

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKAPASİTİF ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL VE EMPEDANS ANALİZLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sevde AYDOĞDU**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**TEMMUZ 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜPERKAPASİTİF ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL VE EMPEDANS ANALİZLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sevde Aydoğdu  
(171083510)**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ**

**TEMMUZ 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171083510 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi Sevede AYDOĞDU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SÜPERKAPASİTİF ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE EMPEDANS ANALİZLERİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Cemal HANILÇI** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Ali KARA** .....  
Bursa Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi : 23.07.2019**

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Sevde AYDOĞDU

İmzası :

X X X X



*Anneme ve babama,*

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren tez danışmanım sayın Doç. Dr. Ece ÜNÜR YILMAZ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çalışma arkadaşım Neriman SİNAN TATLI'ya teşekkür ederim. Tez çalışmam ve hayatım boyunca bana göstermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı başta annem Emine AYDOĞDU ve babam Ahmet Hamdi AYDOĞDU olmak üzere sevgili aileme çok teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte her ihtiyacımda yardımına koşan değerli arkadaşlarım Ahmed DÜZCAN, Ali Hüsnü BADEMLİOĞLU, Berna NİŞ, Büşra KÖKSAL, Erdem POLAT, Muhammet Ebubekir TORBALI, Murat ŞENOL, Serhat ÖZKÜÇÜK ve Zehra KARAGÖZ KÜÇÜK'e teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Sevde Aydoğdu

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>4</b>
2.1 Süperkapasitif Enerji Depolama Sistemleri .....	4
2.1.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörler .....	5
2.1.2 Pseudo-kapasitörler (Sözde kapasitörler) .....	7
2.2 Şablonlama Stratejisi ile Nanokompozit Esaslı Elektrot Eldesi .....	9
2.3 Asimetrik Süperkapasitörler .....	10
2.4 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performans Analizleri.....	11
<b>3. METARYAL &amp; METOT.....</b>	<b>16</b>
3.1 Malzeme Sentezi .....	16
3.1.1 Kullanılan kimyasallar .....	16
3.1.2 MnO <sub>2</sub> (MO) sentezi.....	16
3.1.3 Gözenekli MnO <sub>2</sub> (PMO) sentezi.....	16
3.1.4 MnO <sub>2</sub> /Grafen nanokompozitinin (PMOG) sentezi.....	17
3.2 Elektrotların Hazırlanması.....	17
3.3 Malzeme Karakterizasyonu .....	18
3.3.1 X-ışını difraktometresi (XRD) .....	18
3.3.2 Raman spektroskopisi (RS) .....	19
3.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA) .....	20
3.3.4 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	20
3.3.5 Yüzey alanı ve gözenek botuyu analizi (BET) .....	20
3.3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	21
3.3.7 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	21
3.4 Elektrokimyasal ve Empedans Analizleri.....	22
3.4.1 Döngüsel voltametri (CV).....	22
3.4.2 Galvonastatik şarj-deşarj (GCD).....	23
3.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	23
<b>4. BULGULAR &amp; TARTIŞMA.....</b>	<b>24</b>
4.1 Malzeme Karakterizasyonu .....	24
4.2 Elektrokimyasal Performans Analizleri.....	29
4.2.1 MO, PMO ve PMOG elektrotlarının elektrokimyasal analizleri .....	29
4.2.2 PMOG//PMOG simetrik süperkapasitör performans analizleri.....	32



4.2.3 PMOG//Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C asimetrik süperkapasitör performans analizleri .....	33
4.2.4 PMOG //Aktif karbon asimetrik süperkapasitör performans analizleri.....	35
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>39</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>46</b>



## KISALTMALAR

<b>AAO</b>	: Anodik Alüminyum Oksit
<b>AC</b>	: Aktif Karbon
<b>BET</b>	: Brunauer–Emmett–Teller
<b>CNT</b>	: Karbon Nanotüp
<b>CPE</b>	: Sabit Faz Elementi
<b>CV</b>	: Döngüsel Voltametri
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>ECM</b>	: Eşdeğer Devre Modeli
<b>EDLCs</b>	: Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler
<b>EIS</b>	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
<b>ESR</b>	: Eşdeğer Seri Direnç
<b>GCD</b>	: Galvostatik Şarj-Deşarj
<b>IEA</b>	: Uluslararası Enerji Ajansı
<b>IR drop</b>	: Gerilim Düşmesi
<b>OPC</b>	: Açık Devre Potansiyeli
<b>PANI</b>	: Polianilin
<b>PCs</b>	: Pseudo-Kapasitörler
<b>PEDOT</b>	: Poletilendiyoksitiyofen
<b>P123</b>	: Pluronik Triblok Kopolimer
<b>PPy</b>	: Polipirol
<b>PVDF</b>	: Polivinilidin Florür
<b>RC</b>	: Seri Bağlı Direnç Ve Kapasitör
<b>RS</b>	: Raman Spektroskopi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>XPS</b>	: X-Işım Fotoelektron Spektroskopisi
<b>XRD</b>	: X-Işım Difraktometresi

## SEMBOLLER

<b>A</b>	: Elektrodun Yüzey Alanı
<b>C</b>	: Kapasitans, Karbon
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Carbon Dioksidi
<b>d</b>	: Elektrotlar Arası Mesafe
<b>E</b>	: Enerji Yoğunluğu
<b>E<sub>b</sub></b>	: Kopan Elektrodun Çekirdeğe Bağlanma Enerjisi
<b>F</b>	: Faraday Sabiti
<b>hν<sub>0</sub></b>	: Foton Enerjisi
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Potasyum Permanganat
<b>Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	: Manganez (II) Nitrat Tetrahidrat
<b>MnO<sub>2</sub></b>	: Manganese dioksidi
<b>M<sub>w</sub></b>	: Molar Kütle
<b>N<sub>2</sub></b>	: Azot Gazı
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sodyum Sülfat
<b>NMP</b>	: N-Metilpirrolidon
<b>P</b>	: Güç Yoğunluğu
<b>RuO<sub>2</sub></b>	: Rutenyum Dioksit
<b>W</b>	: Warburg Empedans
<b>Z</b>	: Empedans
<b>ΔV</b>	: Çalışma Potansiyel Aralığı
<b>Q</b>	: Elektrotta Biriken Yük Miktarı
<b>θ</b>	: X-Işınlarının Kırılma Açısı
<b>λ</b>	: Dalga Boyu
<b>ε<sub>0</sub></b>	: Boşluğun Dielektrik Sabitini
<b>ε<sub>r</sub></b>	: Malzemenin Göreceli Dielektrik Sabitini
<b>Δt</b>	: Deşarj Süresi

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Karbon temelli malzemelerin karşılaştırılması. ....	6
Çizelge 2.2 : Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanları ve empedans eşitlikleri. 15	
Çizelge 4.1 : Spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin karşılaştırılması. ....	28
Çizelge 4.2 : PMOG elektrodunun eşdeğer devre parametreleri. ....	32
Çizelge 4.3 : PMOG// PMOG simetrik süperkapasitörün eşdeğer devre parametreleri. .....	33
Çizelge 4.4 : PMOG//Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C asimetric süperkapasitörünün eşdeğer devre parametreleri. ....	35
Çizelge 4.5 : PMOG//AC asimetric süperkapasitörün eşdeğer devre parametreleri. .	37
Çizelge 4.6 : MnO <sub>2</sub> esaslı asimetric süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu karşılaştırması. ....	38

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Ragone grafiği. ....	2
Şekil 2.1 : Süperkapasitif enerji depolama sistemlerinin tarihsel gelişimi. ....	5
Şekil 2.2 : EDLC depolama mekanizması. ....	6
Şekil 2.3 : Pseudo-kapasitör depolama mekanizması. ....	8
Şekil 2.4 : Asimetrik süperkapasitör ile negatif ve pozitif elektrotların döngüsel voltametresi. ....	11
Şekil 2.5 : Nyquist grafiği. ....	13
Şekil 2.6 : Randless eşdeğer devre modeli. ....	14
Şekil 2.7 : Kang eşdeğer devre modeli. ....	14
Şekil 3.1 : PMOG nanokompozitinin sentez prosesi. ....	17
Şekil 3.2 : Bragg yasası. ....	18
Şekil 3.3 : Raman saçılması. ....	19
Şekil 3.4 : SEM elektron saçılımı. ....	21
Şekil 3.5 : Eşdeğer devre modeli. ....	23
Şekil 4.1 : (a) MO, PMO ve PMOG numunelerinin XRD paternleri, (b) PMO ve PMOG numunelerinin Raman spektrumları. ....	24
Şekil 4.2 : PMOG nanokompozitine ait TGA eğrileri (a) hava atmosferinde ve (b) azot atmosferinde. ....	25
Şekil 4.3 : PMOG nanokompozitine ait (a) XPS, (b) O1s XPS, (c) Mn2p XPS (d) C1s XPS spektrumları. ....	26
Şekil 4.4 : (a, d) MO (b, e) PMO ve (c, f) PMOG numunelerine ait SEM görüntüleri. ....	26
Şekil 4.5 : PMOG numunesine ait TEM görüntüleri. ....	27
Şekil 4.6 : (a) MO, (c) PMO ve (e) PMOG numunelerine ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile (b) MO, (d) PMO ve (f) PMOG numunelerine ait gözenek boyut dağılım grafikleri. ....	28
Şekil 4.7 : (a) MO, (c) PMO ve (e) PMOG elektrotlarına ait farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, ve (b) MO, (d) PMO ve (f) PMOG numunelerine ait farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri ( $\Delta V_{MO} = 0,8 V$ , $\Delta V_{PMO} = 1,0 V$ ve $\Delta V_{PMOG} = 1,2 V$ , elektrolit: 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl). ....	30
Şekil 4.8 : PMOG elektroduna ait (a) elektrokimyasal empedans spektrumu ve (b) 5 A g <sup>-1</sup> akım yoğunluğunda çevrim ömrü ( $\Delta V_{PMOG} = 1,2 V$ , elektrolit: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl). ....	31
Şekil 4.9 : Simetrik süperkapasitöre ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, ve (c) elektrokimyasal empedans spektrumu ( $\Delta V = 1,2 V$ , elektrolit: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl). ....	32
Şekil 4.10 : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C elektroduna ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri (c) elektrokimyasal empedans	

spektrumu ( $\Delta V_{Fe3O4/C} = 1$ V, elektrolit: $Na_2SO_4$ , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).....	33
<b>Şekil 4.11</b> : PMOG// $Fe_3O_4/C$ asimetrik süperkapasitörüne ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, (c) elektrokimyasal empedans spektrumu, ve (d) $1 A g^{-1}$ akım yoğunluğunda çevrim ömrü. ( $\Delta V = 2$ V, elektrolit: $1M Na_2SO_4$ , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).....	34
<b>Şekil 4.12</b> : AC elektroduna ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri (c) elektrokimyasal empedans spektrumu ( $\Delta V_{AC} = 1,2V$ , elektrolit: $Na_2SO_4$ , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl)....	35
<b>Şekil 4.13</b> : PMOG//AC asimetrik süperkapasitörüne ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, (c) elektrokimyasal empedans spektrumu, ve (d) $1 A g^{-1}$ akım yoğunluğunda çevrim ömrü. ( $\Delta V = 2$ V, elektrolit: $1M Na_2SO_4$ , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).....	36



# SÜPERKAPASİTİF ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE EMPEDANS ANALİZLERİ

## ÖZET

Enerji arz-talep dengesinin sağlanmasında, enerji depolama sistemleri en az enerji üretimi kadar önemlidir. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna ve uzun çevrim ömrüne sahip olduğu için enerji depolama sistemleri arasında öne çıkmaktadır. Bununla birlikte modern teknolojinin artan enerji taleplerini karşılayabilmek için süperkapasitörlerin enerji yoğunluklarının da artırılması gerekmektedir. Süperkapasitörlerin performansını, içerdikleri malzemelerin kimyasal özelliklerinin yanı sıra; gözenek yapısı, morfolojisi, kristal yapısı, iç direnci ve iletkenliği gibi fiziksel özellikleri de belirler. Bu tez çalışmasında; sulu ortamda soyma (eksfolasyon) yöntemiyle elde edilen grafenin, şablon varlığında çevreci, ucuz ve pratik bir yöntem olan çöktürme yöntemiyle elde edilen  $MnO_2$  ile nanokompoziti sentezlenmiştir. Gözenek yapıcı yumuşak şablon ve karbon kaynağı olarak kullanılan pluronik triblok kopolimer ( $PEO_{20}$ - $PPO_{70}$ - $PEO_{20}$ , P123), grafen eldesinde de soyma (eksfolasyon) ajanı olarak işlev görmüştür. Kompozit yapıdaki grafen elektriksel iletkenliği artırıp, geniş yüzey alanı ile elektrik çift katman kapasitansa katkı sağlarken, pseudo-kapasitif (sözde kapasitif)  $MnO_2$  toplam kapasitans ve enerji yoğunluğunu arttırmıştır. Yumuşak şablon (P123), iyon difüzyonunu kolaylaştıracak nanogözenek yapısının oluşmasını ve toplam gözenek hacminin artmasını sağlamıştır. Sentezlenen kompozitin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu (X-ışını difraktometresi, Raman spektroskopisi, termogravimetrik analiz, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi, taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu) yapıldıktan sonra elektrokimyasal performansı; döngüsel voltametri, galvanostatik şarj-deşarj ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Kompozitten elde edilen elektrot 0-1,2 V çalışma potansiyel aralığında 1 M  $Na_2SO_4$  sulu elektrolit ile (Ag/AgCl sat. KCl) test edilmiş ve 1 A  $g^{-1}$  akım yoğunluğunda yüksek spesifik kapasitans ( $587,4 F g^{-1}$ ) sergilemiştir. Elektrodun empedans davranışı modifiye edilmiş Kang eşdeğer devresi ile modellenerek oldukça düşük bir iç direnç ( $24,17 \Omega$ ) gösterdiği belirlenmiştir.  $MnO_2$ /Grafen// $MnO_2$ /Grafen simetrik süperkapasitör ile 0,1 A  $g^{-1}$  akım yoğunluğunda  $2 Wh kg^{-1}$  ( $33 W kg^{-1}$ ) enerji yoğunluğuna ulaşılmıştır.  $MnO_2$ /Grafen// $Fe_3O_4$ /Karbon ve  $MnO_2$ /Grafen//Aktif Karbon asimetrik süperkapasitörler ile 0,1 A  $g^{-1}$  akım yoğunluğunda sırasıyla  $21,10 Wh kg^{-1}$  ( $106,14 W kg^{-1}$ ) ve  $24,80 Wh kg^{-1}$  ( $103,78 W kg^{-1}$ ) enerji yoğunlukları elde edilmiştir. Büyük ölçekte uyarlanabilir pratik bir yöntemle elde edilen bu malzemenin enerji depolama uygulamalarında kayda değer bir katkı sağlaması beklenmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Grafen,  $MnO_2$ , Nanokompozit, Süperkapasitör, Yumuşak Şablonlama.

# ELECTROCHEMICAL AND IMPEDANCE ANALYSES OF SUPERCAPACITIVE ENERGY STORAGE SYSTEMS

## SUMMARY

Energy storage systems are just as important as energy production in maintaining the energy supply-demand balance. Supercapacitors stand out among other energy storage systems due to their high power densities and long cycle lives. However, in order to meet the increasing energy demands of modern technology, the energy densities of the supercapacitors need to be increased. The performance of the supercapacitors are mainly determined by the properties of the materials they contain. In addition to the chemical properties, physical features such as pore structure, morphology, crystal structure, internal resistance and conductivity define the performance. In this thesis; a nanocomposite was obtained from a liquid phase (aqueous) exfoliated graphene and MnO<sub>2</sub> that was synthesized via environment-friendly, cheap and simple precipitation method in the presence of a template. Pluronic triblock copolymer (PEO 20-PPO 70-PEO 20, P123) was not only utilized as a porogen and carbon source, but also as a graphite exfoliation agent. Graphene, with large surface area and high electrical conductivity, contributed to electrical double layer capacitance of the composite, while pseudocapacitive MnO<sub>2</sub> improved the overall capacitance and energy density. The soft template (P123) aided in the formation of nanopore structure which facilitates ion diffusion and increased pore volume. The synthesized materials were fully characterized by; X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, thermogravimetric analyses, X-ray photoelectron spectroscopy, surface area and pore size analyses, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Electrochemical performances were examined by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge tests and AC electrochemical impedance spectroscopy. The composite electrode which was studied in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte and in the potential range of 0-1,2 V (Ag/AgCl sat. KCl) exhibited a high specific capacitance of 587,4 F g<sup>-1</sup> at 1 A g<sup>-1</sup>. The impedance behavior of the electrode was modelled with modified Kang's circuit and a very low internal resistance (24,17 Ω) was recorded. The MnO<sub>2</sub>/Graphene//MnO<sub>2</sub>/Graphene symmetric supercapacitor delivered 2 Wh kg<sup>-1</sup> (33 W kg<sup>-1</sup>) energy at a current rate of 0,1 A g<sup>-1</sup>. The MnO<sub>2</sub>/Graphene//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carbon and MnO<sub>2</sub>/Graphene//Active Carbon asymmetric supercapacitors delivered energy densities of 21,10 Wh kg<sup>-1</sup> (106,14 W kg<sup>-1</sup>) and 24,8 Wh kg<sup>-1</sup> (103,78 W kg<sup>-1</sup>), respectively, at current rate of 0,1 A g<sup>-1</sup>. The nanocomposite obtained through a scalable and practical methodology is expected to make a significant contribution to the energy storage applications.

**Keywords:** Electrochemical Impedance Spectroscopy, Graphene, MnO<sub>2</sub>, Nanocomposite, Supercapacitor, Soft Template.

