

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HETEROATOM KATKILI GRAFEN KUANTUM NOKTA İÇEREN  
NANOKOMPOZİTLERİN ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSLARININ  
İNCELENMESİ

Bengü GETİREN SEVİNÇ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA  
2025

Her hakkı saklıdır

## ÖZET

Doktora Tezi

### HETEROATOM KATKILI GRAFEN KUANTUM NOKTA İÇEREN NANOKOMPOZİTLERİN ENERJİ DEPOLAMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Bengü GETİREN SEVİNÇ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Bu tez çalışmasında, enerji depolama sistemlerine yönelik olarak yüksek özgül kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu ile uzun döngü ömrüne sahip dört bileşenli nanokompozit elektrot malzemelerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, hidrotermal yöntemle N-GKN yapıları sentezlenmiş; ardından bu yapılar üzerine Au, MnO<sub>2</sub> ve iletken polimer olarak PANI entegre edilerek, N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitleri tez çalışması kapsamında geliştirilen iki farklı yaklaşımla hazırlanmıştır. Yöntem I’de tüm bileşenler tek adımda eşzamanlı olarak sentezlenmiş; Yöntem II’de bileşenler kontrollü bir biçimde kademeli olarak yapılandırılmıştır.

Hazırlanan nanokompozitlerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FTIR, UV-Vis, XRD, XPS, SEM, TEM ve BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansları ise iki elektrotlu sistemde, CV, GŞD ve EIS yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Yöntem II ile sentezlenen nanokompozit, 1 A/g akım yoğunluğunda 471.2 F/g özgül kapasitans değeri göstermiş; 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 10000 döngü sonunda ise kapasitansının %93.1’ini korumuştur. Bu elektrot, CV analizine göre diğer elektrotlara (PANI, N-GKN-PANI, MnO<sub>2</sub>–PANI, Au–MnO<sub>2</sub>–PANI) kıyasla %11.4 ile %47.6; GŞD analizine göre ise %10.9 ile %88.7 oranında daha yüksek özgül kapasitans sergilemiştir. Ayrıca, enerji yoğunluğu açısından %10.8’le %88.5 arasında daha yüksek performans göstermiştir.

Bu sonuçlar, nanokompozitlerin sentez stratejisinin ve bileşenlerin bir araya getirilme sırasının, elektrotların elektrokimyasal performansını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Özellikle Yöntem II’le bileşenlerin arayüzey etkileşimleri ve yüzey özellikleri daha kontrollü biçimde optimize edilmiş; bu sayede yük aktarım direnci azaltılmış ve iyon taşınımı etkin biçimde artırılarak elektrokimyasal performans geliştirilmiştir. Tez kapsamında geliştirilen N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitleri, sentez parametreleriyle yapı–morfoloji–performans ilişkisi üzerindeki belirleyici rolü açık biçimde ortaya koymuştur.

**Temmuz 2025, 317 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Grafen kuantum nokta, Süperkapasitör, Nanokompozit

## ABSTRACT

PhD Thesis

### INVESTIGATION OF ENERGY STORAGE PERFORMANCE OF HETEROATOM DOPED GRAPHENE QUANTUM DOT BASED NANOCOMPOSITES

Bengü GETİREN SEVİNÇ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

In this doctoral thesis, the synthesis of ternary nanocomposite electrode materials possessing high specific capacitance, energy and power density, and long cycle life for energy storage systems was targeted. For this purpose, N-GQD were synthesized via hydrothermal method, and Au, MnO<sub>2</sub>, and conducting polymer PANI were integrated onto N-GQD through two distinct approaches. Method I involved simultaneous one-step synthesis, while Method II involved controlled stepwise synthesis.

Structural and morphological characterizations were performed using FTIR, UV-Vis, XRD, XPS, SEM, TEM, and BET analyses. Electrochemical performances were evaluated by CV, GCD, and EIS techniques in a two-electrode system. Method II yielded the highest performance, achieving a specific capacitance of 471.2 F/g at 1 A/g with 93.1% retention after 10000 cycles at 10 A/g. This electrode showed 11.4–47.6% higher capacitance (CV), 10.9–88.7% higher capacitance (GCD), and 10.8–88.5% higher energy density compared to other electrodes (PANI, N-GQDs, MnO<sub>2</sub>–PANI, Au-MnO<sub>2</sub>–PANI).

These findings indicate the synthesis strategy and sequence in which the components are combined directly influence the electrochemical performance of electrodes. Particularly in Method II, the interface interactions and surface properties of the components were more effectively optimized, leading to reduced charge transfer resistance and enhanced ion transport, thereby improving the overall electrochemical performance. The nanocomposites developed in this thesis demonstrate the critical role of synthesis parameters and methods in determining the structure–morphology–performance relationship.

**July 2025, 317 pages**

**Key Words:** Graphene quantum dot, Supercapacitor, Nanocomposite

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Öncelikle, bilgi birikimi, akademik rehberliği ve her aşamada sunduğu yapıcı katkılarla çalışmama yön veren, değerli danışmanım Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Kendisinin sabırlı yaklaşımı ve ilham verici liderliği, bu tezin şekillenmesinde büyük rol oynamıştır. Akademik ve kişisel gelişimime verdikleri değerli katkılar, destekleyici yaklaşımları ve samimi rehberlikleri için Saygıdeğer Doç. Dr. Zafer ÇIPLAK ve Doç. Dr. Furkan SOYSAL'a ayrıca gönülden teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına yön vermemin ötesinde, bilimsel bakış açımı derinleştirmeme yardımcı olmuşlardır. Tez sürecinde teknik katkıları ve bilimsel sohbetleri ile değerli katkılarda bulunan Ar. Gör. Hasan ALTINIŞIK ve Ar. Gör. Beray ALYAKUT'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, deneysel süreçlerde yanımda olan ve çalışma ortamına değerli katkılar sunan Salih AÇIL ve Aslıhan ÖZTÜRK'e içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında olduğu gibi bu süreçte de yanımda olan sevgili eşim Selcan SEVİNÇ'e, koşulsuz sevgileri ve inançlarıyla her daim arkamda duran canım annem Dilek GETİREN ve babam Sedat GETİREN'e en derin sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Akademik ve girişimcilik yolculuğumda birlikte yürüdüğüm, fikirleriyle, emeğiyle ve dostluklarıyla yanımda olan değerli arkadaşlarım ve iş ortaklarım Nazlı KEŞAN ÇELİK'e ve Azime ARIKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Varlığınız, bu süreci daha anlamlı kıldı. Adını burada tek tek anmadığım, desteğini bir şekilde hissettiren herkese teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 'Heteroatom katkılı grafen ve grafen kuantum nokta içeren nanokompozitlerin enerji depolama performanslarının incelenmesi' adlı 120M752 proje numaralı TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu) 1001 projesi tarafından desteklenmiştir.

Bengü GETİREN SEVİNÇ  
Ankara, Temmuz 2025

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ ONAY SAYFASI</b>	
<b>ETİK</b> .....	<b>i</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Enerji Depolama Sistemleri ve Sınıflandırılması</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Süperkapasitörler</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2.1 Temel özellikleri</b> .....	<b>5</b>
<b>2.2.2 Süperkapasitörlerin farklı sistemleri</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.2.1 Geleneksel sistemler</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.2.2 Geleneksel olmayan sistemler</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2.3 Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmaları</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2.4 Süperkapasitörlerin temel performans özellikleri</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.4.1 Özgül kapasitans</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.4.2 Hız kararlılığı</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.4.3 Enerji ve güç yoğunluğu</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2.4.4 Döngü kararlılığı</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performans Karakterizasyonu</b> .....	<b>21</b>
<b>2.4 Süperkapasitör Elemanları</b> .....	<b>35</b>
<b>2.4.1 Elektrolit</b> .....	<b>35</b>
<b>2.4.1.1 Süperkapasitör uygulamasında kullanılan elektrolit çeşitleri</b> .....	<b>36</b>
<b>2.4.1.2 Elektrolit seçimini etkileyen faktörler</b> .....	<b>38</b>
<b>2.4.2 Seperatör</b> .....	<b>39</b>
<b>2.4.3 Akım toplayıcı</b> .....	<b>41</b>
<b>2.4.4 Süperkapasitör hücre tasarımları</b> .....	<b>42</b>

2.4.5 Elektrot malzemesi.....	42
2.4.5.1 Karbon tabanlı nanomalzemeler .....	43
2.4.5.2 İletken polimerler .....	54
2.4.5.3 Metal ve metal oksitler.....	63
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	73
3.1 Materyal.....	73
3.2 Yöntem .....	73
3.2.1 Azot katkılı grafen kuantum nokta (N-GKN) sentezi.....	74
3.2.2 N-GKN – Polianilin (PANI) sentezi .....	75
3.2.3 Mangan dioksit (MnO <sub>2</sub> ) sentezi .....	76
3.2.4 MnO <sub>2</sub> – PANI sentezi .....	77
3.2.5 Au – MnO <sub>2</sub> sentezi.....	78
3.2.6 Au – MnO <sub>2</sub> – PANI sentezi .....	79
3.2.7 N-GKN – Au – MnO <sub>2</sub> – PANI sentezi.....	82
3.3 Karakterizasyon .....	85
3.4 N-GKN Yapısının Kuantum Veriminin Belirlenmesi.....	86
3.5 Elektrokimyasal Performansın Belirlenmesi.....	86
3.5.1 Elektrotun hazırlanması .....	87
3.5.2 İkili elektrot sisteminde elektrokimyasal ölçüm.....	88
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	91
4.1 N-GKN Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .....	91
4.1.1 N-GKN sentezi ve yapısal karakterizasyonun incelenmesi .....	91
4.1.2 N-GKN yapılarının elektrokimyasal performanslarının incelenmesi.....	102
4.2 N-GKN – PANI Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi .....	106
4.2.1 N-GKN – PANI sentezi ve yapısal karakterizasyonun incelenmesi.....	106
4.2.2 N-GKN–PANI nanokompozitinin elektrokimyasal performanslarının incelenmesi.....	117
4.3 Mangan Dioksit (MnO <sub>2</sub> ) Yapısının ve MnO <sub>2</sub> -PANI Kompozitinin Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi.....	131
4.3.1 MnO <sub>2</sub> yapısının ve MnO <sub>2</sub> –PANI kompozitinin yapısal karakterizasyonu .....	132

4.3.2 MnO <sub>2</sub> yapısının ve MnO <sub>2</sub> -PANI kompozitinin elektrokimyasal performansının incelenmesi.....	145
4.4 Au-MnO <sub>2</sub> ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI Kompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi .....	156
4.4.1 Au-MnO <sub>2</sub> ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI kompozitlerinin yapısal karakterizasyonu ..	156
4.4.2 Au-MnO <sub>2</sub> ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI kompozitlerinin elektrokimyasal performansının incelenmesi.....	184
4.5 N-GKN–Au–MnO <sub>2</sub> –PANI Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	216
4.5.1 N-GKN–Au–MnO <sub>2</sub> –PANI sentezi ve yapısal karakterizasyonu .....	216
4.5.2 N-GKN–Au–MnO <sub>2</sub> –PANI elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının incelenmesi .....	241
5. SONUÇ.....	285
KAYNAKLAR.....	288
EK 1 Kapasitans, Enerji ve Güç Yoğunluğu Hesabı.....	311
ÖZGEÇMİŞ.....	314

## SİMGELER DİZİNİ

$\Delta t$	: Deşarj süresi
$\Delta V$	: Çalışma voltaj aralığı
Au	: Altın
C	: Kapasitans
$C_{dl}$	: Çift tabaka kapasitansı
$Co_3O_4$	: Kobalt oksit
$C_s$	: Özgül kapasitans
$C_T$	: Toplam kapasitans
DBSA	: Dodesilbensülfonik asit
E	: Enerji yoğunluğu
HCl	: Hidroklorik asit
I	: Akım yoğunluğu
KBr	: Potasyum bromür
$KMnO_4$	: Potasyum permanganat
m	: Aktif kütle
$MnCl_2$	: Mangan klorür
$MnO_2$	: Mangan dioksit
$Na_2SO_4$	: Sodyum sülfat
$NiCo_2O_4$	: Nikel kobalt oksit
NiO	: Nikel oksit (NiO)
P	: Güç yoğunluğu
$RuO_2$	: Rutenyum oksit
TEABF <sub>4</sub>	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
$v$	: Tarama hızı
V	: Voltaj
$Z'$	: Empedansın gerçek bileşeni
$Z''$	: Empedansın sanal bileşeni
$\theta$	: Faz açısı
$\mu H$	: Mikro-Henry
$\Phi$	: Kuantum verimleri

### Kısaltmalar

0B	Sıfır boyutlu
1B	Bir boyutlu
2B	İki boyutlu
3B	Üç boyutlu
AC	Aktif karbon
ACN	Asetonitril
APS	Amonyum peroksidisülfat
APS	Amonyum peroksidisülfat
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CNF	Karbon nanolifler
CNT	Karbon nanotüp
CSA	Kamforsülfonik asit

CV	Dönüşümlü voltammetri
EB	Emeraldin baz
EDL	Elektrik çift tabaka (EDL)
EÇTK	Elektrik çift tabaka kapasitör
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESR	Eş değer seri direnci
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
GŞD	Galvanostatik şarj-deşarj
GKN	Grafen kuantum nokta
GO	Grafen oksit
IL	İyonik sıvılar
LIB	Lityum-iyon batarya
MOF	Metal-organik kafes yapılar
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
N-GKN	Azot katkılı grafen kuantum nokta
NMP	N-metil-2- piroolidon
PANI	Polianilin
PC	Propilen karbonat
PC	Propilen karbonat
PL	Fotoluminesans
PPy	Polipirol
pTSA	p-toluenesülfonik asit
PVDF	Polivinilidin florür
PVP	Polivinilpirolidon
R <sub>ct</sub>	Yük aktarım direnci
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
R <sub>s</sub>	Çözeltideki direnci
SA	Sitrik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X- ışını kırınım

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin yapılarına göre sınıflandırılması .....	3
Şekil 2.2 Tipik süperkapasitör yapısının şematik gösterimi .....	6
Şekil 2.3 Süperkapasitörlerde olası sistem türlerinin şematik gösterimi .....	7
Şekil 2.4 Üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.5 Süperkapasitör performansının testinde kullanılan çeşitli iki elektrotlu sistemler.....	10
Şekil 2.6 EÇTK'üne ait karakteristik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi ....	13
Şekil 2.7 Psödokapasitörlere ait karakteristik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi .....	14
Şekil 2.8 Farklı elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerlerini gösteren Ragone diyagramı.....	20
Şekil 2.9 a, b, d, e, g, h) farklı enerji depolama malzemelerine ait şematik CV ve c, f, i) ilgili GŞD eğrileri .....	25
Şekil 2.10 a) EÇTK ve b) hibrit süperkapasitöre ait GŞD analiz sonuçlarının şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.11 Süperkapasitörler ve piller için sırasıyla a) Nyquist ve b) Bode eğrilerinin şematik gösterimi .....	30
Şekil 2.12 a) Nyquist grafiğinin bileşenlerini ve b) eşdeğer elektrik devresi .....	31
Şekil 2.13 CV analiz sonucunu gösteren şematik gösterim .....	32
Şekil 2.14 a) GŞD analiz sonucu ve IR düşüşü, b) Skeleton Tech 1600F SC üzerinden deşarj kısmının gerçek bir duruma ait GŞD analiz sonucu.....	34
Şekil 2.15 Yüksek enerjili süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin performansını artırmak için geliştirilmiş yöntemler .....	43
Şekil 2.16 3B, 2B, 1B ve 0B malzemelerin şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.17 Kuantum kısıtlamasının şematik gösterimi.....	46
Şekil 2.18 Elektronun uyarım sonucunda iletkenlik bandına geçiş tekrardan değerlik bandına dönüş çevrimi.....	47
Şekil 2.19 Optik özellikler ile GKN'ların boyutu arasındaki ilişkinin şematik gösterimi .....	47
Şekil 2.20 a) Azot katkılı ve kusurlu tek katmanlı GKN yapısı, b) GKN, c) KKN'ların genel yapıları.....	48
Şekil 2.21 Katkılı karbon malzemelerin özelliklerindeki değişimlerin şematik gösterimi .....	49
Şekil 2.22 Azot katkılı yapının olası sistemleri .....	50
Şekil 2.23 SA'ten hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezine ait şematik gösterim .....	51

