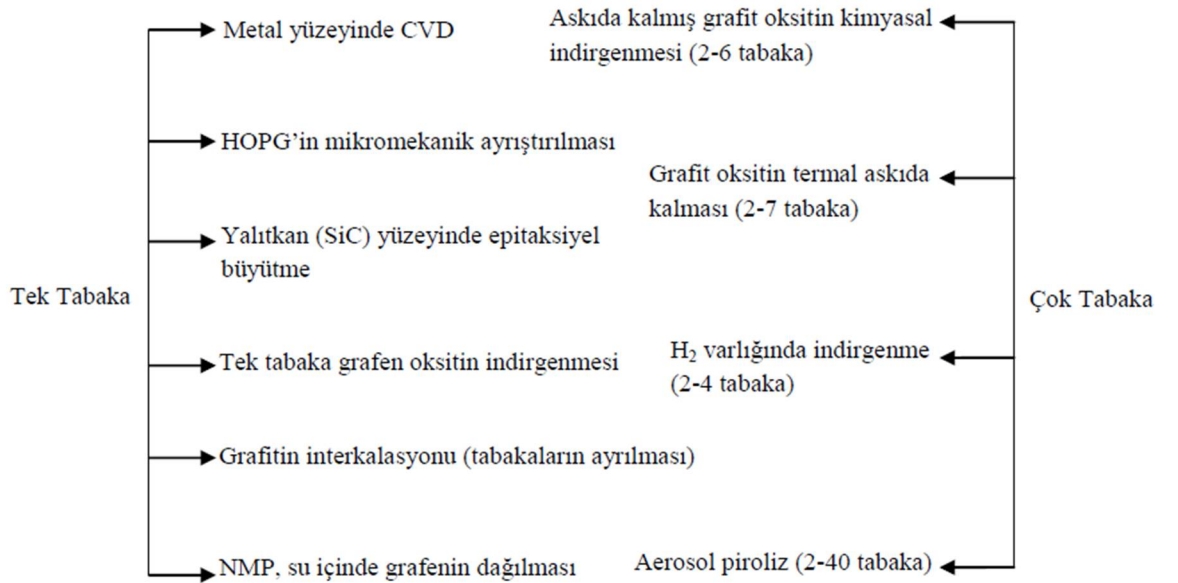
Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler grafen gibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını; bu kararsızlığın düşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağını öngörmüşlerdir. Fakat grafen iki boyutlu bir malzeme olarak türetildiği grafit kadar kararlı bir yapıya sahiptir. Grafenin kararlı yapısının nedeni yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Grafenin dalgalı yapısı (Saiw vd. 2016)

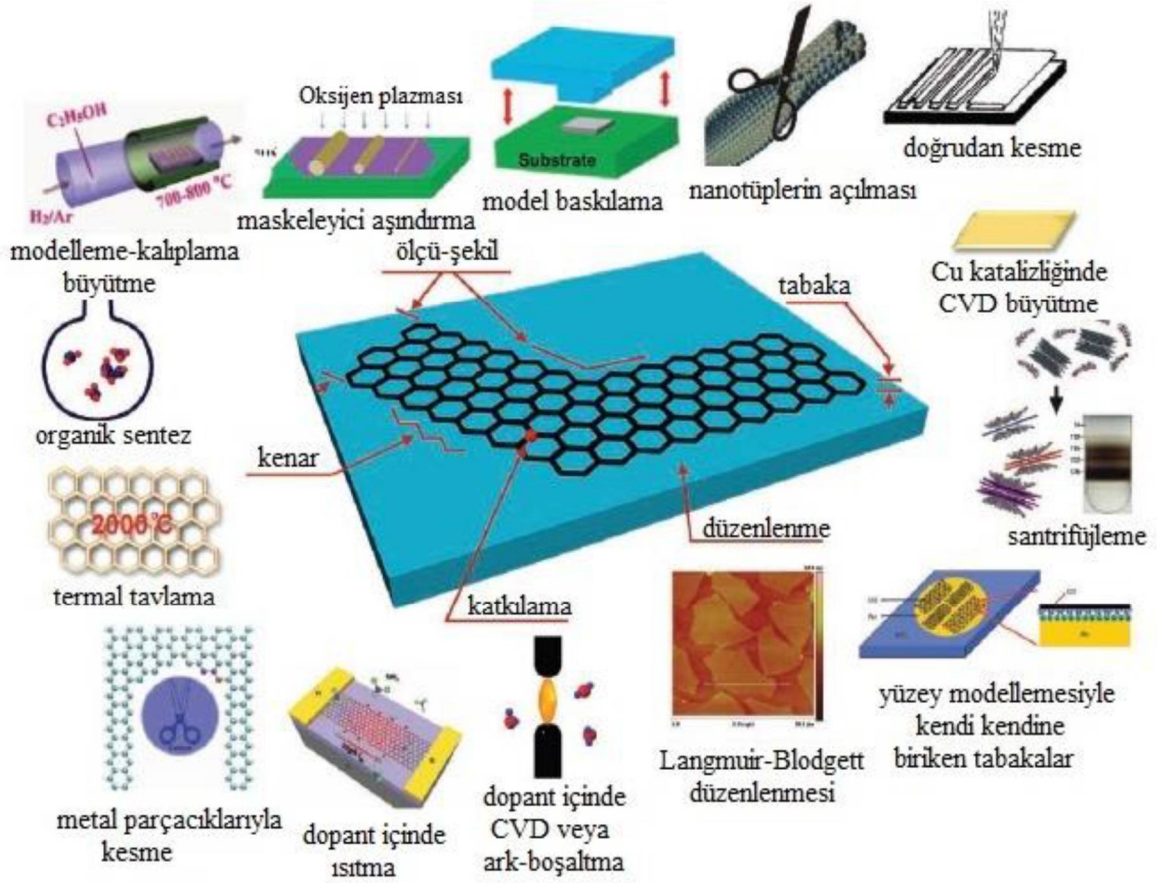
## 2.2 Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen son zamanlarda en popüler konulardan birisidir. Hem kullanım alanı hem de sentez yöntemi araştırmaları yoğun bir ilgiyle araştırılmaktadır. Literatürde grafen sentezi, istenilen tabaka sayısına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Grafen sentezinde kullanılan yöntemler (Rao vd.,2010)

İstenilen tabaka sayısında grafen sentezi önemli olduğu kadar grafen yapısının fiziksel olarak büyüklüğü, düzenlenmesi ve başka atomlarla katkılanmasına bağlı olarak da yöntemler değişmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (Rao vd.,2010)

### 2.2.1 Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi

Grafit oksit (GO); Brodie'nin nitrik asit ve potasyum nitrat karışımıyla grafit tozunu etkileştirdiği 1860'dan beri bilinmektedir. 1898'de, Staudenmaier reaksiyon üzerinde bazı değişiklikler yaparak, nitrik asit buharı kullanarak bu yöntemi geliştirmiştir. Yöntemde ki bu değişiklik sayesinde tek bir basamakta yüksek oksitlenme oranında GO'ın üretimini sağlamıştır.

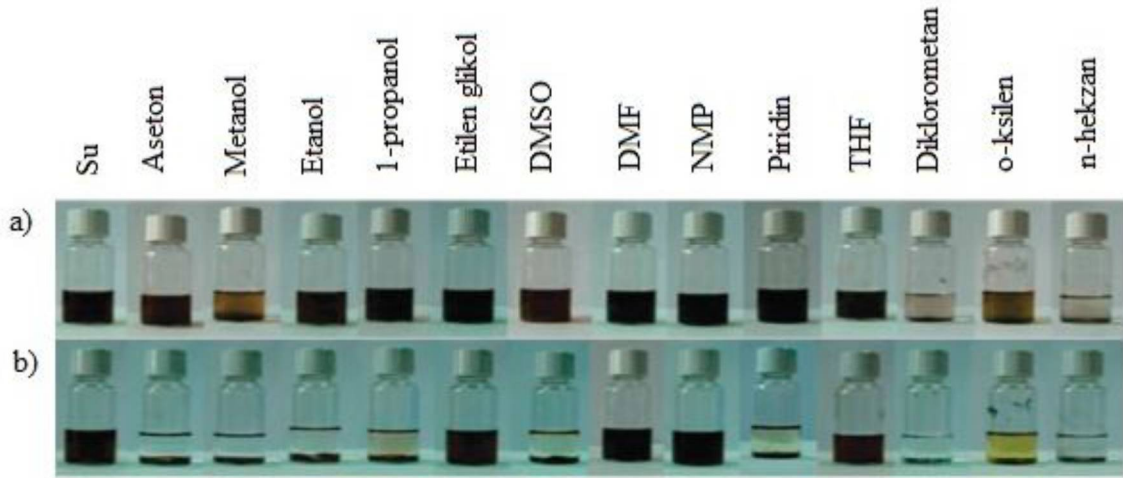
1958'de Hummer bugün de yaygın olarak kullanılan metodu bulmuştur (Hummer, 1958). Konsantre  $H_2SO_4$ 'te  $NaNO_3$  ve  $KMnO_4$  kullanarak grafiti oksitlemiştir.

Bu maddelerin üçünün de  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  ve/veya  $ClO_2$  toksik gazlarını içerdiği, zehirlenme ve patlama riskinin olduğu unutulmamalıdır. Potasyum permanganat yaygın olarak kullanılan bir oksidanttır ancak gerçekte aktif tür dimangan heptaoksittir (Dreyer

vd.,2009). Sülfürik asit ile potasyum permanganatın reaksiyonunda koyu kırmızı renkli çözeltiye çevirmektedir.

İlk zamanlarda grafitik oksit veya grafitik asit olarak adlandırılan GO, karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlardaki bir bileşimidir ve güçlü oksitleyicilerle grafit kullanılarak elde edilir. Maksimum düzeyde oksitlenmiş olmasına rağmen grafit tabaka yapısını korur. 2,1 ve 2,9 arasında C:O oranı içeren okside ürün açık sarı renkli bir katıdır.

GO'in süspansiyon oluşturabileceği çözücü ortamları literatürde taranmıştır(Park vd.,2009; Dreyer vd.,2009). Buna göre GO içeren çözeltilerin ilk durumu ve 3 haftadan sonra ki durumlarıŞekil 2.8'de gösterilmiştir. Bu çözücü ortamlarında GO süspansiyonlarının kararlılıkları karşılaştırıldığında etilen glikol, THF, DMF gibi organik çözücülerde ve su ortamında kararlıdır. Çoğu organik çözücü, uygulama zorluğundan dolayı ve toksik özellik gösterdiği için tercih edilmemektedir.



**Şekil 2.8.** GO'nun farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı. a) 1 saat sonik banyoda bekletilmiş karışımlar b) Sonik banyodan sonra 3 hafta bekletilen karışımlar (Park vd.,2009).

GO yapısında bulunan farklı fonksiyonel grupları sayesinde birçok fiziksel ve kimyasal yöntemlerle indirgenebilmektedir.Kullanılan birçok yöntemin yanında kimyasal indirgeme en yaygın olarak kullanılmaktadır. GO'in kimyasal indirgenmesinde çoğunlukla hidrokinon,  $\text{NaBH}_4$ , hidrazin ve  $\text{NH}_3$ 'lü hidrazin gibi indirgeyici maddeler kullanılmaktadır (Guo vd.,2009; Wang vd.,2009).

Deneysel çalışmalarda sıklıkla kullanılan grafit, doğal grafitir. Doğal grafitle hazırlanan GO, suda kolaylıkla dağılıbilir ve grafitik filmlerin büyük ölçekli hazırlanmasında, lityum bataryalarda katot bileşeni olarak ve karbon ürünler için bağlayıcı olarak kullanılır.

Olağanüstü elektronik özellikler sergileyen grafenin, üretiminde sıkça kullanılan GO, oldukça dikkat çekici özelliklere sahiptir. GO bir yalıtkandır ancak 10 V'luk gerilim altında 1 ile  $5 \cdot 10^{-3}$  S/cm arasında farklı iletkenliği ile neredeyse bir yarıiletken özelliği gösterir. (Gómez-Navarro vd.,2007).

Son zamanlarda GO, grafene indirgenmede, yeni kompozit malzemelerin üretiminde, membranlar için bir model sistem olarak membranların hazırlanmasında ve lityum hücrelerinde pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır (Marcano vd.,2010).

Termodinamik açıdan en dengeli şekilde kimyasal biriktirme yöntemi ile oluşan grafit, grafenin üretimi için en uygun yöntem olarak düşünülmektedir. Bu raporların çoğu grafitin tek tabaka halinde dökülerek grafit okside oksidasyonuna ve termal büyüme/indirgenme ya da kimyasal toplanma ile GO'den grafenin üretilmesine dayanmaktadır. 1859 yılında Bordie tarafından grafen tabakalarının üretilmesi için yapılan çalışmanın bu amaçta ilk girişim olduğu düşünülmektedir (Sreepasad vd.,2009). O zamandan beri birçok çalışmada yaygın olarak çözelti fazında grafen sentezi yapılmıştır. Bu çalışmaların birçoğu birkaç katlı grafen elde etmişse de, tek tabaka grafen üretilmemiştir. Grafen tabakaları oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle geri dönüşümsüz farklı yapıların oluşumu ya da birbiri içerisinde iyi dağılmadıkları sürece Van der Waals etkileşimleriyle grafit oluşumu gözlenebilir.

GO tabakalarının hidrokinon ile kimyasal olarak indirgenmesi ile düzenli kristal yapıya sahip grafen tabakaları oluşur. Hidrokinonla açık sarı-kahverengi renkte bulunan grafen oksit tabakalarının indirgenmesi sırasında rengin koyu siyah çökeltiye dönüşmektedir. Hidrokinon hem monofenolat iyonu oluşturmak için hidroksillerinden bir  $H^+$  kaybeder hem de difenolat iyonu (kinon) oluşturmak için her iki hidroksilinden iki  $H^+$  kaybederek indirgeyici ajan olarak davranır (Wang vd.,2008). Hidrazinin son derece toksik özelliklere sahiptir, çalışırken oldukça dikkatli olunması ve az miktarda kullanılması gerekmektedir.

### 2.3 Grafenin Kullanım Alanları

Grafen, grafit tabakalarının ayrılması sonucu elde edilmesiyle; mekanik ve termal dayanıklılık, yüksek elektron mobilitesi, optiksel geçirgenlik gibi yeni elektronik ve mekanik özelliklerinden dolayı günümüzde oldukça popülerdir. İki boyutlu hegzagonal karbon yapısından oluşan grafenin bu üstün özellikleri sayesinde nanoelektronikte, sensör uygulamalarında, enerji depolayıcılar ve dönüştürücüler için malzeme açığını kapatacak uygun bir malzeme olacağı düşünülmekte ve bilimsel çalışmalarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Farklı uygulama alanları için çeşitli yöntemlerle sentezlenen grafenin özellikleri ve kullanım alanları değişmektedir.

Günümüzdeki silisyum tabanlı elektronik teknolojisi zamanın gerisinde kalmıştır. Çünkü silisyumun mikro ölçeklerde kullanım problemi bulunmaktadır. Elektronik bileşenlerin küçültülmesi, kullanılan malzemelerin mikro sınıra ulaşması, yarıiletken endüstrisinin en büyük sorunları arasındadır. Bu sıkıntı grafen sayesinde aşılabilecek gibi durmaktadır. Silisyum tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen bu soruna en uygun materyal olarak görünmektedir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi dev teknoloji şirketleri grafen ile alakalı araştırmaları yakından takip edip etkin bir biçimde desteklemektedirler. Grafenden yapılmış bir frekans çoklayıcı mikrodevre işlemcide kullanıldığı zaman, araştırmalar işlemci hızında artış olduğunu göstermektedir. Bu yonganın kullanıldığı işlemcilerin hızının, 500 ile 1000 Gigahertz gibi rakamlara çıkabileceği öngörülmektedir. Şu ana kadarki en hızlı bilgisayar 8 GHz'e çıkabildiği düşünülürse bu durum geliştirilmesi gereken konuların başında yer almaktadır (Anonim (c) 2014).

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ortaya çıkan dokunmatik ekranlarda grafen yavaş yavaş devreye girmeye başlamıştır. Şimdiye kadar üretilen ekran yalnızca bir piksel çözünürlüğünde ve metrenin milyonda biri ölçülerindedir. Günümüzde dokunmatik ekranların yüzeyinde indiyum kalay oksit kullanılmaktadır. İndiyum, doğada az bulunan bir element olduğu için, dokunmatik ekranlarda geleceğin malzemesi grafen olarak düşünülmekte bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Ayrıca grafenin sergilemiş olduğu elastiklik özelliği onun esnek teknolojik malzemeler oluşturmasını sağlamıştır. Günümüzde grafen temelli esnek ekranlı cep telefonları üretilmeye başlanmıştır.

Ayrıca, tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrotlar oluşturma, lityum pillerde anot ve elektrot malzemesi ve yarıiletken olarak da kullanılma özelliğine sahiptirler. Bunların dışında grafeni esas çekici kılan şey ise grafenin içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleridir.