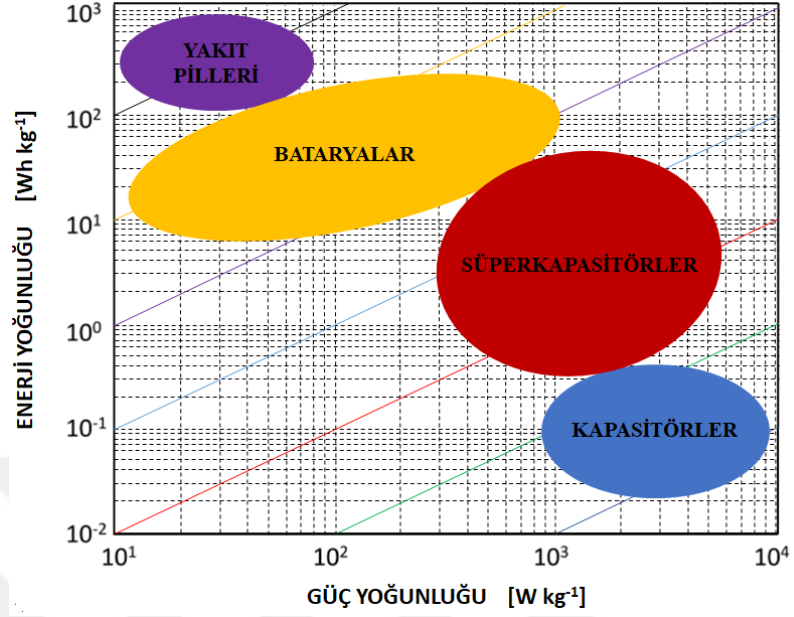


## 1. GİRİŞ

Hızla büyüyen nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte enerji tüketimi giderek artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (EIA) verilerine göre 2018 yılında enerji tüketimi bir önceki yıla göre tüketimi % 2.3 artış göstermiştir [1]. Artan enerji ihtiyaçları, rezervleri sınırlı olan fosil kaynaklardan karşılanırken bu kaynakların kullanılması sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub> salınımları; küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi olumsuz etkilere sebep olmaktadır. 2018 yılında CO<sub>2</sub> salınımlarının % 42'sine fosil kaynaklar neden olmuştur [2]. Enerji arz-talebinin sağlanması ve sürdürülebilir bir enerji politikası için fosil tabanlı enerji kaynaklarından çevreci, verimli ve düşük CO<sub>2</sub> salımlı enerji kaynaklarına geçilmesi gerekmektedir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar sürdürülebilirliğin sağlanması için en umut vaat edici çözümlerdendir. Ancak bu kaynaklar buldukları coğrafi konuma göre değişken ve kesintili yapıda enerji ürettiği için verimli enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Enerji depolama sistemlerinin performans karşılaştırması enerji-güç yoğunluğu ilişkisini gösteren Ragone grafiği (Şekil 1.1) ile yapılmaktadır. Ragone grafiği incelendiğinde; yüksek güç yoğunluğuna sahip klasik (elektrostatik) kapasitörler ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalar arasındaki performans boşluğunu süperkapasitörlerin doldurduğu görülmektedir. Süperkapasitörler enerjisi bataryalar gibi elektrotların tamamında (bulk) elektrot transferine dayalı yüksek enerjili faradaik prosesler ile değil, elektrot-elektrolit arayüzeyinde elektrostatik olarak depoladıkları için bataryaların enerji yoğunluğuna (~200 Wh kg<sup>-1</sup>) göre daha düşük enerji yoğunluğu (~5 Wh kg<sup>-1</sup>) sergiler [3]. Bataryalar süperkapasitörlere göre; uzun şarj-deşarj çevrimlerinde kararsızlık gösterdiği için daha kısa çevrim ömrüne sahiptir ve faradaik proseslerin yavaş gerçekleşmesinden dolayı daha düşük güç yoğunluğuna erişebilmektedir [4]. Süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğuna ve uzun çevrim ömrüne sahip olduğundan, yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin bir şekilde kullanılması için enerji depolama birimlerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte,

süperkapasitörler ani güç gerektiren uygulamalarda, taşınabilir elektronik cihazlarda, kesintisiz güç kaynaklarında ve hibrit/elektrikli araçlarda kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 : Ragone grafiği.

Süperkapasitörlerde, hem elektrot-elektrolit arayüzeyindeki elektrostatik yük birikimi ile (Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler, EDLCs) hem de elektrot yüzeyinde gerçekleşen tersinir, faradaik elektron alışverişi (Pseudo-kapasitörler, PCs) ile elektrik enerjisi depolanmaktadır [5]. Süperkapasitörlerin performansını içerdiği elektrot malzemeleri belirlemektedir. Yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısına sahip karbon esaslı malzemeler EDL kapasitansa katkı yaparken, elektroaktif metal oksit ve iletken polimerler pseudo-kapasitansa katkı yapar. Her iki malzeme grubunun kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Bu nedenle, farklı mekanizmalarla enerji depolayan metal oksit ve karbon esaslı malzemelerin kompozitlerinin kullanımıyla daha yüksek performanslar elde edilmesi çalışılmaktadır. Şablonlama stratejileriyle bu malzemelerin yüzey alanları ve gözenek yapısının kontrol altına alınması, performansın artırılmasına yönelik yenilikçi bir yaklaşımdır. Ayrıca çevre dostu sulu elektrolitlerin kullanımı süperkapasitörlerin çalışma potansiyel aralığını dolayısıyla enerji yoğunluklarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, farklı potansiyel aralıklarında çalışan elektrot malzemelerinin karşılıklı kullanımıyla çalışma potansiyel aralığının genişlemesini sağlayan asimetrik süperkapasitörlerin kullanımı tercih edilen bir yaklaşım olmuştur.

Döngüsel voltametri (CV) ve galvostatik şarj-deşarj (GCD) testleri süperkapasitörlerin performans değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılan elektrokimyasal metotlardır. Ancak, CV ve GCD testlerinden elde edilen direnç bilgileri sınırlıdır. Bu nedenle; süperkapasitörde gerçekleşen elektrokimyasal proseslerin direnç bilgileri elektrokimyasal empedans testleri ile detaylı olarak incelenebilmektedir.

Bu tez çalışmasında; yumuşak şablon varlığında, çevreci ve pratik metotlarla süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere MnO<sub>2</sub> ve grafen esaslı gözenekli nanokompozit elde edilmiş, asimetrik süperkapasitör uygulamaları gerçekleştirilmiş ve performans özellikleri/çalışma mekanizmaları elektrokimyasal metotlarla detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca nanokompozitin yapısındaki grafen içeriğini korumak için iki farklı mangan öncüsü kullanılmıştır ve böylece çalışma özgün metodolojiye sahip olmuştur.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 Süperkapasitif Enerji Depolama Sistemleri

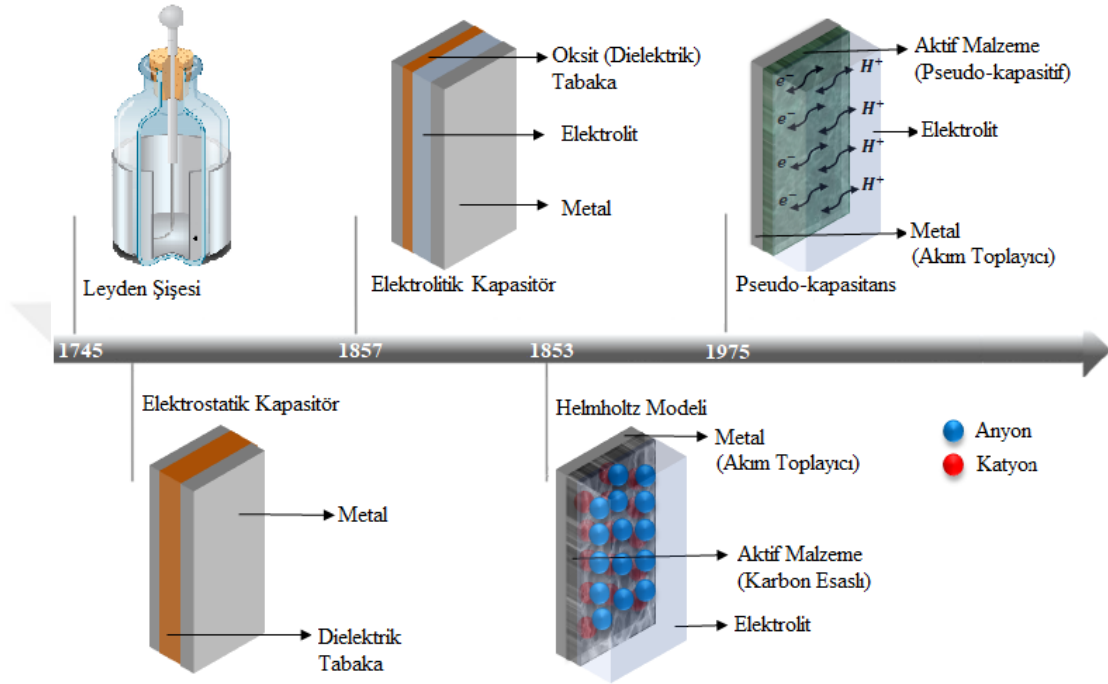
Elektrik enerjisinin depolanması, Pieter van Musschenbroek'un Leyden şişesine dayanmakta olup süperkapasitif enerji depolama sistemlerinin tarihsel gelişimi Şekil 2.1 ile gösterilmiştir. Elektrostatik kapasitörler iki metal levhanın dielektrik tabaka (d, mm) ile ayrılmasıyla oluşan enerji depolama cihazlarıdır. Klasik kapasitörlere uygulanan gerilim sonucunda oluşan elektriksel alan, metal levhalarda yüklerin elektrostatik olarak toplanmasına neden olur [6]. Depolama prosesi tamamen fiziksel olduğundan tam tersinirdir. Bundan dolayı uzun çevrim ömrüne ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir.

Kapasitörün kapasitansı (C), elektrodun yüzey alanı (A) ile doğrudan orantılıyken elektrotlar arası mesafe (d) ile ters orantılıdır ve Denklem 2.1. ile hesaplanır. Denklemde;  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabitini ( $\epsilon_0 = 82854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  malzemenin göreceli dielektrik sabitini ifade etmektedir. Kapasitörlerin kapasitans değerlerinin artırılması, elektrot yüzey alanlarının artırılması ve/veya dielektrik tabaka kalınlığının azaltılması ile mümkün olmaktadır.

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

Elektrolitik kapasitörlerde elektrotlar dielektrik madde yerine elektrolit ile ayrılmaktadır. Elektrot malzemesi olarak alüminyum, tantalyum ve niobyum gibi metaller kullanılan elektrolit kapasitörlere gerilim uygulandığında anot yüzeyinde dielektrik görevi gören oksit tabaka oluşur. Oluşan oksit (dielektrik) tabakanın kalınlığı (d,  $\mu m$ ) klasik kapasitörlerdeki dielektrik tabaka kalınlığına göre oldukça düşüktür. Ayrıca elektrot yüzeyi aşındırılarak yüzey alanı az miktarda da olsa artırılmıştır. Böylece klasik kapasitörler ile pF mertebesinde kapasitans değerlerine ulaşılırken elektrolit kapasitörler ile  $\mu F$  mertebesinde kapasitans değerleri elde edilmektedir [6].

Süperkapasitörler elektrolit içinde separatör ile ayrılmış iki elektrottan oluşur. Süperkapasitörler elektrostatik kapasitörlere kıyasla, elektrot-elektrolit arayüzünde oluşan nanometre mertebesindeki dielektrik tabaka (d, nm) ve yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerin elektrot olarak kullanılması sonucunda yüksek kapasitans (F mertebesinde) sergilemektedir [5].



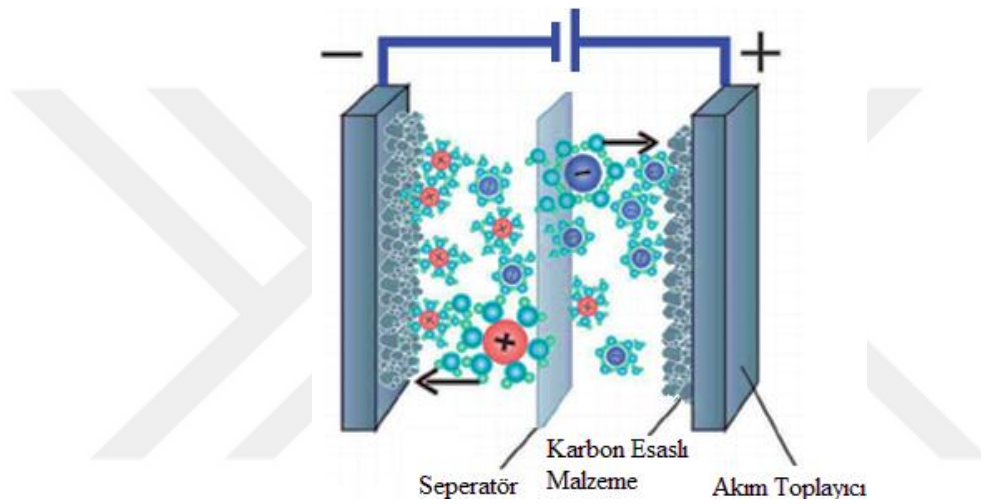
**Şekil 2.1** : Süperkapasitif enerji depolama sistemlerinin tarihsel gelişimi.

Süperkapasitörler yük depolama proseslerine göre elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) ve pseudo-kapasitörler (PC) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Helmholtz (1853) yaptığı çalışmalar sonucunda; yüklerin elektrot-elektrolit arayüzeyinde, elektriksel çift tabakada (Helmholtz tabakası), elektrostatik ayrışma ile depolandığını keşfetmiştir ve böylece elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC) tanımlanmıştır. Pseudo-kapasitörler, Conway (1975) tarafından  $\text{RuO}_2$  ile elektrokimyasal kapasitörler üzerine yapılan kapsamlı çalışmalar sonucunda keşfedilmiştir. Hızlı ve tersinir yüzey redoks reaksiyonları ile depolama yapan pseudo-kapasitörler EDL kapasitörlere göre yaklaşık 100 kat daha fazla kapasitans değerine erişebilir [6].

### 2.1.1 Elektriksel çift tabaka kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörler (EDLC), klasik kapasitörlerdeki gibi yüklerin elektrostatik çekim sonucunda fiziksel olarak ayrışması ile enerji depolamaktadır (Şekil 2.2). Elektrot-elektrolit arayüzünde elektrik çift katman (Helmholtz katmanı)

denilen alanda (~1 nm dielektrik tabaka) yük depolama yapan EDL kapasitörler, yüksek yüzey alanına sahip karbon esaslı malzemelerin (aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen v.b) elektrot olarak kullanılması sayesinde klasik kapasitörlere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [7]. Bununla birlikte EDL kapasitörler, yük depolama mekanizması sadece fiziksel proses içerdiğinden yüksek tersinirlik ve uzun çevrim ömrü sergiler. Hızlı yük transferine izin veren gözenekli yapıdan dolayı şarj-deşarj hızları (güç yoğunlukları) bataryalara göre oldukça iyidir. Ancak EDL kapasitörler ile erişilebilecek maksimum spesifik kapasitans değeri elektrot malzemelerinin yüzey alanları ile belirlenmektedir [8].



**Şekil 2.2** : EDLC depolama mekanizması.

Yüksek yüzey alanına, kontrol edilebilir gözenek yapısına ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip karbon esaslı malzemeler EDL kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon (AC), karbon nanotüp (CNT) ve grafen EDLC elektrot malzemeleri olarak sıklıkla tercih edilmektedir (Çizelge 2.1) [9].

**Çizelge 2.1** : Karbon temelli malzemelerin karşılaştırılması.

Parametre	Aktif Karbon	Karbon Nanotüp	Grafen
Boyut	3D	3D	2D
İletkenlik	Düşük	Yüksek	Yüksek
Yüzey Alanı	Yüksek	Düşük	Yüksek
Üretim Maaliyeti	Düşük	Yüksek	Orta

Yüksek yüzey alanına ( $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ve gözenek hacmine ( $>0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) sahip aktif karbonlar, fındık kabuğu ve kömür gibi karbon içeriği yüksek başlangıç malzemelerine karbonizasyon yapıldıktan sonra fiziksel veya kimyasal aktivasyon prosesine tabi tutularak elde edilmektedir. Aktivasyon prosesinin sonucunda aktif karbonlar, mikro

(<2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (>50 nm) gözenek içeren hiyerarşik gözenek yapısına sahip olmaktadır. Hiyerarşik gözenek yapısı malzemenin şarj-deşarj performansını artırır. Aktif karbonlar ile sulu elektrolit çözeltilerinde 100-300 F g<sup>-1</sup> spesifik kapasitans değerine ulaşılmıştır [6].

Karbon nanotüpler (CNT), silindir şeklindeki grafen tabakasından oluşur. Karbon nanotüpler yüksek elektriksel iletkenliğe, eşsiz gözenek yapısına ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Yüzey alanlarının (1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) düşük olmasından dolayı karbon nanotüpler ile elde edilecek spesifik kapasitans değerleri 145-200 F g<sup>-1</sup> aralığındadır [8,10]. Ayrıca karbon nanotüplerin üretim yöntemleri karmaşık ve pahalı olduğu için büyük ölçekte üretime uygun değildir.

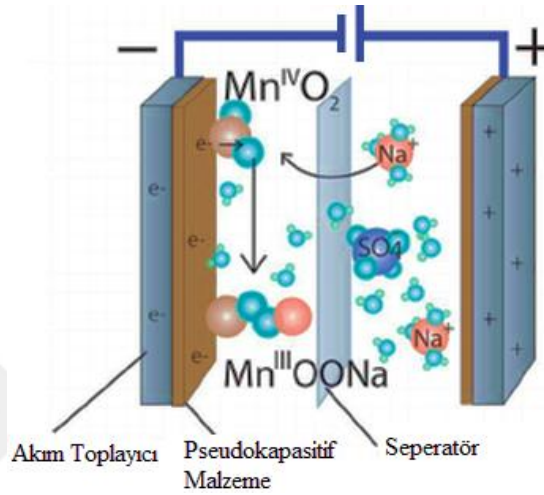
Grafen, karbon atomlarının birbirleriyle altıgen oluşturacak şekilde sp<sup>2</sup> hibridizasyonu ile bağlanması sonucunda oluşur ve tek katman boyunca atom içeren iki boyutlu yapıdadır. Grafen, 2004 yılında keşfedildiğinden bu yana, yüksek teorik spesifik yüzey alanı (2670 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), üstün elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığından dolayı aktif elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür [8]. Grafen, yüksek teorik spesifik kapasitansa 550 F g<sup>-1</sup> sahiptir [11]. Ancak grafen katmanları arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri sonucunda yeniden istiflenme/aglomerasyon problemi vardır. Grafenin sahip olduğu potansiyeli kullanmak ve aglomerasyon sorununu engellemek için metal oksitler ile nanokompoziti etkin bir çözüm sunmaktadır[12].

### **2.1.2 Pseudo-kapasitörler (Sözde kapasitörler)**

Pseudo-kapasitörler (sözde kapasitörler), elektrot yüzeyinde meydana gelen hızlı ve tersinir faradaik proseslerle (redoks tepkimeleri) yük alış-verişi yaparak enerji depolar (Şekil 2.3) [13]. Pseudo-kapasitörler elektrostatik mekanizmaya göre daha fazla yük biriktirebildikleri için enerji yoğunlukları EDL kapasitörlere göre daha yüksektir [5]. Ancak, yük transferi içeren faradaik prosesler, difüzyon limitleri nedeniyle daha yavaştır ve bunun sonucunda pseudo-kapasitörlerin yük depolama hızı EDL kapasitörlere göre daha yavaştır ve güç yoğunlukları daha düşüktür [14].