Şekil 2.24 Oksitlenmiş durumdaki bazı iletken polimerlerimin yapılarına ait şematik görüntü ve iletkenlik değerleri .....	54
Şekil 2.25 PANI'nin farklı oksidasyon formlarının (leukoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin) yapısal temsilleri ile bu formların protonik asitlerle katkılanması sonucu oluşan tuz yapılarına dönüşümleri .....	56
Şekil 2.26 PANI polaronik ve bipolaronik durumunun şematik gösterimi.....	57
Şekil 2.27 PANI'e ait CV eğrisi (elektrolit çözeltisi: 0.1 M anilin + 1 M HClO <sub>4</sub> içeren sulu ortamda, tarama hızı dE/dt=100mV/s).....	60
Şekil 2.28 Farklı pH değerleri ve bileşimlere sahip elektrolit çözeltilerinde, PANI filminin elektrot potansiyeline bağlı olarak direnç değişimi .....	60
Şekil 2.29 MnO <sub>2</sub> polimorflarının kristal yapıları (Mn: macenta, O: kırmızı) .....	65
Şekil 2.30 MnO <sub>2</sub> 'e ait a) enerji depolama mekanizmalarının ve elektrokimyasal analiz sonuçlarının (CV ve GŞD) şematik gösterimi .....	67
Şekil 3.1 N-GKN sentez sürecine ilişkin şematik gösterim .....	74
Şekil 3.2 N-GKN – PANI sentez sürecine ilişkin şematik gösterim.....	76
Şekil 3.3 Yöntem I yaklaşımıyla Au-MnO <sub>2</sub> -PANI sentezine ait şematik gösterimi.....	80
Şekil 3.4 Yöntem II yaklaşımıyla Au-MnO <sub>2</sub> -PANI sentezine ait şematik gösterim.....	81
Şekil 3.5 APS kullanılarak Yöntem II yaklaşımıyla Au-MnO <sub>2</sub> -PANI sentezine ait şematik gösterim.....	81
Şekil 3.6 Yöntem I yaklaşımıyla N-GKN–Au–MnO <sub>2</sub> –PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentezinin şematik gösterimi .....	83
Şekil 3.7 Yöntem II yaklaşımıyla N-GKN–Au–MnO <sub>2</sub> –PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentezinin şematik gösterimi .....	84
Şekil 3.8 a) Boş paslanmaz çelik disk ve b) elektrot malzemesi ile kaplanmış çalışma elektrotu.....	88
Şekil 3.9 a) Sprey kaplama yöntemlerinin şematik gösterimi b) sprey kaplama yönteminde kullanılan sistem .....	88
Şekil 3.10 a) İki elektrotlu ölçümünün yapıldığı sistem, b) coin cell ve c) şematik gösterimi .....	89
Şekil 4.1 Farklı üre:SA kütle oranlarında (üre:SA 1-2.4:1 m/m) ve 180 °C sıcaklıkta farklı sürelerde sentezlenen N-GKN örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları .....	93
Şekil 4.2 Farklı tepkime süresi (4-18 saat) sonucu hazırlanan N-GKN (üre:SA 1:1 m/m) örneklerine ait FTIR spektrumu .....	94
Şekil 4.3 N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait XPS analizinden elde edilen a) survey spektrumu, b) C1s spektrumu ve c) N1s spektrumu .....	95
Şekil 4.4 N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine XRD kırınım deseni.....	96
Şekil 4.5 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait TEM görüntüleri ve tanecik boyut dağılımı .....	97

Şekil 4.6 a,b) N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait SEM görüntüleri; c-e) N-GKN'nin C, N ve O elementlerinin dağılımını gösteren SEM elementel haritalama sonuçları .....	97
Şekil 4.7 a,b) N-GKN (8 saat, üre:SA 1:1 m/m) c,d) N-GKN (12 saat, üre:SA 1:1 m/m) e,f) N-GKN (18 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneklerinin TEM görüntüleri .....	99
Şekil 4.8 N-GKN yapısına ait model yapı .....	100
Şekil 4.9 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) sulu çözeltisinin, a) PL (340 nm uyarım) ve PLE (440 nm uyarım) spektrumları, c) farklı dalga boylarında (280-420 nm) uyarılmış PL spektrumu ve çözeltisinin 366 nm UV lamba ışığı altındaki görüntüsü .....	101
Şekil 4.10 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğinin iki elektrotlu sistemde 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) 5-200 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrileri ve b) 0.5-5 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri.....	104
Şekil 4.11 a) N-GKN ile kaplanmış ve kullanılmamış akım toplayıcı, b) kullanılmamış separatör ve süperkapasitör hücresinde kullanılmış separatör.....	105
Şekil 4.12 N-GKN, PANI, farklı N-GKN:anilin kütle oranına sahip N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI4, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10 ve N-GKN-PANI16 örneklerinin sulu çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrumu .....	110
Şekil 4.13 N-GKN, PANI, N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10 ve N-GKN-PANI16 örneklerinin FTIR spektrumu .....	111
Şekil 4.14 a) N-GKN, b) PANI ve c) N-GKN-PANI6 örneklerine ait XRD kırınım desenleri.....	112
Şekil 4.15 N-GKN-PANI6 örneğine ait a) survey spektrumu, b) C1s ve c) N1s spektrumu .....	114
Şekil 4.16 N-GKN-PANI6 örneğine ait a) FE-SEM ve b) TEM görüntüleri .....	115
Şekil 4.17 a) PANI örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin BET analizi ve b) gözenek boyutu dağılım eğrileri; c) N-GKN-PANI6 örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin BET analizi ve d) gözenek boyutu dağılım eğrileri .....	117
Şekil 4.18 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında ve 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının 20 mV/s tarama hızında CV eğrileri.....	120
Şekil 4.19 PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının a) 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ile b) kapasitansın tarama hızına (5 – 200 mV/s) bağlı olarak değişimi .....	120
Şekil 4.20 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında ve 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) PANI ve b-f) N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200mV/s) CV eğrileri .....	121

Şekil 4.21 İki elektrotlu sistemde 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) PANI ve N-GKN: anilin (N-GKN:anilin 1:1-6 m/m) örneklerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, b) elektroların 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans değerleri, c,d) PANI'e ve e,f) N-GKN-PANI6 elektrotlarına ait 0.5-100 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri.....	123
Şekil 4.22 a) PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının Nyquist grafiği ve b) EIS verilerine uygun elde edilen eşdeğer elektronik devre modeli .....	126
Şekil 4.23 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 çalışma potansiyel aralığında a) N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda elektrotunun döngü kararlılığı, b) 0.5 – 10 A/g ve c) 20 – 200 A/g akım yoğunluğundaki N-GKN-PANI6 elektrotunun 10000 döngü sonrasındaki GŞD eğrileri.....	128
Şekil 4.24 N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 şarj-deşarj döngüsünden a) önce ve b) sonraki SEM görüntüleri.....	129
Şekil 4.25 MnO <sub>2</sub> sentezine ait UV-görünür bölge spektrumları .....	134
Şekil 4.26 a) Saflaştırma öncesi PANI, MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI/DBSA, MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> ve MnO <sub>2</sub> -PANI2 sulu çözeltilerinin; b) Saflaştırma sonrası PANI, MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI1, MnO <sub>2</sub> -PANI2, MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS sulu çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrumları .....	138
Şekil 4.27 a) MnO <sub>2</sub> , b) MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2, MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS örneklerine ait FTIR spektrumları .....	140
Şekil 4.28 a) MnO <sub>2</sub> , b) MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , c) MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve d) MnO <sub>2</sub> -PANI4 örneklerine ait XRD kırınım desenleri .....	140
Şekil 4.29 a,b) MnO <sub>2</sub> , c,d) PANI/D-H (0.25-1), e,f) MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> ve g,h) MnO <sub>2</sub> -PANI2 örneklerine ait SEM görüntüleri .....	142
Şekil 4.30 a,b) MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve c,d) MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS örneklerine ait SEM görüntüleri .....	143
Şekil 4.31 MnO <sub>2</sub> -PANI2 örneğine ait TEM görüntüleri.....	144
Şekil 4.32 a) α-MnO <sub>2</sub> örneğinin 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte iki elektrotlu sistemde farklı voltaj aralığındaki CV eğrileri; b) 20 mV/s tarama hızında ve -0.2-0.8 V potansiyel aralıkta α-MnO <sub>2</sub> örneğinin farklı elektrolitlerdeki (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) CV eğrileri .....	146
Şekil 4.33 -0.2-0.8 V potansiyel aralıkta farklı elektrolitlerdeki (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) α-MnO <sub>2</sub> örneğinin a) kapasitans değerinin tarama hızına (5– 200 mV/s) bağlı olarak değişimi ve b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri.....	147

Şekil 4.34 İki elektrotlu sistemde a) 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde 20 mV/s tarama hızında MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2, MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotlarının CV eğrileri; b) MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , c) MnO <sub>2</sub> -PANI2, d) MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve e) MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5-200 mV/s) CV eğrileri; f) Hazırlanan elektrotların kapasitans değerinin tarama hızına (5– 200 mV/s) bağlı olarak değişimi .....	150
Şekil 4.35 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2, MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotlarının Nyquist grafiği .....	151
Şekil 4.36 a) 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde 1 A/g akım yoğununda MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub> -PANI2, MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotlarının GŞD eğrileri ve b) kapasitans değerleri; c,d) Farklı akım yoğunluklarında (0.5 – 50 A/g) MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotunun GŞD eğrileri, e) MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS farklı akım yoğunluklarında (0.5 – 0 A/g) MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotunun GŞD eğrileri .....	152
Şekil 4.37 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotunun 2 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı .....	154
Şekil 4.38 a) Au-MnO <sub>2</sub> sentezine ait UV-görünür bölge spektrumları, b) Au-MnO <sub>2</sub> yapısının saflaştırma öncesi ve saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumu .....	158
Şekil 4.39 a) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve c) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 yapılarına ait sentez esnasındaki UV-görünür bölge spektrumları; d) PANI, Au-MnO <sub>2</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 örneklerinin saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumları .....	160
Şekil 4.40 a) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS, b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS sulu çözeltilerinin saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumları .....	162
Şekil 4.41 MnO <sub>2</sub> ve Au-MnO <sub>2</sub> örneklerine ait FTIR spektrumu .....	163
Şekil 4.42 Au-MnO <sub>2</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 örneklerine ait FTIR spektrumu .....	164
Şekil 4.43 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS örneklerine ait FTIR spektrumu .....	165
Şekil 4.44 Au-MnO <sub>2</sub> örneğine ait XRD kırınım desenleri.....	165
Şekil 4.45 a) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2, c) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve d) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS örneklerine ait XRD kırınım desenleri.....	167
Şekil 4.46 Au-MnO <sub>2</sub> örneğine ait SEM görüntüleri .....	168
Şekil 4.47 a,b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , c,d) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve e,f) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 örneklerinin SEM görüntüleri .....	169
Şekil 4.48 a,b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, c,d) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve e,f) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS örneklerinin SEM görüntüleri.....	171

Şekil 4.49 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS örneğine ait TEM görüntüleri .....	172
Şekil 4.50 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP örneğine ait UV-görünür bölge spektrumu .....	174
Şekil 4.51 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP örneğine ait SEM görüntüleri .....	174
Şekil 4.52 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP örneğine ait XRD kırınım deseni.....	175
Şekil 4.53 a) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 örneğinin sentez ortamına ait UV-görünür bölge spektrumu; b) PANI ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (30-120, 60-15, 60-30, 60-60 ve 60-120) örneklerinin saflaştırma sonrası sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları .....	177
Şekil 4.54 Yöntem II uygulanarak hazırlanan Au-MnO <sub>2</sub> -PANI yapılarına (30-120, 30-120/APS ve 60-30 ve 60-30/APS) ait UV-görünür bölge spektrumu.....	178
Şekil 4.55 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP ve Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 (60-30) örneklerinin FTIR spektrumu .....	179
Şekil 4.56 Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 örneklerine ait XRD kırınım deseni .....	180
Şekil 4.57 a,b) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI15 (60-15), c,d) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 (60-30), e,f) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI60 (60-60) ve g,h) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120 örneklerine ait SEM görüntüleri .....	182
Şekil 4.58 a,b) Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 (30-120), c,d) Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120/APS (30-120/APS) ve e,f) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30/APS (60-30/APS) örneklerine ait SEM görüntüleri .....	183
Şekil 4.59 Au-MnO <sub>2</sub> elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri.....	185
Şekil 4.60 Au-MnO <sub>2</sub> elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri.....	186
Şekil 4.61 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO <sub>2</sub> elektrotunun a) farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri ve b) farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri .....	187
Şekil 4.62 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri.....	189
Şekil 4.63 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde 20 mV/s tarama hızında a) Au-MnO <sub>2</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS elektrotları, b) farklı Au:ani molar oranlarına sahip Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotları, c) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotlarına ait CV eğrileri ve d) farklı Au:ani molar oranlarına sahip Au-MnO <sub>2</sub> -PANI/APS elektrotları..	191
Şekil 4.64 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2, c) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4, d) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, e) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve f) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS elektrotların farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri.....	193
Şekil 4.65 Au-MnO <sub>2</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS elektrotlarının kapasitans değerlerinin tarama hızına göre değişimi .....	193

Şekil 4.66 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotlarının 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri .....	195
Şekil 4.67 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS elektrotlarının 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri .....	195
Şekil 4.68 a) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub> , Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2 ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri; b) Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki (0.5 – 10 A/g) GŞD eğrileri.....	198
Şekil 4.69 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı .....	199
Şekil 4.70 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri .....	200
Şekil 4.71 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotunun a) 0.5 – 5 A/g ve b) 10 – 200 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri.....	201
Şekil 4.72 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitinde Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı .....	202
Şekil 4.73 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP elektrotunun 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri .....	203
Şekil 4.74 Au-MnO <sub>2</sub> /PVP elektrotunun 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri .....	204
Şekil 4.75 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO <sub>2</sub> /PVP elektrotunun a) farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri ve b) farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri .....	205
Şekil 4.76 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO <sub>2</sub> /PVP, Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI15 (60-15), Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 (60-30), Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI60 (60-60), ve Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120 (60-120) elektrotların CV eğrileri; b) MnO <sub>2</sub> 60-PANI15, c) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30, d) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI60, e) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120 ve f) Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri .....	208
Şekil 4.77 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI100/APS (30-120/APS) ve b) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30/APS (60-30/APS) elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri; c) Hazırlanan elektrotların kapasitansların tarama hızına bağlı değişimi.....	209
Şekil 4.78 Yöntem II ile hazırlanan tüm Au-MnO <sub>2</sub> -PANI üç elektrotlarının 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ve 5 – 200 mV/s tarama hızları arasındaki yüzde hız kararlılık değerleri .....	209
Şekil 4.79 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (60–15, 60–30, 60–60 ve 60–120) elektrotlarının 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri .....	211
Şekil 4.80 Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120/APS ve Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30/APS elektrotlarının 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri .....	211

Şekil 4.81 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte a) 1 A/g akım yoğunluğunda Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (60–15, 60–30, 60–60, 60–120, 30-120) ve Au-MnO <sub>2</sub> -PANI/APS (30-120/APS ve 60-30/APS) elektrotların GŞD eğrileri; b) Hazırlanan elektrotların kapasitans değerlerinin akım yoğunluğuna (0.5 – 32 A/g) bağlı değişimi; 60-30 elektrotunun c) 0.5 – 5 A/g ile d) 10 – 100 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri .....	213
Şekil 4.82 Yöntem II ile hazırlanan tüm Au-MnO <sub>2</sub> -PANI üç elektrotlularının 1 A/g akım yoğunluğunda kapasitans değerleri ve 0.5 – 20 A/g mV/s akım yoğunluğu arasındaki yüzde hız kararlılık değerleri .....	214
Şekil 4.83 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı .....	215
Şekil 4.84 a) N-GKN, PANI, Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4 (Ani:KMnO <sub>4</sub> :MnCl <sub>2</sub> = 4:1:1), N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (N-GKN:HAuCl <sub>4</sub> = 1:1 m/m, ani:KMnO <sub>4</sub> = 4:1 n/n) örneklerin; b) ani:KMnO <sub>4</sub> oranı sabit tutularak (4.0) farklı N-GKN:HAuCl <sub>4</sub> oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin; c) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-4.0 ve 10 kat anilin kullanılarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-4.0 (10 kat ani) örneklerinin; d) ani:KMnO <sub>4</sub> oranı sabit tutularak (2.5) farklı N-GKN:HAuCl <sub>4</sub> oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları .....	222
Şekil 4.85 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI örneklerine (2.5-2.5, 4.5-2.5 ve 2.5-4.0) ait FTIR spektrumu.....	223
Şekil 4.86 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI a) 2.5-2.5 ve 2.5-4.0 örneklerine ait XRD kırınım deseni .....	224
Şekil 4.87 a,b) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-2.5, c,d) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-3.0, e,f) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-4.0 ve g,h) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-8.0 örneklerine ait SEM görüntüleri .....	225
Şekil 4.88 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-4.0 10 kat anilin örneğine ait SEM görüntüleri .....	226
Şekil 4.89 a,b) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.0-4.0 ve c,d) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 4.5-4.0 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	227
Şekil 4.90 a,b) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 3.0-4.5 ve c,d) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 4.5-2.5 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	228
Şekil 4.91 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5-2.5 örneğinin a) elementel haritalandırma için kullanılan SEM görüntüsü, b-d) sırasıyla C, Mn ve Au elementlerinin dağılımını gösteren haritalanma sonuçları.....	229
Şekil 4.92 a) Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30, Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30/APS, ve N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI örneklerinin, b) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) örneklerinin, c) Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120, Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120/APS, ve N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) örneklerinin, d) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> 30, N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (15-15-120, 15-30-120, 15-60-120) örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumu.....	232
Şekil 4.93 N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120 örneklerine ait FTIR spektrumu.....	233