Amerika'da bulunan Teksas Üniversitesi'nin araştırmacıları, normal pillerden daha yüksek kapasiteli süperkapasitörleri grafen tabanlı olarak imal etmeyi başarmışlardır. Sonuç, normalin iki katı kapasiteye sahip olan süperkapasitörler olmuştur. Bu gelişme hayata geçirilirse, şarjlı pille çalışan cihazlar yanında, rüzgarsız veya güneşsiz günler için büyük miktarda enerji depolama yöntemleri arayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok faydalı olacaktır.

Pil teknolojisinde olduğu gibi hidrojen depolamada da grafen malzemesinin özellikleri dikkat çekmektedir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni ve alternatif arayışlara itmektedir. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

Grafen vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabilmektedir. Bu özelliği sayesinde biyolojik uygulamalar için de umut vaat eden bir malzeme niteliğindedir. Biyonik kulaklar, biyonik gözler grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olabilecek gibi görünmektedir. Henüz biyoelektronik ve biyomalzeme olarak kullanımı için yapılan araştırmalar çok başlarda olsa da araştırmacılar gelecek için oldukça umut verici olduğunu düşünmektedirler (Anonim 2014).

## 2.4 Elektrik Enerjisi Depolama Sistemleri

Alternatif akım (AC) sistemlerde enerji elektriksel olarak depolanmamaktadır. AC akımın elektromanyetik, elektrokimyasal, kinetik veya potansiyel enerjiye dönüştürülmesi ile depolanabilmesi mümkün olur. Genelde, enerji depolama sistemlerinde enerjisi bir formdan başka bir forma dönüştürmek için güç dönüşüm birimleri kullanılır. Enerji depolama sistemleri için iki önemli nokta vardır. İlki cihaz içine ne kadar enerji depolanabileceğidir ki bu durum cihazın karakteristiğidir. İkincisi ise depolama cihazına veya cihazından enerjinin transfer hızıdır. Transfer hızı güç dönüşüm ünitesinin maksimum gücüne bağlıdır ve ayrıca depolama cihazının yanıt hızından etkilenir (Ribeiro vd., 2001).

Elektriksel enerji depolama sistemleri elektrik enerjisinin bir güç ağından başka bir forma dönüştürülerek gerektiğinde kullanılmak üzere depolanmasını içerir. Böyle bir işlem elektriğin ya düşük ihtiyaç, düşük üretim maliyetli veya kesintili enerji kaynaklarından üretimine ve yüksek ihtiyaç, yüksek üretim maliyeti ve başka hiçbir üretim aracının olmadığı durumlarda elektrik enerjisinin kullanımına olanak sağlar. Bu enerji depolama sistemleri taşınabilir cihazlar, ulaşım araçları ve sabit enerji kaynakları gibi birçok uygulama alanına sahiptir (Chen vd., 2009).

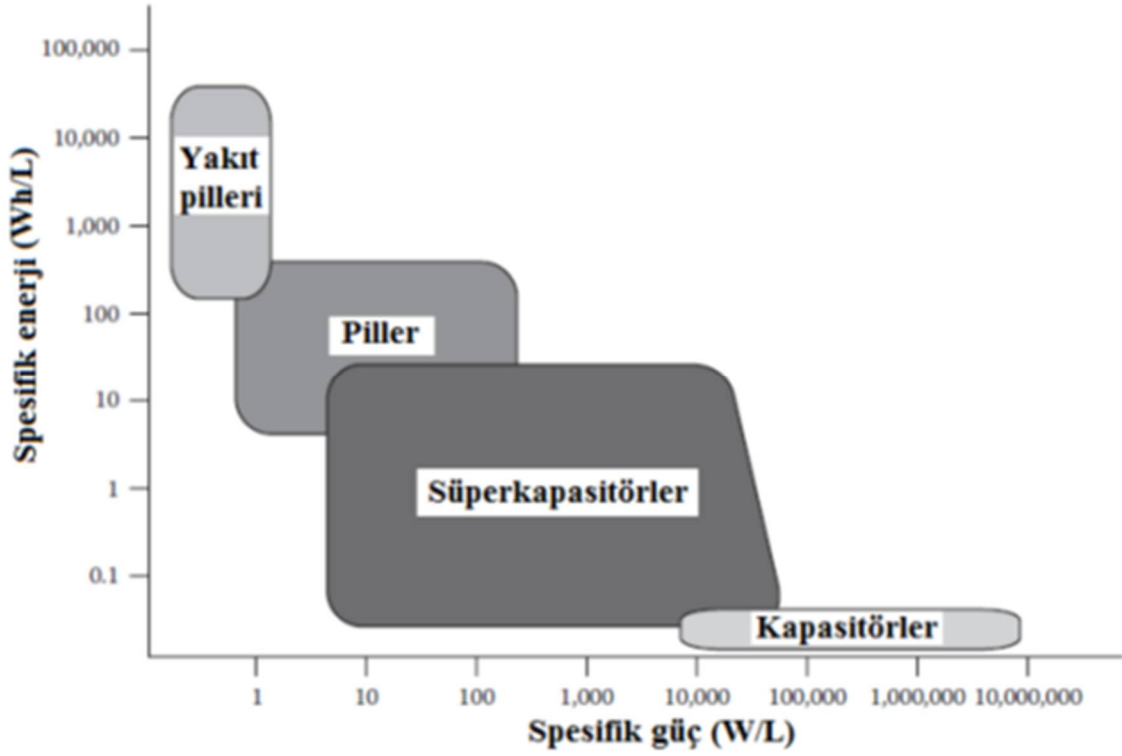
Günümüzde farklı büyüklüklerde sistemler için enerjinin depolanmasını gerektirmektedir. Elektrik enerjisi farklı iki yolla depolanabilmektedir.

1) Dolaylı olarak kimyasal enerjinin pillerde depolanması ile farklı potansiyele sahip elektrotlar arasında Faradaic yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşebilir

2) Doğrudan elektrostatik olarak, kapasitörün plakaları yüzeyinde negatif ve pozitif elektrik yükü olarak Faradaic olmayan elektrik enerji depolanmasıyla.

Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği, Ragone grafiği Şekil 2.9'de vermiştir ve bu grafikte en fazla alanı süperkapasitörler kapsamaktadır. Yakıt pillerinde elektrik enerjisi üretimi yapılırken üretilen elektrik enerjisi depolanması mümkün değildir. Yakıt pilleri kimyasal enerjisi elektrik enerjisine çevirerek pillerin

yapısına benzerler, temel farkları ise yakıt pillerinde üretilen elektrik enerjisi depolayamazlar fakat yakıt pili sistemine sürekli bir yakıt ve oksitleyici beslemesi yapılır ve besleme devam ettiği sürece de elektrik enerjisi elde edilir. Kapasitörlerde ise yapısında bulunan iletken plakalar sayesinde enerjisi elektrostatik olarak depolamaktadırlar. Süperkapsitörler ise kapasitörlerin çok gelişmiş halleridir.



**Şekil 2.9.** Farklı enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji-spesifik güç grafiği (Béguin ve Frackowiak, 2013)

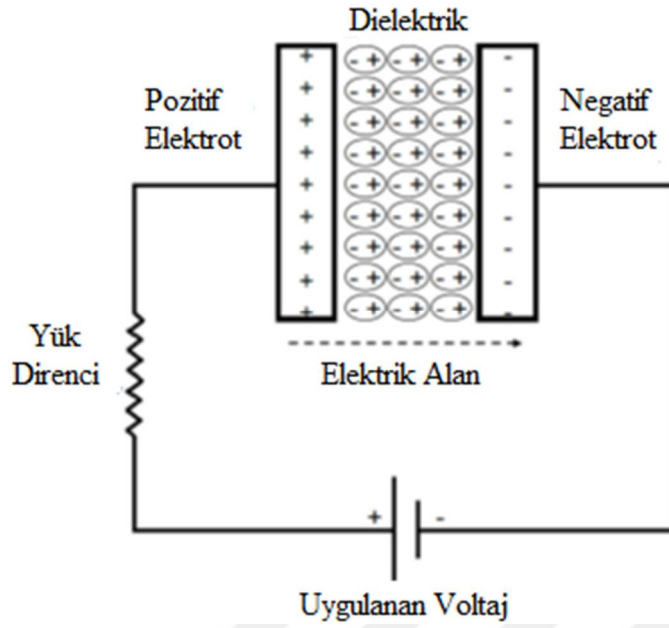
Süperkapsitörler düşük kapasite, yüksek güç yoğunluğu sağladığından dolayı henüz pillerin yerini alacak enerji depolama sistemleri değildir. Daha çok spesifik enerji ve güç bakımından pilleri tamamlayacak sistemler olarak görmemiz gerekir (Béguin ve Frackowiak, 2013).

## 2.5 Kapasitörler

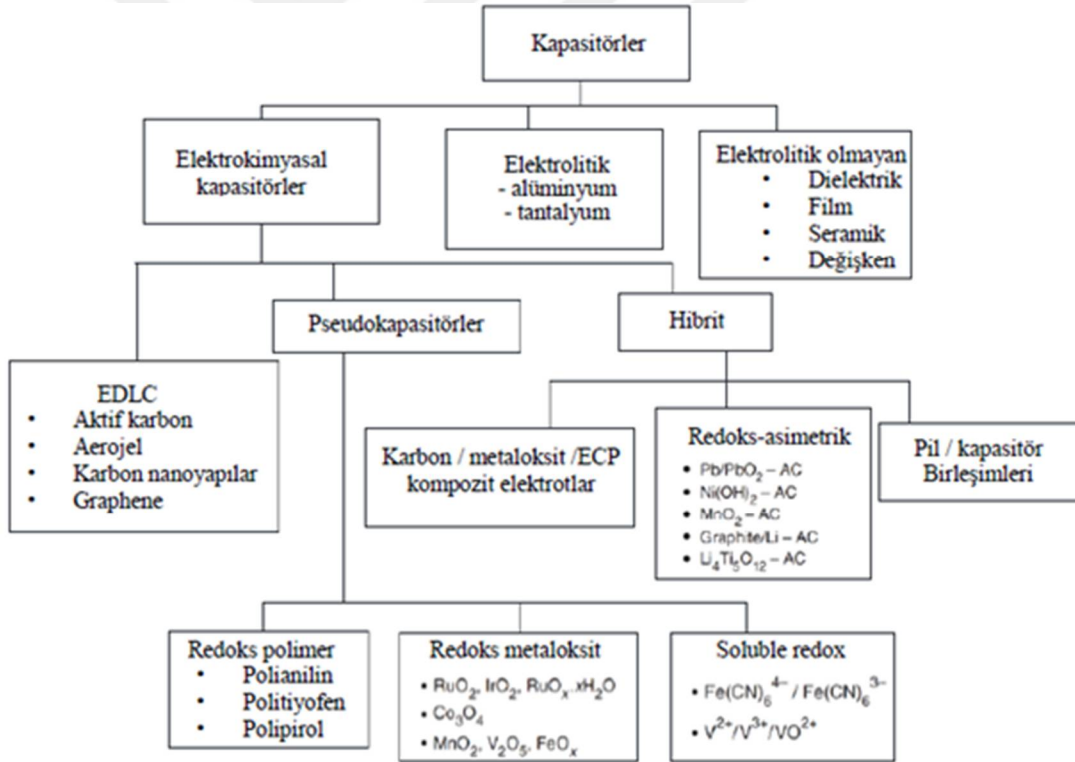
Kapasitörler elektrik enerjisini Farad'ın kesirleri veya katları mertebesinde depolayan temel elektriksel devre elemanlarıdır (bir Farad kapasitörde bir Volt (V) değişim olduğunda kapasitörün Coulomb cinsinden kazanacağı yükür). Kapasitörlerin temelde iki uygulaması mevcuttur. İlki, kapasitörler elektrik enerjisi ile şarj ve deşarj edilebilirler. Bu fonksiyon güç kaynaklarının dalgalanmayı önleyici devrelerinde, mikrobilgisayarların yedekleme devrelerinde ve şarj-deşarj zamanlayıcı devrelerde uygulanır. Başka bir uygulaması da doğru akım akışının bloke edilmesidir. Bu fonksiyon belirli frekansları ayırmak veya ortadan kaldırmak için filtrelerde kullanılır (Balakrishnan ve Subramanian, 2014).

Çift katmanlı bir malzeme ile elektrik yükü depolamak için ilk kez 1957 yılında Becker'in çalışmaları mevcuttur. Kapasite enerji tutma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Bir kapasitör ne kadar fazla enerji tutarsa kapasiteside okadar yüksektir. Ölçülen kapasitenin birimi farad'dır. Kapasitörler tarihi pillerin bulunmasından öncesine dayanmaktadır. Bu malzemeler 1700 yıllarda ilk kez üreilmeye başlanmıştır. Birçok kapasitör türü bulunmasına rağmen en yaygın olanları düzlemsel kapasitörlerdir, bu kapasitörlerin temel yapısı iki iletken levha ve aralarındaki yalıtkan dielektrik malzemedir oluşur. İletken levhalar olabildiğince büyük ve birbirlerine en yakın mesafede tutulur. Kapasitöre bir voltaj uygulandığında, karşıt elektrik yükler her elektrotun (levha) yüzeyleri üzerinde toplanır. Yükler dielektrik malzeme ile ayrı tutulduğundan bir elektrik alanı oluşur ve enerji depolaması sağlanır. Şekil 2.10'da depolama işlemi şematik bir şekilde verilmiştir (Halper ve Ellenbogen, 2006).

Günümüzde ihtiyaçlara ve kullanım yerlerine göre şekil, boyut, yalıtkan malzemesi ve kapasitans değerine göre sınıflandırılmış çeşitli kapasitörler üreilmektedir. Şekil 2.11'de kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması verilmiştir (Beguin ve Frackowiak, 2013).



Şekil 2.10. Kapasitörün enerji depolarken şematik görüntüsü(Béguin veFrackowiak, 2013)



Şekil 2.11. Kapasitörlerin yaygın türlerinin sınıflandırılması (Béguin veFrackowiak, 2013)

### 2.5.1 Kapasitans

Kapasitans, iletkenlerden birinin üstündeki yükün (Q) iki iletken arasındaki voltaja (V) oranı (Eşitlik 2.1) olarak tanımlanır. Kapasitans için kullanılan SI birimi farad'dır.

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

Tipik bir paralel plakalı kapasitör için kapasitans değeri, iletkenlerin kesit alanı (A) ve dielektriğin dielektrik sabiti ile doğru orantılı, iletkenler arası mesafe (d) ile ise ters orantılıdır.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2,2'de  $\epsilon_0$  vakumun ( $8.854\ 187\ 817... \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon_r$  ise kullanılan dielektriğin dielektrik sabitini temsil etmektedir. Bu iki eşitlikten anlaşılacağı üzere, bir kapasitörün kapasitansı iletkenlerin kesit alanı, elektrotlar arası mesafe, kullanılan dielektriğin özellikleri olmak üzere 3 ana faktör tarafından kontrol edilmektedir (Béguin ve Frackowiak, 2013).

### 2.5.2 Güç ve eşdeğer seri direnci

Genel olarak güç (P), birim zamanda sağlanan enerji miktarıdır. Kapasitörün gücü belirlenirken, iç bileşenlerinin dirençlerinden bağımsız tutulamaz. Direnç değerleri, eşdeğer seri direnci (ESR) adı altında tek bir değer olarak hesaplanır. Bir kapasitörün eşdeğer seri direnci, voltajı belirli bir miktarda düşürerek, deşarj sırasında ulaşılabilecek maksimum voltajı sınırlar ve dolayısıyla da maksimum enerji ve güç değerlerinin azalmasını sağlar. Güç ölçümleri genellikle denk impedans durumunda, yani yükün direncinin kapasitör eşdeğer seri direncine eşit olduğu varsayılarak yapılır. Bu durumda maksimum güç:

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4ESR} \quad (2.3)$$

Ancak, her ne kadar iyi bir kapasitörün direnci, bağlanan yüke kıyasla çok daha düşük olsa da, çoğu zaman gerçek güç değeri  $P_{\max}$ 'ın altındadır (Béguin ve Frackowiak, 2013).

### 2.5.3 Enerji ve güç yoğunluğu

Bir kapasitörün enerji ve güç yoğunluğu o kapasitörü tanımlayan iki özelliğidir. Bu iki özellik de birim ağırlık veya hacim başına ifade edilebilir. Saklanan enerji ( $E$ ), yük ve voltaj ile dolayısıyla kapasitörün kapasitansı ile doğrudan ilişkilidir.

$$U = 0,5 \times QV = 0,5 \times CV^2 \quad (2.4)$$

Paralel plakalı bir kapasitör için enerji yoğunluğu Eşitlik 2.5'te verildiği gibidir.

$$\frac{U}{Ad} = 0,5 \times \varepsilon \times \varepsilon_0 \times \left(\frac{V}{d}\right)^2 \quad (2.5)$$

Eşitlikten görüldüğü üzere, maksimum enerji yoğunluğu,  $V/d$  maksimum değerine ulaştığında elde edilir. Bu ise dielektriğin kırılma voltajı tarafından sınırlanır. Oda sıcaklığında katı maddeler için bu değer yaklaşık  $5 \times 10^8$  V/m olarak bilinse de, pratikte kullanılan dielektrikte, malzeme hataları ve impüriteler nedeniyle bu değer çok daha altındadır (Béguin ve Frackowiak, 2013).