Pseudo-kapasitörlerin kapasitans değerleri içerdikleri redoks aktif malzemenin miktarına ve yüzeyinin erişilebilirliğine bağlıdır. Pseudo-kapasitörlerde aktif elektrot malzemesi olarak geçiş metal oksitler ve iletken polimerler kullanılmaktadır. Geçiş metal oksitlerden rutenyum dioksit (RuO<sub>2</sub>) üstün elektrokimyasal performansa sahip olduğu için literatürde sıklıkla incelenmiştir. Ancak, RuO<sub>2</sub>'in doğada az bulunur,

toksik ve pahalı olması ticari boyutta üretimine engel olmuş böylece alternatif metal oksitlere yönelmeyi gerektirmiştir [8]. Çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip kobalt, nikel ve mangan oksitler  $\text{RuO}_2$ 'e alternatif pseudokapasitif elektrot malzemeleri olarak incelenmektedir. Ancak, geçiş metal oksitler düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle teorik spesifik kapasitans değerlerine ulaşılması mümkün değildir [15].



**Şekil 2.3** : Pseudo-kapasitör depolama mekanizması.

Mangan oksit ( $\text{MnO}_2$ ) düşük maliyetli, çevre dostu, rezervinin bol olması ve yüksek teorik spesifik kapasitansı ( $1370 \text{ F g}^{-1}$ ) nedeni ile pseudokapasitif elektrot malzemesi olarak sıklıkla incelenmektedir. Ancak yüksek teorik spesifik kapasitansa sahip olan  $\text{MnO}_2$ , sulu elektrolitte teorik kapasitansının sadece %30'una ulaşabilmektedir [9]. Bunun nedeni,  $\text{MnO}_2$ 'nin zayıf elektriksel iletkenliğe ( $10^{-5}$ - $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  [10]) ve karbon esaslı malzemelere kıyasla düşük yüzey alanına sahip olmasıdır.

İletken polimerler, yapılarında bulunan  $\pi - \pi$  konjuge bağlar sayesinde elektron transferine dayanan yük depolama mekanizmasına sahip pseudokapasitif malzemelerdir. İletken polimerler genellikle monomerlerin elektrokimyasal veya kimyasal polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip iletken polimerlerin en büyük dezavantajı uzun çevrim ömürlerinde karasızlık göstermesidir. Polianilin (PANI), Polipirol (PPy) ve poletilendiyoksitiyofen (PEDOT) arasında PANI asit ortamında teorik olarak  $2000 \text{ F g}^{-1}$  spesifik kapasitansa sahip olması nedeniyle sıklıkla incelenmektedir [16].



## 2.2 Şablonlama Stratejisi ile Nanokompozit Esaslı Elektrot Eldesi

Süperkapasitör elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansının değerlendirilmesinde, malzemelerin yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısı iki önemli parametredir. Mikro gözenekler, yüzey alanını dolayısıyla kapasitans değerini artırırken makro ve mezo gözenekler difüzyon hızını dolayısıyla malzemenin şarj-deşarj performansını artırır [11]. Bu nedenle nanomalzeme sentezi sırasında gözenek yapısının kontrolü büyük önem taşımaktadır. Şablonlama metoduyla gözenek yapısını ve dağılımını etkin bir şekilde kontrol etmek mümkündür. Sert (hard) ve yumuşak (soft) olmak üzere iki farklı şablonlama yöntemi vardır. Polikarbonat membran, anodik alüminyum oksit (AAO) ve silika gibi sert şablonlar ile elde edilen malzemeler oldukça düzenli gözenek boyutuna sahiptir. Ancak bu yöntem, şablonun uzaklaştırılması için HF gibi zararlı ve toksik madde kullanımı, karmaşık üretim prosesi ve yüksek maliyet gibi birçok dezavantaja sahiptir [12]. Yumuşak şablonlama (sürfaktan, blok kopolimer) yönteminde, şablon hazırlanması gibi ek proseslere ve şablonun uzaklaştırılması için toksik madde kullanımına gerek yoktur. Bu nedenle, çevre dostu ve düzenli nanoyapı eldesi için mezo gözenekli malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13].

Literatürde, Nayak vd. pluronik triblok kopolimer (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>, P123) şablon varlığında ısıtma işlemi uygulanarak sentezlenen mezo gözenekli (~ 12 nm) MnO<sub>2</sub> esaslı elektrot malzemesiyle 197 F g<sup>-1</sup> değerinde spesifik kapasitans rapor etmişlerdir [17]. Daha sonra, Jiang vd. yumuşak şablon varlığında ve 100 °C'de gerçekleşen çöktürme yöntemi ile elde edilen MnO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal performansını incelemişlerdir ve 274 F g<sup>-1</sup> spesifik kapasitans elde etmişlerdir [18]. Literatür araştırmaları, MnO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal performansını geliştirmek için şablon stratejisinin tek başına yeterli olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, araştırmalar MnO<sub>2</sub> ile grafenin sinerjik etkisinden yararlanan kompozit malzemelere yönelmiştir. Grafen; Hummers' metodu, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ve grafen oksitinin indirgenmesi ile elde edilerek MnO<sub>2</sub>/grafen nanokompozitleri hazırlanmış ve üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir [19–21]. Ancak, bu grafen sentez yöntemleri zararlı kimyasallar, uzun reaksiyon süreleri ve karmaşık üretim prosesleri gerektirdiğinden bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, kullanım kolaylığına sahip, çevreci ve düşük maliyetli soyma (eksfolasyon) yöntemi dikkat çekmektedir. Soyma yöntemi; grafiti oluşturan grafen tabakaları arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetlerinin mekanik

veya kimyasal etkilerle yok edilmesi ile grafen tabakaların ayrıştırılması prensibine dayanır [22]. Bununla birlikte, grafenin hidrofobik yapıya sahip olması nedeniyle tabakaların tekrar istiflenme sorunu bulunmaktadır. Sıvı faz soyma (ekfolasyon) yönteminde; sürfaktantlar (yüzey aktif malzemeler), organik çözücüler ve iyonik sıvılar grafit tabakalarını arasına girerek aglomerasyonu önlemek için etkin bir çözüm sunmaktadır [22]. Guardi vd. P123 kopolimer sürfaktantı ile elde edilen grafen konsantrasyonunun diğer sürfaktanlara göre yüksek olduğunu göstermişlerdir [23]. Hao vd. asit ortamında anodik sıvı-faz soyma (ekfolasyon) yöntemi ile grafen elde ederek yumuşak şabon varlığında MnO<sub>2</sub> sentezlemişlerdir ve elde edilen mezogözenekli nanokompozitin 10000 çevrim sonunda spesifik kapasitesinin %95.6'sını koruduğunu rapor etmişlerdir (319.9 F g<sup>-1</sup>) [24].

### 2.3 Asimetrik Süperkapasitörler

Son yıllarda, süperkapasitörlerin güç yoğunluğu ile çevrim ömürlerinden taviz vermeden yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmaları için çalışmalar yapılmaktadır. Depolanan enerji, kapasite (C) ve çalışma geriliminin (V) karesi ile doğru orantılıdır ve Denklem 2.2 ile ifade edilmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitör uygulamalarının geliştirilmesi, aktif elektrot malzemesi ve elektrolit seçimine bağlıdır. Sulu elektrolitlerin elektriksel özdirençleri (1-2 Ω cm), organik elektrolitlere (20-60 Ω cm) ve iyonik sıvı elektrolitlerine göre (28-125 Ω cm) daha düşük, iyonik iletkenlikleri diğer elektrolitlere göre yüksektir (~1 S cm<sup>-1</sup>) [6]. Bunun yanı sıra ucuz ve kolay bulunabilmeleri sebebiyle enerji depolama uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Sulu elektrolitlerin en büyük dezavantajı çalışma geriliminin, suyun termodinamik bozunma limiti olan 1,23 V (1 atm ve oda sıcaklığında) ile sınırlı olmasıdır.

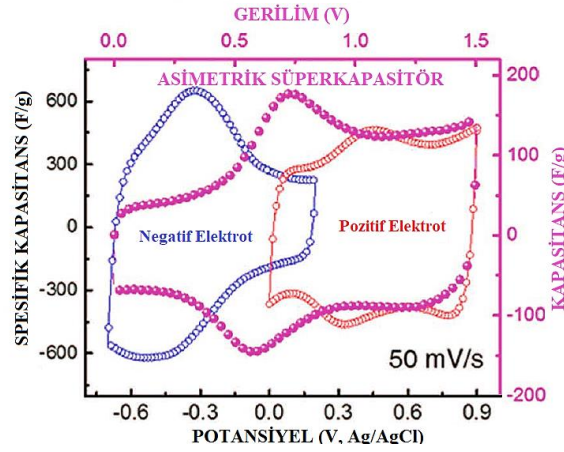
Enerji yoğunluğunun artırılmasında bir diğer yöntem asimetrik hücre tasarımıdır. Asimetrik süperkapasitörler; farklı potansiyel aralıklarında kararlı çalışan negatif ve pozitif elektrotların birbirine bakacak şekilde yerleştirilmesi ve elektrolitin içine batırılan elektrotların separatör ile ayrılması ile oluşturulur. Böylece, iki elektrodun çalışma potansiyeli etkin bir şekilde kullanılarak spesifik kapasite ve enerji yoğunluğunun önemli ölçüde artması sağlanır (Şekil 2.4) [12]. Asimetrik süperkapasitörlerde pozitif elektrot malzemesi olarak RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>, negatif

elektrot malzemesi olarak karbon esaslı malzemeler ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yaygınlıkla kullanılmaktadır.

Asimetrik hücreden maksimum performans elde edilmesi için elektrotların depoladıkları yük miktarı eşit olmalıdır [25]. Elektrotta biriken yük miktarı ( $Q$ ); elektrodun kütlesi ( $m$ ), kapasitansı ( $C$ ) ve çalışma potansiyel aralığı ( $\Delta V$ ) ile doğru orantılıdır ve Denklem 2.2 ile ifade edilmektedir. Asimetrik süperkapasitörde kullanılan pozitif ve negatif elektrot kütleleri Denklem 2.3 ile belirlenmektedir.

$$Q_{Elektrot} = m C_{elektrot} \Delta V \quad (2.2)$$

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_{Elektrot,-} \Delta V_-}{C_{Elektrot,+} \Delta V_+} \quad (2.3)$$



**Şekil 2.4** : Asimetrik süperkapasitör ile negatif ve pozitif elektrotların döngüsel voltametri.

## 2.4 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performans Analizleri

Süperkapasitörlerin performansının değerlendirilmesinde, döngüsel voltametri (CV) ve galvostatik şarj-deşarj (GCD) testleri sıklıkla kullanılan metotlardır. CV metodu, referans ve çalışma elektrotlarına zamana bağlı olarak değişen potansiyel uygulanması sonucunda kapasitif performansın incelenmesini sağlar [26]. Potansiyeldeki değişim tarama hızı (mV/s) olarak tanımlanır. İleri ve geri tarama yapılarak uygulanan potansiyel sonucunda akım değerleri kaydedilerek voltagram (akım/gerilim) oluşturulur. Akım, çalışma elektrodunda oluşan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu ile meydana gelir. Yükseltgenme reaksiyonu sonucunda anodik akım oluşurken indirgenme reaksiyonu sonucunda katodik akım oluşur. Çalışma potansiyel aralığı, oksitlenme ve indirgenme reaksiyonlarının oluşacağı potansiyel aralığı,

voltagramlar ile belirlenmektedir [27]. Ayrıca voltagramların şekli depolama mekanizmalarının tersinir davranışı hakkında bilgi vermektedir.

Galvonostatik şarj-deşarj (GCD) tekniği, sabit akım yoğunluğunun uygulanması ile zamana göre potansiyel tepkiyi ölçerek elektrokimyasal sistemin analiz edilmesini sağlar. Genel olarak, belirlenmiş bir potansiyel aralığında şarj-deşarj işleminin zamana bağlı olarak incelenmesidir [6]. Ayrıca GCD, malzemenin kaç çevrim boyunca kararlı performans gösterebileceğini yani elektrodun çevrim ömrünün belirlenmesi için kullanılmaktadır.

Süperkapasitörlerin performansının değerlendirilmesinde kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu parametreleri kullanılmaktadır. GCD tekniği ile süperkapasitörün performans parametreleri hesaplanabilmektedir.

$$C_S = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}} = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2.4)$$

Denklem 2.4'de  $\Delta t$ ,deşarj süresi,  $\Delta V$ , çalışma potansiyel aralığı,  $I$ , uygulanan akım ve  $m$ , elektrodun aktif malzeme kütlesidir. Süperkapasitörün enerji yoğunluğu ( $E$ , Wh kg<sup>-1</sup>) ve güç yoğunluğu ( $P$ , W kg<sup>-1</sup>) ise aşağıdaki denklemler ile belirlenir.

$$E = \frac{C_S \Delta V^2}{2 m 3600} \quad (2.5)$$

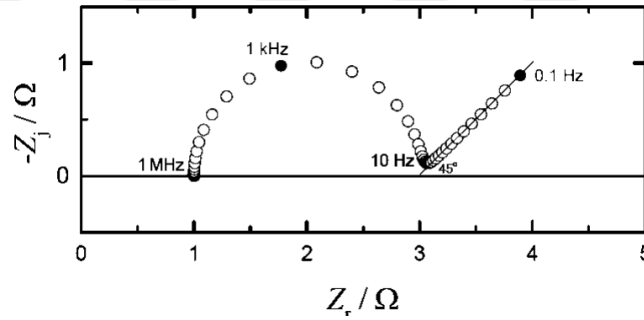
$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (2.6)$$

Süperkapasitörün performansının belirlenmesi için direnç parametresi de göz önüne alınmalıdır. Süperkapasitörlerde iç dirence sebep olan etkilerin toplamı eşdeğer seri direnç (ESR,  $R_E$ ) olarak adlandırılır ve gücü belirlemede dikkate alınması gereken bir parametredir (Denklem 2.7) [28]. Bu etkileri; elektrot malzemesinin direnci, akım toplayıcı-elektrot ara yüzündeki direnç, elektronların/iyonların gözeneklere hareketi sırasındaki difüzyon direnci, iyonların seperatörden geçerken gösterdikleri direnç ve elektrolit malzemesinin direnci olarak özetlemek mümkündür [29]. ESR, gerilim düşmesine (IR drop) sebep olarak ulaşılabilecek maksimum gerilimi sınırlar ve dolayısıyla da maksimum enerji ve güç yoğunluğunu düşürür [30].

$$P = \frac{V^2}{4 R_E} \quad (2.7)$$

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) elektrokimyasal sistemlerin kinetik mekanizması ve empedansı hakkında bilgi sağlayan analiz tekniğidir. EIS analizi,

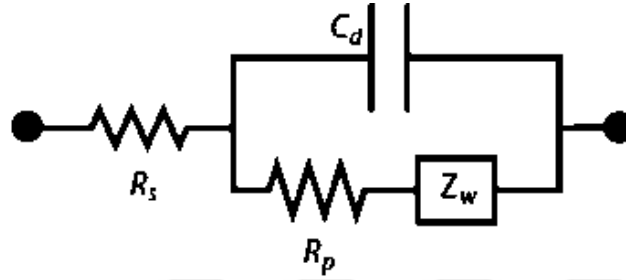
potansiyostatik ve galvostatik olmak üzere iki farklı yöntem ile gerçekleştirilir. Galvostatik EIS'de sisteme uygulanan AC akım sonucunda AC potansiyel tepkisi ölçülür. Potansiyostatik EIS'de ise, AC potansiyel uygulanması sonucunda sistemin AC akım tepkisi ölçülür. Bu ölçümler, belirlenen frekans aralığında her frekans değeri için tekrarlanarak analiz gerçekleştirilir. Elde edilen akım ve potansiyel değerleriyle her bir frekans için empedans değeri hesaplanır. Empedans, devre elemanlarının (kapasitör, indiktör vb.) akıma karşı gösterdiği frekansa bağımlı dirençtir ve imajiner (sanal) ile reel (ohmik, resistif) bileşenlerden oluşur. EIS sonuçları, x ekseninde reel direnci ve y ekseninde imajiner (sanal) direnci gösteren Nyquist grafiği ile sunulmaktadır. Şekil 2.5'deki Nyquist grafiği; yüksek frekans bölgesindeki yarım daire, elektrokimyasal sistemin reel direnci (ESR), düşük frekans bölgesindeki doğru, elektron/iyon difüzyonu ve kütle transferi ile ilgili bilgi vermektedir.



**Şekil 2.5 :** Nyquist grafiği.

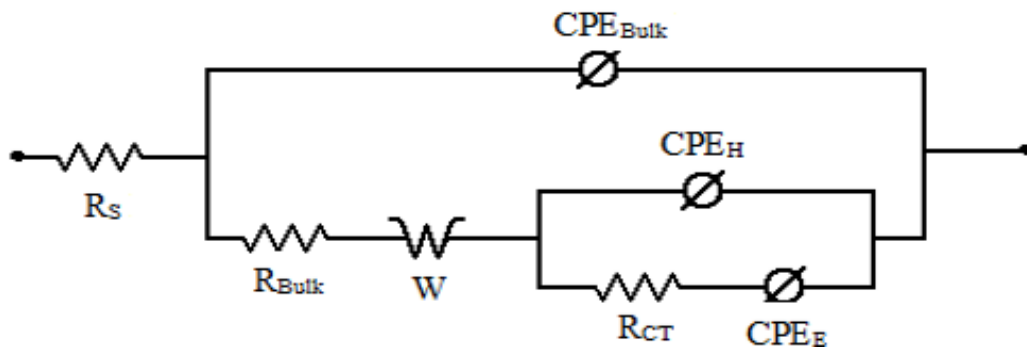
EIS sonuçları kullanılarak süperkapasitör hücre devre elemanlarıyla modellenebilmektedir ve bu model eşdeğer devre modeli (Equivalent Circuit Model, ECM) olarak tanımlanmaktadır [31]. Eşdeğer devre modelinin hesaplanabilir empedansı, gerçek EIS verileri ile karşılaştırılarak süperkapasitörün analiz edilmesini sağlamaktadır. Süperkapasitörün elektriksel davranışı kapasitörle temsil edilemez. Cihazın elektrik tepkisini modellemek için RC (seri bağlı direnç ve kapasitör) devresi kullanılmasına rağmen, bu devre elektrokimyasal davranışları modelleme konusunda yetersiz kalmaktadır. Bununla birlikte basit RC devresi gözenekli elektrotun davranışını da yansıtamamaktadır. Süperkapasitörler gelişmiş gözenek yapısı ve yük depolama prosesleri göz önüne alınarak modellenmelidir [32]. Pasif devre elemanları (direnç, kapasitör, indiktör vb.) süperkapasitörün kapasitif ve difüzyon davranışlarını tam olarak ifade edememektedir. Bu nedenle, kapasitif davranışlar için sabit faz elementi (CPE) ve difüzyon prosesinde kütle transfer direnci için Warburg empedansı kullanılmaktadır.