Şekil 4.94 a) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 15-PANI90 ve b) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 örneklerine ait XRD kırınım desenleri .....	234
Şekil 4.95 a,b) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 15-PANI90 ve c,d) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 15-PANI120 örneklerinin SEM görüntüleri .....	235
Şekil 4.96 a) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30, b) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI90, c,d) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 ve e,f) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 15-PANI120 örneklerinin SEM görüntüleri.....	237
Şekil 4.97 a,b) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30, c,d) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI90 ve e,f) N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120 örneklerine ait SEM görüntüleri .....	239
Şekil 4.98 N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 örneğinin a) Elementel haritalandırma için kullanılan SEM görüntüsü, b-d) sırasıyla C, Mn ve Au elementlerinin dağılımını gösteren haritalanma sonuçları .....	241
Şekil 4.99 Farklı N-GKN: Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçlar.....	243
Şekil 4.100 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI EIS analiz sonuçları, a) Nyquist diyagramları ve eşdeğer devre modeli, b-d) N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (2.0-4.0, 2.5-4.0 ve 3.0-4.0) elektrotlarına ait Bode faz açısı ve empedans eğrileri .....	247
Şekil 4.101 Farklı N-GKN: Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının GŞD analizine ait sonuçlar .....	248
Şekil 4.102 a) Farklı N-GKN: anilin (1:6 ve 1:10 m/m) oranına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5 – 4.0 elektrotunun 20 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, b) N-GKN: anilin 1:10 elektrotunun farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri .....	250
Şekil 4.103 Farklı N-GKN: anilin (1:6 ve 1:10 m/m) oranına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI 2.5 – 4.0 elektrotunun a) Nyquist grafiği ve b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri; c,d) N-GKN: anilin 1:10 elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki (0.5 – 20 A/g) GŞD eğrileri .....	251
Şekil 4.104 Farklı anilin:KMnO <sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçları.....	253
Şekil 4.105 Farklı anilin:KMnO <sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI EIS analiz sonuçları .....	255
Şekil 4.106 Farklı anilin:KMnO <sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI GŞD analizine ait sonuçlar .....	257
Şekil 4.107 Anilin:KMnO <sub>4</sub> molar oranı 2.5 sabitlenerek farklı N-GKN:HAuCl <sub>4</sub> (m/m) oranlarında sentezlenen N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçlar .....	259

- Şekil 4.108 Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 sabitlenerek farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> (m/m) oranlarında sentezlenen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait a) Nyquist grafiği, b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, c) Kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi, d) 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki kapasitans değerleri ve hız kararlılığı.....261
- Şekil 4.109 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5 elektrotunun 10 A/g akım yoğununda 10000 tekrarlı döngü kararlılığı ve ilk-son döngüye ait GŞD eğrileri .....263
- Şekil 4.110 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-2.5 elektrot çözeltisinin a) döngü öncesi ve b) 10000 döngü sonrasındaki SEM görüntüleri.....263
- Şekil 4.111 a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve e) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; f) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri .....266
- Şekil 4.112 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri, c) Nyquist grafiği.....268
- Şekil 4.113 a) 20 mV/s tarama hızında N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; e) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri.....269
- Şekil 4.114 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) Nyquist grafiği, c) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri .....271
- Şekil 4.115 a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-1200/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90, d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve e) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; f) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri.....273
- Şekil 4.116 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-120/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun 0.5 – 5 ve 10 – 100 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri .....274
- Şekil 4.117 a) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının Nyquist diyagramları, b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotlarına ait Bode faz açısı ve empedans eğrileri .....276

Şekil 4.118 N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 elektrotunun 10 A/g akım yoğununda 10000 tekrarlı döngü kararlılığı ve ilk-son döngüye ait GŞD eğrileri .....	278
Şekil 4.119 N-GKN15-Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120 elektrot çözeltisinin a) döngü öncesi ve b) 10000 döngü sonrasındaki SEM görüntüleri.....	278
Şekil 4.120 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı elektrot malzemelerine ait Ragone grafiği .....	284

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Süperkapasitörlerin farklı yük depolama mekanizmalarının, avantajlarının ve dezavantajlarının karşılaştırılması .....	16
Çizelge 3.1 Sentezlenen N-GKN – PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler.....	76
Çizelge 3.2 Sentezlenen MnO <sub>2</sub> -PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler .....	78
Çizelge 3.3 Yöntem I yaklaşımıyla hazırlanan Au-MnO <sub>2</sub> -PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler.....	80
Çizelge 3.4 Yöntem I uygulanarak hazırlanan Au-MnO <sub>2</sub> -PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler.....	82
Çizelge 3.5 Yöntem I uygulanarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler.....	83
Çizelge 3.6 Yöntem II uygulanarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler .....	85
Çizelge 4.1 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait kuantum verim hesabı.....	101
Çizelge 4.2 Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı uygulanarak hazırlanmış KN içeren çalışmaların elektrokimyasal performansları .....	105
Çizelge 4.3 N-GKN, PANI ve N-GKN-PANI6 elektrotları için 1 A/g akım yoğunluğunda hücrenin enerji ve güç yoğunlukları.....	124
Çizelge 4.4 PANI ve N-GKN-PANI elektrotlarına ait EIS analiz sonuçları ve özgül kapasitans değerleri .....	127
Çizelge 4.5 Literatürde GKN-PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları.....	131
Çizelge 4.6 MnO <sub>2</sub> sentezi için yapılan ön denemeler .....	133
Çizelge 4.7 Literatürde farklı morfolojilere sahip MnO <sub>2</sub> yapılarının elektrokimyasal performansları .....	148
Çizelge 4.8 MnO <sub>2</sub> , PANI ve MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait EIS analiz sonuçları ve özgül kapasitans değerleri .....	154
Çizelge 4.9 Literatürde MnO <sub>2</sub> ve PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları.....	155
Çizelge 4.10 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait CV ve EIS analiz sonuçları.....	197
Çizelge 4.11 Au-MnO <sub>2</sub> ve Au-MnO <sub>2</sub> /PVP elektrotlarına ait CV ve GŞD analiz sonuçları.....	206
Çizelge 4.12 Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait CV, GŞD ve EIS analiz sonuçları.....	216

Çizelge 4.13 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri ve CV analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı .....	247
Çizelge 4.14 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri ve CV analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri .....	255
Çizelge 4.15 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri .....	261
Çizelge 4.16 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrotlarına ait EIS, CV ve GŞD analizleri ile elde edilen elektrokimyasal parametreler: direnç bileşenleri (ESR, Rct), özgül kapasitans (F/g), hız kararlılığı (%), enerji (Wh/kg) ve güç yoğunluğu (W/kg) değerleri .....	264
Çizelge 4.17 15-30-120 elektrotunun ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri, CV ve GŞD analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri.....	276
Çizelge 4.18 N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI (Yöntem II) elektrotlarına ait EIS, CV ve GŞD analizleri ile elde edilen elektrokimyasal parametreler: direnç bileşenleri (ESR, Rct), özgül kapasitans (F/g), hız kararlılığı (%), enerji (Wh/kg) ve güç yoğunluğu (W/kg) değerleri .....	280
Çizelge 4.19 Yöntem I ve Yöntem II kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı N-GKN-Au-MnO <sub>2</sub> -PANI elektrot malzemelerinin karşılaştırılması .....	281
Çizelge 4.20 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı elektrot malzemelerinin karşılaştırılması .....	283

## 1. GİRİŞ

Enerji, çağlar boyunca insanlığın temel ihtiyaçlarından biri olmuştur. 20. yüzyılın sonlarından itibaren, endüstriyel ve günlük kullanım amaçlı enerji tüketimi dünya çapında üstel bir şekilde artmıştır. Bu büyük enerji talebini karşılamak için, sürdürülebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların potansiyel bir alternatifi olarak yoğun şekilde araştırılmaktadır. Ancak tüm bu çabalara rağmen, çeşitli enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin etkin ve verimli bir şekilde depolanması hâlâ bütünsel kullanım açısından önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle, gelecekte kullanılmak üzere enerjiyi depolamak ve değerlendirmek amacıyla, sağlam ve ekonomik enerji depolama sistemleri ve teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda birçok çalışma yapılmakta, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama cihazları üzerine yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Son yıllarda, yenilenebilir enerji kaynaklarına dayanan batarya, kapasitör ve yakıt hücreleri gibi güvenilir enerji depolama cihazları geliştirilmiş olsa da bu teknolojilerin hâlen bazı kısıtları bulunmaktadır (Singh vd. 2025). Bu çerçevede, enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj özellikleri ve uzun döngü ömürleri ile ön plana çıkmaktadır. Süperkapasitörlerin performansını belirleyen en önemli faktörlerden biri elektrot malzemelerinin yapısal özellikleri, kimyasal bileşimi ve sentez yöntemleridir. Bu nedenle, yüksek özgül kapasitans ve iletkenliğe sahip, uzun ömürlü elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, güncel araştırmaların temel odak noktalarından biri haline gelmiştir (Ghosh vd. 2020, Singh vd. 2025).

Grafen temelli malzemeler, yüksek elektriksel iletkenlikleri, geniş yüzey alanları ve kararlı kimyasal yapıları nedeniyle süperkapasitör elektrotlarında sıkça tercih edilmektedir. Özellikle grafen kuantum noktaları (GKN), boyut küçülmesi ile ortaya çıkan kuantum sınırlama etkisi sayesinde yüksek yüzey alanı ve elektrokimyasal performans sağlamaktadır. Heteroatom katkılı GKN'ler (örneğin N-GKN), özellikle piridin ve grafitik sistemlerdeki azot atomları sayesinde hem iletkenliği artırmakta hem de yük depolama kapasitesini geliştirmektedir. Ayrıca, N-GKN'lerin küçük boyutu ve yüksek yüzey alanı, elektrolit ile daha fazla etkileşim yüzeyi sunarak iyon taşınımını kolaylaştırmakta ve kapasitansı artırmaktadır (Liu vd. 2020a, Liu vd. 2020b, Shaker vd. 2020). Bu tez

çalışmasında temel malzeme olarak kullanılan N-GKN, elektrot malzemesinin geliştirilmiş özgül kapasitans, üstün döngü ve hız kararlılığı ile yüksek iletkenlik gibi özellikler sunmasıyla dikkat çekmektedir.

Elektrot performansını daha ileri düzeye taşımak amacıyla, karbon esaslı malzemeler ile geçiş metal oksitlerinin ve iletken polimerlerin bileşkesi üzerine çalışmalar artmaktadır. Bu malzemelerin bir arada kullanılması, süperkapasitör elektrotlarının enerji depolama kapasitesini artıran sinerjik etkileşimlere imkân sağlamaktadır. Geçiş metal oksitleri, özellikle  $MnO_2$ , tersinir redoks tepkimeleri sayesinde yüksek psödokapasitans sunarak enerji yoğunluğunu artırır, iletkenlik sağlar ve esnek yapısıyla elektrot tasarımına katkı sunar. Ayrıca, altın (Au) gibi değerli metal nanoparçacıkları ise elektrot yüzeyindeki yük aktarım kinetiğini artırarak redoks aktivitesini destekler ve döngü kararlılığını iyileştirir (Majumdar 2021, Singh vd. 2025). Bu bileşenlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan heteroyapılar, elektrot yapısına yalnızca yüksek performans değil, aynı zamanda uzun ömürlü, hızlı tepki veren ve enerji yoğunluğu açısından optimize edilmiş bir enerji depolama yeteneği kazandırmaktadır.

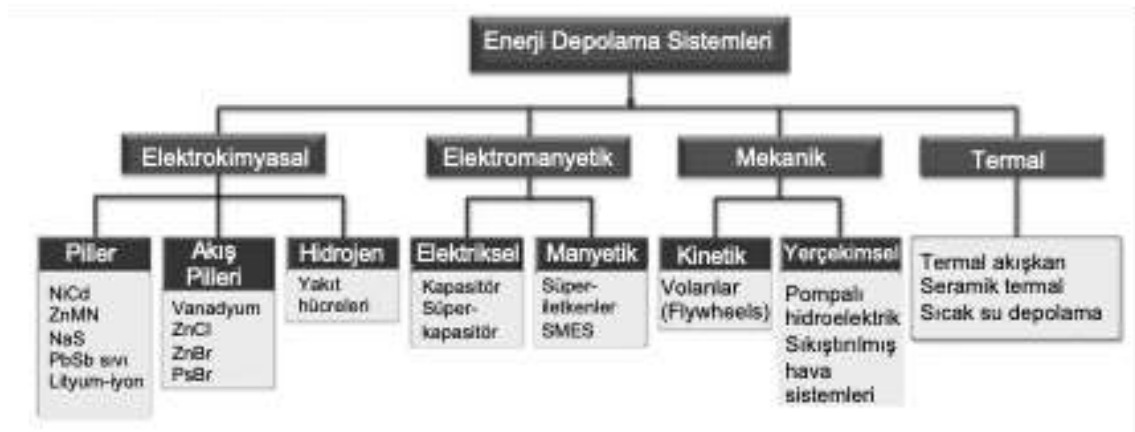
Bu doktora tezinde, N-GKN, Au,  $MnO_2$  ve polianilin (PANI) bileşenlerinin üstün elektrokimyasal özelliklerini tek bir yapıda birleştiren dört bileşenli nanokompozit elektrotların sentezlenmesi ve kapsamlı olarak karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Literatürde ilk defa geliştirilen bu nanokompozit yapı, bileşenlerin tek adımda eşzamanlı sentezlendiği yöntem ile sıralı ve kontrollü biçimde yapılandırıldığı yöntemin karşılaştırmalı incelenmesiyle oluşturulmuştur. Her iki sentez yönteminin elektrotların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkileri FTIR, UV-Vis, XRD, SEM, TEM, XPS ve BET gibi ileri düzey karakterizasyon teknikleri kullanılarak sistematik şekilde analiz edilmiştir. Sonuç olarak, sentez stratejisinin nanokompozit elektrotların performansı üzerinde belirgin ve kritik bir rol oynadığı ortaya konmuş ve literatüre yeni bir dört bileşenli nanokompozit elektrot tasarımı ve sentez yaklaşımı kazandırılmıştır. Bu tez çalışmasında geliştirilen nanokompozit elektrotlar, yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinin gelecekteki tasarımı ve uygulanması için güçlü bir potansiyele sahiptir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Enerji Depolama Sistemleri ve Sınıflandırılması

Günümüzde mevcut olan enerji depolama cihazları, depolama sürelerine göre kısa vadeli, orta vadeli ve uzun vadeli olmak üzere farklı türlere ayrılabilir. Ayrıca tepkime hızlarına göre hızlı veya yavaş olarak sınıflandırılabilirler. Depolama kapasitelerine göre ise küçük, orta ve büyük ölçekli olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar. Elektriksel, mekanik, kimyasal ve termal enerji gibi farklı enerji türlerinin depolanması için pek çok teknik bulunmaktadır. Ayrıca, enerji depolama teknolojileri uygulamaların özel ihtiyaçlarına ve amaçlarına bağlı olarak farklı teknik ve ekonomik kriterlere sahiptir (Islam vd. 2023).