## 2.6 Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler, yüksek yüzey alanına sahip malzemelerin elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen şarj ve deşarj işlemlerinden meydana gelmektedir. Geleneksel kapasitörler ile aynı çalışma prensibine sahiptir ve benzer bir şekilde hızlı şarj ve deşarj gerçekleşmektedir. Bununla birlikte elektrostatik kapasitörlere kıyasla çok daha geniş yüzey alanları ve elektrotlar üzerinde oluşan, çok

ince dielektrik tabaka sayesinde kapasitans ve saklanan enerji değerlerinde yaklaşık 10000 kata kadar artışlar gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle elektrostatik kapasitörler için kapasitans aralıkları genellikle mikro ve milifarad aralığında ifade edilirken, elektrokimyasal kapasitörlerin kapasitans aralıkları kilofarad değerleri ile ifade edilmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal kapasitörlere, süperkapasitör ve ultrakapasitör denilmektedir.

Elektrokimyasal kapasitörler şarj edilebilir piller ile fonksiyon bakımından benzerlik gösterse de, yük depolama mekanizmaları tamamen farklıdır. Elektrokimyasal kapasitörler, çoğu pilin aksine şarj deşarj işlemleri sırasında hiçbir kimyasal tepkime veya faz dönüşümü gerçekleşmediğinden, yüksek tersinirliğe ve hıza sahiptirler. Bunun yanı sıra, uzun raf ve çevrim ömürleri, yüksek verim gibi diğer avantajlar da sağlamaktadırlar. İstenilen işleve göre değişik hücre tasarımlarıyla, geniş bir spesifik güç ve spesifik enerji aralığını kapsayan elektrokimyasal kapasitörlerin üretimi yapılabilmektedir. Yüksek güç değerleri ve spesifik enerji özellikleri ile, piller ve geleneksel kapasitörlerin arasında bir köprü işlevi görmektedirler. Ancak günümüzde mevcut ticari sistemlerde süperkapasitörlerin spesifik enerjileri pillerinkine kıyasla düşük kalmaktadır. Ayrıca piller ile kapasitörler arasındaki önemli bir diğer fark, kapasitörlerde şarj sırasında, depolanan yükün artması sonucu voltajda yapısal bir artış gerçekleşirken, piller de şarjın %100 veya %0 olduğu zamanlar hariç voltaj değerinin neredeyse sabit kalmasıdır. Bu nedenle sabit voltaj gerektiren uygulamalarda, kapasitörler ile birlikte DC-DC çeviricilerin sistemde kullanılması gerekmektedir (Béguin ve Frackowiak, 2013).

Yük depolama mekanizmasına göre elektrokimyasal kapasitörler, elektriksel çift tabakalı kapasitörler, psödokapasitörler ve bu iki mekanizmayı birleştiren hibrit sistemler olmak üzere 3'e ayrılırlar.

**Çizerge 2.1.** Kapasitör, EDLC ve pillerin özellik karşılaştırması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Özellik	Kapasitör	Elektriksel Çift Tabakalı Kapasitör	Pil
<b>Depolama mekanizması</b>	Elektrostatik	Elektrostatik	Kimyasal
<b>E (Wh kg<sup>-1</sup>)</b>	<0,1	1-10	~20-150
<b>P (W kg<sup>-1</sup>)</b>	»10000	500-10000	<1000
<b>Deşarj süresi</b>	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup> s	Saniyeler/Dakikalar	0,3-3 saat
<b>Şarj süresi</b>	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-3</sup> s	Saniyeler/Dakikalar	1-5 saat
<b>Çevrim Ömrü</b>	>>10 <sup>-6</sup> (>>10 yıl)	>10 <sup>-6</sup> (>10 yıl)	1500(~3 yıl)
<b>Sınırlayan Faktörler</b>	Tasarım, malzeme	İmpürite, yan reaksiyonlar	Kimyasal tersinirlik, mekanik dayanım
<b>V<sub>max</sub></b>	Yüksek	<3V	Düşük
<b>V<sub>max</sub>'ı Kontrol Eden Faktörler</b>	Dielektrik kalınlığı	Elektrot, Elektrolit kararlılığı	Faz reaksiyonları Termodinamiği
<b>Depolanan Yük Konumu</b>	Yüklü plakalar arası	Elektrot/Elektrolit arayüzeyi	Tüm elektrot
<b>Depolanan Yük Miktarını Kontrol Eden Faktörler</b>	Elektrot yüzeyi, dielektrik	Elektrot mikroyapısı, aktif yüzey alanı, elektrolit	Aktif kütle
<b>Deşarj Profili</b>	V/t, lineer	V/t, lineer	Yükseliş sonrası sabit
<b>Self-Deşarj</b>	Düşük	Orta	Düşük

### 2.6.1 Elektriksel çift tabakalı kapasitörler

Çift tabakalı yapılar, von Helmholtz'un kolloidal süspansiyonlar üzerine çalışmaları sırasında geliştirilen ve ardından modellenmesiyle birlikte kimyagerler tarafından ilgi çekmiş ve yoğun araştırma konusu olmuştur. 1957 yılında H.I. Becker tarafından tabakalar arası elektrik yükünü depolayabilme özelliği gözlemlenmiş ve bu çalışmalar üzerine çift tabakalı kapasitörler bir enerji depolama yöntemi olarak ortaya çıkmıştır.

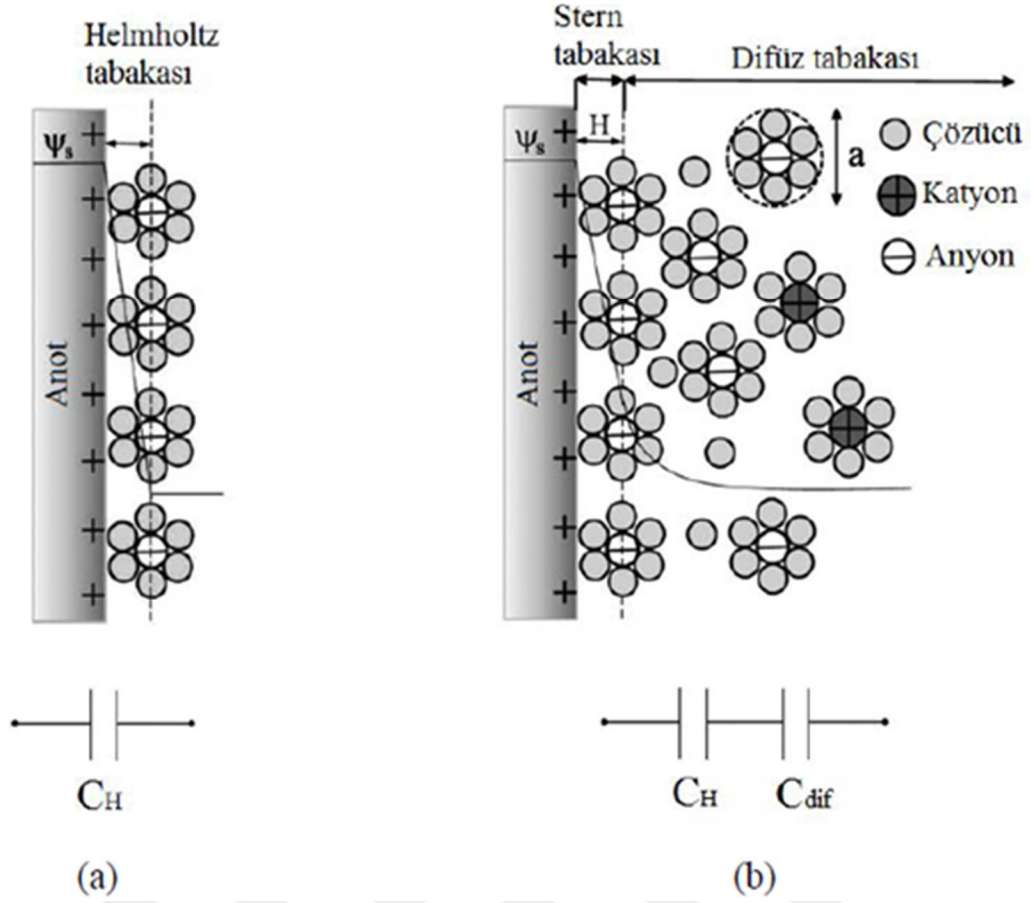
Helmholtz çift tabaka modeline göre Şekil 2.12 (a), elektrot-elektrolit ara yüzeyinde birbirinden atomik bir mesafe ile ayrılmış iki ters yüklü tabaka oluşur. Stern daha sonra bu modeli, Gouy-Chapman modeli ile birleştirmiş ve Şekil 2.12 (b)'de görüldüğü

şekilde elektrot-elektrolit arayüzeyinde iki iyon dağılım bölgesinin, iç kısımda kompakt Stern tabakası ve bir difüz tabakasının olduğunu belirtmiştir. Kompakt tabakada iyonların çoğu (çözünmüş halde) elektrot tarafından adsorbe edilirken, difüz tabakasında ise elektrolit iyonlarının (hem anyon hem de kationlar) termal hareketler sonucu sürekli dağıtımını söz konusudur. Bu nedenle elektrot-elektrolit ara yüzeyinde kapasitans ( $C_{CT}$ ) iki bileşenli olarak düşünülebilir, kompakt çift tabaka kapasitansı ( $C_T$ ) ve difüz tabaka kapasitansı ( $C_{dif}$ ). Seri bağlantı kapasitansı eşitliğine göre toplam kapasitans eşitlik 2.6'da görüldüğü gibi olacaktır.

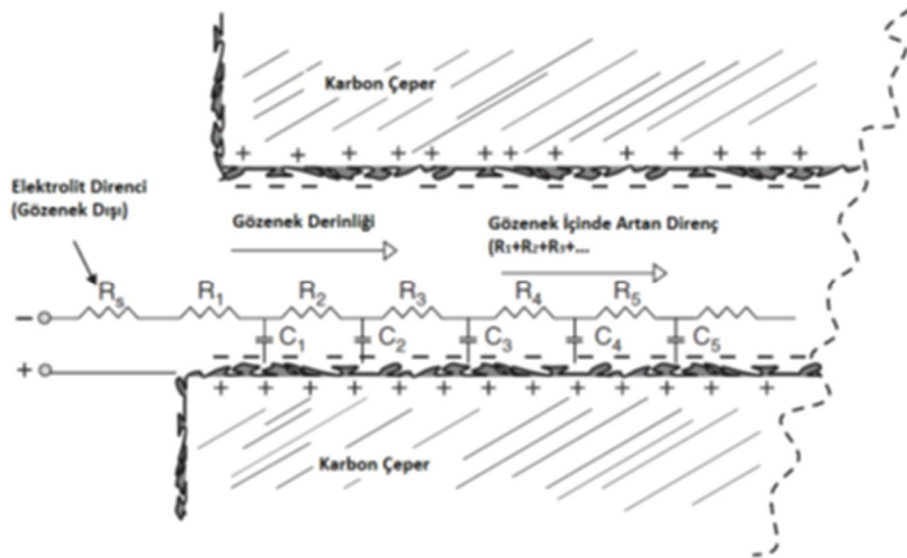
$$\frac{1}{C_{CT}} = \frac{1}{C_T} + \frac{1}{C_{dif}} \quad (2.6)$$

Elektriksel çift tabaka kapasitansını belirleyici faktörler, elektrot malzemesi, elektrot yüzey alanı, elektrotta mevcut elektrik alanı ve elektrolit özellikleridir.

Elektrot malzemeleri genellikle yüksek gözenekli yapıya sahip olmasından dolayı çift tabaka davranışı daha karmaşık bir hal almaktadır. Çok ince gözeneklerde, çift tabakanın boyutları, etkili gözenek genişliğine yakın olduğundan, difüz tabakasının gözeneğe doğru genişlemesi, karşılıklı yüzeylerdeki difüz tabakalarının üstüste gelmesi ve difüz tabakası iyonlarının yeniden dağılması ile sonuçlanır. Bu dağılım sonucunda iyon içeriği düşük olduğunda, yüzeydeki iyonik konsantrasyon profili daha yüksek olur. Bu durum çok ince gözenekler içeren (<1 nm) karbonlarda çift tabaka kapasitansının daha yüksek olmasına katkıda bulunmaktadır.



Şekil 2.12. (a) Helmholtz (b) Gouy-Chapman-Stern çift tabaka modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)



Şekil 2.13. De Levie iletim yolu modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)

De Levie kapasitansın gözenekli elektrot üzerinde nasıl dağıldığına dair bir model geliştirmiştir. Şekil 2,13'te gözeneklerin silindirik olduğu kabul bir modelleme ile bu gözeneğin küçük bir kesiti gösterilmektedir. Kapasitans dağılımı eşdeğer devre üzerinde gösterildiği gibi paralel RC (direnç-kapasitör) devrelerinden oluşmaktadır. Bu modele iletim yolu modeli denilmektedir. Elektrolit direncini  $R_s$  denilmektedir. Elektriksel çift tabaka kapasitansında  $C_{çt}$ , gözenek çeperi yüzeyinde dağıtılmış haldedir.

Elektrolit gözeneğin içine doğru nüfuz ettikçe, gözenek çeperi ve geometrisinden daha fazla etkilenmeye başlar ve elektrot malzemesinin kapasitif tepkisini etkiler. Bu nedenle gözeneğin ağzına yakın kısımlarda saklanan kapasitans, daha kısa ve daha az dirençli bir yoldan erişilebilirken, iç kısımlarda elektrolitin direncinin de katkısıyla bu direnç artmaktadır. Yükün bu dağılımı daha karmaşık elektriksel yanıt sürelerine sebep olsa da, elektrokimyasal kapasitörlerin yanıt hızı, tasarıma bağlı olarak genellikle milisaniye-saniye aralığındadır.

#### **2.6.1.1 Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin yapısı**

Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin genel yapısı aküler ile benzerlik göstermektedir. İki yapıda elektrolite daldırılmış ve aralarında iyon geçişine izin veren ve teması engelleyen bir ayırıcı bulunan iki elektrottan oluşur. Şarj durumunda elektrolit anyonları pozitif elektroda, katyonları ise negatif elektroda doğru hareket eder ve her iki elektrot-elektrolit ara yüzeyinde de bir çift tabaka oluşur. Hücre içerisinde iyonların ayrılması sonucu bir potansiyel fark oluşur. Her ara yüzeyde bir kapasitör oluşturduğundan hücre içerisinde seri bağlı iki kapasitör oluşacağı düşünülür.  $C_+$ 'ın pozitif,  $C_-$ 'in negatif elektrot kapasitansı olduğu kabul edildiğinde hücre kapasitansı eşitlik 2,7'de verildiği gibidir:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (2.7)$$

Simetrik bir kapasitörde (aynı elektrotlar) iki elektrot için de kapasitans eşit olduğundan hücre kapasitansı bir elektrot için kapasitans değerinin yarısı olur.

$$C_T = \frac{1}{2}C_+ = \frac{1}{2}C_- \quad (2.8)$$

Bu nedenle, kapasitans değerleri belirtilirken veya karşılaştırılırken, değerlerin hücre ya da elektroda ait olduğu belirtilmesi gerekmektedir. Literatürde spesifik kapasitans değerleri genellikle karşı ve referans elektrotları da bulunduran üç elektrotlu sistemde ölçülmüş tek bir elektrota ait kapasitans değerleri şeklinde verilmektedir. Bu değer sadece iki elektrot içeren hücrenin kapasitansına göre yüksektir.

Ayrıca kapasitans değerleri hacme ya da birim kütleyle göre spesifik kapasitans olarak da verilebilir. Bir elektrodun spesifik kapasitansı  $C_e$  eşitlik 2.9 ile hesaplanır;

$$C_e (Fg^{-1}) = \frac{2 \times C_{hücre}}{m_e} \quad (2.9)$$

$m_e$  elektrottaki aktif malzemenin ağırlığını temsil etmektedir. Bu değer 4 ile bölündüğünde elde edilen değer ise tüm hücrenin spesifik kapasitansını verir.