Randles tarafından önerilen klasik EDLC hücresinin ilk eşdeğer devre modeli Şekil 2.6 ile verilmiştir.  $R_s$  direnci elektrolit ile elektrot malzemesinin iç direnci ve akım toplayıcı ile elektrot malzemesi arasındaki dirençten oluşmaktadır.  $R_p$  direnci yük transfer direnci ile yükün absorbe olması için maruz kaldığı direncin toplamına karşılık gelmektedir. Depolama prosesi kapasitans ( $C_E$ ) ile modellenirken difüzyon tabakası Warburg empedans ( $W$ ) kullanılarak tanımlanmıştır [33].



Şekil 2.6 : Randles eşdeğer devre modeli.

Kang vd. tarafından EDL kapasitörler için geliştirilen eşdeğer devre Şekil 2.7 ile gösterilmiştir [34]. Süperkapasitör bileşenlerinin (elektrot, elektrolit) iç direnci ve kontak (elektrok/akım toplayıcı) direnç  $R_s$  parametresi ile ifade edilmiştir. Depolama mekanizması,  $CPE_E$  ve  $CPE_H$  kullanılarak modellenmiştir.  $R_{CT}$ , elektrot-elektrolit arayüzündeki yük transfer direncini temsil etmektedir. Warburg empedansı, kütle transfer direncini (difüzyon prosesi) modellemek amacıyla kullanılmıştır. Bütün frekans aralığında elektrolitteki davranış,  $R_{Bulk}$  ve  $CPE_{Bulk}$  devre elemanlarıyla ifade edilmiştir. Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanlarının empedans eşitlikleri Çizelge 2.2 ile verilmiştir ve toplam empedans Denklem 2.10 elde edilmektedir.



Şekil 2.7 : Kang eşdeğer devre modeli.

$$Z = R_s + \left[ \frac{1}{Z_{CPE_{Bulk}}} + \frac{1}{R_{Bulk} + Z_W + \left[ \frac{1}{Z_{CPE_H}} + \frac{1}{R_{CT} + Z_{CPE_E}} \right]^{-1}} \right]^{-1} \quad (2.10)$$

**Çizelge 2.2 :** Eşdeğer devrede kullanılan devre elemanları ve empedans eşitlikleri.

Parametre	Empedans	Notlar
Direnç (R)	$Z_R = R$	Frekanstan bağımsız
Kapasitör (C)	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	Kapasitans, frekansa bağımlı C: Kapasitans, $\omega$ : Açısal frekans( $s^{-1}$ )
	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$	Sabit faz elementi, frekansa bağımlı Q: CPE katsayısı, $\alpha$ : Katsayı, $0 < \alpha < 1$
Warburg (W)	$Z_W = \frac{1}{Q_W \sqrt{j\omega}} \cot(B\sqrt{j\omega})$	Warburg empedansı, frekansa bağımlı $Q_W$ : Warburg Katsayısı, $B = \delta/\sqrt{D}$ $\delta$ : Nernst Difüzyon tabakası, D: Difüzyon Katsayısı

### 3. METARYAL & METOT

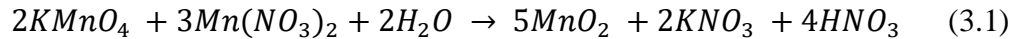
#### 3.1 Malzeme Sentezi

##### 3.1.1 Kullanılan kimyasallar

Deneyde; toz grafit (Sigma–Aldrich), pluronik triblok kopolimer (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>-P123, Sigma–Aldrich), polivinilidin florür (PVDF, Kynar® HSV 900), karbon siyahı (TIMCAL), Manganez (II) nitrat tetrahidrat (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Merck), potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>, Merck), N-metilpirrolidon (NMP, Merck), sodium sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma–Aldrich) ve nikel folyo (MTI) kullanılmıştır.

##### 3.1.2 MnO<sub>2</sub> (MO) sentezi

MnO<sub>2</sub> nanomalzemesi çöktürme yöntemi ile oda koşullarında elde edilmiştir. KMnO<sub>4</sub> (0,5 g) ile saf su (50 ml) karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Diğer taraftan da Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.19g) saf suya (50 ml) eklenerek çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisine damla damla KMnO<sub>4</sub> çözeltisi eklenerek çöktürme yöntemi ile MnO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Elde edilen koyu renkli malzeme süzülerek toplanmış, yıkanmış ve etüvde 60 °C’ de kurutulmuştur. Sentez sırasında Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve KMnO<sub>4</sub> stokiometrik oranda kullanılmıştır. Mn<sup>+7</sup> ve Mn<sup>+2</sup> iyonları arasındaki yük alış-verişi ile Denklem 3.1 ile gösterilen reaksiyon sonucunda MnO<sub>2</sub> sentezi gerçekleşmiştir. Elde edilen numune MO olarak etiketlenmiştir.

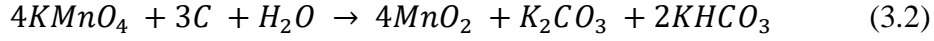


##### 3.1.3 Gözenekli MnO<sub>2</sub> (PMO) sentezi

MnO<sub>2</sub> nanomalzemesi yumuşak şablon varlığında oda koşullarında elde edilmiştir. P123 (0.5%’lik 50 ml) çözeltisinde KMnO<sub>4</sub> (0,5 g) eklenerek karıştırılmıştır. Başka bir beherde de P123 (0.5%’lik 50 mL) çözeltisinde Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.19 g) eklenerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve P123 çözeltisine hazırlanan diğer çözelti damla damla eklenerek çöktürme yöntemi ile malzeme sentezlenmiştir. Elde edilen koyu renkli malzeme süzülerek toplanmış, yıkanmış ve etüvde 60 °C’ de

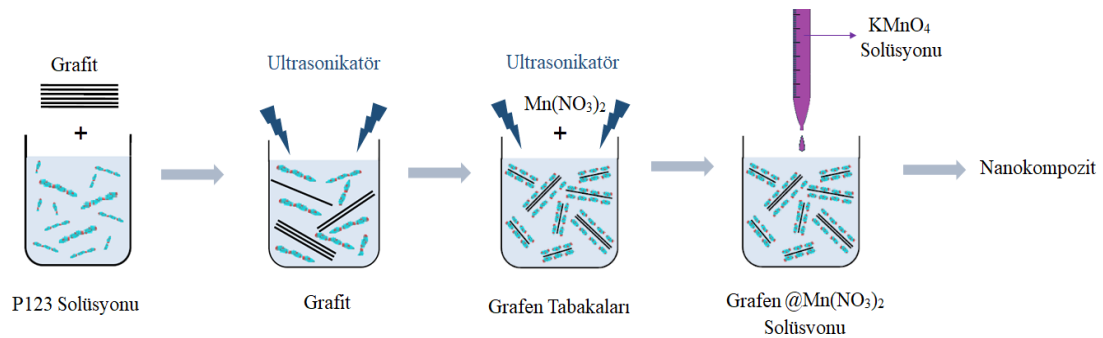


kurutulmuştur. Stokiyometrik oranlarda kullanılan mangan başlangıç malzemeleri ile MnO<sub>2</sub> sentezi Denklem 3.1 ve Denklem 3.2 ile gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmiştir ve numune PMO olarak etiketlenmiştir.



### 3.1.4 MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompozitinin (PMOG) sentezi

MnO<sub>2</sub>/Grafen kompoziti yumuşak şablon varlığında oda koşullarında sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Toz grafit (5 gram), 0.5% (ağırlık/hacim) konsantrasyonundaki P123 (50 ml) çözeltisinde 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra ultrasonik soyma (ekfoliasyon) yöntemiyle grafene dönüştürülmüştür. Grafen çözeltisi 20 saat dinlendikten sonra santifüj yapılarak soymaya (ekfoliasyona) uğramayan grafitler toplanmıştır. Elde edilen grafen çözeltisine 1,19 gram Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eklenerek 1,5 dakika boyunca ultrasonik homojenizasyona tabi tutulmuştur. Aynı bir beherde, 0.5% (ağırlık/hacim) konsantrasyona sahip P123 çözeltisine 0,5 gram KMnO<sub>4</sub> eklenerek karıştırılmıştır. Grafen çözeltisine, hazırlanan P123@KMnO<sub>4</sub> çözeltisi damla damla eklenmiştir. Daha sonra, 6 saat boyunca reaksiyona tabi tutularak çöktürme yöntemi ile malzeme sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Elde edilen koyu renkli malzeme süzülerek toplanmış, yıkanmış ve etüvde 60 °C’ de kurutulmuştur. Nanokompozit sentezi Denklem 3.1 ve Denklem 3.2’de gösterilen reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmiştir. Sentezlenen nanokompozit numune PMOG olarak etiketlenmiştir.



Şekil 3.1 : PMOG nanokompozitinin sentez prosesi.

### 3.2 Elektrotların Hazırlanması

Elektrokimyasal analizleri yapılacak MnO<sub>2</sub> esaslı aktif malzeme, bağlayıcı (poliviniliden florür, PVDF) ve karbon siyahı ile belirli ağırlık oranında (80:10:10) karıştırılmıştır. Toz karışıma yeteri kadar N-metilpirrolidon (NMP) eklenerek kaplama

malzemesi hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım nikel folyo (0,03 mm) üzerine 500 µm kalınlığında kaplanarak 4 saat boyuca vakum altında 60°C’de kurutulmuştur.

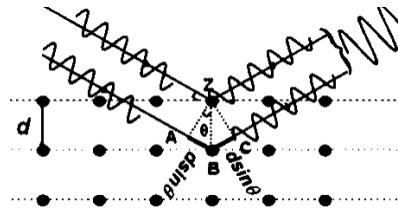
### 3.3 Malzeme Karakterizasyonu

Tez çalışmasında sentezlenen numunelerinin kristal yapıları X-ışını Difraktometresi (XRD, Bruker AXS/Discovery D8) ile belirlendi. PMOG ve PMO numunelerinin içerikleri, 532 nm dalga boyunda analiz yapan raman spektrometresi (RS, Renishaw In Via) ile incelendi. PMOG nanokompozitinin kütle değişimleri hava ve azot atmosferinde 25°C ile 900°C arasında termogravimetrik analizatörü (TGA, Perkin Elmer Pyris 1) ile belirlendi. PMOG nanokompozitinin yüzeysel kimyasal bileşenleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, PHI 5000VeraProbe) ile elde edildi. Elde edilen numunelerin morfolojisinin incelenmesi için alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, Carl Zeiss / Gemini 301) kullanıldı. PMOG numunenin morfolojisi ve mikroiyapısı geçirimli elektron mikroskobu (TEM, JEOL JEM-2100F) ile incelendi. Toz numunelerin 77K’de azot N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Autorsorb-6 (Quantachrome Corp.) ile kaydedildi. Numunelerin içleri, izotermi elde edilmeden önce 10 saat boyunca 200°C’de boşaltıldı.

#### 3.3.1 X-ışını difraktometresi (XRD)

X-ışını difraktometre analizi (XRD), katı ve toz malzemelerin kristal yapısını incelemek için kullanılan güçlü ve tahribatsız bir methodur. Temel çalışma mekanizması, kristal yapı malzeme üzerine gönderilen X-ışınlarının kırınım olayına dayanmaktadır. Kristal malzemelerin düzenli atom gruplarına bağlı olarak kırılan X-ışınları XRD patternlerini oluşturur. Ayrıca, her malzeme kendine özgü parmak izi niteliğinde XRD paternine sahiptir ve bununla karakterize edilebilmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$



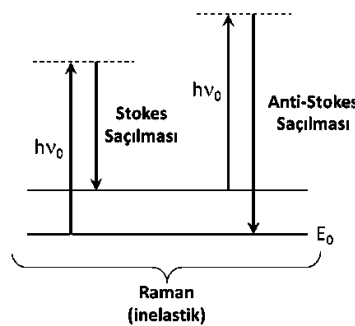
Şekil 3.2 : Bragg yasası.

Yoğun X-ışın demeti, kristal yapının düzenli atom dizilimlerine çarptığında X-ışınları elektronlar tarafından absorbe edilerek yansımaya başlarlar. Belirli bir açıda yansıma yapan dalgalar birbirlerini etkileyerek dalga yoğunluğunu artırır ve böylece ölçülebilir X-ışın kırınımı gerçekleşir. X-ışınları kırınımı Bragg eşitliği ile açıklanabilmektedir (Şekil 3.2). Bragg eşitliği, X-ışınlarının kırılma açısını ( $\theta$ ) ve dalga boyunu ( $\lambda$ ) kristal yapıyı oluşturan atomlar arasındaki uzaklık ( $d$ ) ile ilişkilendirmektedir (Denklem 3.3) [35]. Kristal yapı malzemelerin XRD patternlerini elde etmek için kırılan ışınların açıları ve şiddetleri detektör tarafından kaydedilmektedir. Oluşan kırınım şiddeti, kristalin yapısal özellikleri hakkında bilgi verirken kırınım yönü ise kristalin birim hücresinin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişmektedir [36].

### 3.3.2 Raman spektroskopisi (RS)

Raman spektroskopisi analizi (RS) malzemelerin içeriği hakkında bilgi sağlamaktadır. Temel çalışma mekanizması moleküldeki bağların, ışını inelastik şekilde saçmasına dayanmaktadır. İnelastik saçınım; gelen ve saçınımına uğrayan ışın enerjilerinin birbirine eşit olmamasıdır. Bir molekülün raman saçılımı yapabilmesi moleküldeki titreşim sırasında polarlanmasından dolayı mümkündür. Ayrıca raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak lazer kullanılmaktadır.

Lazer kaynağından çıkan foton, molekül ile etkileşime girmesi sonucu inelastik saçınımına uğrar. Gelen foton ve saçınımına uğrayan foton arasındaki dalga boyu farkı ölçülür ve bu dalga boyu farkı raman kayması olarak ifade edilmektedir. Raman saçılımı stokes ve anti-stokes olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Stokes saçılımında gelen foton enerjisinin ( $h\nu_0$ ) bir kısmını kaybederken, anti-stokes saçılımında gelen foton molekülden bir miktar enerji kazanmaktadır (Şekil 3.3). Gelen ışının enerjisinde değişim molekülün titreşim enerji düzeyi kadardır ve böylece raman spektroskopisi ile moleküldeki titreşimler incelenebilmektedir.



Şekil 3.3 : Raman saçılması.

### 3.3.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) malzemenin termal dengesini veya farklı ortamdaki davranışlarını inceler. Termogravimetrik yöntem malzemenin kütle değişimlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kontrollü bir ortamda (inert, reaktif veya oksitleyici) belirler. Malzemenin kütle değişimlerine; bozunma, yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşması sebep olmaktadır [37].

TGA metodu malzemenin, faz geçişleri gibi fiziksel özelliklerinin yanı sıra termal dengesi ve katı-gaz reaksiyonları (yükseltgenme-indirgenme) gibi kimyasal özellikleri hakkında da bilgi sağlamaktadır [38].

### 3.3.4 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) malzemelerin yüzey kimyasının tayin edilmesinde kullanılır. Analiz edilecek numune yüksek vakum ortamında X-ışını ile bombardıman edilir. Bombardıman sonucunda yüzeydeki atomlardan elektron koparılması ile fotoelektron ortaya çıkar. Fotoelektronların enerjileri elektron enerji analizatörü ile tespit edilir. X-ışını kaynağından gelen ışının enerjisi sabit olduğu için enerji korunumundan kopan elektrodun çekirdeğe bağlanma enerjisi ( $E_b$ ) Denklem 3.4 ile hesaplanır. Denklemde verilen kinetik enerji ( $E_k$ ) fotoelektronun kinetik enerjisidir.

$$E_k = h\nu - E_b \quad (3.4)$$

Bağlanma enerjisi elementin her elektronuna özgündür ve böylece numune yüzeyindeki elementlerin belirlenmesini için kullanılır [39]. Ayrıca elementin kimyasal çevresine ve yükseltgenme potansiyeline bağlı olarak enerji pikleri oluşmaktadır ve bu pikler kimyasal kayma olarak adlandırılır. Oluşan piklerin enerjisi bağlanma enerjisine yakın olduğundan pik saptama programları ile birbirinden ayrılmaktadır. Böylece XPS spektrumu ile elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu incelenebilir [35].

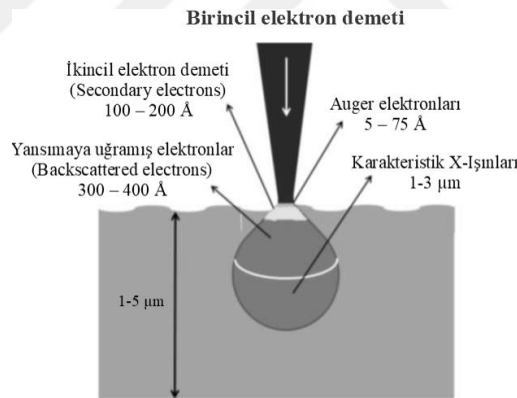
### 3.3.5 Yüzey alanı ve gözenek botuyu analizi (BET)

Malzemelerin yüzey ve gözenek karakterizasyonu adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği ile yapılmaktadır. Analiz öncesinde malzeme vakumlu ısıtma ünitesinde saflaştırma prosesine tabi tutularak gözenekleri boşaltılır. Numune sabit sıcaklıkta (77 K) azot gazına ( $N_2$ ) maruz bırakılarak kısmi basınç 1 olana kadar adsorpsiyon işlemi yapılır. Bu işlemin ardından, adsorplanan  $N_2$  geri çekilerek desorpsiyon işlemi gerçekleşir.

Analiz sonucunda, basınca bağılı olarak numunenin ne kadar azot adsorbladığı ya da desorpladığını gösteren izotermeler elde edilir. Elde edilen izoterm şekline göre spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı parametreleri hakkında bilgi vermektedir [40]. Ayrıca sesifik yüzey alanı BET (Brunauer–Emmett–Teller) metodu ile gözenek boyut dağılımları DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) metodu ile elde edilmektedir.

### 3.3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) nanomalzemelerin yüzey morfolojilerinin üç boyutlu görüntüler ile detaylı incelenmesini sağlar. SEM, yüksek enerjili elektronlar malzeme üzerine odaklanması ile vakum ortamında malzeme yüzeyini tarayarak çalışmaktadır. Bu tarama sırasında gönderilen (birincil) elektronlar ile malzemenin atomları arasında oluşan etkileşim sonucunda ikincil elektron demeti, yansımaya uğramış elektronlar, karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları oluşmaktadır (Şekil 3.4). Oluşan sinyallerden ikincil ve yansımaya uğramış elektronlar SEM’de görüntüleme amacıyla kullanılırken diğer sinyaller malzemenin bileşenleri hakkında bilgi sağlarlar [39].



Şekil 3.4 : SEM elektron saçılımı.