Enerji depolama sistemleri, enerjinin depolanma şekline göre elektrokimyasal, elektromanyetik, mekanik ve termal olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.1). Piller ve hidrojen pilleri (yakıt hücreleri) elektrokimyasal sistemlere dahil edilirken, süperkapasitörler ve süperiletkenler elektromanyetik sistemler arasında yer almaktadır. Mekanik sistemler ise genellikle kinetik enerji depolama (örn. volanlar) ve potansiyel enerji depolama (örn. pompalı hidroelektrik, sıkıştırılmış hava sistemleri) olarak ayrılır (Islam vd. 2023).



Şekil 2.1 Enerji depolama sistemlerinin yapılarına göre sınıflandırılması (Islam vd. 2023)

Yenilenebilir enerji kaynakları olan güneş, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik gibi sistemlerin yaygınlaşmasıyla birlikte, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin etkin biçimde toplanması ve depolanması kritik bir ihtiyaç hâline gelmiştir. Bu artan enerji depolama gereksinimlerini karşılamak amacıyla, kullanılan teknolojiler ve cihazlar sürekli gelişmekte ve çeşitlenmektedir. Özellikle güneş ve rüzgar gibi süreksiz kaynakların verimli kullanılabilmesi için, enerjinin uygun bir zaman aralığında ve talebe göre kullanılmasına olanak sağlayan enerji depolama sistemleri büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda lityum-iyon bataryalar (LIB), çeşitli batarya türleri ve yakıt hücreleri günümüzde yaygın olarak başvurulan çözümler arasında yer almaktadır (Islam vd. 2023, Krishnan vd. 2024).

Lityum-iyon teknolojisi, Li elementinin düşük atomik ağırlığı ve yüksek elektrokimyasal potansiyeli sayesinde taşınabilir elektronik cihazlardan internete bağlı cihaz ağı (IoT, 'Internet of Things') sistemlerine ve elektrikli araçlara kadar geniş bir uygulama alanında önemli başarı elde etmiştir. Özellikle hibrit ve tam elektrikli araç teknolojilerinde, çevresel sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun döngü ömrü gibi avantajlar nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak bu batarya sistemleri, yüksek enerji yoğunluklarına karşın yeterli güç yoğunluğu sağlayamamakta ve hızlı şarj/deşarj gereksinimlerini karşılamakta sınırlı kalmaktadır. Ayrıca, lityum rezervlerinin dünya kabuğundaki sınırlı varlığı ve bu teknolojiye ilişkin üretim maliyetlerinin hâlen yüksek seviyede seyretmesi, LIB teknolojisinin uzun vadede sürdürülebilirliğini tartışmalı kılmaktadır. Bu nedenle, daha bol bulunan ve çevre dostu malzemelerle üretilebilen alternatif enerji depolama teknolojilerine olan ilgi giderek artmaktadır (Zhou ve Zhang 2016, Krishnan vd. 2024). İşte bu noktada süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, LIB'lere göre daha uzun döngü ömrü, çevresel uygunluk ve hızlı enerji geri dönüşüm özellikleriyle öne çıkan umut verici bir çözüm olarak dikkat çekmektedir.

Scopus veritabanında yapılan analizler, süperkapasitör araştırmalarında son yirmi yılda dikkat çekici bir artış yaşandığını ortaya koymaktadır. Bu süreçte yayımlanan çalışmaların önemli bir bölümü, süperkapasitörlerin kapasitans ve enerji yoğunluklarını artırmak amacıyla özellikle metal oksitler ve karbon bazlı nanomalzemelere odaklanmıştır. Literatürdeki çalışmalar süperkapasitörlerin tasarımı, malzeme seçimi ve

uygulama potansiyelleri konularında derinlemesine bir bakış açısı geliştirilmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır (Das vd. 2022, Krishnan vd. 2024). Günümüzdeki gelişmeler ışığında, enerji depolama teknolojilerinin mevcut durumunun kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi ve süperkapasitörler gibi yüksek potansiyelli sistemlerin detaylı olarak ele alınması hem akademik çalışmalar hem de endüstriyel uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır.

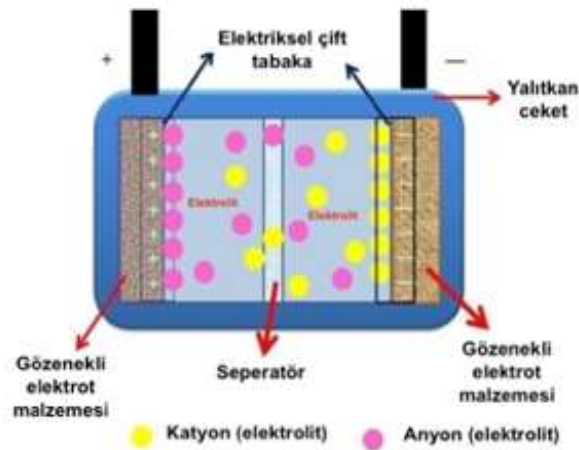
## **2.2 Süperkapasitörler**

### **2.2.1 Temel özellikleri**

Süperkapasitörlerin performansı genellikle iki temel parametre ile tanımlanır: enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu. Güç yoğunluğu, cihazın birim ağırlık ya da hacim başına sağlayabildiği güç miktarını; enerji yoğunluğu ise birim ağırlık başına depolayabildiği enerji miktarını ifade eder. Literatürde, süperkapasitörlerin güç yoğunluğunun 1–10 kW/kg aralığında olduğu, ileri düzey malzeme sistemleriyle bu değerin daha da artırılacağı belirtilmektedir. Bu yönüyle, süperkapasitörler özellikle elektrikli araçlar, rejeneratif fren sistemleri ve ani enerji ihtiyacı doğuran diğer uygulamalar için uygun bir çözümdür. Süperkapasitörler, geleneksel kimyasal enerji depolama sistemlerine alternatif olarak son zamanlarda ilgi görmüş enerji depolama cihazlarıdır. Bunun başlıca nedeni, yüksek güç yoğunluğu sağlayabilmeleri ve olağanüstü uzun döngü ömrüne sahip olmalarıdır. Buna karşılık, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu daha düşüktür ve genellikle 1–30 Wh/kg aralığındadır. Gelişmiş malzeme yapıları ve yenilikçi tasarım yaklaşımları ile bu değer 60 Wh/kg seviyelerine çıkarılabilmektedir. Ancak yine de bu değerler, LIB sağladığı 500 Wh/kg ve üzeri enerji yoğunluklarına kıyasla sınırlı kalmaktadır. Pillerin aksine, enerjiyi kimyasal tepkimelerle değil, elektrot–elektrolit arayüzeyinde fiziksel mekanizmalarla depolayan süperkapasitörler, bu sayede hızlı şarj–deşarj özellikleri ve uzun süreli kullanım güvenliği sunmaktadır (Das vd. 2022, Krishnan vd. 2024).

Süperkapasitörler, elektriksel enerjiyi doğrudan elektrot – elektrolit arayüzeylerinde depolayan özel bir yapıya sahiptir. Tipik bir süperkapasitör; iyonik iletkenliği sağlayan

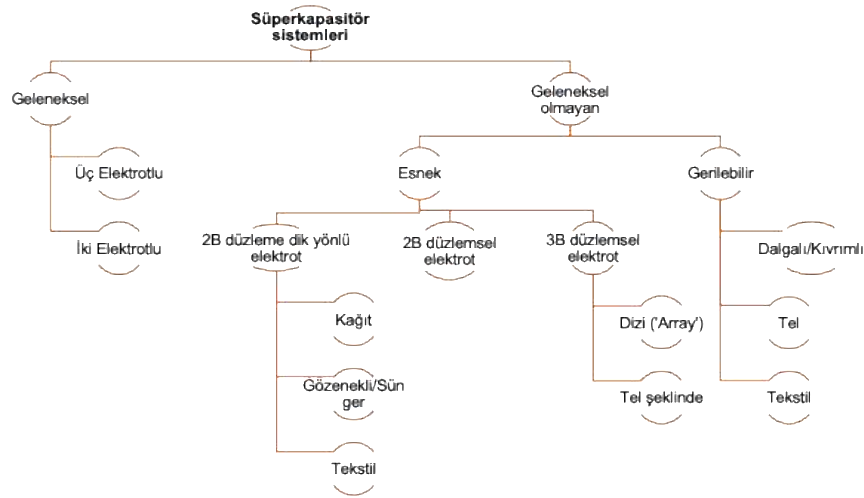
bir elektrolit aracılığıyla bağlanan, gözenekli yapıya sahip iki zıt kutuplu elektrot ve bu elektrotları ayıran, iyon geçişine izin veren gözenekli bir seperatör (ayırıcı) membrandan oluşur (Şekil 2.2) (Majumdar 2021). Elektrotlar genellikle aktif yüzey alanı geniş, iletkenliği yüksek malzemelerden üretilir. Elektrolit, iyonların taşınımını sağlayan ortamdır ve çoğunlukla sulu çözeltiler (örneğin seyreltik sülfürik asit) veya organik çözücüler içerir. İki elektrot arasında yer alan seperatör, yalnızca iyon geçişine izin verirken elektronların geçişini engelleyerek kısa devre oluşumunu önler. Bu seperatörler genellikle polimer film veya dokunmamış lifli yapıdaki malzemelerden üretilir. Ayrıca süperkapasitör sisteminde akım toplayıcılar da önemli bir bileşen olarak yer alır. Genellikle alüminyum veya bakır gibi iletken ve korozyona dayanıklı metallere yapılan bu bileşenler, elektrotları dış devreye bağlayarak elektron akışını sağlar. Tüm bu iç bileşenler, sızdırmazlık sağlayan hücre adı verilen bir yapı içerisine alınır. Bu yapı, elektrolitin buharlaşmasını engeller ve ayrıca yapıya uygulanan hafif bir basınç ile elektriksel teması artırır. Bu temel yapı, süperkapasitörlere yüksek yüzey alanı, hızlı iyon taşınımı ve düşük iç direnç gibi avantajlar kazandırmaktadır. Bununla birlikte, her süperkapasitör türü aynı enerji depolama mekanizmasını kullanmaz. Kullanılan aktif malzemenin türüne ve enerji depolama ilkesine bağlı olarak farklı süperkapasitör tipleri geliştirilmiştir (Samantara ve Ratha 2018, Majumdar 2021, Nigam ve Sinha 2021).



Şekil 2.2 Tipik süperkapasitör yapısının şematik gösterimi (Majumdar 2021)

## 2.2.2 Süperkapasitörlerin farklı sistemleri

Gelişmiş elektronik sistemleri çalıştırmak amacıyla süperkapasitörler farklı formlarda yapılandırılmaktadır. Bu sistemler; kullanılan elektrot türleri, elektrolit seçimi ve akım toplayıcılar, seperatör, paketleme malzemeleri gibi diğer aktif olmayan bileşenler dikkate alınarak yapılmaktadır. Süperkapasitörlerde kullanılan sistem türleri Şekil 2.3’de özetlenmiştir (Ratha ve Samantara 2018).

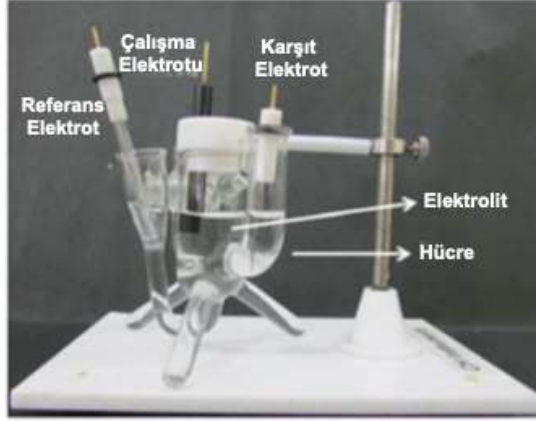


Şekil 2.3 Süperkapasitörlerde olası sistem türlerinin şematik gösterimi (Ratha ve Samantara 2018)

### 2.2.2.1 Geleneksel sistemler

Genel olarak süperkapasitörlerin elektrokimyasal hücre testleri, iki temel sistem ile gerçekleştirilir: üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistemler. Üç elektrotlu sistem, yalnızca bir çalışma elektrodu (aktif elektrot malzemesini içeren), bir referans elektrodu (genellikle Ag/AgCl) ve bir yardımcı elektrottan (örneğin platin tel) oluşur (Şekil 2.4). Ölçümler, bu elektrotların uygun bir elektrolit çözeltisine (sulu veya susuz olabilir) daldırılmasıyla gerçekleştirilir. Bu tür bir sistem, aktif malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini ayrıntılı şekilde incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerin doğasının (difüzyon kontrollü mü yoksa kinetik kontrollü mü olduğu gibi) araştırılması ve redoks davranışlarının belirlenmesi için tercih edilir. Bu yapı, elektrot malzemelerinin kapasitans, enerji depolama kapasitesi ve güç iletim

verimliliği gibi parametrelerinin ilk değerlendirmesi için etkilidir (Samantara ve Ratha 2018).



Şekil 2.4 Üç elektrotlu sistemin şematik gösterimi (Ratha ve Samantara 2018)

Üç elektrotlu sistemler önemli avantajlar sunsa da bazı dezavantajları da söz konusudur. Bu sistemlerin başlıca sınırlamalarından biri, yapım ve işletme süreçlerindeki artan karmaşıklık ve maliyettir. Sisteme üçüncü bir elektrotun eklenmesi ve elektrotların hassas bir şekilde hizalanması gerekliliği, hücre tasarımı ve deney düzeneği açısından ciddi teknik gereksinimler doğurur (Jiang 2017). Elektrot boyutları veya yüzey alanları gibi küçük hizalama hataları ya da simetri bozuklukları bile elektrolit içerisindeki eş potansiyel çizgilerini bozarak, referans elektrot potansiyelinde frekansa bağlı kaymalar oluşturabilir ve ölçüm doğruluğunu olumsuz etkileyebilir (Levi vd. 2014). Bir diğer zorluk ise referans elektrot kaynaklı olası ölçüm hatalarıdır. Örneğin, doymun KCl çözeltisi içeren geleneksel referans elektrotlar, iyon sızıntısı yapabilir (Dharmadasa vd. 2017). Ayrıca, referans elektrotun kararlılığı da potansiyel bir sorundur; iyonik güç, sıcaklık değişimleri veya elektrot yüzeyinin kirlenmesi gibi koşullar altında referans potansiyeli kayabilir ve bu da ölçüm tekrarlanabilirliğini olumsuz etkiler (Harris vd. 2023). Üç elektrotlu sistemlerde karşılaşılan diğer hata kaynakları arasında, ek kutuplaşma süreçleri ile hücre içindeki geometrik veya elektrokimyasal simetri bozuklukları yer alır. Sonlu elemanlar analizleri, laboratuvar ortamında ideal simetriden kaçınılmaz olarak sapmaların yaşandığını ve bu durumun empedans aktarım etkilerine neden olarak verilerin yorumlanmasını zorlaştırdığını ortaya koymuştur (Ender vd. 2016, Harris vd. 2023). Özetle, üç elektrotlu sistemler elektrota özgü ayrıntılı bilgi sunma

açısından güçlü bir araç olsa da deneysel karmaşıklık, hizalama hassasiyeti ve referans elektrot kararlılığına duyarlılık gibi etkenlerin dikkatle yönetilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde elde edilen verilerin güvenilirliği ve tutarlılığı açısından şüphe oluşturacaktır (Jiang 2017). Diğer yandan, iki elektrotlu sistem, üç elektrotlu sisteme kıyasla daha basittir; yalnızca bir çalışma elektrodu ve bir karşıt elektrottan oluşur. Bu sade yapı sayesinde hücrenin montajı daha kolay yapılır, deneysel maliyet azalır ve sistem daha dayanıklı hâle gelir. Bu nedenlerle, iki elektrotlu sistemler özellikle pratik uygulamalar ve endüstriyel ölçekli işlemler için oldukça cazip bir seçenek sunar (Stoller ve Ruoff 2010, Ratha ve Samantara 2018). Bu sistemde, elektrolit ile ıslatılmış gözenekli bir seperaör iki çalışma elektrodu arasında yer alır. Aktif malzemeler, nikel, altın veya paslanmaz çelik gibi iletken metal levhalar (akım toplayıcılar) üzerine kaplanarak çalışma elektrotları oluşturulur (Şekil 2.5). Bu düzenek, süperkapasitör prototiplerinin gerçek davranışını taklit ettiği için, elde edilen ölçümler cihazın gerçek kapasitans, enerji ve güç değerlerini doğrudan yansıtır (Ratha ve Samantara 2018, Noori vd. 2019). Bu tür hücreler Swagelok tipi, vidalı metal plaka sistemleri veya madeni para hücreleri ('coin cells') gibi ticari formatlarda sunulmakta olup, laboratuvar koşullarında istenen ölçülere göre özel olarak da üretilebilmektedir. Ayrıca, iki elektrotlu sistemlerde üçüncü bir elektrotun bulunmaması, potansiyel kirlenme kaynaklarının ortadan kaldırılmasına katkı sağlar (Echendu vd. 2016, Dharmadasa vd. 2017). Sistemdeki bileşen sayısının az olması ve yapının sade olması, aynı zamanda istenmeyen yan tepkimelerin oluşabileceği arayüzeyleri de azaltmakta; bu da uzun vadeli kararlılık ve ölçüm tekrarlanabilirliğini olumlu yönde etkileyebilmektedir (Arenas vd. 2020). Sonuç olarak, iki elektrotlu sistem, süperkapasitörlerin gerçek çalışma koşullarını doğrudan yansıttığı ve yapısal olarak basit olduğu için, özellikle uygulamaya yönelik prototipleme ve cihaz performans değerlendirmelerinde tercih edilen yöntemlerden biridir (Stoller ve Ruoff 2010, Noori vd. 2019).