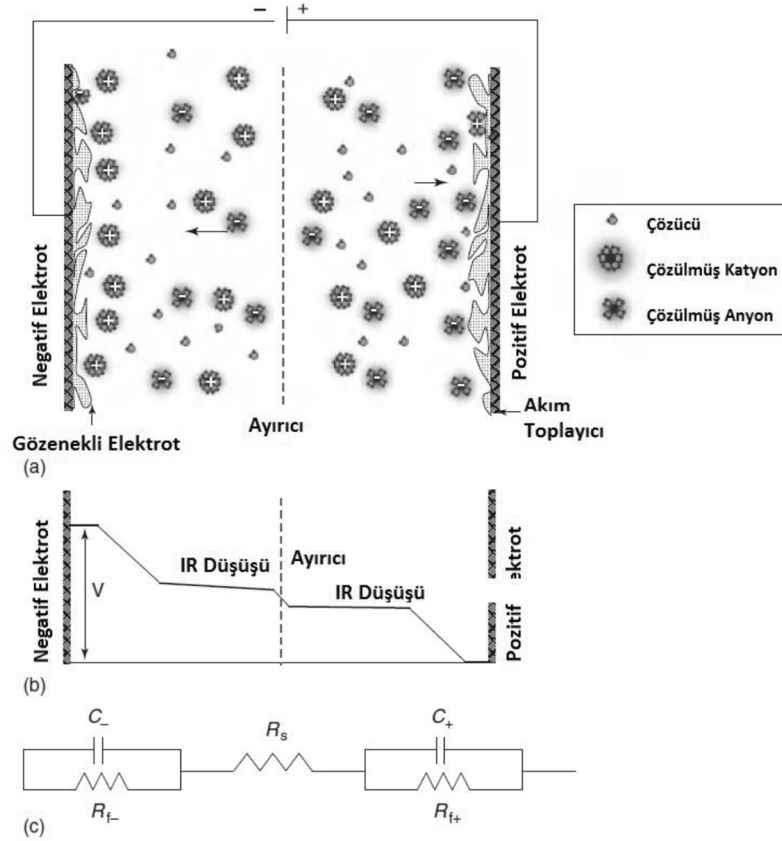
Kapasitans ayrıca normalize kapasitans (birim alan başına kapasitans) olarak da verilebilir. Bu değer ise eşitlik 2.10 kullanılarak hesaplanır:

$$C (\mu Fcm^{-2}) = \frac{C_e (Fg^{-1})}{SA (m^2g^{-1})} 10^2 \quad (2.10)$$

SA aktif elektrot malzemesinin yüzey alanıdır. Genel olarak karbon için spesifik kapasitans değerleri  $10-30\mu F/cm^2$  aralığındadır.

Çoğu kapasitör uygulaması ağırlık yerine hacim bakımından sınırlandığından, bu durumlarda kapasitansı, volumetrik kapasitans olarak ifade etmek daha uygun olacaktır ( $F/cm^3$ ). Bu değer de gravimetrik kapasitansın, aktif malzemenin yoğunluğuna bölünerek bulunabilir. Volumetrik ve gravimetrik kapasitans, aktif malzemenin kalitesini belirleyici unsurlardır, ancak bu değerler ekstrapole edilirken, son üründe bulunacak diğer yapı bileşenlerinin (bağlayıcılar, katkılar, kolektörler, elektrolit, ayırıcı, paketleme ve bağlantı elemanları) ağırlığı da (veya hacmi de) düşünölmeli, aktif malzemenin bunlar arasındaki payı göz önüne alınarak hesap yapılmalıdır.

De Levie'nin gözenekli malzemelerde öngördüğü kapasitans dağılımını gösteren modeline benzer bir model çift tabakalı kapasitörler için de öngörülmektedir. Şekil 2.14 (c)'de verilen RC şemasında  $C_{+/-}$  ve  $R_{f+/-}$  pozitif ve negatif elektrotların kapasitansını ve faradik direncini temsil etmektedir.  $R_f$ 'in hücrenin deşarjından sorumlu olduğu düşünülmektedir.  $R_s$  ise hücrenin eşdeğer seri direncidir. Cihazın yanıt süresinin tahmininde kullanılan zaman sabiti,  $\tau$ , direnç ve kapasitansın çarpımı ile bulunur.



**Şekil 2.14.** (a) Elektriksel çift tabakalı kapasitörün şematik gösterimi (b) Şarj halinde bir elektrokimyasal kapasitörün potansiyel profili (c) Eşdeğer devre modeli (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Bir EÇTK'nın genel performansı, cihazın kapasitansı ile doğru orantılı olan aktif elektrot malzemesi ile çalışma voltajını belirleyen elektrolit malzeme olmak üzere iki temel faktör tarafından belirlenir. Bu faktörler dışında hücrenin iç direncini belirleyen başka faktörler de mevcuttur. Bunların arasında;

- Elektrot malzemesinin iç elektronik direnci
- Aktif elektrot malzemesi ve kolektör ara yüzeyinde oluşan direnç
- Ayırıcıdan geçen iyonların iyonik direnci

- Elektrolit iyonik direnci

Yüksek iç direnç değerleri, kapasitörün güç kabiliyetini ve dolayısıyla uygulama alanını sınırlar.

Pillere benzer şekilde kapasitörler de genellikle birbirlerine seri ya da paralel şekilde bağlanarak istenen spesifik voltaj ve/veya kapasitans değerlerine göre devre oluşturulabilir.

**Çizerge 2.2.** Elektrolit türlerinin karşılaştırması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Elektrolit	Elektrokimyasal Pencere	İyonik İletkenlik	Viskozite	Maliyet	Montaj Atmosferi	Toksosite	İyon Boyutu
Su Bazlı	1	Y	D	D	Hava	D	D
Organik	2,5-2,7	D	O/Y	O/Y	İnert	O/Y	Y
İyonik Sıvı	3-6	ÇD	Y	ÇY	İnert	D	O

Y: Yüksek, O: Orta, D: Düşük, ÇY: Çok Yüksek, ÇD: Çok düşük

### 2.6.1.2 Elektrolit

Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde kullanılan farklı elektrolitler 3 ana sınıfta toplanmıştır. Bunlar su bazlı, organik çözücülerde çözülmüş tuzlar ve iyonik sıvılardır. Bu üç sistemin avantajları ve dezavantajları çizerge 2,2’de gösterilmiştir. İlk EÇTK’lerde kullanılan elektrolitler su bazlı iken, yeni EÇTK’de daha yüksek çalışma voltajları ve spesifik enerji değerleri elde etmek amacıyla organik ve iyonik elektrolitler yaygınlaşmaktadır. Çalışma voltajını artırmanın avantajlarından biride yüksek voltajlı bir cihaz üretmek için gereken hücre sayısının azaltılmasıdır. Yüksek maliyetli organik ve iyonik elektrolitin maliyetini bu sayede biraz olsun dengelenecektir. Ayrıca voltaj dengeleyici devreler üzerindeki yük azalmakta ve cihazın dayanıklılığı da artırılmaktadır.

Çalışma voltajı su bazlı olmayan elektrolitler ile 2,7 V’a kadar çıkartılabilmektedir (Conway ve Pell, 2003). Artan değerlerle birlikte spesifik enerji de arttığından, yüksek enerji gerektiren çalışmalar için uygun hale gelmeye başlamıştır. Mevcut tasarımlarda

en çok kullanılan organik elektrolit, aprotik bir çözücüde çözülmüş alkil amonyum tuzudur (Béguin ve Frackowiak, 2013).

İyonik sıvılar ticari uygulamalarda kullanımı diğer sınıflara göre sınırlı kalmışsada günümüzde araştırmacılarının ilgisini yoğun bir şekilde çekmektedir. Bu sınıf elektrolitler, göreceli düşük sıcaklıklarda ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) sıvı halde olan organik tuzlardan oluşmaktadır. İyonik sıvılar çözücü içermediklerinden dolayı alev almamaları ve uçucu olmamaları bu tip elektrolitlerin en büyük avantajlarıdır. Ancak, hâlihazırda kullanılabilen iyonik sıvıların iyonik iletkenlikleri diğer sınıflara kıyasla çok düşüktür. İmidazolyum veya pirolidinyum katyonları ve tetrafloroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), disiyanamit ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ), bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI) elektrokimyasal kararlılık, iletkenlik ve viskozite kombinasyonlarıyla ilgi çeken iyonik sıvılardandır. Oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda performansları bakımından idealken, oda sıcaklığının altında viskozitenin artışı sebebiyle iyonik mobilitenin ve iletkenliğin azalması sonucu cihaz iç direnci artar ve kapasitans kaybı yaşanır. Bu soruna karşıda çözücü eklemenin azda olsa yardımcı olduğu görülse de; karışımın kararlılığı azalır ve iyonik sıvı kullanımının çoğu avantajı ortadan kalkmaktadır.

Gözenekli malzemeler için elektrolit seçimi yapılırken, elektrolit iyonlarının boyutları elektrot gözeneklerinden küçük olmalıdır. İyon boyutu küçüldükçe, daha fazla yüzey alanının erişilebilir hale gelecektir. Su bazlı elektrolit iyonları diğer elektrolitlerinkine göre daha küçük olduğundan, su bazlı elektrolit kullanan kapasitörlerde daha yüksek spesifik kapasitans değerleri elde edilir(Ruiz vd., 2008).

### **2.6.1.3 Elektrot malzemeleri**

Elektrokimyasal çift tabakalı kapasitörlerde, yüksek kimyasal kararlılıkları, iyi elektriksel iletkenlikleri ve düşük-orta seviyeli maliyetleri nedeniyle oldukça geniş yüzey alanına sahip karbon tabanlı malzemeler tercih edilmektedir. Günümüzde ticari süperkapasitörlerde kullanılan karbon bazlı malzemeler için kapasitans değerleri çizerge 2.3'de gösterilmiştir. Aktive edilmiş karbonların özelliklerine sahip malzeme sayısı sınırlıdır. Ayrıca malzemin tercih edilmesinde kolay bulunabilmesi ve üretim prosesinin tam anlamıyla yerleşmiş olması malzemeyi daha cazip hale getirmektedir. Üretim sırasında değişik karbon içerikli hammaddeler (ör. Lignoselülozik malzemeler,

kömür, zift vb.) kullanılabilir. Çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile aktivasyonu gerçekleştirilmektedir. Kullanılan hammadde ve aktivasyon metoduna göre elde edilen BET yüzey alanı ölçümleri 500'den 3000 m<sup>2</sup>/g'a kadar değişebilir. Yüksek yüzey alanı birbirine bağlı karmaşık mikro (<2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (>50 nm) gözeneklerden oluşan yapıdan kaynaklanmaktadır. Hammadde ve aktivasyon metodu seçimi gözenek boyutunu doğrudan etkilediğinden dolayı isteğe uygun malzeme hazırlanabilmektedir. Boyut küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı arttığından, mikro gözenekler kapasitör uygulamaları için daha uygundur. Ancak bir miktar mezo gözenek yapısının da bulunması gözeneklerin erişilebilir olmasını sağladığından tercih edilmektedir.

**Çizelge 2.3.** Süper kapasitörlerde kullanılan elektrot malzemelerin karşılaştırılması (Béguin ve Frackowiak, 2013)

Elektrot Malzemesi	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Kapasitans (F/g)		
		Su Bazlı	Organik	İyonik Sıvı
Aktive Edilmiş Karbonlar	1000-3000	200-400	100-150	100-150
Karbür Kökenli Karbonlar	1000-1600	-	100-140	100-150
Karbon Karası	250-2000	<300	-	-
Aerojeller/Kserojeller	400-1000	40-220	<160	-

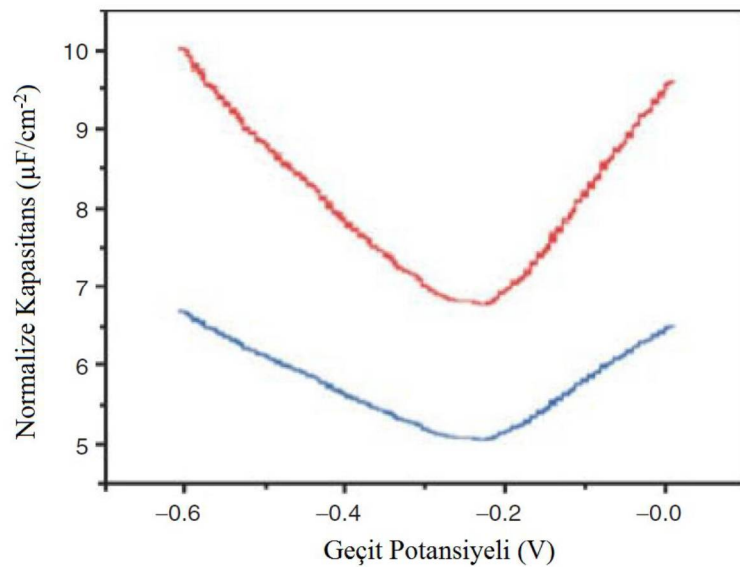
Teorik olarak, yüzey alanı geniş olan aktif malzemelerden elde edilen cihazın spesifik kapasitansı da artacaktır. Uygulamada bu korelasyonun tam olarak doğru olmadığı ve gözenek boyutu dağılımı, üretimde kullanılan hammadde, elektrolit iyon boyutu, yüzey ıslatılabilirliği ve gözenek erişilebilirliğine bağlı olarak da değişim gösterdiği ve sonuç olarak, elektrot malzemesi seçiminde bu faktörlerin de dikkate alınması gerektiği görülmüştür.

Aktive edilmiş karbonlar, yüzey alanı, gözenek boyutu, kimyasal bileşim ve elektriksel iletkenliklerine bağlı olarak değişik kapasitans değerleri sağlayabilir. Su bazlı elektrolitler kullanılarak 100-400 F/g, organik ve iyonik sıvı elektrolitlerde ise 120-150 F/g'lık kapasitans değerlerine ulaşılmıştır (Béguin ve Frackowiak, 2013).

İleri süperkapasitörlerde kullanılmak üzere potansiyele sahip olduğu düşünülen elektrot malzemelerinden biri de karbon nanotüpleridir. Nanotüp yapısına özgü özelliklerinin

yanısına, elektriksel karakteristikleri de çok iyidir. Çeşitli çalışmalarda herhangi bir modifikasyon yapılmamış nanotüpler 20-80 F/g aralığında spesifik kapasitansa sahip olduğu görülmüştür. Emmenegger vd. (2003), ise aktivasyon ve yüzey modifikasyonları uygulanmış nanotüpler ile 80-130 F/g aralığında kapasitans değerleri elde etmiştir. Karbon nanotüplerin volumetrik kapasitans değerlerinin düşük olması düşük volumetrik yoğunluğa sahip olduklarından dolayıdır. Bu sorunun çözümü için, birbirine yakın dizilişli nanotüp üretim yöntemleri araştırılmaktadır. Sol-jel metoduyla üretilen aerogel ve kserojeller de potansiyel elektrot malzemesi olarak incelenmiştir. Esas olarak mezo gözenekli bir yapıya sahiptirler ve gözenek yapıları kontrol edilebilir ve düzenlidir. Ancak elde edilen yüzey alanları fazla yüksek olmayıp (400-1000 m<sup>2</sup>/g), kapasitans değerleri de bu nedenle orta seviyelerde kalmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda aktivasyon işlemi uygulanarak mikrogözeneklerin oluşturulması sonrası kapasitansın 220 F/g'ye kadar çıkarılabildiği belirtilmiştir (Hwang ve Hyun, 2004).

Tek tabakalı ve çok tabakalı grafen malzemeler, tamamen yeni bir karbon esaslı malzeme sınıfını temsil etmektedir. Tek bir grafen katmanının spesifik yüzey alanı yüzey başına 1315 m<sup>2</sup>/g'dır. Bu durumda eğer her iki yüzeyde yük depolamaya uygun olduğunda 2630 m<sup>2</sup>/g'lık yüzey alanı elde edilir. Endohedral ve ekzohedral karbon malzemelere kıyasla, yüksek spesifik yüzey alanı değeri sayesinde, yüksek elektrot voltajları altında, yüzeyin bir tarafı doymuş hale geldiğinde diğer tarafta çift tabaka oluşumu ve şarjın devamı mümkün olur.

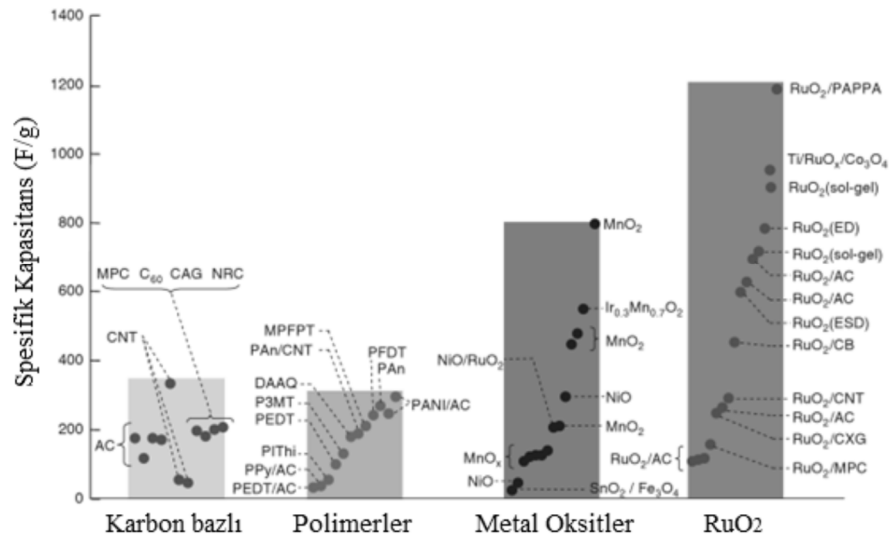


**Şekil 2.15.** Tek tabakalı grafen için normalize kapasitans - geçit potansiyeli eğrisi (Mavi: Kuantum kapasitans, Kırmızı: Toplam kapasitans) (Xia, Chen, Li ve Tao, 2009)

Diğer karbon malzemelere kıyasla, grafenin kapasitansı çoğunlukla elektrot potansiyeline bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Tek ve çift tabakalı grafen elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen kapasitans-potansiyel eğrisi Şekil 2,15’de verilmiştir. Tipik elektrot malzemeleri için kapasitans potansiyelden bağımsız olduğu için dikdörtgensel bir eğri elde edilirken, grafen ile görülen bu V şeklindeki eğrinin nedeni kuantum mekaniği ile açıklanabilmekte ve grafenin taban düzleminde özgür elektronların gaz benzeri davranışından kaynaklandığı belirtilmektedir (Xia vd., 2009).