### 3.3.7 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) malzemenin hem morfolojisini hem de kristal yapısını iki boyutlu görüntüleme ile inceleyen karakterizasyon yöntemidir. TEM, çok ince bir numune üzerinden ( $\sim\mu\text{m}$ ) yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektron demetinin geçirilmesi prensibiyle çalışmaktadır. TEM analizinde aydınlık-karanlık görüntü ve seçilmiş alan difraksiyon görüntüsü olmak üzere iki tür görüntüleme vardır. Elektronlar ile malzemenin etkileşimi sonucunda; malzemedeki geçen elektronlar aydınlık bölgeleri, saçınımına uğrayan elektronlar ise karanlık bölgeleri oluşturur ve

aydınlık-karanlık görüntü elde edilir. Difraksiyon görüntüsü ile malzemenin kırınım deseni belirlenmektedir [39].

### **3.4 Elektrokimyasal ve Empedans Analizleri**

Elektrokimyasal analizler potansiyostat/galvanostat Gamry Reference 3000 cihazı ile incelendi. Elektrokimyasal performans testleri çevre dostu olması açısından sulu ortamda gerçekleştirilmiştir ve 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Elektrokimyasal performans analizleri, döngüsel voltametri (CV), galvostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak araştırıldı ve EIS sonuçlarına göre eşdeğer devre modeli oluşturularak ESR parametresi incelendi.

Sentezlenen numunelerden hazırlanan çalışma elektrodunun elektrokimyasal analizleri, karşıt elektrot (platinyum) ve referans elektrodun (Ag/AgCl, doymuş KCl) da bulunduğu üç elektrotlu sistem gerçekleştirildi. Prototip cihaz performansının değerlendirilmesi için iki elektrotlu sistem kullanılarak elektrokimyasal analizleri gerçekleştirildi. Separatör ile ayrılan negatif ve pozitif elektrotlar 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine batırılarak prototip cihaz hazırlanmıştır. Simetrik süperkapasitör uygulaması için PMOG nanokompoziti hem pozitif hem de negatif elektrot olarak kullanılmıştır. Asimetrik süperkapasitör uygulaması için; negatif elektrot olarak, araştırma grubumuzun daha önceki çalışmalarında hazırlayıp malzeme karakterizasyonlarını gerçekleştirdiği ve negatif potansiyel aralıkta kararlı performans gösteren Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Karbon (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C) [41] ve aktif karbon (AC) [42] kullanılmıştır. PMOG nanokompoziti ise pozitif elektrot olarak kullanılmıştır.

#### **3.4.1 Döngüsel voltametri (CV)**

Döngüsel voltametri (CV) metodu; elektrokimyasal proseslerinin (yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının) gözlemlenebileceği çalışma potansiyel aralığının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Çalışma potansiyelini belirlemek için 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri analizi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri analizi yapılarak elektrokimyasal proseslerin tersinirliği araştırılmıştır.

### 3.4.2 Galvonastatik şarj-deşarj (GCD)

Galvonastatik şarj-deşarj (GCD) metodu ile şarj-deşarj prosesleri incelenmiş ve süperkapasitörün çevrim ömrü performansı belirlenmiştir. Hem iki elektrotlu hücre konfigürasyonunda hem de üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda farklı akım yoğunlukları uygulanarak galvonastatik şarj-deşarj analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca süperkapasitörlerin performans parametreleri (spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu) GCD metodu ile hesaplanmıştır. Spesifik kapasitans Denklem (3.5) ile 5. deşarj eğrisinden hesaplanmıştır ve  $\Delta t$ , deşarj süresi,  $\Delta V$ , çalışma potansiyel aralığı,  $I$ , uygulanan akım ve  $m$ , elektrodun aktif malzeme kütlesidir.

$$C_S = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (3.5)$$

Enerji yoğunluğu ( $E$ , Wh kg<sup>-1</sup>) ve güç yoğunluğu ( $P$ , W kg<sup>-1</sup>) ise aşağıdaki denklemler ile belirlenmiştir.

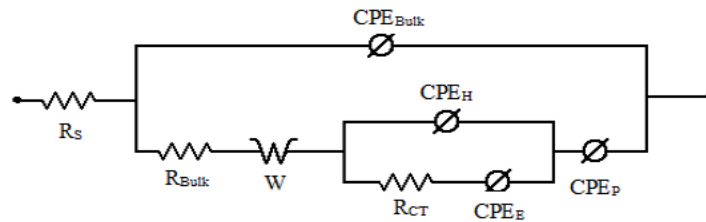
$$E = \frac{C_S \Delta V^2}{2 m 3600} \quad (3.6)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3.7)$$

### 3.4.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Potansiyostatik EIS analizleri açık devre potansiyelinde (Open Circuit Potential, OPC), 1 mHz ile 100 kHz aralığında ve 5 mV genliğinde gerçekleştirilmiştir. EIS analizi sonuçları, elektrokimyasal sistemin bütün davranışlarına karşılık gelen eşdeğer devre ile modellenerek ESR değeri incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında, eşdeğer devre modeli olarak modifiye edilmiş Kang devresi kullanılmıştır. EDLC kapasitörler için tasarlanan Kang devresi pseudo-kapasitif depolama prosesini tam olarak yansıtamamaktadır. Bu nedenle, pseudo-kapasitif depolama mekanizmasını da modellemek amacıyla CPE<sub>P</sub> devre elemanı kullanılmıştır (Şekil 3.5).



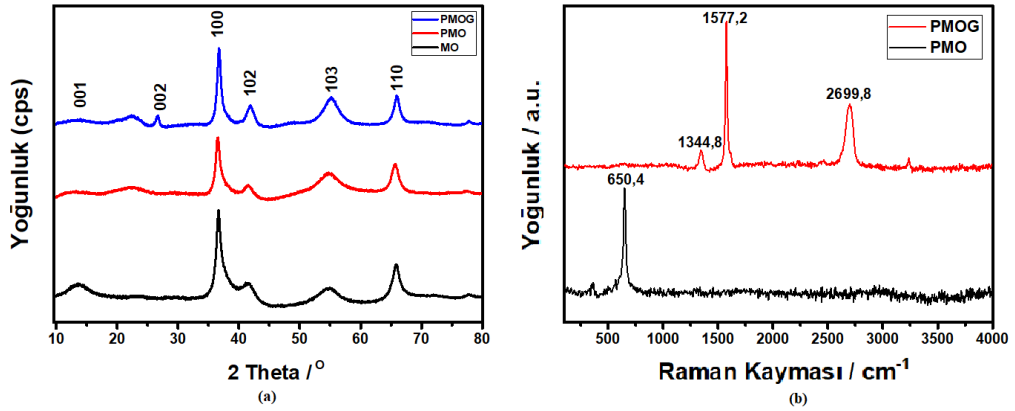
Şekil 3.5 : Eşdeğer devre modeli.

## 4. BULGULAR & TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında sentezlenen numunelerin malzeme karakterizasyonları tamamlandıktan sonra, elektrokimyasal performans analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.1 Malzeme Karakterizasyonu

P123 şablonu kullanılmadan sentezlenen  $MnO_2$  (MO), şablon varlığında sentezlenen  $MnO_2$  (PMO) ve şablon varlığında sentezlenen Grafen/ $MnO_2$  nanokompozit (PMOG) numunelerinin kristal yapıları XRD tekniği ile incelenmiştir (Şekil 4.1). Her üç numunenin XRD paterninde  $13^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $54^\circ$  ve  $65.5^\circ$ 'lerde görülen pikler sırasıyla (001), (100), (102), (103) ve (110) kristal düzlemlerine karşılık gelmekte ve yapıda birnesit fazda  $MnO_2$  varlığını kanıtlamaktadır [43]. PMO ve PMOG numunelerinde  $22^\circ$  görülen pik sentezde kullanılan P123 şablondan kaynaklanmakta olup, kullanılan yumuşak şablonun yapıda karbon kaynağı görevi gördüğünü kanıtlamaktadır [44]. PMOG nanokompozit için  $26^\circ$  derecede görülen pik (002) literatürde grafene atfedilen pik ile uyushmaktadır ve nanokompozit yapısındaki grafeni kanıtlar niteliktedir [45].



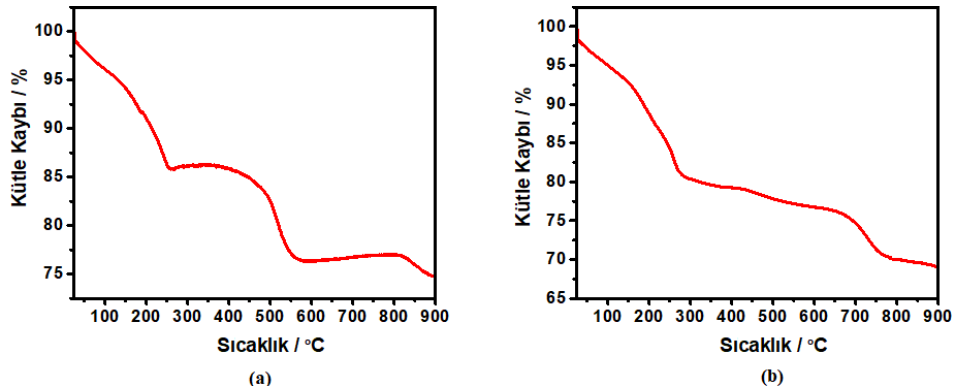
Şekil 4.1 : (a) MO, PMO ve PMOG numunelerinin XRD paternleri, (b) PMO ve PMOG numunelerinin Raman spektrumları.

PMO numunesinin raman spektrumunda  $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik Mn-O titreşimine aittir. Fakat PMOG numunesinde mangan dioksitine ait bu pik grafen pikleri tarafından baskılandığından belirgin değildir. Grafenin nanokompozitteki varlığı, Raman spektrumundaki D, G ve 2D bantları ile tespit edilmektedir. PMOG numunesinde



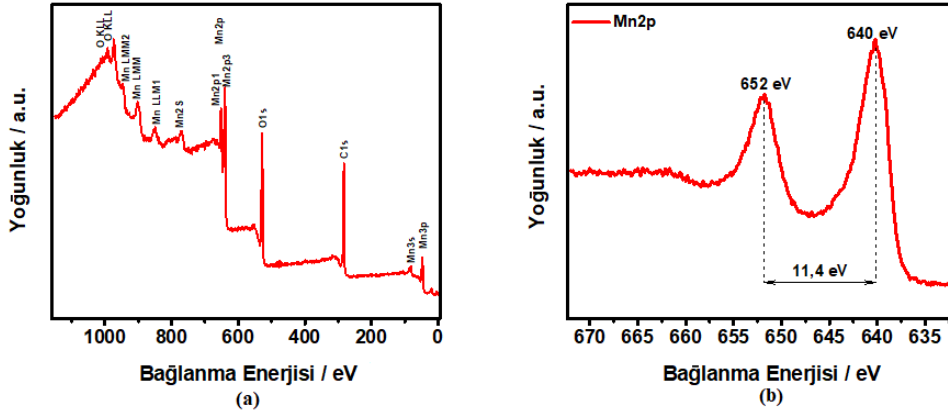
grafene ait D ( $1344,8 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1577,2 \text{ cm}^{-1}$ ) ve 2D ( $2699,8 \text{ cm}^{-1}$ ) pikleri görülmektedir. D piki,  $sp^3$  hibritleşmesine sahip düzensiz karbon yapısından kaynaklanmaktadır. G piki,  $sp^2$  hibritleşmesine sahip düzenli C-C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [46]. D ve G piklerinin yoğunluklarının oranı ( $I_D/I_G$ ) karbon dizilimine bağlı hata oranını (defect ratio) verir ve sentezlenen nanokompozitte bu oran 0.1'dir. 2D ve G piklerinin yoğunluklarının oranı ve 2D pikinin spektrumdaki genişliği (yarı maksimum tam genişliği, FWHM) grafenin tabaka sayısı hakkında bilgi sağlamaktadır [47]. Tek katmanlı grafen; yoğun ve dar spektrum genişlikli 2D pikine sahiptir. Bu çalışmada sentezlenen nanokompozit için; 2D pikinin G pikine oranı 0,43 ve yarı maksimum tam genişliği  $65.35 \pm 2.9$  olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler sentezlenen nanokompozitte yer alan grafenin birkaç tabakadan oluştuğunu göstermektedir [47].

Şekil 4.2 PMOG numunesinin hava ve azot atmosferinde elde edilen TGA eğrilerini göstermektedir. Azot atmosferinde yapılan TGA sonuçlarına göre  $200^\circ\text{C}$ ' ye kadar olan ilk kütle kaybı (15%) suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, şablon olarak kullanılan P123 kopolimer  $190^\circ\text{C}$  ile  $350^\circ\text{C}$  arasında bozunmaktadır [48,49]. Grafen,  $400^\circ\text{C}$  ile  $550^\circ\text{C}$  arasında bozunmaya uğramaktadır. Bununla birlikte,  $550^\circ\text{C}$ 'den sonra  $\text{MnO}_2$ 'nin  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 'e faz dönüşümü ( $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{O}_2$ ) gerçekleşir ve böylece oksijen nanokompozitin yapısından uzaklaşır. Grafen hava atmosferinde  $550^\circ\text{C}$ 'de tamamen bozunurken,  $\text{MnO}_2$  termal olarak kararlı davranış sergilemektedir [50]. TGA verileri bu bilgiler ışığında değerlendirilerek; nanokompozitin ağırlıkça %75 oranında  $\text{MnO}_2$  ve %15 oranında Grafenden oluştuğu sonucuna varılmıştır.



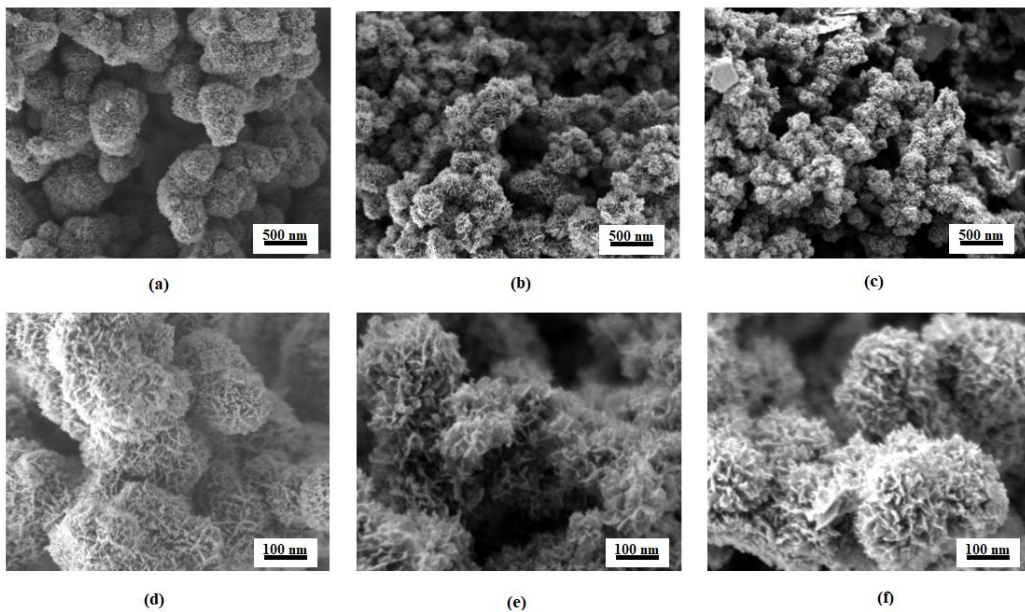
**Şekil 4.2 :** PMOG nanokompozitine ait TGA eğrileri (a) hava atmosferinde ve (b) azot atmosferinde.

Şekil 4.3a'daki XPS spektrumunda; PMOG nanokompozitin karbon (C), mangan (Mn) ve oksijenden (O) oluştuğu açıkça görülmektedir. Mangan atomunun 2p orbitali incelendiğinde;  $2P_{3/2}$  (640 eV) ve  $2P_{1/2}$  (652 eV) enerji düzeyleri arasındaki fark 11.4 eV olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatürde bir nesit kristal yapısına sahip  $MnO_2$  için verilmiş değerlerle uyuşmaktadır [51] (Şekil 4.3b).



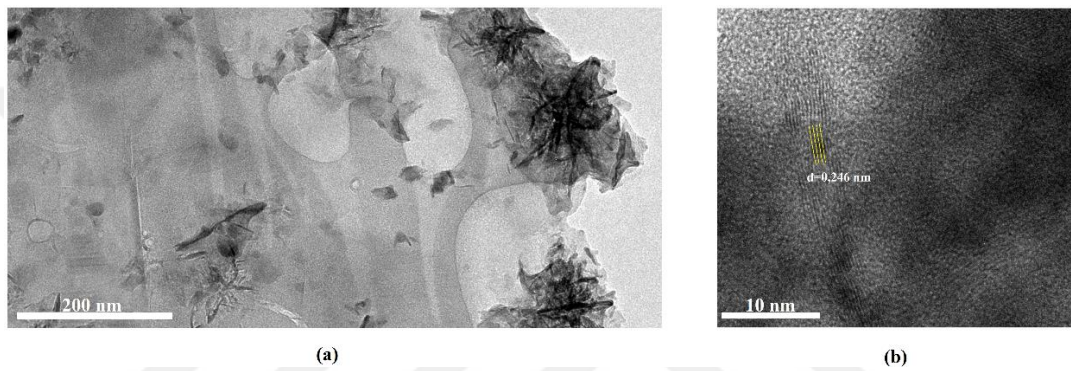
**Şekil 4.3 :** PMOG nanokompozitine ait (a) XPS, (b) O1s XPS, (c) Mn2p XPS (d) C1s XPS spektrumları.

SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.4); MO, PMO ve PMOG numunelerinin çiçek benzeri küresel nanoyapılardan oluştuğu ve bu nanoyapıların birkaç katmandan oluştuğu görülmektedir. P123 yumuşak şablon sayesinde PMO ve PMOG numunelerinin katmanlarının daha belirgin hale geldiği ve çiçek boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir.



**Şekil 4.4 :** (a, d) MO (b, e) PMO ve (c, f) PMOG numunelerine ait SEM görüntüleri.

PMOG nanokompozitin morfolojisi TEM ile daha yakından incelenmiş, grafen tabakaları ve  $MnO_2$ 'ye ait farklı yönlendirilmiş kristal yapılarının varlığı açıkça görülmüştür (Şekil 4.5). Grafen tabakalarının istiflenme (aglomerasyon) eğilimi, üzerlerinde biriken ince  $MnO_2$  tabakası tarafından engellenmiştir. Bu tabakalar yer yer üst üste gelip buruşarak çiçek görünümüne kavuşmuştur. Şekil 4.5 b'de verilen TEM görüntüsündeki kristal yapı ( $d = 0,246$  nm) birnesit  $MnO_2$ 'nin (100) düzlemine karşılık gelmektedir. TEM görüntüleri XRD sonuçlarıyla uyumludur.  $MnO_2$  ve grafenin nanoyapı içindeki homojen dağılımı; iyon difüzyon mesafesini kısaltarak, malzeminin elektrokimyasal performansının artmasını sağlar.