Şekil 2.5 Süperkapasitör performansının testinde kullanılan çeşitli iki elektrotlu sistemler (Ratha ve Samantara 2018)

### 2.2.2.2 Geleneksel olmayan sistemler

Geleneksel olmayan süperkapasitör sistemleri, modern taşınabilir elektronikler ve giyilebilir cihazlar için gerekli olan hafif, esnek ve entegre edilebilir enerji depolama çözümlerine yönelik artan talebe yanıt olarak geliştirilmiştir (Liu vd 2016). Bu yenilikçi tasarımlar, şeffaflık, esneklik ve yüzeye uyum gibi yeni form faktörlerini mümkün kılan ince film, mikro-süperkapasitör ve lif biçimli aygıtları içeren sistemlere yönelmiştir (Ratha ve Samantara 2018, Wang vd. 2019).

Geleneksel olmayan süperkapasitör sistemleri iki ana gruba ayrılır: Esnek süperkapasitörler ve gerilebilir ('Stretchable') süperkapasitörler (Şekil 2.3). Esnek süperkapasitörler giyilebilir ve esnek elektronik cihazları çalıştırmak için, çevre dostu, hafif ve uygun maliyetli esnek süperkapasitör sistemleri geliştirilmiştir. Bu cihazlarda kullanılan elektrot malzemeleri ile elektrolit/seperatör düzenine bağlı olarak üç farklı elektrot sistemi tanımlanmıştır: i) iki boyutlu dikey ('through-plane') elektrot sistemi, ii) iki boyutlu yatay ('in-plane') elektrot sistemi ve iii) üç boyutlu elektrot sistemi. İki boyutlu düzleme dik elektrot ('two dimensional through plane electrode') sistemi, farklı türlerdeki 2B elektrotları içeren ve esnek yapıda tasarlanan süperkapasitörleri kapsar. Bu sistemde elektrotlar dikey olarak yerleştirilir ve enerji yoğunluğu ile güç dağılımını optimize etmek hedeflenir. İki boyutlu düzlemsel elektrot ('two dimensional through in plane electrode') sistemi, minyatürize elektronik cihazlara enerji sağlamak amacıyla geliştirilmiştir. Bu sistemlerin devreye entegre edilmesi oldukça kolaydır ve nano/mikro düzeyde yüksek güç çıkışı sağlar. Bu yapıların geliştirilmesinde ince film teknolojileri, elektroaktif malzeme boyut/şekil optimizasyonu ve yüksek elektriksel iletkenlik, kısa

iyon/e-taşıma yolları sağlayan tasarımlar ön plana çıkar. Üç boyutlu elektrot sistemi, süperkapasitörlerde enerji depolamanın yüzey temelli olması nedeniyle geliştirilmiştir. Bu yapı daha fazla aktif yüzey alanı sağlamak için tercih edilir. Dizilim ('array') ve tel biçimli ('wire-shaped') iki ana alt sisteme ayrılır. Bu yapılar çoğunlukla karbon nanotüp filmleri, grafen kağıtları veya karbon nanolif ağları gibi serbest duran elektrotlarla metal akım kollektörlerine ihtiyaç duymadan tasarlanır. Böylece mekanik dayanıklılık sağlanırken elektriksel iletkenlik korunur (Islam 2017, Ratha ve Samantara 2018). Düzlemsel mikro-süperkapasitörlerde, hem elektrotlar hem de akım kollektörleri tek bir düzlem üzerinde mikro-imalat teknikleriyle yerleştirilerek cihazlarda miniaturizasyon ve yongaya entegrasyon sağlanır (Wu vd. 2013, Ratha ve Samantara 2018). Lif biçimli süperkapasitörler ise bükümlü, koaksiyel veya hepsi bir arada (all-in-one) formatlarda tasarlanarak tekstillere doğrudan entegre edilebilir. Bu sayede enerji depolama, giyilebilirlik ve yüzeye uyum gibi ihtiyaçlarla bütünleşir (Chen vd. 2019, Ratha ve Samantara 2018).

Geleneksel olmayan süperkapasitör sistemlerinde, gerilebilir süperkapasitörler esnekliğin ötesinde mekanik deformasyonlara dayanabilecek şekilde tasarlanırlar. Gerilebilir süperkapasitörler, çeşitli sistemler altında sınıflandırılır: Dalgalı/kıvrımlı ('wavy/buckled'), tel biçimli ('wire-like') ve tekstil tabanlı ('Textile') sistem. Bu tür yapılandırmalar, özellikle vücut hareketleri veya esneme gibi mekanik zorlamalara karşı dayanıklı sistemler geliştirmeyi hedefler. Elektronik tekstillere, spor ekipmanlarına ya da biyoentegre cihazlara entegre edilebilecek enerji depolama sistemleri bu sistemlerle mümkün hâle gelmektedir. Geleneksel olmayan sistemlerde sıvı elektrolitler yerine genellikle katı hal ya da jel elektrolitler kullanılır; bu, sızıntı problemlerini ortadan kaldırırken cihazın esnekliğini ve güvenliğini artırır (Ratha ve Samantara 2018). Ayrıca, MXen'ler, metal-organik kafes yapılar (MOF), poliyoksometalatlar gibi gelişmiş elektrot malzemeleri, iyon taşınımını artırmak ve psödokapasitif özellikleri iyileştirmek için kullanılmaktadır (Yaseen vd. 2021).

Genel olarak, geleneksel süperkapasitör tasarımları uzun ömürlü ve güvenilir enerji depolama çözümleri sunarken, sandviç tipi yapılar (metal akım toplayıcı + sıvı elektrolit + seperatör) ile karakterize edilir (Şekil 2.5) (Conte 2010). Buna karşılık, geleneksel

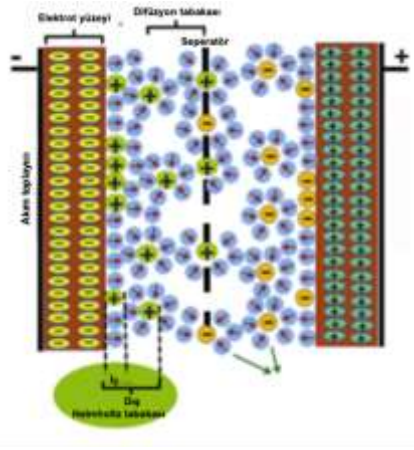
olmayan yapılar nanomalzeme sentezi ve mikro-imalat teknikleri sayesinde, taşınabilir ve giyilebilir teknolojilere doğrudan entegre edilebilecek, hafif, esnek ve çok işlevli sistemler sunar (Zhang ve Zhao 2012).

### 2.2.3 Süperkapasitörlerin yük depolama mekanizmaları

Süperkapasitörler, sahip oldukları enerji depolama mekanizmalarına göre üç temel türe ayrılmaktadır: elektrik çift tabaka kapasitör (EÇTK)'leri, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörler. Bu sınıflandırma, elektrot malzemelerinin doğası, iyon aktarım süreçleri ve enerji depolama biçimleri gibi temel faktörlere dayanmaktadır (Liu ve Zhang 2024).

EÇTK'ler, enerjiyi yalnızca fiziksel bir süreç aracılığıyla depolar. Bu tür kapasitörlerde, elektrot ile elektrolit arayüzeyinde oluşan elektrik çift tabaka (EDL) yapısında yüklerin ayrılmasıyla enerji depolanır (Şekil 2.6). EÇTK mekanizması, elektrolit iyonlarının gözenekli elektrot malzemelerinin yüzeyine fiziksel olarak adsorpsiyonu yoluyla çalışır. Bu durumda yük birikimi, iç ve dış Helmholtz katmanlarının oluşumu ile sağlanır. İç Helmholtz katmanı, elektrot yüzeyindeki yüklü türlerle elektrostatik veya elektrokimyasal etkileşimlerle oluşurken, dış katman zıt yüklü iyonların Coulomb kuvvetleriyle dizilmesi sonucu şekillenir (Ratha ve Samantara 2018). Bu durum, zıt yüklü iki katmanın oluşumuna yol açar ve bu da elektriksel çift tabakayı oluşturur. Bu katmanlar arasındaki mesafe yalnızca birkaç angström olduğundan, elde edilen kapasitans değeri son derece yüksektir. Temel kapasitör denkleminde göre, kapasitans değeri, elektrot yüzey alanıyla doğru, yük ayırma mesafesiyle ters orantılıdır. Helmholtz, bu çift tabaka oluşumunu ilk tanımlayan bilim insanıdır. Gouy–Chapman modeli, iyon hareketlerini de göz önüne alarak difüzyon etkisini açıklamış; Stern modeli ise bu iki yaklaşımı birleştirerek, çift tabaka Stern (sabit) katmanı ve difüzyon katmanı olarak iki bileşene ayırmıştır (Hussain ve Ahamed 2023). Kimyasal tepkimelere bağlı olmayan bu süreç sayesinde cihazlar yüksek döngü ömrü ve hızlı şarj/deşarj karakteristiği sergiler. Ancak, aktif karbon ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi EÇTK elektrot malzemelerinin yüzeyinde bulunan yapısal ve kimyasal düzensizlikler nedeniyle iyonların yüzeye rastgele dağılması söz konusu olabilir. Bu

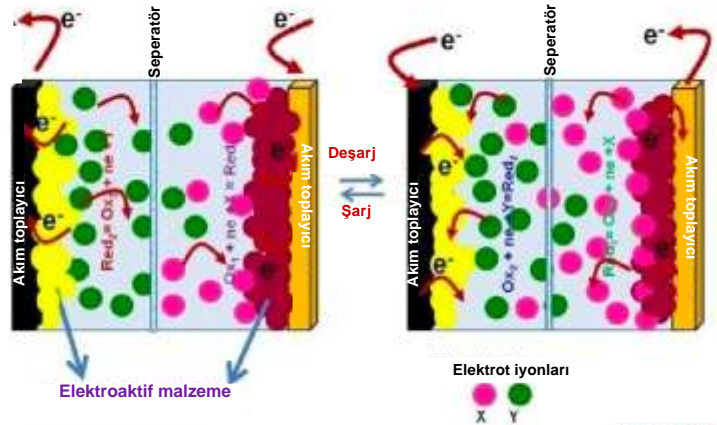
durumda, yüzey difüzyonu süreci, yük birikiminin sürdürülebilirliği açısından kritik rol oynar. Yüzey difüzyonu, düşük potansiyel enerjili bir süreç olmasına rağmen hem EDL hem de eş zamanlı ilerleyen düşük enerjili Faradaik tepkimelere katkı sağlayabilir (Ratha ve Samantara 2018, Hussain ve Ahamed 2023). Ancak tarama potansiyeli yüksek olduğunda (örneğin 200 mV/s üzeri), bu Faradaik katkı baskılanır çünkü yüzey tepkimeleri bu hızda gerçekleşemez.



Şekil 2.6 EÇTK'üne ait karakteristik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi (Hussain ve Ahamed 2023)

Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri arasında aktif karbon, karbon aerojel ve karbon nanotüpler gibi yüksek yüzey alanına sahip karbon bazlı yapılar yer almaktadır (Naoi 2013, Kumar vd. 2019). EÇTK'lerin performansı, büyük ölçüde elektrot malzemesinin morfolojisine ve gözenek yapısına bağlıdır; çünkü yalnızca erişilebilir gözenekler yük depolamaya katkıda bulunur. Aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen ve mezogözenekli karbonlar gibi karbon temelli malzemeler, yüksek özgül yüzey alanları ve mükemmel iletkenlikleri sayesinde bu amaçla yaygın şekilde kullanılır. Bu tür karbon malzemeleri, yalnızca yüksek yüzey alanı nedeniyle değil, aynı zamanda farklı sentez yöntemleri, yüzey kusurları, fonksiyonel gruplar ve katkı elementleri sayesinde farklı süperkapasitör performansları sunabilir (Hussain ve Ahamed 2023). Bu özellikleri ile EÇTK'ler, elektrikli araçlar, rejeneratif frenleme sistemleri ve yenilenebilir enerji depolama sistemleri gibi ani enerji ihtiyacı doğuran uygulamalarda öne çıkmaktadır (Maletin vd. 2014). Ancak, yalnızca yüzeyde gerçekleşen yük birikimi ile sınırlı kalan bu sistemlerde enerji yoğunluğu düşüktür (Liu ve Zhang 2024).

Psödokapasitörler, enerji depolarken yüzey ya da yüzey-altı seviyede hızlı ve tersinir Faradaik redoks tepkimeleri gerçekleştirirler EÇTK'lerin aksine, psödokapasitörler enerjiyi elektrot yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen hızlı ve tersinir redoks tepkimeleriyle depolar (Şekil 2.7). Bu Faradaik süreçler, elektrot ile elektrolit arasında yük aktarımı içerir ve iyonların elektrostatik birikimine ek olarak kapasitansa katkı sağlar (Majumdar 2021, Rudra vd. 2024). Kullanılan elektrot malzemeleri arasında genellikle iletken polimerler (örn. PANI, PPy) ve geçiş metali oksitleri (örn. MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>) yer almaktadır (Kumar vd. 2019). Geçiş metali oksitleri ve iletken polimerler gibi elektrot malzemeleri, bu tür hızlı redoks tepkimelerini kolaylaştırdıkları ve belirli düzeyde döngü kararlılığı sundukları için psödokapasitörlerde yaygın olarak kullanılır. Bu yapıların sunduğu yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu sayesinde psödokapasitörler, EÇTK'lere kıyasla daha gelişmiş enerji depolama performansı sunmaktadır (Contentin vd. 2017). Psödokapasitif davranış, EÇTK mekanizmalarıyla hibrit süperkapasitörlerde birleştirilerek hem enerji yoğunluğu hem de güç performansı açısından geliştirme sağlanabilir. Ancak, kimyasal tepkimelere dayalı bu mekanizma uzun vadeli yapısal kararlılık sorunlarına yol açabilmektedir (Liu ve Zhang 2024).



Şekil 2.7 Psödokapasitörlere ait karakteristik enerji depolama sisteminin şematik gösterimi (Majumdar 2021)

Hibrit süperkapasitörler, EÇTK'lerin Faradaik olmayan fiziksel depolama mekanizmaları ile psödokapasitörlerin Faradaik kimyasal tepkimelerini bir araya getirir. Hibrit süperkapasitörler, geleceğe yönelik yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için en uygun seçenekler arasında yer almaktadır. Hibrit süperkapasitörlerin geliştirilmesinin temel amacı, EÇTK ve psödokapasitörlerin sınırlamalarını aşmak ve her

iki yapının avantajlarını bir araya getirmektir (Rudra vd. 2024, Singh vd. 2025). Hibrit süperkapasitörlerin tasarım ve performanslarının yüksek oranda ayarlanabilir olması, onların EÇTK'lere kıyasla daha üstün süperkapasitör sınıfı hâline gelmesini sağlamıştır. Ayrıca bu sistemler, yüksek döngü kararlılığına sahip olup, psödokapasitörlere kıyasla daha uygun maliyetlidir. Elektrot sistemine göre değerlendirildiğinde, hibrit süperkapasitörler üç gruba ayrılmaktadır: asimetrik hibrit süperkapasitörler, batarya tipi hibrit süperkapasitörler, kompozit hibrit süperkapasitörler (Singh vd. 2025).