## 2.6.2 Psödokapasitif elektrokimyasal kapasitörler

Bazı malzemeler, yüzeylerinde gerçekleşen hızlı ve tersinir indirgeme reaksiyonları sayesinde yük depolayabilmektedirler. Bu mekanizma çift tabaka kapasitansından farklı olup, aktif malzeme ya da mevcut yüzey tarafından sınırlanan bir elektrokimyasal yük transfer prosesi ile mümkündür.



Şekil 2.16. Psödokapasitif malzemelerin spesifik kapasitansı (Naoui ve Simon, 2008)

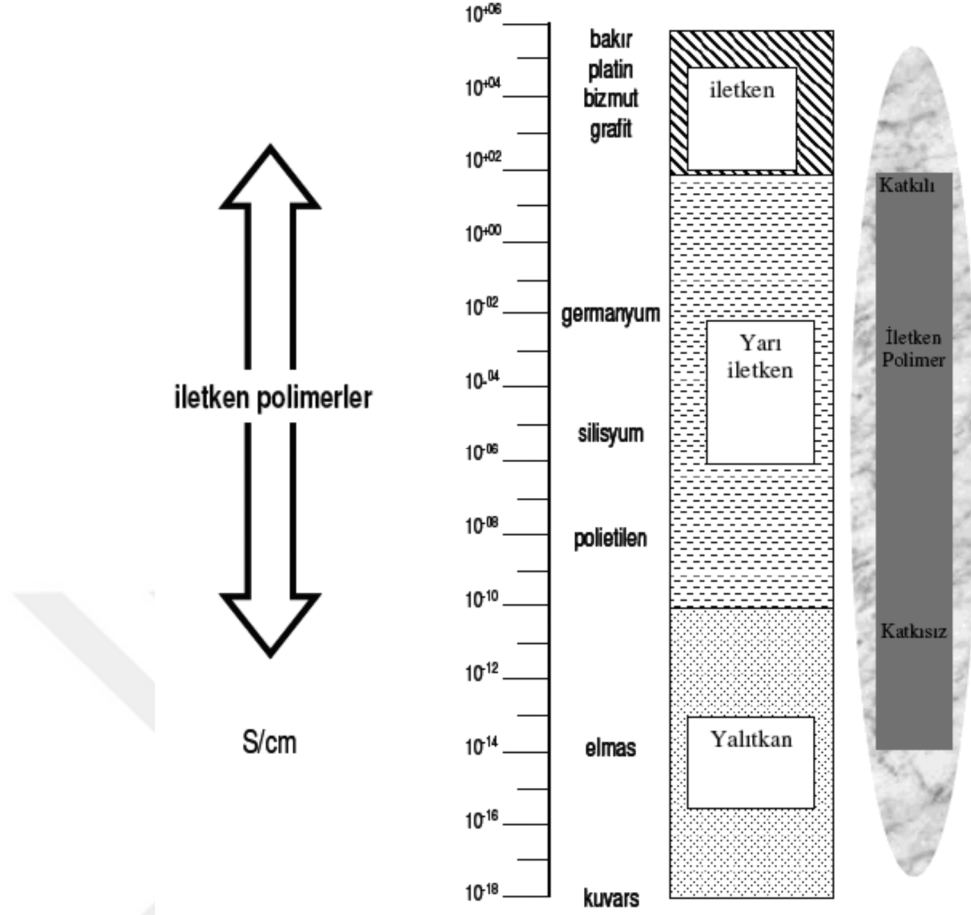
En çok incelenen psödokapasitif malzeme sınıfları geçiş metali oksitleri (özellikle rutenyum oksit) ve polianilin, polipirol gibi iletken polimerlerdir. Şekil 2.16’da psödokapasitif çoğu malzeme için elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. Yük depolamanın indirgeme yoluyla gerçekleşmesi sebebiyle bu süperkapasitörler davranış bakımından pillere benzer olarak düşünülebilir. Oksijen ve azot gibi

heteroatomlar içeren gözenekli karbon malzemelerde de psödokapasitans katkısı görülebilir. İki mekanizmanın da aktif olması daha yüksek kapasitans değerlerinin elde edilebileceği anlamına gelir. Bu nedenle hibrit sistemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

## 2.7 İletken Polimerler

İletken polimerler; elektriksel iletkenliğe sahip metallerin, polimerlerin sahip olduğu kimyasal ve mekaniksel özelliklerle birleştirilerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Fotoiletken polimerler, fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere denir. Bu tip polimerlerde fotokimyasal yöntemler ile polimere iletkenlik kazandırılmaktadır. Yapılarında konjuge bağ bulduran polimerler normal hallerinde yalıtkan durumdadırlar. Çeşitli yükseltgen veya indirgen madde ile etkileştirildiklerinde oluşan tuzlar, metallerin iletkenlik düzeyine yaklaşan iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka vd., 2005). Böyle özelliklere sahip konjuge polimerlerin kompozitlerinin her bir bileşenin tek başına elde etmesi zor olan bu özellikleri kombine olarak elde edebilmesi oldukça ilgi çekmektedir. (Gemeay vd., 2005).

Polikonjuge polimerlerin büyük bir çoğunluğunda iletkenlik değerleri  $1,0 \times 10^{-7}$  S/cm ile  $1,0 \times 10^2$  S/cm aralığında değişmektedir. Şekil 2.17'de ki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik karşılaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri (Saçak, 2006)

### 2.7.1 İletkenlik

İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde kolay koparılabilen, zayıf bağlı elektronlar içeren polimer olarak tanımlanırlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, ana iskelet zincirinde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu yapısında konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen bağ yapısına ; 'konjugasyon' denir. Bu nedenle iletken polimerlerde 'konjuge polimerler' de denir.

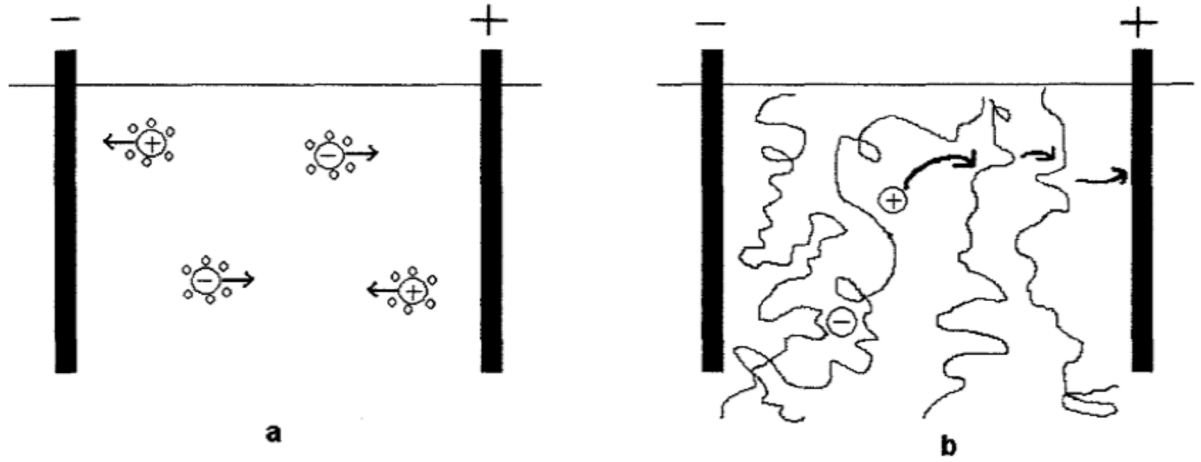


Şekil 2.18. Konjuge çift bağ

Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağların bozulması ile birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağda kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı bulundurmaktadır. Ayrıca her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş “pi” ( $\pi$ ) bağı bulunmaktadır. Fakat bu konjugasyonun bulunması yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli özellik değildir. Polimerlerin iletkenliği dop işlemi ile artırılır.

### 2.7.1.1 İyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri, tuzlar için katı çözücüdürler. Elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlayabilmek için polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılmaktadır. Suda çözünen sodyum klorür (NaCl)’ün elektriği iletme mekanizmasından yola çıkılarak bu tür polimerdeki iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir.



**Şekil 2.19.** Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz (Saçak, 2006)

NaCl çözeltisinde bulunan Na<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarının elektrik potansiyeli altında iyonların zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilmektedir (Şekil 2.19a). Ortamda çözünen iki iyonu solvatize edilmesi çözücü moleküllerin, yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaştırır. Tuzda bulunan katyonik bileşikler ile iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısındaki elektron verici gruplar zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını

kolaylaştırır. İyonlar birbirinden ayrılamazsa iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerdir. Yapı yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaktır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsa da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip olmadıklarında sistem zayıf iletkenidir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde haleniyonik iletkenlik mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olsada bazı açıklamalar geliştirilmiştir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimerde bulunangrupların bir başka polimer zincirindeki benzer gruplara iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönlü gerçekleşecektir. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.19b). İyon difüzyonunu sağlayan serbest hacimin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Şahmetlioğlu, 2004).

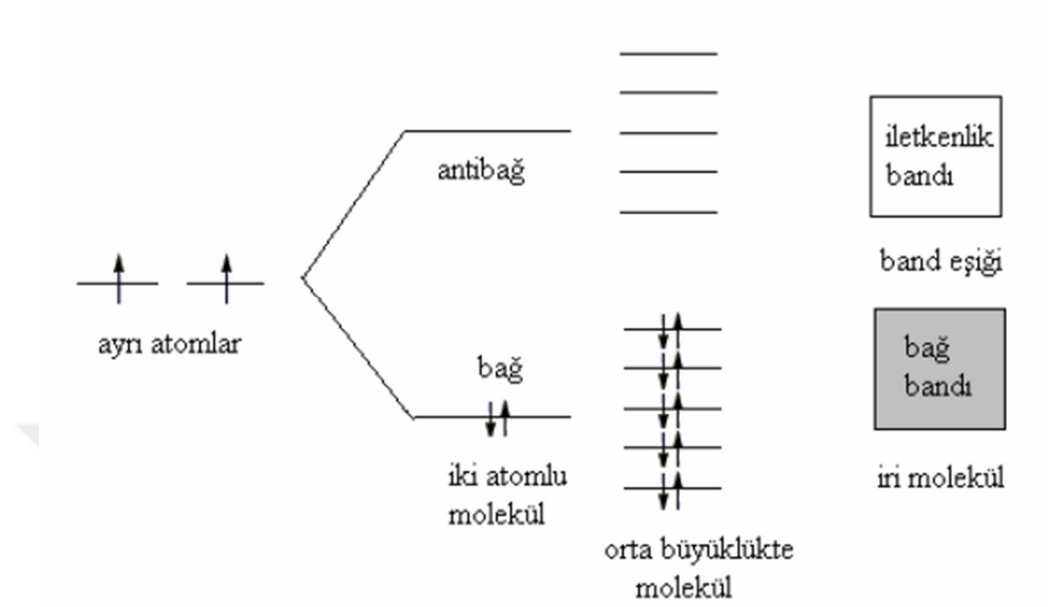
### **2.7.1.2 Elektronik iletkenlik**

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır.

#### **2.7.1.2.1 Band teorisi**

Elektriği, elektronik yolla ileten polipirol, poliasetilen, polianilin gibi polimerlerde iletkenlik mekanizmasında halen karanlık noktalar bulunmaktadır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri band kuramıdır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin ( $H_2$ ),

bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.20’ de görülmektedir.



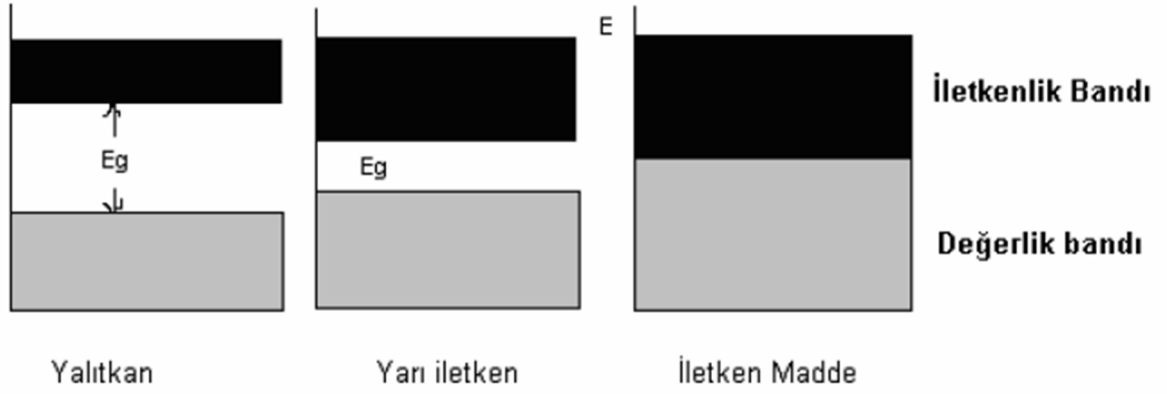
**Şekil 2.20.** Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri (Şahmetlioğlu, 2004)

Bağ oluşumunda iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkmaktadır. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Moleküle her yeni atom eklendiğinde, molekülde bulunan elektronik yapıya yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenmektedir. Bu durum, yine Şekil 2.20’ de gösterilmiştir.

Moleküle bağlanan atom sayısı arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalmaya başlar. İki atomlu yapıda birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, değerlik bandı veya valens bandı denilir. Değerlik bandı içerisinde bulunan elektronlar rahatça yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Değerlik bandı oluşumuyla birlikte aynı şekilde antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluştururlar. Bu banda iletkenlik bandı denilir. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki bulunan başluğa band eşiği veya band

aralığı, bu boşluğun geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde adlandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.



**Şekil 2.21.** Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi (Şahmetlioğlu, 2004)

Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, değerlik bandında veya bağ eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket geçerler. Ancak değerlik bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle sistemlere ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan değerlik bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler.

Yalıtkanlarda bağ eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Yarı iletkenlerde band eşik uyarısı, yalıtkanlardan daha küçüktür, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar hareket ederek iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletkenlikleri  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ardı ardına tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler.

Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 2.21’ de görülebileceği gibi metallerin değerlik

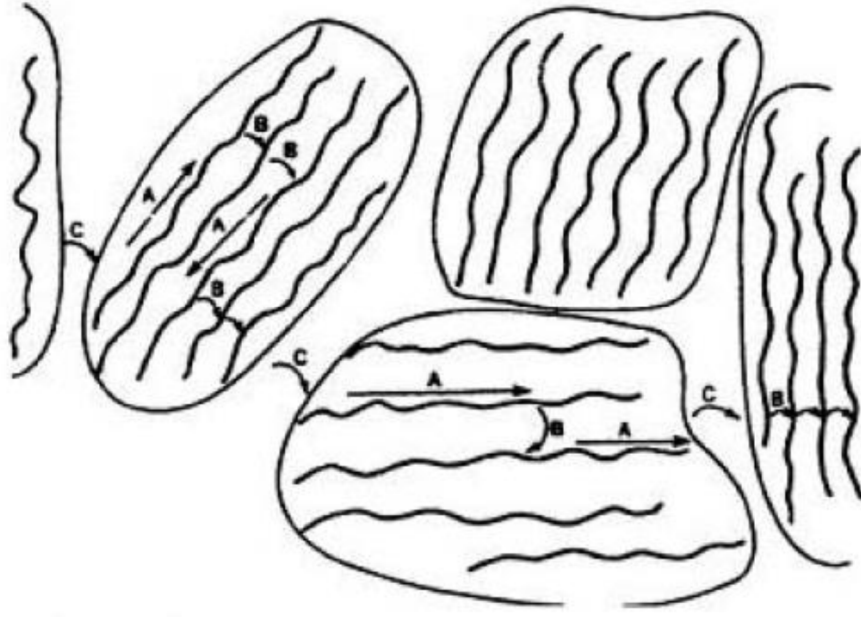
bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, değerlik bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boşyerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar (Saçak, 2006).