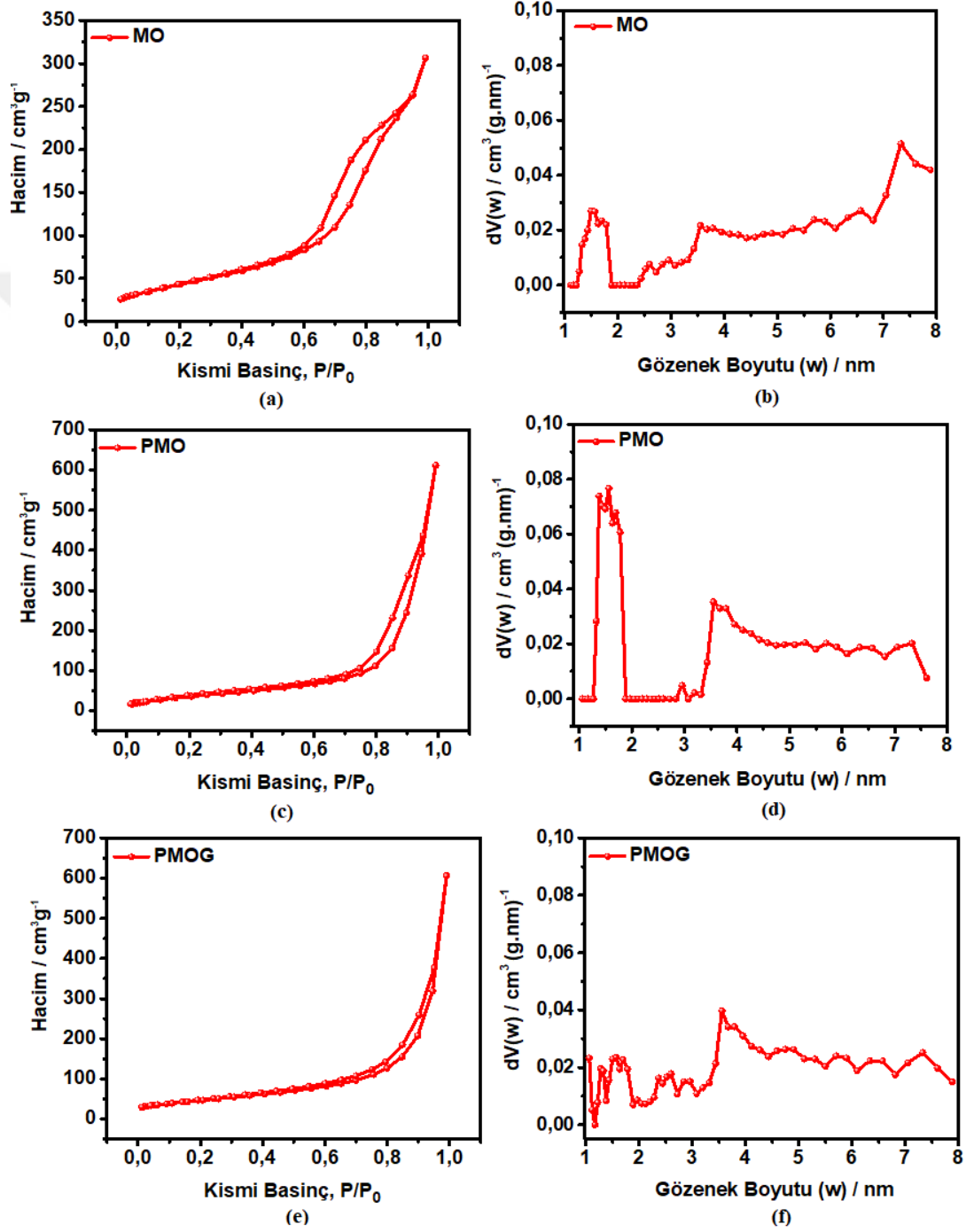


**Şekil 4.5 :** PMOG numunesine ait TEM görüntüleri.

Numunelerin  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri Şekil 4.6'da verilmiştir. MO numunesinin dönüş izotermi (desorpsiyon) H2 tipi histerisis davranışı sergilemektedir. H2 tipi histerisis; gözeneklerde boyun oluşumunu (pore blocking) ifade etmektedir [52]. Gözeneklerde boyun oluşumu iyon difüzyonunu kısıtlayarak elektrokimyasal performansta (şarj/deşarj) düşüğe sebep olur [53]. PMOG numunesinin desorpsiyon izotermi mezogözenekli ağ yapısına işaret eden H3 tipi davranış göstermektedir. PMO numunesinin desorpsiyon izotermi ise H2 ve H3 tipleri arasında bir davranış göstermektedir. Bu sonuçlar, P123 kopolimer şablonun grafenle birlikte gözeneklerin tıkanmasını (boyun oluşumunu) engelleyerek numunelerin kolay iyon transferi yapabilecek açık mezogözenekli ağ yapısına sahip olmalarını sağladığını göstermiştir. MO ve PMO numunelerinde mezogözeneklere ek olarak yoğun mikrogözenek varlığı gözlenmiştir (Şeki 4.6 b ve d). Mezogözenekler iyonlara serbest dolaşabilecekleri patikalar sağlarken 2nm'den küçük çapa sahip mikro gözenekler iyonları hapsederek şarj/deşarj sırasında kapasite kaybına sebep olurlar. PMOG nanokompozit; P123 kopolimer ve grafenin sinerjik etkisi ile homojen mezogözenek dağılımı sergilemiştir.

**Çizelge 4.1 :** Spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin karşılaştırılması.

Numune	BET Yüzey Alanı / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Ortalama Gözenek Hacmi / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MO	159,7	0,48
PMO	140,2	0,97
PMOG	168	0,94



**Şekil 4.6 :** (a) MO, (c) PMO ve (e) PMOG numunelerine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile (b) MO, (d) PMO ve (f) PMOG numunelerine ait gözenek boyut dağılım grafikleri.

Sentezlenen malzemelerin spesifik yüzey alanları Çizelge 4.1’de verilmiştir. P123 kopolimer şablon kullanımını yüzey alanlarını etkin bir şekilde değiştirmemiştir ama hem PMO hem de PMOG için adsorpsiyon izotermlerine göre hesaplanan gözenek hacimlerini ~2 kat arttırmıştır. PMOG nanokompozitte görülen yüzey alan artışı yüksek yüzey alanına sahip garfene bağlanmaktadır. Artan gözenek hacmi yük transfer kinetiğini hızlandırarak güç performansına katkıda bulunacağı için oldukça önemlidir.

## 4.2 Elektrokimyasal Performans Analizleri

MO, PMO ve PMOG numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonları tamamlandıktan sonra, PMOG numunesinden elde edilen simetrik (PMOG//PMOG) ve asimetik (PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Karbon ve PMOG//Aktif karbon) süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansları incelenmiştir.

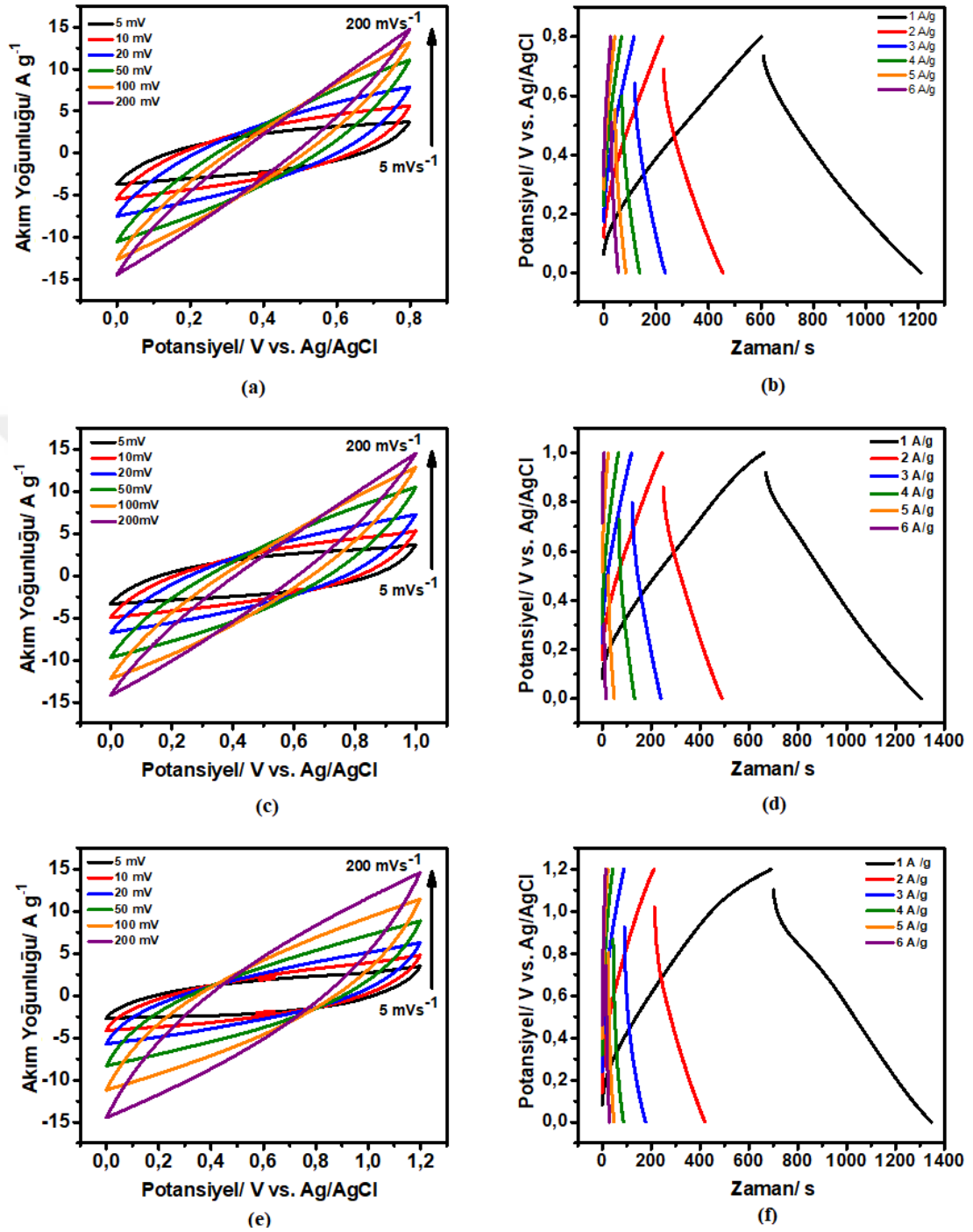
### 4.2.1 MO, PMO ve PMOG elektrotlarının elektrokimyasal analizleri

MO, PMO ve PMOG elektrotlarının elektrokimyasal performansları, üç elektrot konfigürasyonu kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirileceği çalışma potansiyeli aralığı döngüsel voltametri (CV) analizi ile 50mV/s tarama hızında belirlenmiştir. Belirlenen çalışma potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında (5 mVs<sup>-1</sup> ile 200 mVs<sup>-1</sup> arasında) CV analizleri gerçekleştirilmiştir.

MO, PMO ve PMOG elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları sırasıyla; 0-0,8 V, 0-1,0 V ve 0-1,2 V olarak belirlenmiştir. Numunelere ait CV eğrileri sadece elektrostatik mekanizamayla depolama yapan EDL kapasitörlerdeki gibi tam dikdörtgen davranış sergilememiştir (Şekil 4.7 a, c, e). Bu durum, numunelerin enerji depolama mekanizmalarında iyon difüzyon ve yük transfer limitlerinden fazlasıyla etkilenen faradaik proseslerin (pseudo-kapasitif) de etkin olduğunu kanıtlamaktadır.

Galvostatik şarj-deşarj (GCD) analizleri belirlenen çalışma potansiyeli aralıklarında farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7 b, d, f). Numunelerin spesifik kapasitansları 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda karşılaştırıldığında; MO (819 Fg<sup>-1</sup>) ve PMO (690 Fg<sup>-1</sup>) numunelerinin spesifik kapasitanslarının PMOG (587 Fg<sup>-1</sup>) numunesininkinden yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda MO ve PMO numunelerinin çalışma potansiyel aralıkları ( $\Delta V_{MO} = 0,8$  V ve  $\Delta V_{PMO} = 1,0$  V) PMOG numunesinden düşük olduğu için enerji ve güç yoğunlukları da düşüktür

(MO = 72,8 Wh kg<sup>-1</sup>, 437 W kg<sup>-1</sup>; PMO = 68,4 Wh kg<sup>-1</sup>, 389 W kg<sup>-1</sup>; PMOG = 98 Wh kg<sup>-1</sup>, 545 W kg<sup>-1</sup>).



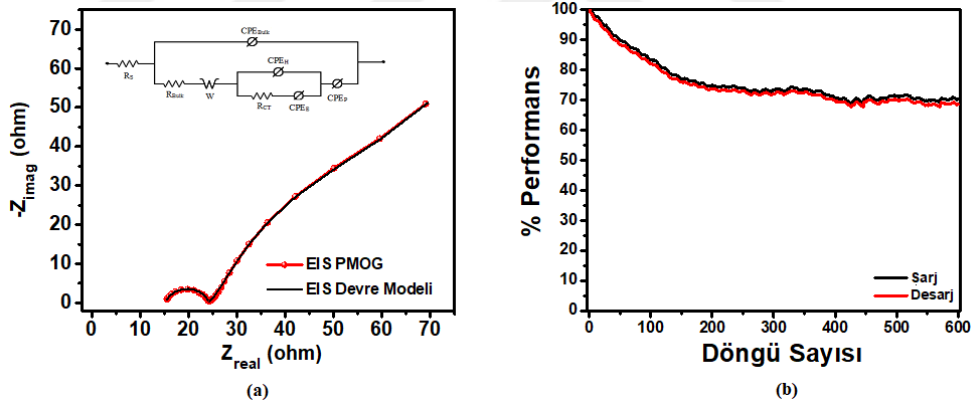
**Şekil 4.7 :** (a) MO, (c) PMO ve (e) PMOG elektrotlarına ait farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, ve (b) MO, (d) PMO ve (f) PMOG numunelerine ait farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri ( $\Delta V_{MO} = 0,8 V$ ,  $\Delta V_{PMO} = 1,0 V$  ve  $\Delta V_{PMOG} = 1,2 V$ , elektrolit: 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).

P123 ve grafenin sinerjik etkisiyle daha geniş çalışma potansiyeli aralığına sahip olan PMOG nanokompozit, yüksek elektrokimyasal performans ve kararlılık göstermiştir.



MO ve PMO elektrotlarının düşük elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle çevrim ömrü (galvanostatik şarj-deşarj) performans testleri gerçekleştirilememiştir. Grafen, nanokompozite hem yüksek iletkenlik hem de elektrokimyasal kararlılık sağladığından PMOG elektrodunun çevrim ömrü performansı  $5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Buna göre, PMOG 100 çevrim sonunda performansının %80'ini, 600 çevrim sonunda performansının %70'ini korumuştur (Şekil 4.8 b).

Literatür ile karşılaştırıldığında, bu tez kapsamında sentezlenen PMOG nanokompozitin; daha sofistike malzeme ve metotlarla hazırlanmış grafen/mangan oksit ( $\text{G}/\text{MnO}_2$ ,  $182 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) [54], mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit ( $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ ,  $256 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) [55], mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit ( $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ ,  $466.7 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) [56], tabakalı grafen/mangan oksit ( $\text{G}/\text{MnO}_2$ ,  $245.3 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) [24] ve mangan oksit/indirgenmiş grafen oksit ( $\text{MnO}_2/\text{rGO}$ ,  $242 \text{ F g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A g}^{-1}$ ) [57] kompozitlere göre çok daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediği görülmektedir.



**Şekil 4.8 :** PMOG elektroduna ait (a) elektrokimyasal empedans spektrumu ve (b)  $5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda çevrim ömrü ( $\Delta V_{PMOG} = 1,2 \text{ V}$ , elektrolit:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , referans elektrot:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , doymuş  $\text{KCl}$ ).

PMOG elektrodunun Nyquist eğrisi ve bu elektroda fit edilmiş eşdeğer devrenin Nyquist eğrisi Şekil 4.8 a'da gösterilmiştir. PMOG elektroduna ait eşdeğer devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.2 ile verilmiştir ve ESR değeri  $24,17 \Omega$  olarak bulunmuştur. Hesaplanan ESR değeri, literatürde Ramesh vd. tarafından incelenen mangan dioksit ve grafen esaslı elektrot malzemesinin ESR değerine ( $40 \Omega$ ) göre oldukça düşüktür [58]. PMOG elektrodu ( $R_{CT} = 15,35 \Omega$ ), Liu vd. tarafından incelenen  $\text{MnO}_2@\text{Grafen}$  elektroduna ( $R_{CT} = 19,31 \Omega$ ) kıyasla daha düşük yük transfer direncine

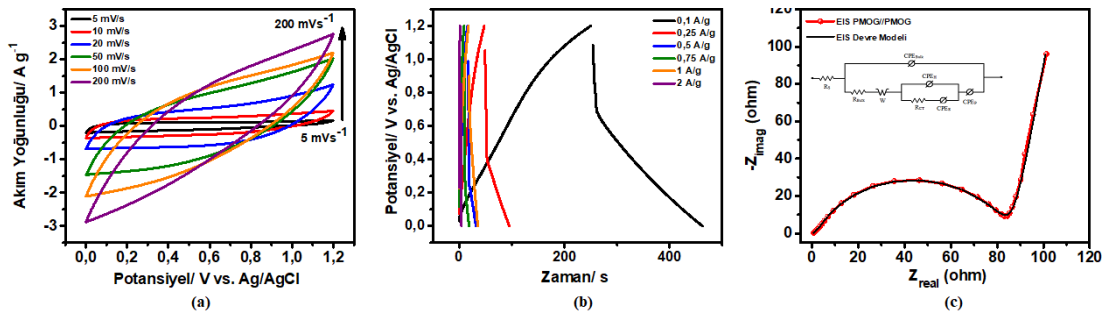
sahiptir [59]. PMOG nanokompozitinin açık gözenekli ağ yapısı, yük transfer direncini ( $R_{CT}$ ) düşürmüştür ve böylece iyon difüzyon kinetiğini artırarak güç performansını geliştirmiştir.