Asimetrik hibrit süperkapasitörler, bir EÇTK elektrodu ile bir psödokapasitör elektrodunun birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Pozitif elektrot genellikle metal oksit ya da iletken bir polimer ile, negatif elektrot ise karbon türevi elektrot malzemesiyle hazırlanır (Singh vd. 2025). Bu tür cihazlar, birbirinden farklı termodinamik potansiyele sahip elektrotların eşleşmesiyle genişletilmiş çalışma voltaj aralığı sunar (Fleischmann vd. 2019). Simetrik süperkapasitörlerde ise her iki elektrot aynı malzemeden yapılır ve bu durum enerji yoğunluğu ve çalışma voltaj aralığı sınırlandırır; buna karşın, asimetrik süperkapasitörler farklı malzemelerin bileşkesiyle bu sınırlamaları aşmayı hedefler. Bu cihazların başarısı, her iki elektrotun da cihaz performansına orantılı ve etkin katkı sağlaması için doğru kütle dengesi kurulması ve elektrot-elektrolit ara yüzeylerinin optimize edilmesine bağlıdır (Kumar vd. 2021).

Batarya tipi hibrit süperkapasitörlerde, şarj depolama esas olarak Faradaik davranış gösteren elektrotlar tarafından gerçekleştirilir. Bu cihazlarda, batarya tipi elektrot, redoks tepkimeleri aracılığıyla sabit potansiyelde şarj depolayan bir yapı olarak tasarlanır (Dubal vd. 2015). Bu sistem, süperkapasitörlere özgü hızlı şarj süresi ile bataryaların özelliklerini bir araya getirir. Bataryaların yüksek enerji yoğunluğu ile süperkapasitörlerin yüksek güç yoğunluğu özelliklerini birleştirerek tek bir hücrede her iki enerji depolama sisteminin avantajlarını yansıtır. (Singh vd. 2025).

Kompozit hibrit süperkapasitörler, yeni nesil enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesinde son derece önemli bir yere sahiptir. Karbon bazlı malzemelerin iletken polimerler veya metal/metal oksitlerle birlikte tek bir elektrot içinde kompozit yapılar oluşturularak kullanılması, elektrotların hem kimyasal hem de fiziksel enerji depolama

süreçlerinden yararlanabileceğini göstermektedir. Kompozitler iki temel gruba ayrılmaktadır: ikili ('binary') ve üçlü ('ternary') kompozitler. İkili kompozitlerde elektrotlar iki farklı malzemeden oluşurken, üçlü kompozitlerde üç farklı malzeme bir arada sentezlenmektedir. Günümüze kadar birçok kompozit malzeme, kompozit hibrit süperkapasitörlerin üstün performansı için geliştirilmiştir (Li 2024, Singh vd. 2025).

Hibrit süperkapasitörler, yüksek enerji ve güç yoğunluğu sağlayacak şekilde tasarlanmakta olup, aynı zamanda hızlı şarj özeliğini koruyarak uzun döngü ömrü sunmaktadır. EÇTK ve psödokapasitörlerin sınırlamalarının aşılmasıyla birlikte, düşük maliyetli ve çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir hibrit süperkapasitörlerin üretilmesi mümkün hâle gelmiştir. Sonuç olarak, EÇTK'ler, psödokapasitörler ve hibrit süperkapasitörlerin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır ve bunlar Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Süperkapasitörlerin farklı yük depolama mekanizmalarının, avantajlarının ve dezavantajlarının karşılaştırılması (Singh vd. 2025)

	<b>EÇTK</b>	<b>Psödokapasitörler</b>	<b>Hibrit</b>
<b>Mekanizma</b>	Elektrostatik yük	Redoks tepkimesi	Elektrostatik yük ve redoks tepkime birleşimi
<b>Döngü ömrü</b>	Mükemmel	Orta/Zayıf	İyi
<b>Avantaj</b>	Yüksek güç yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj, düşük eşdeğer seri direnç (ESR), düşük bakım maliyeti	EÇTK'lerden daha yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj-deşarj	Enerji ve güç yoğunluğu arasında denge, hızlı tepki süresi, düşük maliyet
<b>Dezavantaj</b>	Düşük enerji yoğunluğu, çoklu şarj-deşarjdan sonra doğrusal voltajın düşmesi	Yavaş şarj/deşarj, elektrot malzemesinin bozunması	Redoks tepkime bölgeleri ile iletkenlik arasında dengesizlik, karmaşık tasarım, malzeme tasarımında zorluklar

## 2.2.4 Süperkapasitörlerin temel performans özellikleri

### 2.2.4.1 Özgül kapasitans

Kapasitans ( $C_T$ ), bir süperkapasitörde voltaj değişimi boyunca depolanan yük miktarını ifade eden ve performans değerlendirmelerinde yaygın şekilde kullanılan temel bir

parametredir. Enerji depolama sistemleri üzerine çalışan araştırmacılar, süperkapasitörlerin yük depolama kapasitesini artırmak amacıyla daima yeni elektrot malzemeleri geliştirme arayışındadır. Bu kapsamda, her bir malzemenin kapasitans değeri hesaplanmalı ve karşılaştırmalı analizlerle performansı değeriendirilmelidir. Bu sayede, ilgili elektrot malzemesinin süperkapasitör uygulamaları açısından uygunluğunun değeriendirilmesi mümkün olur (Ratha ve Samantara 2018).

Özgöl kapasitans (C), aktif elektrot malzemesinin kütle (ya da bazı durumlarda yüzey alanı veya hacme) göre normalize edilmiş kapasitansdır ve malzeme düzeyindeki yük depolama kabiliyetini yansıtır. Bu değeri, gözlemlenen toplam kapasitansın kütle (gravimetrik kapasitans;  $F g^{-1}$ ), yüzey alanı (yüzeysel kapasitans;  $F cm^{-2}$ ), uzunluk (doğrusal kapasitans;  $F cm^{-1}$ ) veya hacim (hacimsel kapasitans;  $F cm^{-3}$ ) gibi parametrelerle normalize edilmesiyle hesaplanır. Yüksek özgöl kapasitans değeri genellikle, yüksek yüzey alanı sunan ve elektrolit iyonlarının etkin bir şekilde erişimini sağlayan uygun gözenek yapısına sahip malzemeler ile elde edilir. Karbon bazlı elektrotlarda, EÇTK sistemlerinde tipik olarak  $100 F g^{-1}$  seviyelerinde gözlemlenen bu değeri, psödokapasitif malzemeler için kullanılan yapıya bağlı olarak birkaç yüz  $F g^{-1}$  düzeyine kadar ulaşabilir (Cao vd. 2021, Jalal vd. 2021).

Özgöl kapasitans değeri; aktif madde yüklemesi (bir birim elektrot yüzeyi başına düşen aktif malzeme miktarı), malzeme kalınlığı, elektrot yoğunluğu (akım toplayıcı hacmi başına aktif madde miktarı), kullanılan elektrolit ya da seperatör tipi ve deneysel koşullar gibi birçok faktörden etkilenirken tarama hızı, akım yoğunluğu gibi parametreler de ölçüm sonuçlarını doğrudan değeriştirmektedir (Lokhande vd. 2019). Bu nedenle, farklı çalışmaların karşılaştırılabilirliği açısından ölçümlerin standart test koşulları altında gerçekeştirilmesi büyük önem taşır. Özgöl kapasitans, dönüşümlü voltametri ('cyclic voltammetry', CV) ve galvanostatik şarj-deşarj ('galvanostatic charge-discharge', GŞD) gibi elektrokimyasal tekniklerle ölçülür. Bu teknikler, tezin ilerleyen bölümlerinde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

#### 2.2.4.2 Hız kararlılığı

Süperkapasitörlerde elektrot malzemesinin özgül kapasitansı ve hız kararlılığı CV ve GŞD yöntemlerle analiz edilir. Hız kararlılığı ('rate capability'), yüksek bir tarama hızı veya akım yoğunluğunda korunan kapasitansın, düşük hızda yapılan referans ölçüme kıyasla yüzde olarak ifade edilmesidir. EÇTK, kapasitans yalnızca elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan elektrostatik tabaka ile belirlenir ve tarama hızı veya akım yoğunluğu arttıkça iyonların tüm gözenek ağına difüze olması için yeterli zaman kalmayacağı için etkin kapasitansın azalması beklenir; bu da erişilebilir yüzey alanını sınırlar (Ge vd. 2020, Iqbal vd. 2020). Ancak, özellikle psödokapasitif davranış sergileyen ve yüksek güç yoğunluğu hedefiyle tasarlanmış modern malzemelerde, ölçülen kapasitansın artan akım yoğunluğu veya tarama hızıyla birlikte arttığı durumlar gözlenebilmektedir. Bu olgunun başlıca nedenlerinden biri, saf EÇTK'lerden farklı olarak, psödokapasitif malzemeler ara yüzey adsorpsiyonu veya hızlı redoks tepkimeleri yoluyla yük depolaması ve bu süreçlerin gözenekli yapılar içindeki iyon difüzyonuyla sınırlı olmamasıdır (Mathis vd. 2019, Chodankar vd. 2020). Düşük tarama hızlarında, psödokapasitansa katkıda bulunan Faradaik süreçler daha yavaş difüzyon kinetikleri nedeniyle daha belirgin olabilirken ölçülen kapasitans büyük oranda EÇTK'e dayanır. Ancak tarama hızı artırıldığında, yüzeyde gerçekleşen hızlı redoks tepkimeleri baskın hale gelir. Bu tepkimeler difüzyonla sınırlı olmadığından ve uygulanan potansiyele neredeyse anında yanıt verdiği için, ölçülen toplam yük depolama kapasitesi referans değerine kıyasla daha yüksek görünebilir (Noori vd. 2018, Abdollahifa vd. 2020). Dolayısıyla, yüksek hızlarda psödokapasitans katkısının artması, ölçülen özgül kapasitansın neden düşük hızlardaki değerlerin %100'ünü aşabileceğini açıklamaktadır (Noori vd. 2018, Mathis vd. 2019). Yapılan çeşitli çalışmalar ve pratik uygulamalarda, tarama hızı veya akım yoğunluğu arttıkça özgül kapasitansın referans alınan "%100" değerinin üzerine çıktığı gözlemlenmiştir (Ataherian vd. 2017, Ge vd. 2020, Hamid vd. 2023).

### 2.2.4.3 Enerji ve güç yoğunluğu

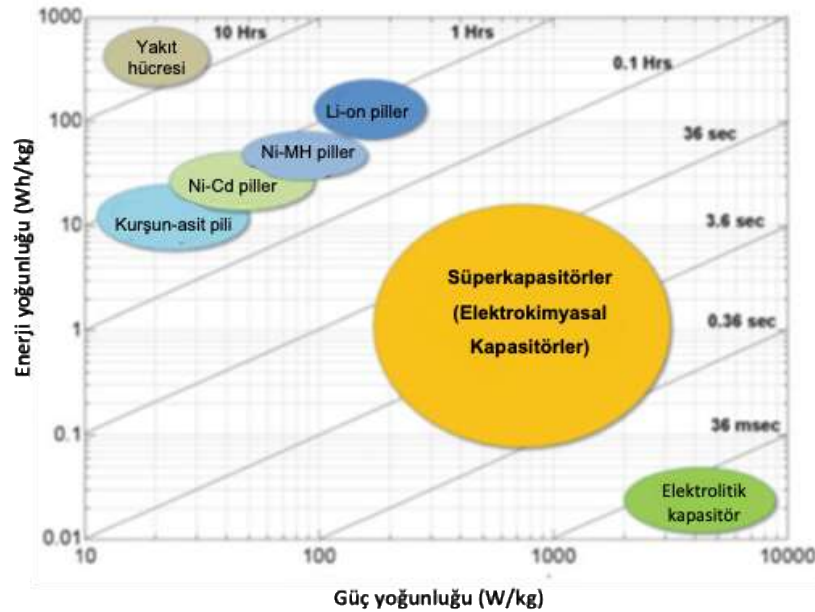
Enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinin performansını değerlendirmede kullanılan en temel parametrelerden ikisi enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğudur. Enerji yoğunluğu (E), birim kütle veya hacim başına depolanan enerji miktarını ifade eder (genellikle Wh/kg veya Wh/L cinsinden) ve bir cihazın ne kadar süreyle enerji sağlayabileceğini doğrudan belirler. Buna karşılık, güç yoğunluğu birim kütle başına enerjinin ne kadar hızlı aktarılabilirliğini veya absorbe edilebilirliğini gösterir ve W/kg cinsinden ifade edilir. Bu parametre, hızlı enerji boşaltımı veya hızlı şarj gerektiren ulaşım sistemleri veya şebeke dengeleme gibi uygulamalar için kritik öneme sahiptir. Enerji yoğunluğu ile güç yoğunluğu arasındaki etkileşim ve denge, enerji depolama sistemlerinin tasarımında temel bir rol oynar (Bahdanchyk vd. 2020).

Bir süperkapasitörde depolanan veya salınan elektriksel enerji miktarı, şarj ya da deşarj eğrisinin integrasyonu yoluyla hesaplanabilir. Bu enerji değeri, kapasitans ve çalışma voltajının karesi ( $V^2$ ) ile doğru orantılı olup  $E = \frac{1}{2}CV^2$  bağıntısıyla ifade edilir (Ratha ve Samantara 2018, Bahdanchyk vd. 2020). Dolayısıyla daha yüksek voltaj aralıklarında çalışmak, teorik olarak enerji yoğunluğunda önemli artışlar sağlayabilir. Ancak bu artış, elektrot ve elektrolit malzemelerinin belirlediği maksimum güvenli potansiyelle sınırlıdır; bu da cihaz tasarımında önemli bir zorluktur. Ayrıca, pratik süperkapasitör sistemlerinde elde edilen toplam enerji yoğunluğu, bağlayıcılar, akım toplayıcılar ve paketleme gibi aktif olmayan bileşenlerin varlığı nedeniyle genellikle teorik değerlere kıyasla %70–80 oranında daha düşüktür (Ratha ve Samantara 2018, Maksoud vd. 2020).

Enerji yoğunluğu, bir süperkapasitörün belirli bir sürede ne kadar enerji depolayabileceğini ortaya koyar. Buna karşılık, güç yoğunluğu; enerjinin ne kadar hızlı aktarılabilirliğini belirler ve cihazın iç direnci (çoğunlukla eşdeğer seri direnç (ESR) olarak ifade edilir) ile şarj/deşarj kinetiği tarafından doğrudan etkilenir. Güç yoğunluğu da benzer şekilde birim kütleyle ( $W\ kg^{-1}$ ) ya da hacme ( $W\ L^{-1}$ ) göre ifade edilir. Literatürde süperkapasitörlerin yakıt hücreleri ve geleneksel lityum-iyon piller gibi sistemlerle karşılaştırıldığında, çok daha yüksek güç yoğunluğu (çoğu zaman onlarca kW/kg) sunduğu rapor edilmiştir. Bu kısım onları kısa sürede yüksek miktarda enerji

sağlanması gereken uygulamalarda (örneğin rejeneratif frenleme sistemleri, UPS sistemleri) ideal hale getirmektedir (Ratha ve Samantara 2018). Ancak yüksek güç yoğunluğuna rağmen, süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları çoğu batarya sistemine kıyasla daha düşüktür. Bu iki performans kriteri arasında uygun bir denge kurmak, süperkapasitör tasarımındaki en temel zorluklardan biridir. Bu doğrultuda geliştirilen hibrit süperkapasitör yapıları, psödokapasitif veya batarya tipi malzemelerden sağlanan yüksek enerji yoğunluğunu, EÇTK sistemlerinin sunduğu hızlı enerji teslimatıyla birleştirmeyi hedeflemektedir (Xie vd. 2018).

Bu karşılaştırmaların görsel olarak ifade edildiği Ragone diyagramı Şekil 2.8'de sunulmuştur. Bu diyagramda farklı elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değer aralıkları gösterilmekte olup, süperkapasitörlerin karakteristik olarak yüksek güç yoğunluğu bölgesinde konumlandığı açıkça görülmektedir. Batarya sistemlerinin ise daha yüksek enerji yoğunluğu sunduğu, ancak güç yoğunluklarının sınırlı olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, süperkapasitörlerin yüksek hızlı enerji talebi olan uygulamalarda benzersiz avantajlar sunduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır (Ratha ve Samantara 2018).