**Çizelge 2.4.** Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri (Saçak, 2006)

Polimer	Yapısı
Polianilin	
Poli(3,4 etilendioksi tiyofen)	
Polipirrol	
Poliasetilen	
Politiyofen	

### 2.7.2 Zincirler arasında elektron iletimi (Hoping olayı)

Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hoping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 2.22).



**Şekil 2.22.** Hopping olayının gösterimi. A-B) Molekül içi yük transferi, C) Moleküller arası yük transferi (Kroschwitz, 1988)

## **BÖLÜM III**

### **MATERYAL VE METOT**

#### **3.1 Materyal**

##### **3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler**

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Grafit Powder, Sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ), Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hidroklorik asit (HCl), Piro (PPy), Etanol ( $C_2H_5OH$ ), lityum perklorat ( $LiClO_4$ ), sodyum perklorat ( $NaClO_4$ ), Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

##### **3.1.2 Kullanılan cihazlar**

###### **3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri ( CV )**

Dönüşümlü voltametri çalışması Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 600B cihazı ile yapıldı.

###### **3.1.2.2 Yüzeysel inceleme çalışmaları (SEM)**

Elde edilen filmlerin yüzeysel inceleme çalışmaları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Leo 440 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yaptırılmıştır.

###### **3.1.2.3 Infrared spektrumları (FTIR)**

FTIR spektrumları Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde bulunan Jasco 300 FTIR ve Spectrum BXII cihazlarıyla alındı. Spektrometreler  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  ve  $650-4400\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında olup, Jasco 300 FTIR cihazı ile yapılan çalışmalarda potasyum bromür (KBr) pelet kullanıldı.

#### **3.1.2.4 Raman spektrumları**

Raman spektrum ölçümleri Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Teknoloji Araştırma Merkezinde Witec Alpha 300 M+ Raman Spectrum cihazıyla gerçekleştirildi.

#### **3.1.2.5 X-Işını kırınımı (Difraksiyonu) (XRD)**

Elde edilen filmlerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile belirlendi.

#### **3.1.2.6 EIS**

Empedans çalışması Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fiziko Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 660B cihazı ile yapıldı.

#### **3.1.2.7 Etüv**

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Nüve marka FN 120 model etüv kullanılmıştır.

#### **3.1.2.8 Isıtıcı manyetik karıştırıcı**

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan VELD-SCIENTIFICA AREX markalı cihaz kullanıldı.

#### **3.1.2.9 Ultrasonik banyo**

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan ALEX markalı cihaz kullanıldı.

## 3.2 Metod

Bu çalışmada super kapasitör prototip üretimi aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- Grafen ve Pirool'ün sentezi ve karakterizasyonu
- Nanokompozitlerin iletken mürekkep haline getirilmesi,
- İletken mürekkepler ile super kapasitörler için elektrot elde edilmesi
- Elektrotlar ile super kapasitör hücrelerinin yapılması ve karakterizasyonu

### 3.2.1 Grafen oksit sentezi

Bu çalışmada öncelikli olarak grafitten grafen oksit sentezlendi. Literatürde grafen sentezi için en uygun ve yaygın yöntem Hummer's metodudur (Hummers WS., 1958). Grafen oksitin çevre dostu sentezi için geliştirilmiş Hummer's metodu kullanıldı. Bu yöntemde göre 3 gram grafit ( <20  $\mu\text{m}$  powder ) 70mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e buz banyosu içerisine yavaşça eklendi. Kuvvetli bir şekilde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 9gr  $\text{KMnO}_4$  kontrollü bir şekilde yavaş yavaş eklendi ve ısının  $20^\circ\text{C}$  yi aşmamasına dikkat edildi. Daha sonra reaksiyon balonu yağ banyosuna alınarak  $40^\circ\text{C}$ 'de yarım saat kuvvetli bir şekilde karıştırıldı. Yarım saatin sonunda 150mL deiyonize su ilave edilerek ısı  $95^\circ\text{C}$  çıkartıldı ve 15 dakika daha karıştırıldı. 150mL su ekleme işlemi sırasında zehirli gaz çıkışına dikkat edildi ve gerekli önlemler alındı. 15 dakikanın sonunda reaksiyona 500 mL su ve 15mL %30'luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklendi ve rengin sarı-kahverengi olduğu gözlenerek deney sonlandırıldı. Reaksiyon balonu oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti  $45 \mu\text{m}$ 'lik asite dayanıklı membranda süzülüp 1:10 oranında HCl-Su karışımı ile bolca yıkandı ve  $50^\circ\text{C}$  de 24 saat kurutuldu. Karakterizasyon işlemleri ise; X-ray Diffraction, raman spektroskopisi, ve FT-IR analizleri, yüzeyin aydınlatılması için SEM analizi yapıldı (Chen vd., 2013).

Grafen oksit iletken değildir iletkenlik kazanması için grafene indirgenmesi gerekmektedir. Bunun için uyguladığımız 2 yöntem mevcuttur. Bunlar buharla ve çözelti ortamıyla indirgemedir.

## 3.2.2 Grafen oksitin indirgenmesi

### 3.2.2.1 Buharla indirgeme

Elde ettiğimiz grafen oksit malzemeden 100mg alınarak toz haline getirilip önceden petri kabının içine hazırladığımız süzgeç kâğıdına alındı, başka bir süzgeç kâğıdına ise 5mL Hidrazin hidrat emdirip desikatörde birlikte 3 gün bekletildi. Grafen oksitin renginin kahverenginden siyah renge döndüğü gözlemlendi (Marcano vd., 2010).

### 3.2.2.2 Çözelti içinde indirgeme

Elde ettiğimiz grafen oksitinin 100mg'ı 250mL lik bir balona alınarak 100mL deiyonize su eklenip ultrasonik banyoda tamamen çözünene kadar bekletildi ve renk sarı-kahverengi olunca üzerine 1ml Hidrazin hidrat ekleyip 100°C de 24 saat karıştırıldı. İşlem tamamlandıktan sonra çözelti rengi ve partiküller siyah renkli hale geldi. Grafen materyal indirgendiğinden dolayı hidrofobik özellik kazanıp suda asılı bir şekilde durduğu gözlemlendi. Çözelti süzülüp 500mL deiyonize su ve 500mL metanol ile yıkanıp 50°C'de 24 saat kurutuldu (Stankovich vd., 2007).

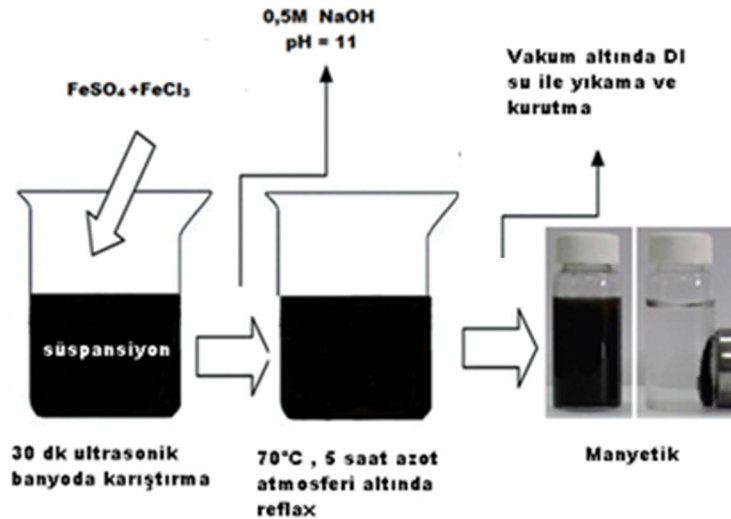
Bu iki yöntem ile indirgenmiş olan grafen için karakterizasyon aşamasında yapının aydınlatılması için FT-IR spektroskopisi, XRD ve Raman analizleri, yüzeyin aydınlatılması için SEM analizi yapılmıştır.

## 3.2.3 Polipirol sentezi

Polipirol sentezi için bir balonda asidik çözelti (HCl) içerisine 0.16g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> eklendi ve çözüldü. Çözülme işlemi tamamlandıktan sonra 50µl pirol ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda, buz banyosu içerisinde (0-5°C)'de şiddetli bir şekilde 5 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen malzeme metanolla bolca yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı.

### 3.2.4 Polipirole manyetik özellik kazandırılması

250 mL lik bir reaksiyon balonuna 500 mg Polipirol, 2,86 g FeSO<sub>4</sub>, 5,46 g FeCl<sub>3</sub>, 100 mL saf su eklendi ve 30 dk ultrasonik banyoda karışmaya bırakıldı. Bir köşede 0,5M 30mL NaOH çözeltisi hazırlandı. Reaksiyon balonu yağ banyosu içerisine alındı, manyetik karıştırıcı çalıştırıldı, sıcaklık 70°C'ye çıkarıldı, 30 dk azot atmosferi altında reflax olmaya bırakıldı. 30 dk nın sonunda hazırlanan NaOH pH=11 olana kadar reaksiyona eklendi. pH=11 olduğunda reaksiyon 5 saat daha reflax olmaya bırakıldı. 5 saatin sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon bir behere alınarak güçlendirilmiş mıknatıs ile manyetik hale getirilen reaksiyon toplandı. Saf su ve etanol ile yıkılarak yıkama çözeltileri dekante edildi. 60°C de etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.1. Manyetik polipirol sentezi şematik gösterimi

### 3.2.5 İletken mürekkep hazırlanması

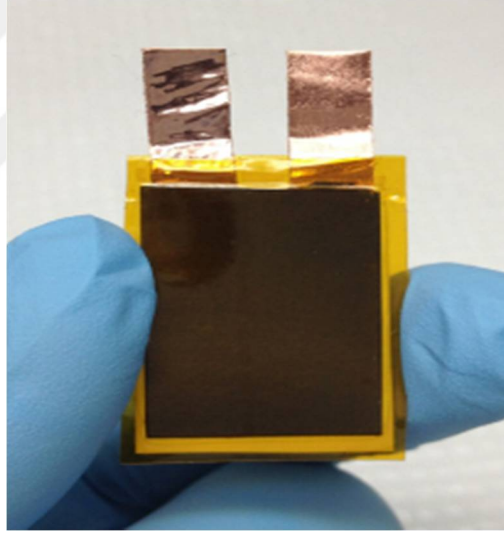
İletken mürekkep yapılması için 3 madde gereklidir. Bunlar çözücü (su, etanol, DMF vb), tutucu (su bazlı yapıştırıcı, vb), ve aktif madde (grafen, manyetik-iletken polimer-grafen nanokompoziti)'dir. Bu üç madde fiziksel olarak bir beher içerisinde ultrasonik banyo içerisinde yaklaşık olarak bir saat kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve iletken mürekkep hazırlandı (Chien-Liang vd., 2013).

### 3.2.6 Elektrot hazırlanması

Bakır veya alüminyum şeritler istenilen ölçekte kesilerek üzeri etanol ile temizdi, hazırlanan mürekkep bu şeritler üzerine spreyleme tekniği veya bir damlalık yardımı ile kaplandı. Daha sonra etüvde 50°C de kurumaya bırakıldı ve elektrot kullanıma hazır hale getirildi.

### 3.2.7 Süper kapasitör hücresi yapımı

Süper kapasitörler için kompozit elektrotlar hazırlandı. Spreyleme yöntemi ile kapladığımız elektrot malzeme bir seperatör (PTFE) kullanılarak elektrotlar birleştirilip, kapasitör elde edildi.



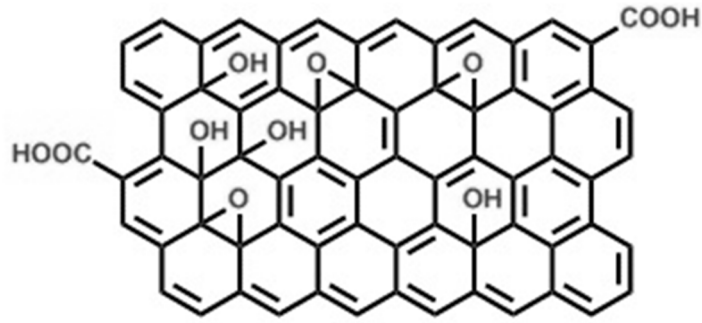
Şekil 3.2. Süper kapasitör hücresi

## BÖLÜM IV

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Grafen Oksitin Karakterizasyonu

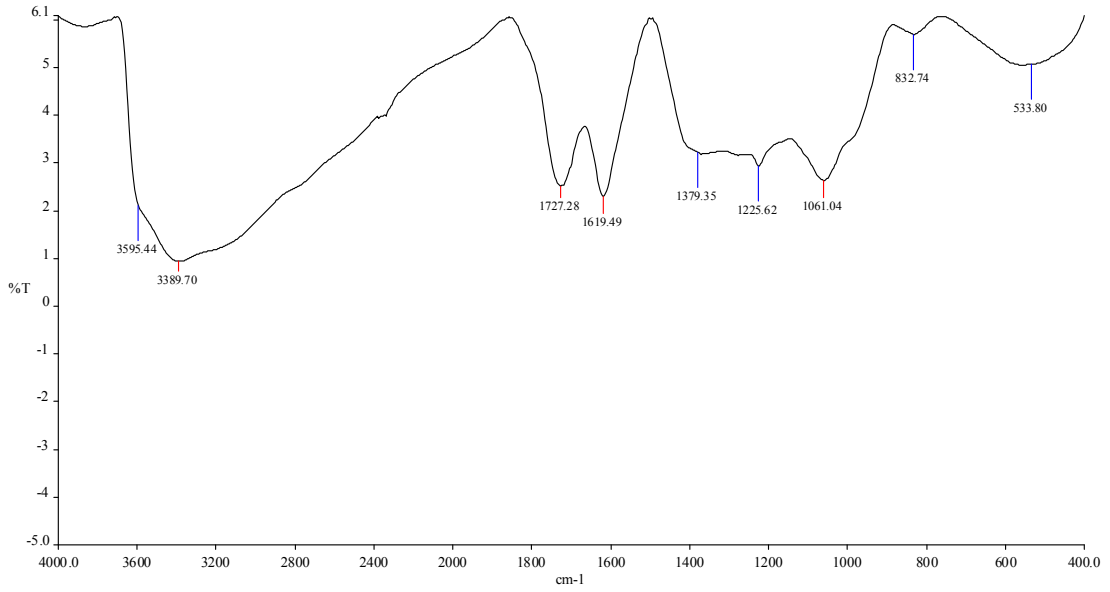
Başlangıç maddesi Grafen oksit'in yapısını aydınlatmak için FT-IR, Raman, SEM ve XRD teknikleri kullanılmıştır. GO' in açık yapısı Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Grafen oksitin yapısı

#### 4.1.1 Grafen oksitin FT-IR spektrumu

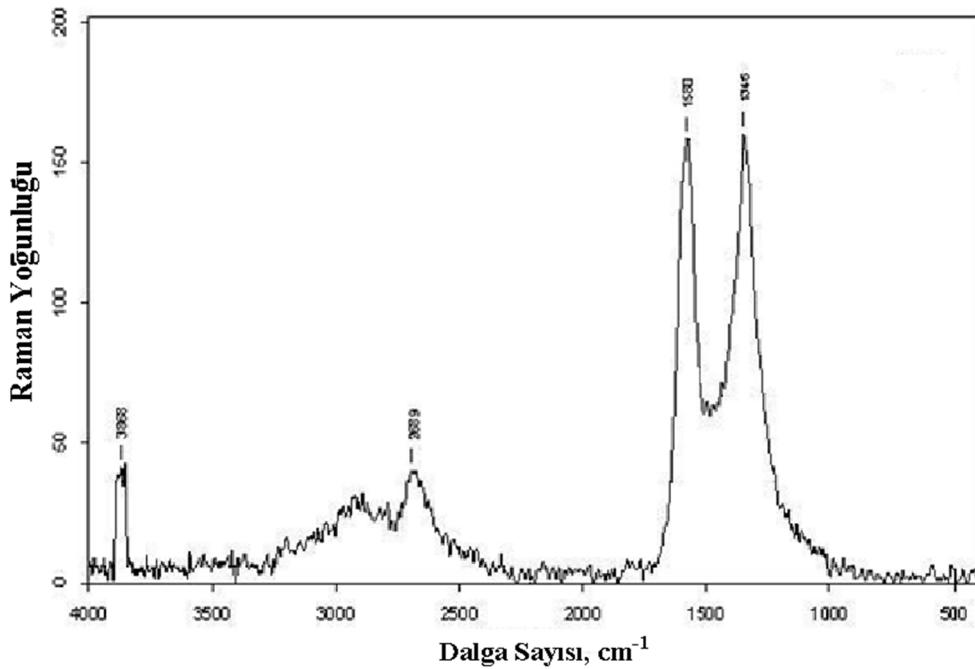
Grafen oksitin FTIR spektrumu incelendiğinde  $3389,44\text{cm}^{-1}$  de grafen oksit üzerindeki fonksiyonel gruplardan O-H gerilimi,  $1727,28\text{cm}^{-1}$  de C=O karbonil gerilimi,  $1619,49\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C gerilimi,  $1379,35\text{cm}^{-1}$  de C-O karboksi gerilimi,  $1225,62\text{cm}^{-1}$  de C-OH gerilimi,  $1061\text{cm}^{-1}$  de epoksi C-O-C gerilimi,  $832,74\text{cm}^{-1}$  de düzlem dışı C-H gerilimi gözlenmiştir. FTIR spektrumu bakıldığında GO' in sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. GO' in FTIR spektrumu