**Çizelge 4.2 :** PMOG elektrodunun eşdeğer devre parametreleri.

Parametre	Fit Değerleri
$R_S$	( $\Omega$ ) 15,35
$R_{BULK}$	( $\Omega$ ) 8,78
$CPE_{Bulk-Q}$	( $\Omega^{-1} s^\alpha$ ) $10,4 \times 10^{-6}$
$CPE_{Bulk-\alpha}$	0,87
$W$	( $\Omega^{-1} s^{1/2}$ ) 0,28
$CPE_{H-Q}$	( $\Omega^{-1} s^\alpha$ ) 0,30
$CPE_{H-\alpha}$	$49 \times 10^{-18}$
$R_{CT}$	( $\Omega$ ) 0,042
$CPE_{E-Q}$	( $\Omega^{-1} s^\alpha$ ) 0,20
$CPE_{E-\alpha}$	0,90
$CPE_{P-Q}$	( $\Omega^{-1} s^\alpha$ ) 0,22
$CPE_{P-\alpha}$	0,70

#### 4.2.2 PMOG//PMOG simetrik süperkapasitör performans analizleri

PMOG//PMOG simetrik süperkapasitörü özdeş kütleli iki PMOG elektrodu ile hazırlanmıştır ve iki elektrotlu hücre konfigürasyonu ile elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Çalışma potansiyeli aralığı döngüsel voltametri (CV) analizi ile 50 mV  $s^{-1}$  tarama hızında 0-1,2 V olarak belirlenmiştir. Prototip cihaz için farklı tarama hızlarında elde edilen CV ve GCD eğrileri Şekil 4.9’da verilmiştir. Farklı tarama hızlarında gerçekleştirilem CV eğrileri, süperkapasitörün her iki depolama mekanizmasıyla depolama yaptığını göstermektedir.



**Şekil 4.9 :** Simetrik süperkapasitöre ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, ve (c) elektrokimyasal empedans spektrumu ( $\Delta V= 1,2$  V, elektrolit:  $Na_2SO_4$ , referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).

GCD analizi farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. PMOG//PMOG simetrik süperkapasitör ile 0,1 A  $g^{-1}$  akım yoğunluğunda 2 Wh  $kg^{-1}$  (33 W  $kg^{-1}$ ) enerji



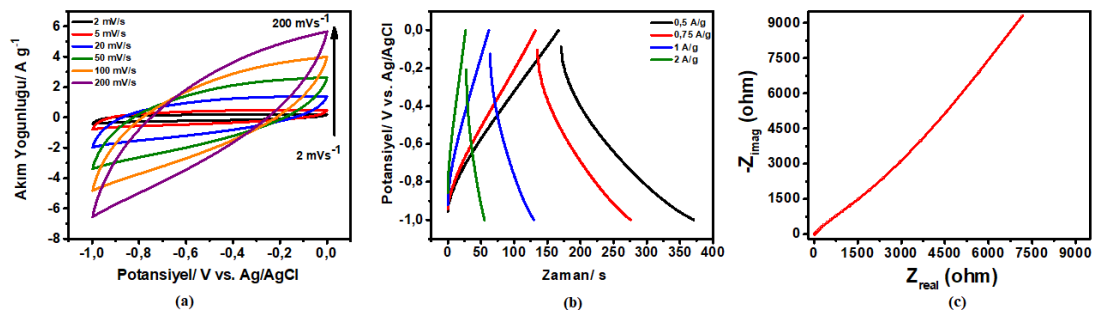
yoğunluğuna ve  $9,57 \text{ F g}^{-1}$  spesifik kapasitansa ulaşılmıştır. Simetrik süperkapasitör tez çalışmasında kullanılan eşdeğer devre ile modellenmiş ve devre parameteleri çizelge 4.3 ile verilmiştir. Simetrik süperkapasitör yüksek iç dirence ( $82 \Omega$ ) ve düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu için çevrim ömrü performans analizi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, asimetrik prototip cihazlar incelenmiştir.

**Çizelge 4.3 :** PMOG// PMOG simetrik süperkapasitörün eşdeğer devre parametreleri.

Parametre	Fit Değerleri
$R_S$	$(\Omega)$ 0,60
$R_{BULK}$	$(\Omega)$ $0,2 \times 10^{-3}$
$CPE_{Bulk-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ $81,8 \times 10^{-6}$
$CPE_{Bulk-\alpha}$	0,78
$W$	$(\Omega^{-1} s^{1/2})$ $0,3 \times 10^{-3}$
$CPE_{H-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ $0,2 \times 10^{-3}$
$CPE_{H-\alpha}$	0,70
$R_{CT}$	$(\Omega)$ 76,50
$CPE_{E-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,09
$CPE_{E-\alpha}$	0,90
$CPE_{P-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,09
$CPE_{P-\alpha}$	0,10

#### 4.2.3 PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C asimetrik süperkapasitör performans analizleri

PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/karbon (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C) asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performans analizleri iki elektrotlu konfigürasyon ile gerçekleştirilmiştir. Magnetit/karbon (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C) elektrodunun elektrokimyasal testleri -1 – 0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10).

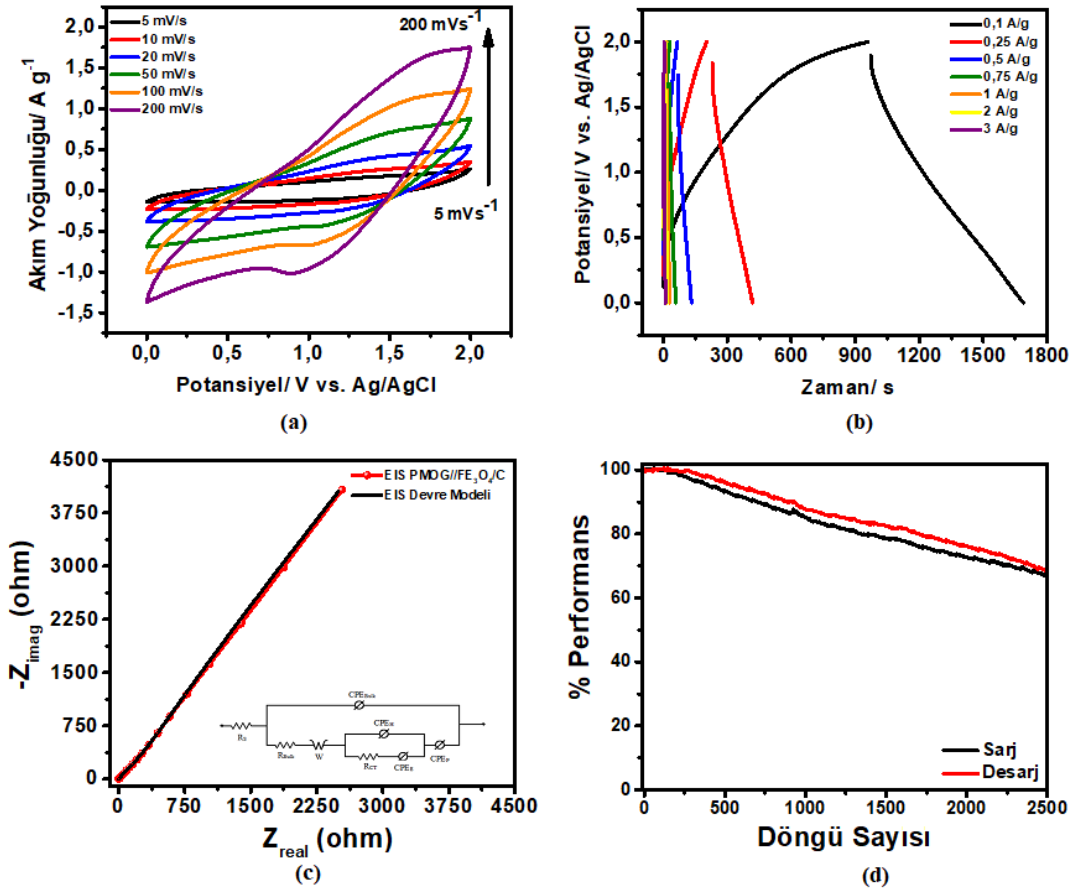


**Şekil 4.10 :** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C elektroduna ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri (c) elektrokimyasal empedans spektrumu ( $\Delta V_{Fe_3O_4/C} = 1 \text{ V}$ , elektrolit: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C elektrodu ile  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda maksimum kapasitans değerine ulaşılmıştır ( $109,4 \text{ F g}^{-1}$ ). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonu yapıldıktan sonra prototip süperkapasitör hazırlanmıştır. Negatif potansiyel aralığında

kararlı performans gösteren ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) nanokompozit negatif elektrot, PMOG nanokompozit ise pozitif elektrot olarak kullanılmıştır.

Prototip asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal analizleri 0 – 2 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). CV analizi  $2 \text{ mV s}^{-1}$  düşük tarama hızından  $200 \text{ mV s}^{-1}$  yüksek tarama hızına kadar farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.11a). CV eğrileri süperkapasitörün her iki depolama mekanizmasıyla depolama yaptığını ifade etmektedir. GCD analizi farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11 b). PMOG// $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  asimetrik süperkapasitör yüksek ESR ( $724,1 \Omega$ ) değerine sahiptir ama  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $38 \text{ F g}^{-1}$  spesifik kapasitans değerine ulaşmıştır.



**Şekil 4.11** : PMOG// $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  asimetrik süperkapasitörüne ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, (c) elektrokimyasal empedans spektrumu, ve (d)  $1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda çevrim ömrü. ( $\Delta V = 2 \text{ V}$ , elektrolit:  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , referans elektrot:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , doymuş  $\text{KCl}$ )

PMOG// $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  asimetrik süperkapasitörü  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $21,1 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğu ( $106,14 \text{ W kg}^{-1}$ ) sergilemiştir. PMOG// $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  asimetrik süperkapasitörü yüksek şarj transfer direnci göstermesine ( $714,9 \Omega$ , Çizelge 4.4)

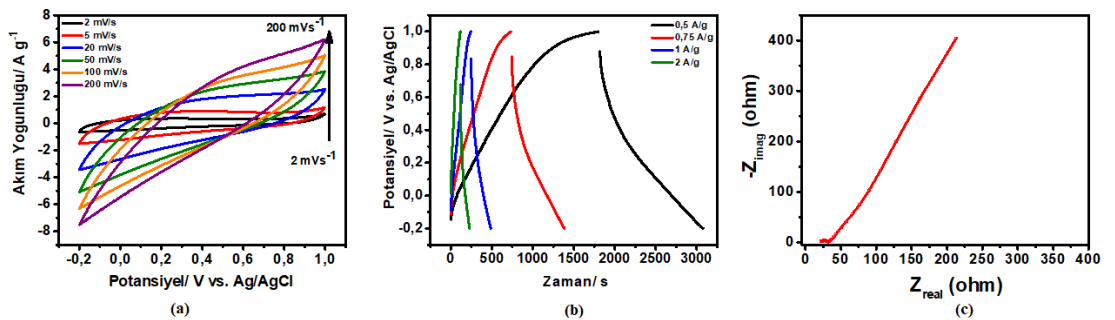
rağmen  $1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda cihaz 1500 çevrim sonunda kapasitansının %72'sini, 2500 çevrim sonunda ise %68'ini korumuştur (Şekil 4.11d). PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C asimetrik süperkapasitör yüksek ESR değerine ( $\sim 724 \text{ } \Omega$ ) sahip olduğundan, tez çalışmasının negatif elektrot olarak elektrik iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı daha yüksek olan aktif karbon içeren PMOG/aktif karbon asimetrik süperkapasitör ile devam ettirilmesi uygun görülmüştür.

**Çizelge 4.4 :** PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C asimetrik süperkapasitörünün eşdeğer devre parametreleri.

Parametre	Fit Değerleri
$R_S$ ( $\Omega$ )	0,50
$R_{BULK}$ ( $\Omega$ )	8,70
$CPE_{Bulk-Q}$ ( $\Omega^{-1} s^\alpha$ )	$0,8 \times 10^{-3}$
$CPE_{Bulk-\alpha}$	0,60
$W$ ( $\Omega^{-1} s^{1/2}$ )	$0,6 \times 10^{-3}$
$CPE_H-Q$ ( $\Omega^{-1} s^\alpha$ )	$0,02 \times 10^{-3}$
$CPE_H-\alpha$	0,94
$R_{CT}$ ( $\Omega$ )	714,90
$CPE_E-Q$ ( $\Omega^{-1} s^\alpha$ )	$1,1 \times 10^{-3}$
$CPE_E-\alpha$	0,28
$CPE_P-Q$ ( $\Omega^{-1} s^\alpha$ )	$0,27 \times 10^{-3}$
$CPE_P-\alpha$	0,90

#### 4.2.4 PMOG //Aktif karbon asimetrik süperkapasitör performans analizleri

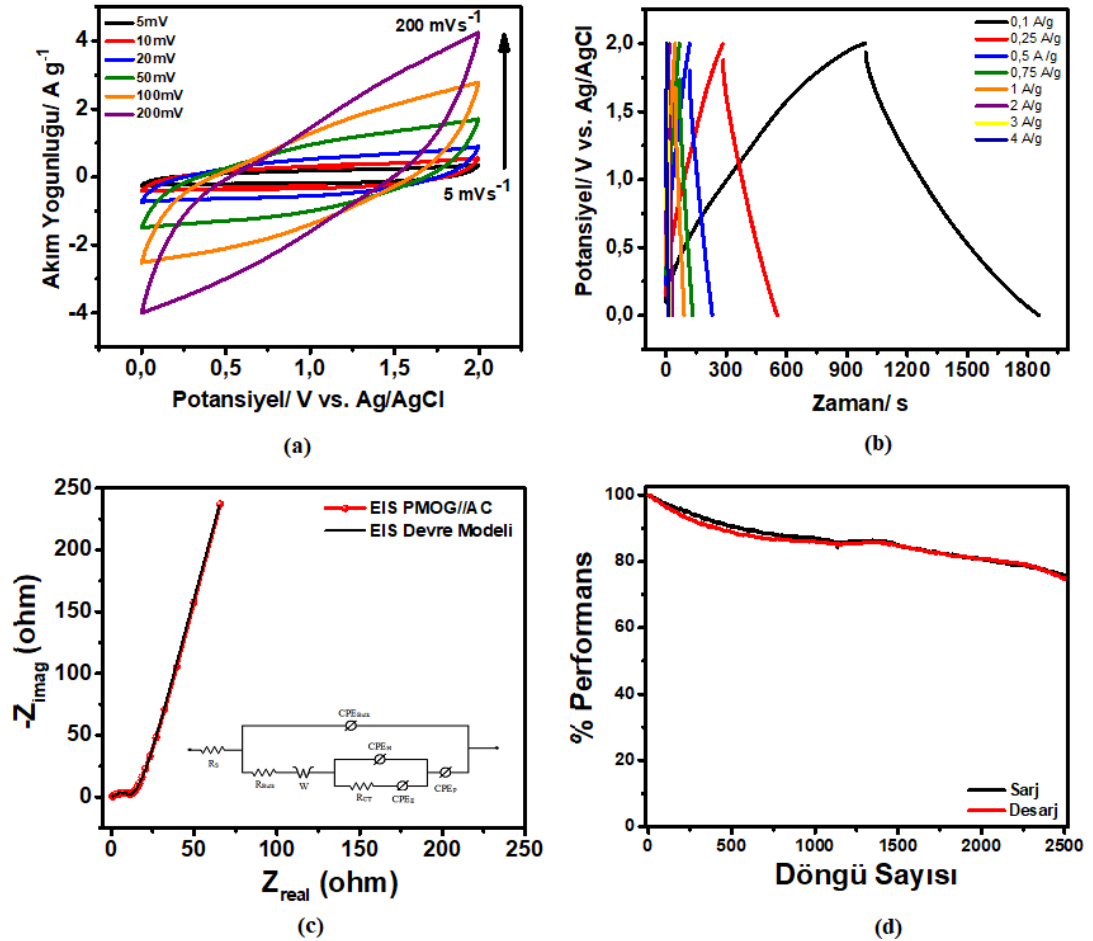
PMOG/aktif karbon (AC) asimetrik süperkapasitörün elektrokimyasal performansı, iki elektrot konfigürasyonu kullanılarak incelenmiştir. Aktif karbon (AC) elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonları -0,2 - 1 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.12 :** AC elektroduna ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri (c) elektrokimyasal empedans spektrumu ( $\Delta V_{AC}=1,2V$ , elektrolit: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, referans elektrot: Ag/AgCl, doymuş KCl).

Negatif potansiyel aralıkta da kapasitif davranış sergileyen AC elektrodu ile  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda  $581,5 \text{ F g}^{-1}$  kapasitans elde edilmiştir. AC elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonu yapıldıktan sonra, negatif potansiyel aralıkta kararlı performans gösteren AC negatif elektrot, PMOG nanokompozit ise pozitif elektrot olarak kullanılarak prototip asimetrik süperkapasitör hazırlanmıştır.

PMOG//AC asimetrik süperkapasitörünün elektrokimyasal analizlerinin gerçekleştirileceği çalışma potansiyel aralığı  $0 - 2 \text{ V}$  olarak seçilmiştir. Farklı tarama hızlarında elde edilen CV (Şekil 4.13a) eğrilerinden süperkapasitörün süperkapasitörün her iki depolama mekanizmasıyla depolama yaptığını göstermektedir.



**Şekil 4.13 :** PMOG//AC asimetrik süperkapasitörüne ait (a) farklı potansiyel hızlarda CV eğrileri, (b) farklı akım yoğunluklarında şarj-deşarj eğrileri, (c) elektrokimyasal empedans spektrumu, ve (d)  $1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda çevrim ömrü. ( $\Delta V = 2 \text{ V}$ , elektrolit:  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , referans elektrot:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , doymuş  $\text{KCl}$ )

Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen GCD (Şekil 4.13b) eğrilerinden artan akım yoğunlukları ile gerilim düşmesinin (IR drop) de arttığı görülmektedir. Gerilim

düşmesi, elektrot-elektrolit arayüzünde depolanan yük miktarındaki değişim ile açıklanmaktadır ( $V = Q / C$ ). Yüksek akım yoğunluğu; yük transferi/iyon difüzyonu için yeterli zaman sunmayarak depolanan yük miktarını azaltmaktadır ve böylece gerilim düşmesinin de artmasına neden olmaktadır [60]. Asimetrik süperkapasitörün  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda gösterdiği gerilim düşmesi oldukça küçüktür. Böylece asimetrik süperkapasitör  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda yüksek spesifik kapasitansa ( $44,1 \text{ F g}^{-1}$ ) ulaşmıştır. Şekil 4.13c asimetrik süperkapasitörün EIS sonuçlarını gösterirken, Çizelge 4.5 eşdeğer devre modeline ait devre elemanlarının değerlerini sunmaktadır. PMOG//AC asimetrik süperkapasitörün ESR değeri  $39,36 \text{ } \Omega$  olarak hesaplanmıştır. Iamprasertkun vd. tarafından rapor edilen asimetrik süperkapasitörün iç direncine ( $R_S=2,32 \text{ } \Omega$ ) göre PMOG//AC asimetik süperkapasitör düşük iç direnç ( $R_S=0,38 \text{ } \Omega$ ) sergilemektedir [43]. Ayrıca, PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C asimetrik süperkapasitörüne ( $R_{CT}=714,9 \text{ } \Omega$ ) kıyasla PMOG//AC asimetik süperkapasitör ( $R_{CT}=27,14 \text{ } \Omega$ ) düşük yük transfer direnci göstermiştir.