Şekil 2.8 Farklı elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu değerlerini gösteren Ragone diyagramı (Ratha ve Samantara 2018)

#### **2.2.4.4 Döngü kararlılığı**

Döngü kararlılığı, süperkapasitörlerin uzun vadeli performansını değerlendirmede başka bir önemli parametrelerden biridir ve özellikle tekrarlanan şarj/deşarj işlemlerine maruz bırakılan uygulamalarda cihazın verimli kullanım ömrünü doğrudan belirlemektedir. Bu parametre, cihazın kapasitesini zaman içinde koruyabilme yetisini gösterir ve pratik uygulamalarda güvenilir enerji sağlamak açısından kritik öneme sahiptir (Ratha ve Samantara 2018).

Döngü kararlılığı genellikle GŞD testleri ile değerlendirilir. Belirli aralıklarla yapılan özgül kapasitans ölçümleri ile cihazın zaman içinde gösterdiği performans düşüşü izlenir. Döngü kararlılığının sayısal bir göstergesi olan kapasitans korunum oranı (%), cihazın ilk döngüde gösterdiği özgül kapasitans değerinin, belirli sayıda döngü sonrasındaki değeriyle karşılaştırılması yoluyla hesaplanır. Bu oran, genellikle döngü sayısı eksenine karşı yüzde kapasitans korunumu olarak grafiksel şekilde sunulur. Yüksek döngü kararlılığına sahip bir süperkapasitör, yalnızca kapasitans korunumu açısından değil; aynı zamanda iç direnç artışının sınırlı olması, coulombic verimliliğin (depolanan yükündeşarj sırasında geri alınabilen yüke oranını) sabit kalması ve yapısal bütünlüğün korunması gibi parametreler açısından da değerlendirilmeli ve performans kaybı minimum düzeyde tutulmalıdır. Bu kapsamda, döngü kararlılığı yalnızca cihaz ömrünü değil, aynı zamanda uygulama güvenilirliğini doğrudan etkileyen bir performans göstergesi olarak kabul edilmektedir (Ratha ve Samantara 2018).

### **2.3 Süperkapasitörlerin Elektrokimyasal Performans Karakterizasyonu**

Şarj depolama mekanizmalarına göre sınıflandırılan süperkapasitör malzemelerine dair mevcut bilgi birikimi doğrultusunda, bir sonraki dikkatlice ele alınması gereken adım bu malzemelerin doğru şekilde karakterize edilmesidir. Bu değerlendirme süreci genellikle üç temel parametre üzerinden gerçekleştirilir: cihazın özgül kapasitansı, çalışma potansiyel aralığı ve ESR. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, kapasitans terimini üç elektrotlu sistemlerden ziyade pratik cihazları (simetrik, asimetric veya hibrit elektrot malzemeleri içeren iki elektrotlu sistemler) temsil etmektedir. Her ne kadar üç elektrotlu

sistemler bir elektrodun (çift tabakalı ya da Faradaik) gerçek özelliklerini ve güvenli potansiyel çalışma aralığını ortaya koymak açısından oldukça önemli olsa da bu sistemlerle yapılan cihaz değerlendirmeleri yüksek hassasiyet nedeniyle ciddi hata payları içerebilir (Ratha ve Samantara 2018).

İki ve üç elektrotlu sistemlerde kullanılan ölçüm teknikleri genellikle benzerdir. Ancak, her iki durumda yapılan matematiksel hesaplamaların karşılaştırılması çoğu zaman belirsizlik yaratmakta ve bazı çalışmalarda her iki sistemden elde edilen veriler yanlış şekilde ilişkilendirilmektedir. Bu durum, iki sistemin uygun kullanımına dair ciddi yanlış anlamalara yol açabilir. Tipik bir üç elektrotlu sistem; ölçülecek/karakterize edilecek bir çalışma elektrodu, uygun bir referans elektrot (elektrolit ortamına bağlı olarak) ve devreyi tamamlayan bir karşı elektrottan oluşur. Genellikle karşı elektrodun elektrokimyasal aktiviteye katkısı oldukça sınırlıdır; esas işlevi devreyi tamamlamaktır. Bu nedenle, üç elektrotlu sistemin, diğer elektrotun sonsuz uzaklıkta olduğu varsayılan iki elektrotlu bir cihazın izole edilmiş tek bir elektrodunu temsil ettiği kabul edilir. Bu bağlamda, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu kavramlarının üç elektrotlu sistemde geçerliliği tartışmalıdır ve birçok çalışmada aksi bildirilmiş olsa da bu kavramlar çoğu durumda geçersizdir (Ratha ve Samantara 2018).

Bazı çalışmalarda, karşı elektrot yerine aynı türden bir başka elektrot (simetrik sistem) ya da farklı türde bir elektrot (asimetrik veya hibrit sistem) yerleştirilerek tüm sistemin pratik bir iki elektrotlu süperkapasitör cihaz olarak karakterize edilmesi hedeflenmiştir. Ancak bu durumda da yüksek çözelti direnci, zeta potansiyeli ve yavaş katyonik hareketler gibi etkenler, iki elektrot arasında yarı sonsuz bir ayırım etkisi yaratmakta ve bu da genel değerlendirme sürecini hatalı hâle getirmektedir (Ratha ve Samantara 2018).

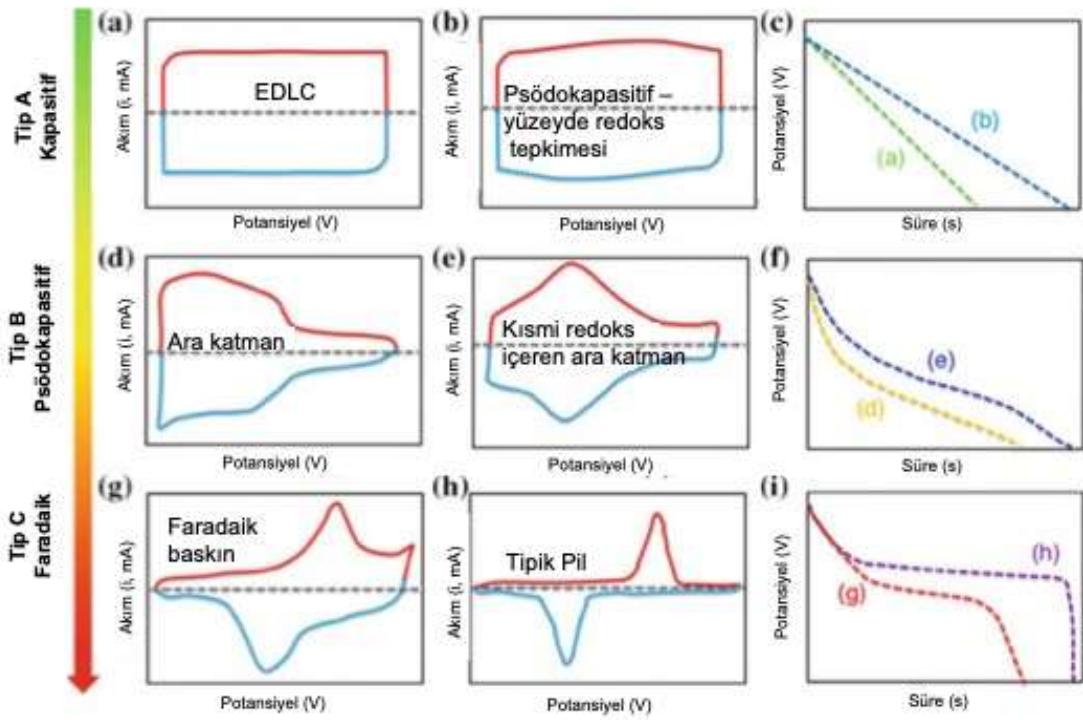
### **2.3.1 Döngüsel voltametri (CV)**

CV tekniği, iki elektrotlu bir sistemdeki elektrotlar veya üç elektrotlu bir sistemdeki çalışma ve referans elektrot arasında, belirli bir potansiyel aralığında (çalışma potansiyel aralığı olarak adlandırılır) doğrusal olarak değişen bir potansiyelin uygulanması esasına dayanır. Uygulanan potansiyeldeki değişim, saniyede artan bir potansiyel adımıyla, yani

tarama hızıyla elde edilir. Üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilen CV, süperkapasitör aygıtlarında gerçekleşen yük depolama mekanizmalarına dair bilgi edinmek ve EÇTK ile psödokapasitif malzemeler arasındaki farkı ayırt etmek için en iyi uygulamalardan biri olarak kabul edilmektedir. Şekil 2.9, kapasitif, psödokapasitif ve Faradaik davranışların hem CV hem de GŞD teknikleri açısından detaylı şematik bir farkını göstermektedir (Sarkar vd. 2018). Temel olarak, ideal bir EÇTK tepkisi, simetrik ve belirgin özeliği olmayan dikdörtgen bir CV üretir. Bu eğrideki akım yanıtı tarama hızıyla doğru orantılıdır; bu da iyonların elektrot yüzeyine adsorplanmasını hızlı olduğunu ve herhangi bir difüzyon ya da Faradaik süreçle sınırlanmadığını gösterir (Chen vd. 2013). Ancak psödokapasitörlerde, tersinir redoks tepkimelerinin varlığı, kapasitif arka plan üzerine bindirilmiş ince veya belirgin redoks pikleri oluşturur; bu ayırt edilebilir anomaliler içeren yarı-dikdörtgen CV eğrilerinin oluşmasına neden olur (Contentin vd. 2017). Psödokapasitif elektrotların CV yanıtlarındaki genişleme ya da hafif asimetri, difüzyon sınırlamaları minimum düzeyde olan hızlı ve yüzeye bağlı elektron aktarım tepkimelerinin kinetiğini yansıtır (Jiang ve Liu 2019). Hem EÇTK hem de psödokapasitif mekanizmaların bir arada bulunduğu durumlarda, genel CV yanıtının elektrik çift tabakasından gelen neredeyse ideal bir “kapasitif taban çizgisi” ile örtüşen Faradaik katkıların birleşimini yansıttığını göstermiştir. Bu Faradaik katkılar, özellikle yüksek tersinir koşullarında genişlemiş pikler şeklinde kendini gösterebilir. Bu iki mekanizma arasındaki etkileşim; elektrot bileşimi, yüzey fonksiyonel grupları, nanoyapı özellikleri ve elektrolitin niteliği gibi faktörlerden de etkilenir ve bu unsurlar bir arada, deneysel olarak gözlemlenen CV eğrisinin şeklini belirler (Ali vd. 2018, Aderyania vd. 2021). Örneğin, yüksek yüzey alanına sahip karbon bazlı malzemeler, hızlı iyon adsorpsiyonu ve desorpsiyonu sayesinde orta düzey tarama hızlarında neredeyse ideal EÇTK davranışı sergileyerek dikdörtgene yakın CV eğrileri üretir. Buna karşılık, elektrot bileşimine redoks-aktif gruplar veya metal oksitlerin dahil edilmesi, CV yanıtının şeklini değiştiren psödokapasitif özellikler kazandırır. Uygulamada, CV eğrilerinin yapısı yalnızca altta yatan yük depolama mekanizmasının bir parmak izi işlevi görmekle kalmaz, aynı zamanda gerçekleşen elektrokimyasal süreçlerin kinetiği ve tersinirliği hakkında nicel bilgiler de sunar (Gu vd. 2013, Contentin ve Saveant 2019). CV eğrisi geniş bir potansiyel aralığında neredeyse mükemmel dikdörtgen şeklindeyse, bu genellikle kimyasal etkileşimin çok az olduğu ve depolanan yükün uygulanan potansiyelle doğrusal olarak

arttığı baskın EÇTK davranışını işaret eder (Chen vd. 2013). Buna karşılık, geniş ve bazen üst üste binen redoks piklerinin ortaya çıkması, ek Faradaik süreçlerin de devrede olduğunu gösterir. Bu durum, elektron aktarım mekanizmaları yoluyla ek yük depolaması sağlayarak toplam kapasitansı artıran psödokapasitansı işaret eder (Augustyn vd. 2014). Batarya tipi elektrotlar, keskin, belirgin redoks pikleri ile karakterize edilen, pikler arası belirgin ayırım gösteren ve difüzyon kontrollü kinetiklere sahip CV eğrileri üretirken; psödokapasitörler çok daha düşük gerilim histerezisi gösterir ve genellikle simetrik piklere sahiptir, çünkü Faradaik tepkimeler oldukça tersinir ve yüzey özelliklerine bağlı bir şekilde gerçekleşir (Brousse vd. 2015). Özetle, süperkapasitörlerde CV eğrilerinin yapısı, temel yük depolama olaylarını derinlemesine yansıtır. Bu ilişkilerin anlaşılması yalnızca süperkapasitörlerdeki yük depolama için teorik çerçeveyi geliştirmekle kalmaz; aynı zamanda, EÇTK ve psödokapasitans arasındaki etkileşimin optimize edilerek yüksek performanslı süperkapasitörler için artan gereksinimleri karşılayacak yeni nesil enerji depolama cihazlarının geliştirilmesine yönelik pratik yol haritaları da sunar (Xie vd. 2018).

Bununla birlikte, bazı psödokapasitif malzemeler, EDL ile neredeyse aynı CV eğrilerine sahiptir. Bu nedenle, CV tekniği tek başına, çift tabakalı ve psödokapasitif süreçlerin toplam kapasitif katkılarını niceliksel olarak belirlemek için yeterli değildir. Daha doğru bir yaklaşım, akım yanıtının uygulanan potansiyel adımıyla doğrusal bir ilişki gösterip göstermediğini kontrol etmektir. Doğrusal bir ilişki, baskın bir çift tabakalı mekanizmaya işaret ederken; elektrot/elektrolit arayüzeyinde sınırlı difüzyon süreçleri, akım-tarama hızı doğrusal ilişkisinden sapmalarla belirlenebilir. Ancak, çift tabakalı ve Faradaik süreçler genellikle aynı zaman ölçeğinde gerçekleştiğinden, pratikte birbirinden ayırt edilmeleri zordur. CV tekniği aynı zamanda, kullanılan elektrolit malzemesi, aktif elektrot malzemesi ve diğer bazı önemli parametrelere bağlı olan çalışma potansiyel aralığının optimize edilmesinde de faydalı bir araçtır (Samantara ve Ratha 2018).



Şekil 2.9 a, b, d, e, g, h) farklı enerji depolama malzemelerine ait şematik CV ve c, f, i) ilgili GŞD eğrileri (Samantara ve Ratha 2018)

### 2.3.2 Galvanostatik şarj-deşarj (GŞD)

GŞD yani sabit akımla şarj-deşarj tekniğinde, süperkapasitör cihazı için sürekli şarj vedeşarj işlemleri gerçekleştirilir. Burada potansiyel, uygulanan sabit akıma bağlı olarak zamanla değişir. CV tekniğine benzer şekilde, bu teknikte elde edilen şarj vedeşarj eğrilerinin şekli, yük depolama süreci hakkında önemli bilgiler sağlar. Ayrıca bu teknik, IR düşüşü ('IR drop'), çift tabaka ve Faradaik yük depolama katkılarının yüzdesel oranı ile süperkapasitör cihazının ESR değeri hakkında da bilgi sunar. Ancak bu yöntemin, üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistemlere uygulandığında farklı sonuçlar verdiği bilinmektedir. Şarj-deşarj süreci boyunca sabit akım korunduğu için, potansiyel adımı değişimi kullanılan CV yönteminden farklı olarak GŞD tekniği, kapasitif özeliğin değerlendirilmesinde daha doğru sonuçlar vermektedir.