#### 4.1.2 Grafen oksitin raman spektrumu

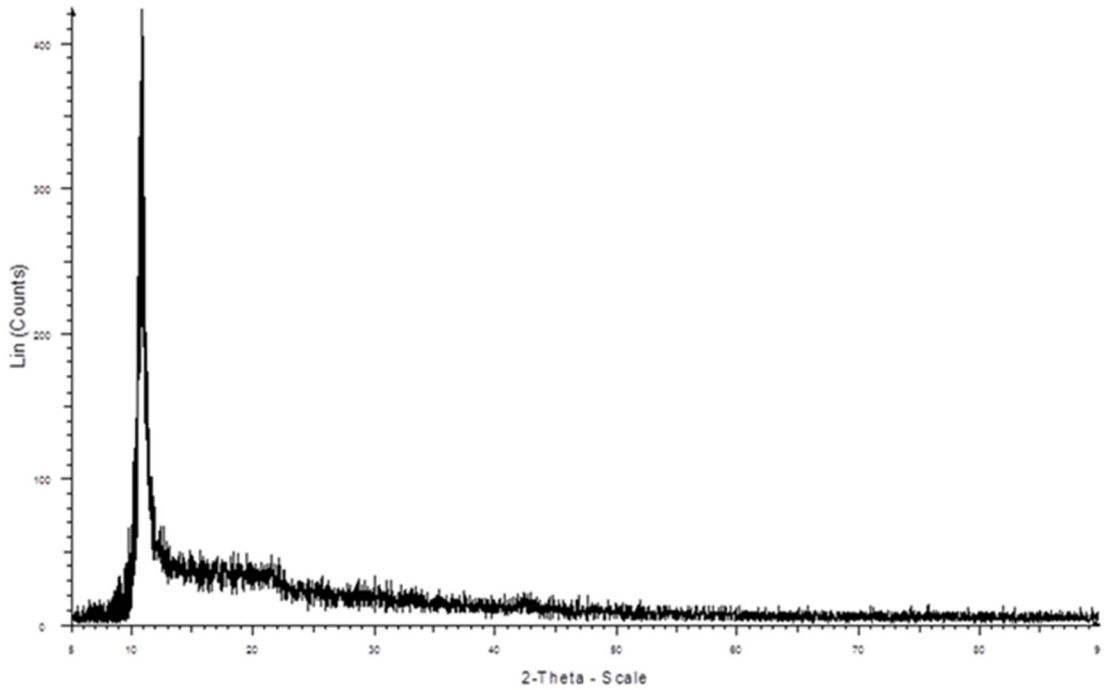
Grafen oksitin tabakalarının  $sp^3$  karbon gerilmesinden kaynaklanan D bandına ait tepe  $1346\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür ve  $sp^2$  karbon gerilimi ve düzlemdeki optik titreşimler sonucu için  $1580\text{ cm}^{-1}$  G-bandına ait tepe oluşur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyumludur ve GO' in sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. GO' in Raman spektrumu

#### 4.1.3 Grafen oksitin X-ışını kırınım ile karakterizasyonu (XRD)

XRD grafikleri incelendiğinde GO' e özgü olan karakteristik tepe  $11.2^\circ$  görülmektedir ve bu oksidasyon sonrası tabakalar arası boşluklarda oksijen içeren hidroksil, karboksil gibi fonksiyonel grupların varlığına işaret eden  $0,790$  nm'lik bir tabaka aralığına karşılık gelmektedir. Öyle ki grafen oksit tabakaların aralığı, fonksiyonel grupların yoğunluğuna bağlı olarak  $0,333$  nm'den  $0,823$  nm'ye kadar değişen değerler alabilir. Literatürdeki bu değerler ile kıyaslandığında XRD sonuçlarımız GO 'in başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. GO' in XRD grafiği

## 4.2 İndirgenmiş Grafen Oksitin Karakterizasyonu

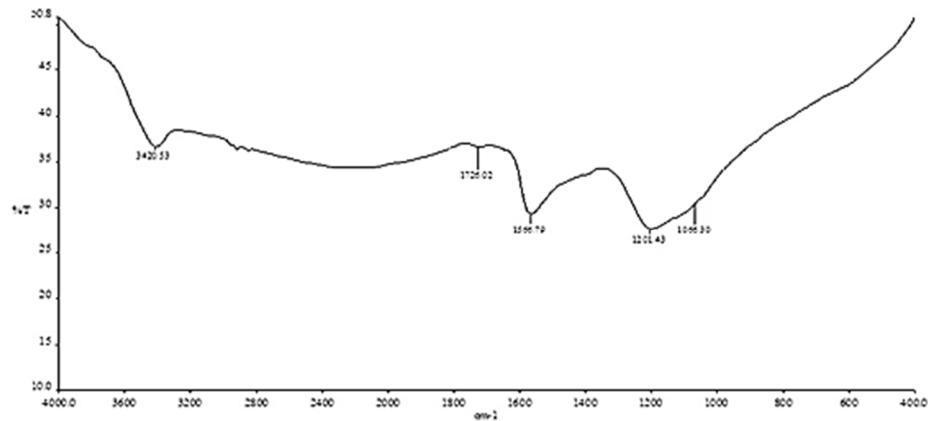
Grafen oksit'in indirgenmesinden sonra elde edilen malzemenin yapısını aydınlatmak için FT-IR, Raman, SEM ve XRD teknikleri kullanılmıştır. İndirgenmiş GO' in açık yapısı Şekil 4,5' de verilmiştir.



Şekil 4.5. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı

### 4.2.1 İndirgenmiş grafen oksitin FT-IR spektrum

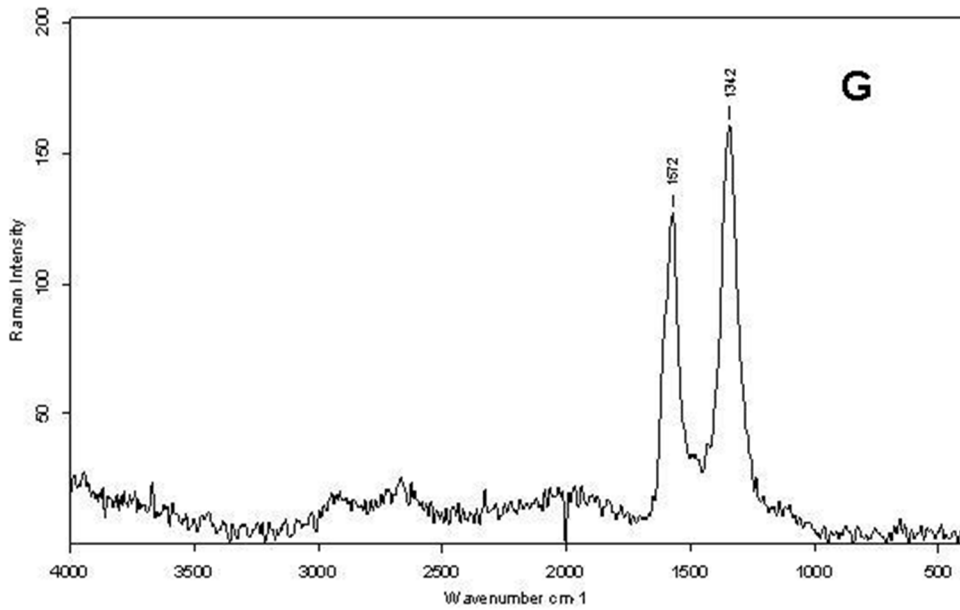
Grafenin FTIR spektrumu incelendiğinde  $3420.53\text{cm}^{-1}$  de O-H kalıntılarının gerilimi,  $1726.02\text{cm}^{-1}$  de C=O karbonil kalıntılarının gerilimi,  $1619.49\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C gerilimi,  $1201.43\text{cm}^{-1}$  de C-OH gerilimi,  $1066.30\text{cm}^{-1}$  de epoksi C-O-C gerilimi gözlenmiştir. FTIR spektrumu sonucuna göre O-H ve C-O karboksi gruplarının indirgenmediği ve GO'in FTIR spektrumundaki kadar belirgin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.6. İndirgenmiş GO' in FTIR spektrumu

#### 4.2.2 İndirgenmiş grafen oksitin raman spektrumu

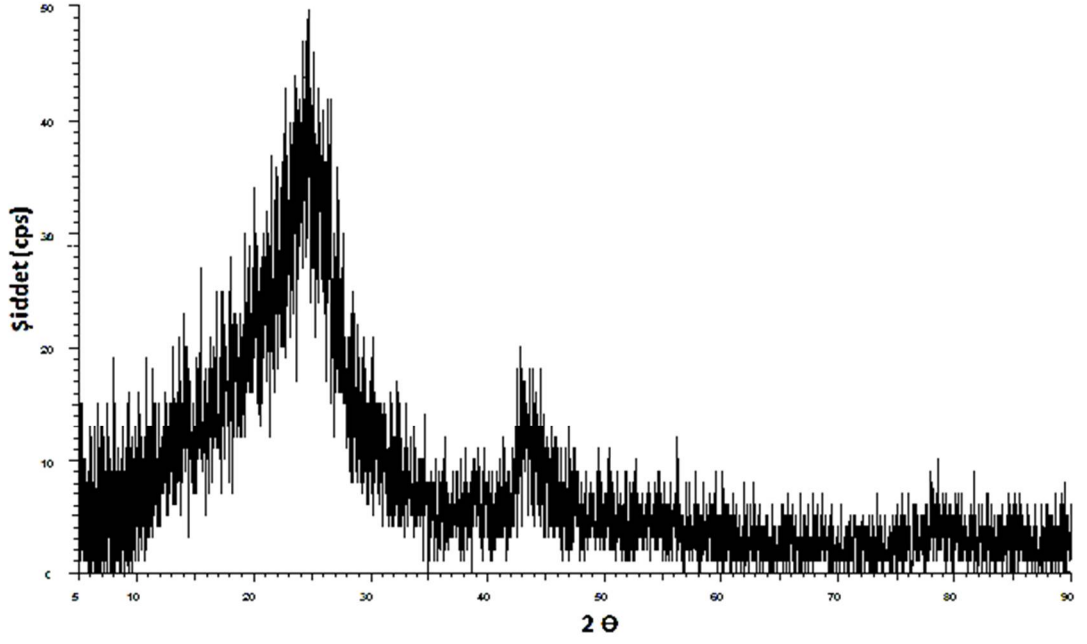
Grafen (indirgenmiş grafen oksit) D ve G bantlarına ait zayıf şiddette iki raman sinyali sergiler. D bandına ait tepe  $1342\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür ve  $\text{sp}^2$  karbon gerilimi ile düzlemdeki optik titreşimler sonucu  $1572\text{ cm}^{-1}$ 'de G-bandına ait tepe oluşur. Raman spektrumunda görüldüğü gibi D bandına ait tepe G bandından daha şiddetlidir ve elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyumludur. Grafenin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. İndirgenmiş GO' in Raman spektrumu

#### 4.2.3 İndirgenmiş grafen oksitin X-ışını kırınım ile karakterizasyonu (XRD)

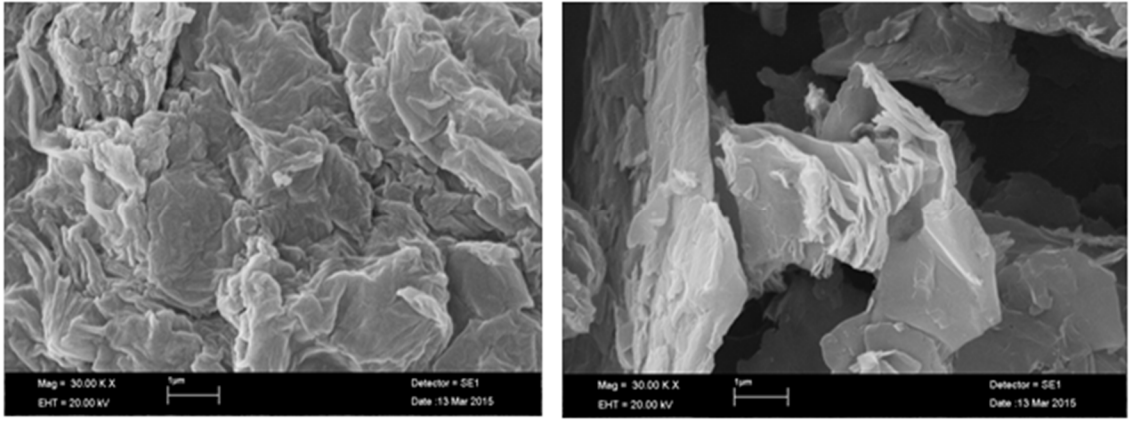
İndirgenmiş grafen oksite ait grafik incelendiğinde GO'e ait  $11,2^\circ$  'deki tepenin zayıfladığı ve kaybolduğu,  $25^\circ$  'de görülen belirgin ve geniş tepenin ise konjuge grafen ağma ait tabakalar arası boşluk (0.350nm) ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bu oksijen içeren fonksiyonel grupların kaybolduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. İndirgenmiş GO' in XRD grafiği

### 4.3 Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksitin Yüzey Analizi

Grafen oksit ve İndirgenmiş Grafen oksitin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Grafen oksitte ki çoklu katman tabakalarının açıldığı açıkça görünmektedir. Grafen oksit ve İndirgenmiş grafen oksitin yüzey morfolojileri şekil 4.9'da verilmiştir.



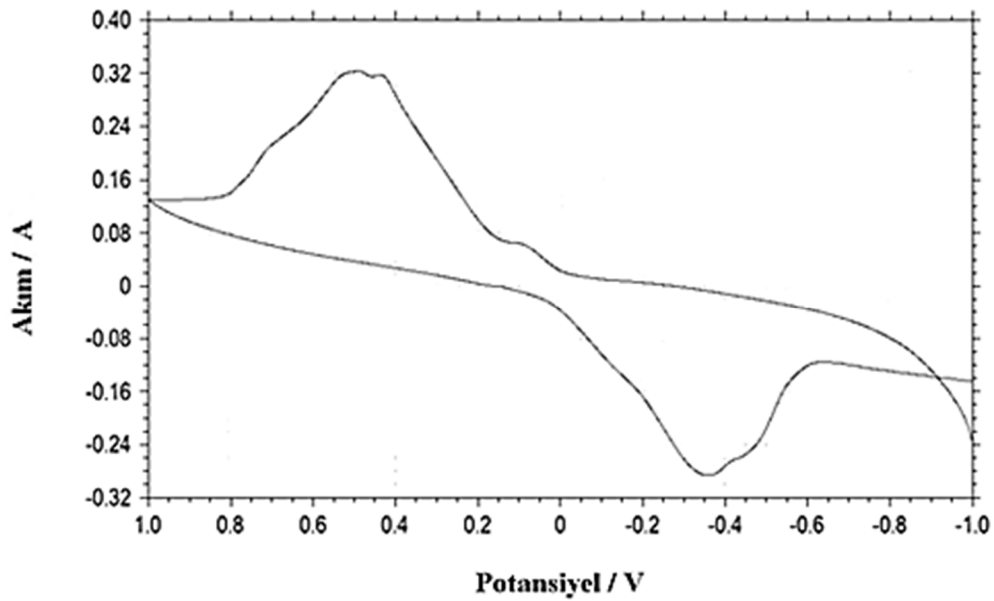
a

b

Şekil 4.9. (a) Grafen oksit (b) indirgenmiş grafen oksit SEM görüntüleri

#### 4.4 Grafen-Manyetik İletken Polipirol Süper Kapasitörün Dönüşümlü Voltametri (CV) ile İncelenmesi

CV analizleri elektrolit olarak 1 M Lityum perklorat-Sodyum perklorat ( $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$ ) karışımı içerisinde 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da 50 mV/s tarama hızında ve (-1)–(+1) V potansiyel aralığında CV grafiği verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 0.4V civarında anodik pik, -0.4V civarında katodik pik gözlenmiştir.