**Çizelge 4.5 :** PMOG//AC asimetrik süperkapasitörün eşdeğer devre parametreleri.

Parametre	Fit Değerleri
$R_S$	$(\Omega)$ 0,38
$R_{BULK}$	$(\Omega)$ 11,86
$CPE_{Bulk-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,001
$CPE_{Bulk-\alpha}$	0,04
$W$	$(\Omega^{-1} s^{1/2})$ 0,84
$CPE_{H-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,78
$CPE_{H-\alpha}$	0,90
$R_{CT}$	$(\Omega)$ 27,12
$CPE_{E-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,04
$CPE_{E-\alpha}$	0,01
$CPE_{P-Q}$	$(\Omega^{-1} s^\alpha)$ 0,72
$CPE_{P-\alpha}$	0,96

PMOG//AC asimetrik süperkapasitörün çevrim ömrü performansı  $1 \text{ A g}^{-1}$  akım yoğunluğunda incelenmiştir (Şekil 4.13 d). MnO<sub>2</sub> aktif malzemesi düşük çevrim ömrüne ve uzun dönem çevrimlerinde elektrolitte çözünme problemlerine sahip olmasına rağmen nanokompozitin içindeki grafenin homojen dağılımı sayesinde yüksek çevrim ömrü göstermiştir. Gerçekleştirilen çevrim ömrü testine göre cihaz 1500 çevrim sonunda kapasitansının %95'ini, 2500 çevrim sonunda ise %75'ini korumuştur.

PMOG//AC asimetrik süperkapasitör, 103,8 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda maksimum enerji yoğunluğuna (24,78 Wh kg<sup>-1</sup>, 0,1 A g<sup>-1</sup>) ulaşmıştır. PMOG//AC asimetrik süperkapasitör, eş değer malzemeler kullanılarak hazırlanan asimetrik süperkapasitörler ile karşılaştırılmış (Çizelge 4.6) ve literatüre göre üstün elektrokimyasal performans sergilemiştir. Ayrıca PMOG//AC asimetrik süperkapasitör düşük iç direnç gösterdiğinden PMOG//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C asimetrik süperkapasitöre göre de üstün elektrokimyasal kararlılığa sahiptir.

**Çizelge 4.6 :** MnO<sub>2</sub> esaslı asimetrik süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu karşılaştırması.

Asimetrik Süperkapasitör	Enerji Yoğunluğu (Wh kg <sup>-1</sup> )	Güç Yoğunluğu (W kg <sup>-1</sup> )	Kaynakça
MnO <sub>2</sub> /Grafen // MnO <sub>2</sub>	16,00	95	[61]
MnO <sub>2</sub> /Grafen // Grafen	21,00	250	[62]
MnO <sub>2</sub> // AC/CNT	24,70	100	[63]
MnO <sub>2</sub> /AC // Grafen	18,04	9	[64]
MnO <sub>2</sub> /rGO //AC	21,00	100	[65]
MnO <sub>2</sub> // Grafen	25,20	100	[66]

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompozit, yumuşak şablon varlığında pratik ve çevreci çöktürme yöntemi ile sentezlenerek enerji depolama uygulamaları için elektrokimyasal performansı hem üç-elektrotlu hem de iki-elektrotlu sistemde incelenmiştir. MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompozit elektriksel çift tabaka kapasitans ve faradaik redoks tepkimelerinin sinerjik etkisi ile sulu elektrolitte 1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 587 F g<sup>-1</sup> spesifik kapasitans sergilemiştir. Nanokompozit içindeki grafen ve MnO<sub>2</sub>'nin matriks içindeki homojen dağılımı iç direnci düşürerek elektrokimyasal performansı geliştirmiştir. MnO<sub>2</sub>/Grafen//MnO<sub>2</sub>/Grafen simetrik süperkapasitörün elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilerek 0,1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 2 Wh kg<sup>-1</sup> (33 W kg<sup>-1</sup>) enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Ardından pozitif elektrot olarak MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompoziti ve negatif elektrot olarak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Karbon ya da Aktif Karbon'un kullanıldığı asimetrik süperkapasitörler hazırlanmıştır. MnO<sub>2</sub>/Grafen//Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Karbon asimetrik süperkapasitörü ile maksimum enerji yoğunluğu 0,1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda 21,1 Wh kg<sup>-1</sup> (106,1 W kg<sup>-1</sup>) olarak elde edilmiştir. MnO<sub>2</sub>/Grafen//Aktif Karbon asimetrik süperkapasitörü ile 103,78 W kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğunda (0,1 A g<sup>-1</sup> akım yoğunluğunda) yüksek enerji yoğunluğuna (24,8 Wh kg<sup>-1</sup>) ulaşılmıştır. Tez çalışması kapsamında MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompoziti sentezinde kullanılan ve karmaşık işlemlerin yerine geçebilecek özgün metodoloji, endüstriye uyarlanabilir ve yüksek verimli süperkapasitif enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesi için gelecek vaad etmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen veriler ışığında MnO<sub>2</sub>/Grafen nanokompozitleri endüstriyel ölçekte basit ve ucuz yöntemlerle elde edilip, farklı negatif elektrot malzemeleri ile birleştirilerek yüksek performanslı süperkapasitif enerji depolama cihazları elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **World Energy Outlook.** (2018). Erişim:11 Nisan 2019, <https://webstore.iea.org/world-energy-outlook-2018>.
- [2] **Global Energy and CO<sub>2</sub> Status Report. The Latest Trends in Energy and Emissions in 2018.** (2019). Erişim: 11 Nisan 2019, <https://webstore.iea.org/renewables-information-2018-overview>.
- [3] **Shao, Y., El-Kady, M.F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., et al.** (2018). Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118 (18), 9233-9280,. doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252.
- [4] **Gogotsi, Y.** (2014). What Nano Can Do for Energy Storage. *ACS Nano*, 8 (6), 5369–5371,. doi.org/10.1021/nm503164x.
- [5] **Conway, B.E.** (2013). *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Ottawa, Journal of Chemical Information and Modeling.
- [6] **Kim, B.K., Sy, S., Yu, A., & Zhang, J.** (2014). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1-25,. doi.org/10.1002/9781118991978.hces112.
- [7] **González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., & Mysyk, R.** (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189-1206,. doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [8] **Lu, M.** (2013). *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. Weinheim, John Wiley & Sons.
- [9] **Lin, Z., Taberna, P.L., & Simon, P.** (2017). Electrochemical double layer capacitors: What is next beyond the corner?. *Current Opinion in Electrochemistry*, 6 (1), 115-119,. doi.org/10.1016/j.coelec.2017.10.013.
- [10] **Liu, C., Li, F., Lai-Peng, M., & Cheng, H.M.** (2010). Advanced materials for energy storage. *Advanced Material*, 22 (8), E28-E62,. doi.org/10.1002/adma.200903328.
- [11] **Wang, Y., Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., et al.** (2009). Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (30), 13103–13107,. doi.org/10.1021/jp902214f.
- [12] **Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., et al.** (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 (7100), 282–286,. doi.org/10.1038/nature04969.
- [13] **Augustyn, V., Simon, P., & Dunn, B.** (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 5 (7), 1597-1614,. doi.org/10.1039/C3EE44164D.



- [14] Snook, G.A., Kao, P., & Best, A.S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 196 (1), 1–12., doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084.
- [15] Zheng, S., Li, X., Yan, B., Hu, Q., Xu, Y., Xiao, X., et al. (2017). Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 7 (18), 1602733., doi.org/10.1002/aenm.201602733.
- [16] Wu, Z., Li, L., Yan, J.M., & Zhang, X.B. (2017). Materials Design and System Construction for Conventional and New-Concept Supercapacitors. *Advanced Science*, 4 (6), 1600382., doi.org/10.1002/advs.201600382.
- [17] Nayak, P.K. & Munichandraiah, N. (2012). Mesoporous MnO<sub>2</sub> synthesized by hydrothermal route for electrochemical supercapacitor studies. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (8), 2739–2749., doi.org/10.1007/s10008-012-1693-8.
- [18] Jiang, H., Sun, T., Li, C., & Ma, J. (2012). Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin MnO<sub>2</sub> nanoflakes with enhanced supercapacitive performances. *J. Mater. Chem.*, 22 (6), 2751–2756., doi.org/10.1039/C1JM14732C.
- [19] Yang, M. & Choi, B.G. (2016). Rapid one-step synthesis of conductive and porous MnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite for high performance supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 776, 134–138., doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.013.
- [20] Ma, W., Chen, S., Yang, S., Chen, W., Cheng, Y., Guo, Y., et al. (2016). Hierarchical MnO<sub>2</sub> nanowire/graphene hybrid fibers with excellent electrochemical performance for flexible solid-state supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 306, 481–488., doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.063.
- [21] Guo, M.X., Bian, S.W., Shao, F., Liu, S., & Peng, Y.H. (2016). Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of MnO<sub>2</sub>/graphene/polyester composite electrode materials for flexible supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 209, 486–497., doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.082.
- [22] Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D.H., & Schniepp, H.C. (2012). Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (48), 24992–25002., doi.org/10.1039/C2JM34517J.
- [23] Guardia, L., Fernández-Merino, M.J., Paredes, J.I., Solís-Fernández, P., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., et al. (2011). High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon*, 49 (5), 1653–1662., doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049.
- [24] Hao, J., Zhong, Y., Liao, Y., Shu, D., Kang, Z., Zou, X., et al. (2015). Face-to-face self-assembly graphene/MnO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitor applications using electrochemically exfoliated graphene. *Electrochimica Acta*, 167, 412–420., doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.098.
- [25] Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeab, M., Gogotsi, Y., & Alshareef, H.N. (2018). All Pseudocapacitive MXene-RuO<sub>2</sub> Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 8 (13), 1703043., doi.org/10.1002/aenm.201703043.
- [26] Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A.M. (2010). *Electroanal. Methods Guid. to Exp. Appl.* Berlin, Heidelberg, Springer.

- [27] Van Benschoten, J.J., Lewis, J.Y., Heineman, W.R., Roston, D.A., & Kissinger, P.T. (1983). Cyclic voltammetry experiment. *Journal of Chemical Education*, 60 (9), 772., doi.org/10.1021/ed060p772.
- [28] Itagaki, M., Suzuki, S., Shitanda, I., Watanabe, K., & Nakazawa, H. (2007). Impedance analysis on electric double layer capacitor with transmission line model. *Journal of Power Sources*, 164 (1), 415-424., doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.077.
- [29] Béguin, F. & Frackowiak, E. (2013). *Supercapacitors. Materials, Systems and Applications*, John Wiley & Sons.
- [30] Barsoukov, E. & Macdonald, J.R. (2005). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, *History*, 1 (8), 1-13.
- [31] Orazem, M.E. & Tribollet, B. (2017). *Electrochemical impedance spectroscopy*, Canada, John Wiley & Sons.
- [32] Belhachemi, F., Rael, S., & Davat, B. (2002). A physical based model of power electric double-layer supercapacitors. *Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy, IEEE (Cat. No. 00CH37129)*. 5, 3069-3076.
- [33] Jorcín, J. B., Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51 (8-9), 1473-1479., doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [34] Kang, J., Wen, J., Jayaram, S.H., Yu, A., & Wang, X. (2014). Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes. *Electrochimica Acta*, 115, 587-598., doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.002.
- [35] Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., et al. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154., doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003.
- [36] Epp, J. (2016). *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Bremen, Woodhead Publishing.
- [37] Cárdenas-Aguiar, E., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., & Mendez, A. (2019). Thermogravimetric analysis and carbon stability of chars produced from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization of manure waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 434-443.
- [38] Thermogravimetric Analysis (TGA) A Beginner's Guide. Erişim: 16 Nisan 2019, [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq\\_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis\\_009380c\\_01.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf).
- [39] Salame, P.H., Pawade, V.B., & Bhanvase, B.A. (2018). *Nanomaterials for Green Energy*. Nagpur, Micro and Nano Technologies.
- [40] Brandon, D., & Kaplan, W. D. (2013). *Microstructural characterization of materials*. Israel, John Wiley & Sons..
- [41] Sinan, N. & Unur, E. (2016). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 571-579. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.016.

- [42] Unur, E., Brutti, S., Panero, S., Scrosati, B., (2013). Nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass as anode materials for lithium ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 25-33. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.032
- [43] Iamprasertkun, P., Krittayavathananon, A., Seubsai, A., Chanlek, N., Kidkhunthod, P., Sangthong, W., et al. (2016). Charge storage mechanisms of manganese oxide nanosheets and N-doped reduced graphene oxide aerogel for high-performance asymmetric supercapacitors. *Scientific reports*, 6, 37560,. doi.org/10.1038/srep37560.
- [44] Polu, A.R. & Rhee, H.W. (2017). Effect of Organic–Inorganic Hybrid Nanoparticles (POSS–PEG(n = 4)) on Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of PEO-Based Solid Polymer Electrolytes. *Advances in Polymer Technology*, 36 (2), 145-151,. doi.org/10.1002/adv.21581.
- [45] Yan, J., Fan, Z., Wei, T., Qian, W., Zhang, M., & Wei, F. (2010). Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO<sub>2</sub> composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 48 (13), 3825-3833,. doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.047.
- [46] Purkait, T., Singh, G., Singh, M., Kumar, D., & Dey, R.S. (2017). Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor. *Scientific reports*, 7 (1), 15239,. doi.org/10.1038/s41598-017-15463-w.
- [47] Yin, F., Wu, S., Wang, Y., Wu, L., Yuan, P., & Wang, X. (2016). Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering. *Journal of Solid State Chemistry*, 237, 57-63,. doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.015.
- [48] Zhao, Y., Wang, H., Lu, X., Li, X., Yang, Y., & Wang, C. (2008). Fabrication of refining mesoporous silica nanofibers via electrospinning. *Materials Letters*, 62 (1), 143-146,. doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.096.
- [49] Pei, L., Kurumada, K.I., Tanigaki, M., Hiro, M., & Susa, K. (2005). Effect of drying on the mesoporous structure of sol-gel derived silica with PPO-PEO-PPO template block copolymer. *Journal of colloid and interface science*, 284 (1), 222-227,. doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.075.
- [50] Mu, B., Zhang, W., Shao, S., & Wang, A. (2014). Glycol assisted synthesis of graphene-MnO<sub>2</sub>-polyaniline ternary composites for high performance supercapacitor electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (17), 7872-7880,. doi.org/10.1039/C4CP00280F.
- [51] Qin, J., Wang, S., Zhou, F., Das, P., Zheng, S., Sun, C., et al. (2019). 2D mesoporous MnO<sub>2</sub> nanosheets for high-energy asymmetric micro-supercapacitors in water-in-salt gel electrolyte. *Energy Storage Materials*, 18, 397-404,. doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.022.
- [52] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87 (9-10), 1051-1069,. doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

- [53] Cychosz, K.A. & Thommes, M. (2018). Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*, 4 (4), 559-566., doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001.
- [54] Cheng, H., Long, L., Shu, D., Wu, J., Gong, Y., He, C., et al. (2014). The supercapacitive behavior and excellent cycle stability of graphene/MnO<sub>2</sub> composite prepared by an electrostatic self-assembly process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (28), 16151–16161., doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.050.
- [55] Sun, Y., Cheng, Y., He, K., Zhou, A., & Duan, H. (2015). One-step synthesis of three-dimensional porous ionic liquid-carbon nanotube-graphene gel and MnO<sub>2</sub>-graphene gel as freestanding electrodes for asymmetric supercapacitors. *Rsc Advances*, 5 (14), 10178-10186., doi.org/10.1039/C4RA16071A.
- [56] Yao, J., Pan, Q., Yao, S., Duan, L., & Liu, J. (2017). Mesoporous MnO<sub>2</sub> Nanosphere/Graphene Sheets as Electrodes for Supercapacitor Synthesized by a Simple and Inexpensive Reflux Reaction. *Electrochimica Acta*, 238, 30–35., doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.153.
- [57] Wu, S., Chen, W., & Yan, L. (2014). Fabrication of a 3D MnO<sub>2</sub>/graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2 (8), 2765–2772., doi.org/10.1039/C3TA14387B.
- [58] Ramesh, S., Karuppasamy, K., Kim, H.-S., Kim, H.S., & Kim, J.-H. (2018). Hierarchical Flowerlike 3D nanostructure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub>/N-doped Graphene oxide (NGO) hybrid composite for a high-performance supercapacitor. *Scientific Reports*, 8 (1), 16543., doi.org/10.1038/s41598-018-34905-7.
- [59] Liu, Y., Cai, X., Luo, B., Yan, M., Jiang, J., & Shi, W. (2016). MnO<sub>2</sub> decorated on carbon sphere intercalated graphene film for high-performance supercapacitor electrodes. *Carbon*, 107, 426-432., doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.025.
- [60] Zhang, Q., Rong, J., Ma, D., & Wei, B. (2011). The governing self-discharge processes in activated carbon fabric-based supercapacitors with different organic electrolytes. *Energy & Environmental Science*, 4 (6), 2152–2159., doi.org/10.1039/C0EE00773K.
- [61] Deng, S., Sun, D., Wu, C., Wang, H., Liu, J., Sun, Y., et al. (2013). Synthesis and electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> nanorods/graphene composites for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 111, 707–712., doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.055.
- [62] Deng, L., Zhu, G., Wang, J., Kang, L., Liu, Z.-H., Yang, Z., et al. (2011). Graphene–MnO<sub>2</sub> and graphene asymmetrical electrochemical capacitor with a high energy density in aqueous electrolyte. *Journal of Power Sources*, 196 (24), 10782–10787., doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.005.
- [63] Wang, G., Xu, H., Lu, L., Zhao, H., Tian, Y., & An, W. (2016). High-voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> nanotubes//active carbon-multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46 (11), 1091-1097., doi.org/10.1007/s10800-016-0971-z.
- [64] Zhu, S., Cen, W., Hao, L., Ma, J., Yu, L., Zheng, H., et al. (2014). Flower-like MnO<sub>2</sub> decorated activated multihole carbon as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes. *Materials Letters*, 135, 11–14., doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.120.

[65] Miniach, E., Śliwak, A., Moyseowicz, A., Fernández-García, L., González, Z., Granda, M., et al. (2017). MnO<sub>2</sub>/thermally reduced graphene oxide composites for high-voltage asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 240, 53–62,. doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.056.

[66] JY, C., YM, W., Zhou, Y., JH, O., DC, J., & LX, G. (2013). High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 201–206,. doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.10.024.



## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sevde AYDOĞDU  
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.07.1992 / Üsküdar  
E-posta : sevde.aydogdu@btu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakülte,  
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Bursa Teknik Üniversitesi-Araştırma görevlisi

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- The Effect of Pluronic Surfactant on Preparation of Mesoporous MnO<sub>2</sub> for Supercapacitor Applications-Sözlü Sunum
- Template-Assisted Synthesis of Graphene/Metal Oxide Nanocomposites for Energy Storage Applications-Sözlü Sunum