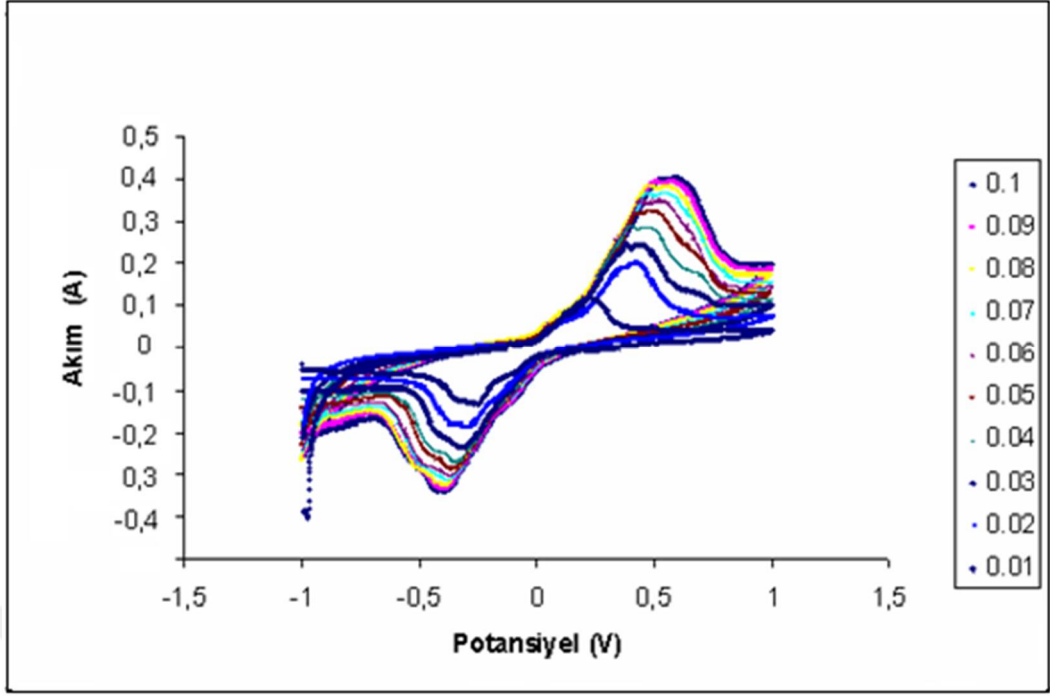


Şekil 4.10. Manyetikpolipirol grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı

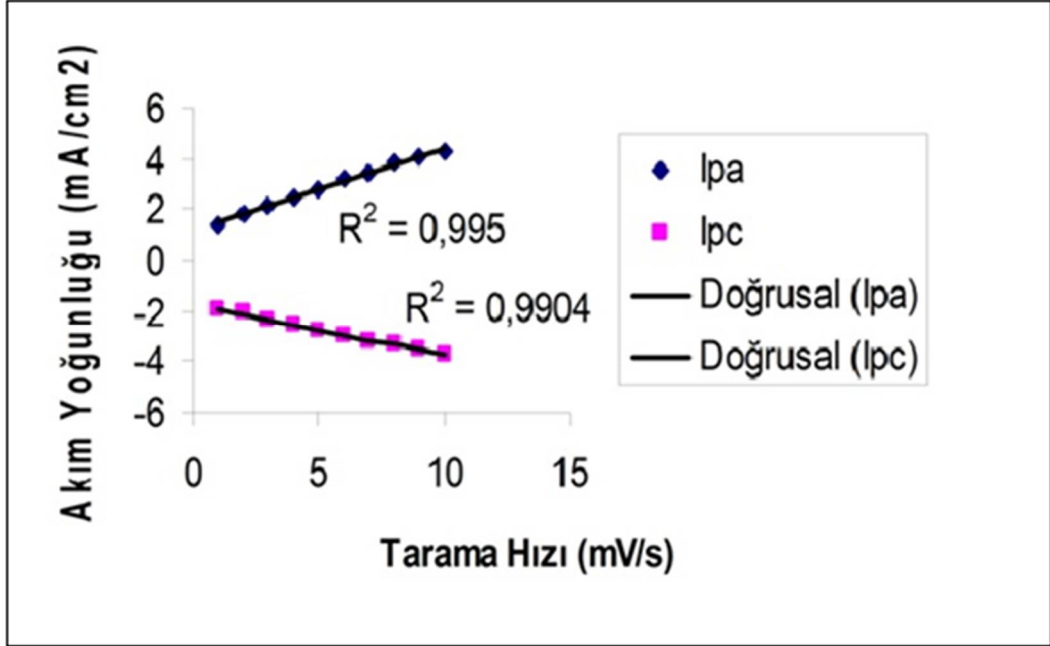
#### 4.4.1 Tarama hızı çalışması

Çevrimsel voltametri elektrot malzemesinin kapasitif özelliklere sahip olup olmadığının araştırılmasında sıklıkla kullanılan bir methodtur. Tipik bir kapasitörün voltamogramı kapasitans potansiyelden bağımsız olduğunda dikdörtgen şeklindedir, sıfır akım çizgisinde voltamogram ayna görüntüsüne sahiptir ve uç potansiyelerde dikey akımlara sahiptir (yani potansiyel tarama yönü değiştiğinde akımın işareti değişir fakat büyüklüğü değişmez). Ayrıca, kapasitör farklı tarama hızlarında yüklenirse akım lineer olarak tarama hızı ile değişir. Bu üç kriteri sağlayan malzemeler kapasitif özelliğe sahiptir ve bu kriterlerden sapmalar malzemelerde düşük enerji, düşük güç yoğunluklarına sebep olur. Karbon malzemeler gibi çift tabaka kapasitif elektrotlar da bu üç kriteri gösterir. Pseudokapasitif özelliğe sahip malzemelerde bu kriterleri gösterir fakat kapasitansları potansiyele bağlı ise voltamogramları dikdörtgen olmayabilir (Balakrishnan and Subramanian 2014).

Hazırlanan nanokompozitlerin 10 farklı tarama hızında (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100,mV/s) CV ölçümleri yapılmıştır. Bütün kompozitlerde tarama hızının artışıyla spesifik kapasitans değerinin artışı açıkça görülmektedir.



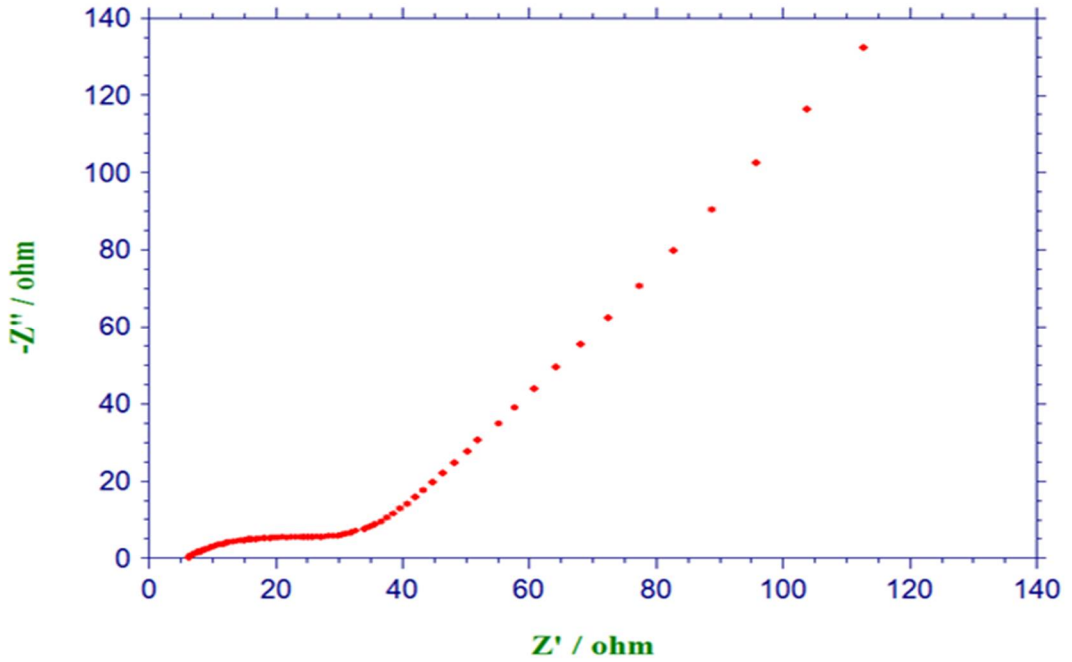
Şekil 4.11. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün tarama hızı grafiği



Şekil 4.12. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

#### 4.5 Grafen-Manyetik İletken Polipirol Süper Kapasitörün Empedans (EIS) Sonuçları

Süperkapsitörlerde kullanılması planlanan kompozitlerin dirençsel davranışlarının tayini için EIS deneyleri 1 M Lityum perklorat-Sodyum perklorat ( $\text{LiClO}_4\text{-NaClO}_4$ ) çözeltisinde, 0.05 V potansiyelleri uygulanarak yapılmıştır. Grafen-Manyetik İletken polipirol süper kapasitörün grafikleri Şekil 4.12’de verilmiştir. İmajiner eksene paralel olan düz çizgi şeklindeki empedans yanıtı ideal kapasitör davranışını göstermektedir (Zhang et al. 2010).



Şekil 4.12. Grafen-Manyetik iletken polipirol süper kapasitörün empedans grafiği

## BÖLÜM V

### TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde, öncelikle modifiye Hummer metodu ile grafitden grafen oksit sentezlendi daha sonra kimyasal indirgeme yöntemi ile grafen elde edildi. Karakterizasyon işlemleri için FT-IR, Raman spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray Diffraction ( XRD) yöntemleri kullanıldı.

Sentezlenen polipirol başarılı bir şekilde manyetik hale getirildi. Elektrot yapımı için manyetik polipirol ve grafen fiziksel olarak karıştırılarak iletken mürekkep elde edildi. Elde edilen süper kapasitör hücresinin kapasitans özellikleri için elektrokimyasal analizör (CV) kullanıldı.

Çalışmalarda elde edilen süper kapasitör kapasitesi 255 F/g olarak belirlendi.

Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar umut vericidir. Fakat halen lityum iyon pilleri ile yarışacak seviyede değildir.

Kullanılan bakır plaka yerine başka bir tip malzeme kullanılması, farklı iyonik sıvıların denenmesi ve iç direncin düşürülmesi çalışmaları, çalışmamızda elde edilen kapasite değerini arttırmak için önerilecek metodlardır.

## KAYNAKLAR

Anonim, “Hibrtleşme”, Applied physics learning centre, <http://applied-physics-learning-centre.blogspot.com.tr/2015/02/bonding.html>, Şubat 2015.

Anonim, “Grafen”, ntvbilim, <http://ntvbilim.wordpress.com/category/ntv-bilim/teknoloji/>, 10 Mayıs 2009.

Anonim(a), “Grafen”, wikipedia, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Grafin>, 15 Mayıs 2014.

Anonim (b), “Grafit”, wikipedia, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Grafit>, 24 Nisan 2014.

Anonim (c), “Graphene”, wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>, 20 Şubat 2014.

Alvi, F., Ram, M.K., Basnayaka, P.A., Stefanakos, E., Goswami, Y. and Kumar, A., “Graphene–polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor”, *Electrochimica Acta* 56, 9406–9412, 2011.

Balakrishnan, A., and Subramanian, K. R. V., Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications, *CRC Press*, 2014.

Beguin, F. and Frackowiak, E., Supercapacitors: Materials, Systems and Applications, *Weinheim: Wiley-VCH*, 2013.

Conway, B. E. and Pell, W. G., “Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices”, *Journal of Solid State Electrochemistry* 7(9), 637–644, 2003.

Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., and Ding, Y., “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, *Progress in Natural Science* 19(3), 291–312, 2009.

Chien-Liang, L., Chih-Hao, C. and Chin-Wei, C., “Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board”, *Chemical Engineering Journal* 230, 296–302, 2013.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S., “The chemistry of graphene oxide”, *Chem.Soc.Rev.* 39, 228-240, 2009.

Daniela, C.M., “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, *Acs Nano* 4(8), 4806-4814, 2010.

Emmenegger, C., Mauron, P., Sudan, P., Wenger, P., Hermann, V., Gallay, R. and Züttel, A., “Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials”, *Journal of Power Sources* 124(1), 321–329, 2003.

Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G. and Zaki, A.B., “Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids”, *Eur. Polym. J.* 41, 2575-2583, 2005.

Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. and Kern, K., “Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets”, *Nano Lett.* 7(11), 3499–3503, 2007.

Guo, H., Wang, X., Qian, Q., Wang, F. and Xia, X., “A green approach to the synthesis of graphene nanosheets”, *ACS Nano* 3(9), 2653-2659, 2009.

Hummers, W.S. and Offeman, R.E., “Preparation of graphitic oxide”, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339, 1958.

Hwang, S.W. and Hyun, S.-H., “Capacitance control of carbon aerogel electrodes”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 347(1–3), 238–245, 2004.

Halper, M. S., and Ellenbogen, J. C., “Supercapacitors: A Brief Overview”, *McLean 41*, Virginia, USA, 2006.

Hao-Hsiang, C., “Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor” **Carbon** 50, 2331-2336, 2012.

Huai-Ping, C., “Flexible graphene-polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor”, **Energy Environ. Sci.** 6, 1185-1191, 2013.

Hyunwoo, K., Ahmed, K. A. and Christopher W. M., “Graphene/Polymer nanocomposites”, **Macromolecules** 43, 6515-6530, 2010.

Ji, C., Bowen, Y., Chun, L. and Gaoquan, S., “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, **Carbon** 64, 225-229, 2013.

Kroschwitz, J.I., *Electrical and Electronic Properties of Polymers*, **Wiley & Sons Inc**, Canada, 1988.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., “Improved synthesis of graphene oxide”, **ACS Nano** 4(8), 4806-4814, 2010.

Meng, D., Xi, Y., Musa, S., Weiming, Q., Mingsheng, X., Gustaaf, B. and Hongzheng, C., “Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes”, **Sensors and Actuators B** 158, 176– 184, 2011.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, **Science** 306, 666– 669, 2004.

Naoi, K. and Simon, P., “New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors”, **Journal of The Electrochemical Society (JES)** 17(1), 34– 37, 2008.

Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R.D., An, J.S., Li, X., Velamakanni, A. and Ruoff, R.S., “Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents”, *Nano Letters* 9 (4), 1593-1597, 2009.

Poruez, K., Wu, Z-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Xinliang, F. and Müllen, K., “Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of inorganic salts”, *Journal of the ACS* 136, 6083-6091, 2014.

Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., Banks, C. E., “A Decade of Graphene Research: Production, Applications and Outlook”, *Materials Today* 17(9), 426-432, 2014.

Rao, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S. and Govindaraj, A., “Graphene: The new two-dimensional nanomaterial”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 7752-7777, 2009.

Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu, R. and Subrahmanyam, K.S., “Some novel attributes of graphene”, *J. Pyhs. Chem. Lett.* 1, 572-580, 2010.

Ribeiro, P. F., Johnson, B. K., Crow, M. L., Arsoy, A., and Liu, Y., “Energy storage systems for advanced power applications”, *Proceedings of the IEEE* 89(12), 1744–1756, 2001.

Ruiz, V., Blanco, C., Santamaría, R., Juárez-Galán, J. M., Sepúlveda-Escribano, A. and Rodríguez-Reinoso, F., “Carbon molecular sieves as model active electrode materials in supercapacitors”, *Microporous and Mesoporous Materials* 110(2–3), 431–435, 2008.

Saiw, F. K., Lik, V. K., Hong, B. L., Toyoko, I. and Lip, Y. C., “Assessing biocompatibility graphene oxide based-nanocarriers: A review”, *Journal of Controlled Release* 26, 217-228, 2016.

Stankovich, S. and Dmitriy, A.D., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon* 45, 1558-1565, 2007.

Sreeprasad, T.S., Samal, A.K. and Pradeep, T., “Tellurium nanowire-induced room temperature conversion of graphite oxide to leaf-like graphenic structures”, *J.Phys.Chem C* 113(5), 1727-1737, 2009.

Sun, W. and Mo, Z., “PPy/graphene nanosheets/rare earth ions: A new composite electrode material for supercapacitor”, *Materials Science and Engineering B*. 178, 527-532, 2013.

Şahmetlioğlu, E., “İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 13-14, 2004.

Saçak, M., Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2006.

Wang, W., Lei, W., Yao, T., Xia, X. and Huang, W., “One-pot synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub>/PEDOT ternary electrode material for supercapacitors”, *Electrochimica Acta* 108, 118–126, 2013.

Wang, C., Li, D., Too, C. and Wallace, G.G., “Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries”, *Chemistry Material* 21(13), 2604-2606, 2009.

Wang, Z., Zhou, X., Zhang, J., Boey, F. and Zhang, H., “Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase”, *J.Phys.Chem.C Lett.* 113, 14071-14075, 2009.

Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H. and Yao, J., “Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets”, *J.Phys. Chem. C*. 112(22), 8192-8195, 2008.

Xia, J., Chen, F., Li, J. And Tao, N., “Measurement of the quantum capacitance of graphene”, *Nat Nanotechnol* 4(8),505-509, 2009.

Zhang, H., Ren, P., Wang, C., Pei, L., Han, Z. and Fang C., “In Situ Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Graphene Conductive Nanocomposites via Electrochemical Polymerization and Chemical Reduction”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 53, 1116–1127, 2014.



## ÖZ GEÇMİŞ

Mahir Ozan YANIK 1989 yılında Niğde ilinde doğdu. Lise öğrenimini Kadıköy Kemal Atatürk Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2009 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2013 yılında mezun olup aynı yıl Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.