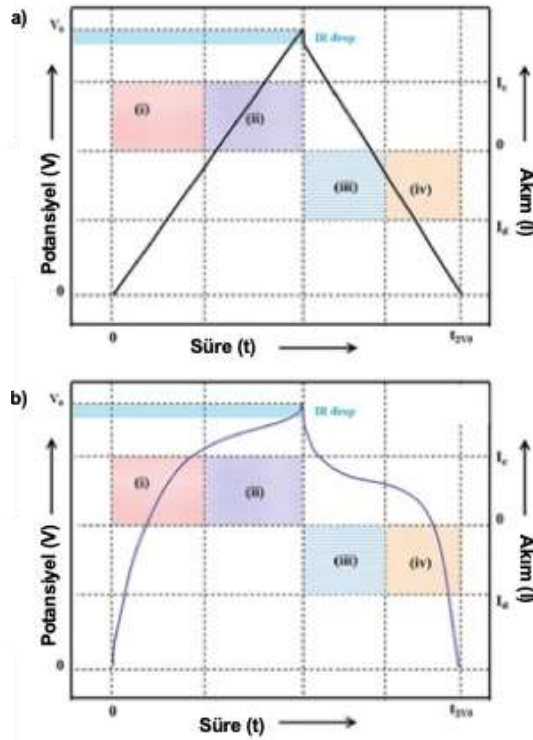
GŞD tekniği; kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve döngü ömrü gibi performans göstergelerini analiz etmek ve değerlendirmek için temel bir deneysel yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Kumar vd. 2021). EÇTK'ler söz konusu olduğunda, yük

depolama yalnızca iyonların yüksek yüzey alanına sahip elektrot yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyonu yoluyla sağlanır. Bu tamamen Faradaik olmayan mekanizma, sabit akım koşulları altında voltaj-zaman profilinde neredeyse ideal bir form ortaya koyar: üçgensel, doğrusal ve simetrik GŞD eğrileri oluşur. Bu yapı, voltaja bağlı olmayan sabit kapasitans davranışından kaynaklanır (Brza vd. 2021). Eğrilerdeki doğrusal yapı, beraberinde redoks tepkimelerinin bulunmaması sayesinde bozulmaz (Şekil 2.9c ve Şekil 2.10a); bu sayede cihaz, yükü hızlı ve düzgün bir kinetikle depolayıp boşaltabilir (Chodankar vd. 2020).

Buna karşılık, psödokapasitif malzemeler enerjiyi, elektrot yüzeyinde ya da yakınında gerçekleşen hızlı ve tersinir Faradaik redoks tepkimeleri yoluyla depolar. Bu Faradaik süreçler her ne kadar hızlı ve yüzey kontrollü olsa da şarj ve deşarj sırasında voltaj-zaman ilişkisinde karmaşıklığa neden olur. Bu nedenle, psödokapasitörlerin GŞD eğrileri, ideal üçgensel profilden sapma gösterir (Şekil 2.9f ve Şekil 2.10b); eğrilerde eğimli bölgeler, hafif plato yapıları veya eğrilikler gibi doğrusal olmayan özellikler ortaya çıkabilir. Bu da potansiyele bağlı kapasitans değişimini yansıtır (Augustyn vd. 2014, Chodankar vd. 2020). Bu doğrusal olmayan davranış, redoks tepkimelerinin yük depolama hızına voltaj bağımlılığı getirmesiyle ortaya çıkar. Böylece, sabit kapasitans senaryosundan saparak deşarj profilinin şeklini değiştirir. EÇTK tipi bir elektrot ile psödokapasitif bir malzemenin bir araya getirildiği hibrit süperkapasitörlerde hem ideal kapasitif davranışın hem de Faradaik redoks aktivitelerinin izlerini taşıyan GŞD eğrileri sergilenir (Kumar vd. 2021, Rudra vd. 2024, Manimekala vd. 2025). Bu tür hibrit sistemler, EÇTK'lerin hızlı şarj olma ve yüksek güç yoğunluğu avantajlarını, psödokapasitif depolamanın sağladığı yüksek enerji yoğunluğu ile birleştirmek üzere tasarlanmıştır. Elde edilen GŞD profilleri, farklı çalışma koşulları altında baskın olan yük depolama mekanizmasına dair önemli bilgiler sunar (Chodankar vd. 2020, Rudra vd. 2024).

Özetle, süperkapasitörlerde GŞD eğrilerinin yapısı, altta yatan yük depolama mekanizmasıyla doğrudan ilişkilidir. Yalnızca iyonların yüksek yüzey alanına sahip elektrotlarda fiziksel olarak adsorpsiyonuna dayanan saf EÇTK sistemleri, neredeyse ideal, doğrusal ve simetrik üçgensel GŞD eğrileri sergiler; bu eğriler minimum bozulma ve düşük ESR ile karakterizedir. Buna karşılık, psödokapasitif malzemeler hızlı ve

tersinir Faradaik tepkimelerin voltaj–zaman ilişkisini değiştirmesi nedeniyle ideal davranıştan sapmalar gösterir; bu da doğrusal olmayan profiller, platolar veya eğrilikli bölgelerle sonuçlanır. Her iki mekanizmayı birleştiren hibrit sistemler ise karma bileşik GşD yanıtları üretir; bu yanıtlar, her bir yük depolama sürecinin grel katkısını anlamamıza olanak tanır ve gc ile enerji yoğunluğu arasında dengeli bir performans için bir yol sunar.



şekil 2.10 a) EÇTK ve b) hibrit sperkapasitre ait GşD analiz sonuçlarının şematik gösterimi (Samantara ve Ratha 2018)

### 2.3.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ('electrochemical impedance spectroscopy', EIS), çok küçük genlikte bir AC (alternatif akım) sinyalinin (doğrusallığın korunması amacıyla) süperkapasitör cihazına uygulanarak frekans tepkisinin incelendiği bir tekniktir. EIS tekniği sayesinde, süperkapasitör cihazının faz açısı ve karmaşık empedansı, genellikle 0.01 ile 1000 Hz arasında değişen uygulanan frekans aralığına göre test edilebilir. Bu teknik ile iki temel grafiksel gösterim elde edilir: Bode diyagramı ve

Nyquist diyagramı. Bode diyagramı faz açısı ile frekans arasındaki ilişkiyi ortaya koyarken, Nyquist diyagramı sistemdeki empedansın sanal bileşeni ( $Z''$ ) ile gerçek bileşeni ( $Z'$ ) arasındaki ilişkiyi görselleştirir Süperkapasitör cihazının şarj-deşarj işlemi sırasında kaydedilen frekans tepkisi, düşük genlikli bir AC sinyal ile üst üste bindirilmiş uygulanan potansiyel tarama hızından kaynaklanır. Dolayısıyla elde edilen tepki, CV tekniğinde uygulanan potansiyel tarama hızı ile doğrudan ilişkilendirilebilir. Bode diyagramı, incelenen sistemin kazanç ve faz tepkisinin hesaplanmasında oldukça etkilidir. Belirli frekans değerlerindeki faz kaymaları, cihazın kapasitif olup olmadığını ortaya koyabilir (Samantara ve Ratha 2018).

EIS tekniği, özellikle bir süperkapasitör cihazının ESR değerinin hesaplanmasında oldukça faydalıdır. İlginç bir şekilde, EÇTK, psödokapasitörler ve pillerin empedans spektrumlarının tüm frekans aralığı boyunca neredeyse benzer davranışlar sergilediği gözlemlenmiştir. ESR terimi, genellikle empedans spektrumlarının başlangıç noktasından olan kayma değeriyle karakterize edilen çözeltideki direnç ( $R_s$ ) ile eş anlamlıdır (Samantara ve Ratha 2018).

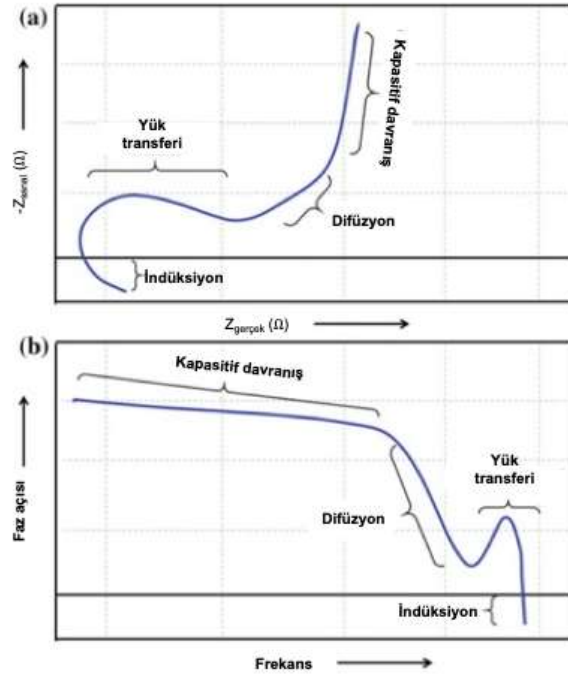
Nyquist diyagramı, süperkapasitör cihazında gerçekleşen çeşitli süreçlerin anlaşılmasında yardımcı olur. Genel olarak, empedans spektrumunun üç ana bölgesi dikkate alınır: yüksek frekans bölgesinde ortaya çıkan yarım daire şekilli bölge, orta frekans bölgesinde  $45^\circ$  eğimli doğrusal bir bölüm (Warburg elemanı olarak adlandırılır), ve düşük frekans bölgesinde yüksek eğimli başka bir doğrusal bölüm, bu da EÇTK karşılık gelir. Ayrıca, mikro-Henry ( $\mu\text{H}$ ) mertebesinde olan indüktif etkilerden dolayı ortaya çıkan, elektrotlar arasındaki endüktif etkileşim kaynaklı fazladan bir bölüm olan indüktif kuyruk gözlemlenebilir. Bu durum, elektrotlar arasında düzgün olmayan ayırım ya da kenar atomlarında gelişen anormal manyetizmadan kaynaklanabilir. Şekil 2.11, sırasıyla Nyquist ve Bode diyagramları cinsinden tipik frekans tepkilerini göstermektedir. Çoğu sistemde benzer desenlerle karşılaşılsa da bazı durumlarda katı elektrolit ara yüzeyi gibi yaygın frekans aralığı dışında frekansa bağlı süreçler meydana gelebilir (Samantara ve Ratha 2018).

Şekil 2.11a'da gösterildiği üzere Nyquist diyagramında, frekans tepkisinin yarı dairesel kısmı, elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan yük aktarım direncini ( $R_{ct}$ ) temsil etmektedir. Bu yarı dairesel bölge, genellikle süperkapasitör cihazlarında gözlemlenir. Bode diyagramında da görülebilir; ancak burada sivri bir tepe olarak değil, çeşitli sınırlayıcı faktörlerden dolayı daha belirsiz bir şekilde ortaya çıkar (Krishnamoorthy vd. 2017, Shuai vd. 2017).

İkinci unsur olan Warburg empedansı, cihaz içinde gerçekleşen katı hal difüzyon süreçleriyle ilişkilidir. Bu nedenle, tipik çift tabakalı kapasitörlerde elektrolit bölgesinde bir derişim gradyanı bulunmadığından Warburg empedansı genellikle Nyquist diyagramında görülmez (Song ve Bazant 2013). Ancak, elektrot yüzeyinde gerçekleşen katı hal difüzyonu nedeniyle toplu elektrolit içerisindeki derişim gradyanının değişmesi, Warburg elemanın  $x$ -ekseni ile  $45^\circ$  açı yapacak şekilde görünmesine neden olabilir.

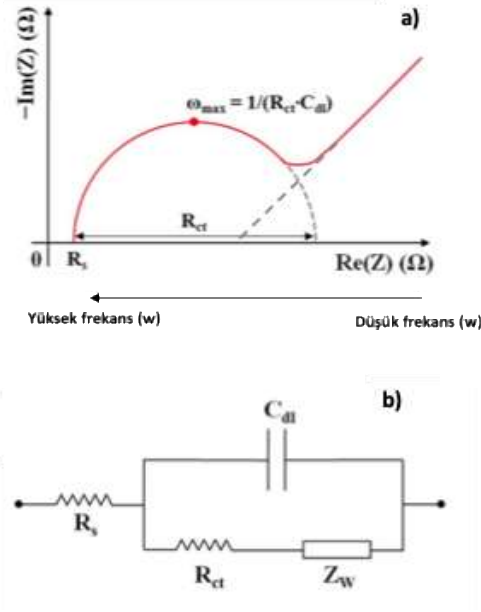
EÇTK'de olduğu gibi, gerçek psödokapasitif malzemelerde Warburg empedansının yokluğu, bu malzemelerin yalnızca yüzey redoks tepkimelerine dayanmasından kaynaklanır. Bu durumda, Warburg elemanın yerini üçüncü bir empedans türü alır. Bununla birlikte, bu psödokapasitif malzemelerin difüzyon kontrollü olmadığını kesin olarak söylemek doğru değildir. Song ve Bazant teorik modellerinde, elektrot malzemesi homojen partiküllerden oluştuğunda bu üç frekans tepkisinin net bir şekilde ayırt edilebileceğini belirtmişlerdir (Song ve Bazant, 2013). Ancak, elektrot çok sayıda tane sınırı içeren partiküllerden oluşuyorsa (bu durum çoğu süperkapasitör elektrotu için geçerlidir) bu üç bölgeyi ayırmak zorlaşabilir (Samantara ve Ratha 2018). Bu tür durumlarda, Warburg empedans eğimi üçüncü bölgeyle birleşecek kadar artabilir ve sistemde difüzyon süreci gerçekleşmediği izlenimini yaratabilir. İdeal bir çift tabakalı kapasitör için, empedans spektrumu yalnızca pozitif hayali empedans eksenineyle çakışan ve gerçek empedans eksenini orijinden (sıfır noktası) kesen düz bir çizgi şeklinde gözlemlenmelidir; bu, saf kapasitif davranışı gösterir. Bu durum, Bode diyagramında da faz açısının kademeli olarak artarak  $90^\circ$ 'ye ulaşması şeklinde gözlenebilir. Bazen, faz açısının  $45^\circ$  eğimle plato oluşturduğu durumlar da görülebilir ki bu, psödokapasitif davranışla ilişkilendirilebilir (Chang vd 2014, Dubal vd. 2017). EIS tekniği genellikle bir

süperkapasitör cihazının gücünün belirlenmesinde kritik olan ESR değerini hesaplamak amacıyla kullanılır. Bu hem iki hem de üç elektrotlu sistemler için yapılabilir.



Şekil 2.11 Süperkapasitörler ve piller için sırasıyla a) Nyquist ve b) Bode eğrilerinin şematik gösterimi (Samantara ve Ratha 2018)

EIS analizi, karmaşık elektrokimyasal sistemlerin davranışını modellemek için analog bir elektrik devresi ile benzeştirme olanağı sağlar. Bu kapsamda Şekil 2.12’de örnek Nyquist grafiği ve eşdeğer elektrik devresi sunulmuştur. Bu sayede, elektroaktif malzemelerin ESR,  $R_{ct}$ , çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ) ve faz açısı ( $\theta$ ) gibi parametreler detaylı olarak analiz edilerek, şarj depolama mekanizmaları daha iyi anlaşılabilir (Randviir ve Banks 2013). Bu teknik, süperkapasitörlerde kullanılan malzemelerin hem kapasitif hem de direnç özelliklerini incelemek için güçlü bir yöntem sunar. Elde edilen sonuçlar, malzemenin yüksek performanslı enerji depolama cihazlarında kullanım potansiyelini ortaya koyar ve optimizasyon için yönlendirici olur.



Şekil 2.12 a) Nyquist grafiğinin bileşenlerini ve b) eşdeğer elektrik devresi (Randviir ve Banks 2013)

### 2.3.4 Kapasitans değerinin belirlenmesi

Kapasitansın değerlendirilmesinin hem iki elektrotlu hem de üç elektrotlu düzeneklerle, CV ve GŞD ölçümleri sırasında elde edilen ilgili akım-gerilim ( $i-V$ ) yanıtı yardımıyla yapılabilir. Ayrıca, iki elektrotlu düzenekler, gerçek bir süperkapasitör cihazını temsil eden yapı olarak kabul edilirken; üç elektrotlu düzenekler yalnızca malzeme karakterizasyonu amacıyla kullanılır ve bir malzemenin yük depolama açısından uygunluğunu değerlendirmek için ilk adımı oluşturur. Hem CV hem de GŞD testleri, çalışma potansiyel aralığını optimize etmek amacıyla uygulanabilir. Eğer ' $C_T$ ' bir süperkapasitör cihazının toplam kapasitansını temsil ediyorsa, bu kapasitans değeri uygulanan potansiyel ve yük durumu cinsinden Eşitlik 2.1'da belirtildiği şekilde ifade edilir.

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

Özgül kapasitans ( $C$ ) Eşitlik 2.1'dan, paydanın uygun bir parametre (örneğin; kütle, hacim, yüzey alanı veya uzunluk) ile çarpılması yoluyla hesaplanır ve buna karşılık gelen

özgül kapasitans birimi belirlenebilir (Eşitlik 2.2). Burada,  $\Delta Q$  yükteki değişimi (Coulomb, C),  $\Delta V$  ise potansiyel farkındaki değişimi (Volt, V) ifade etmektedir.

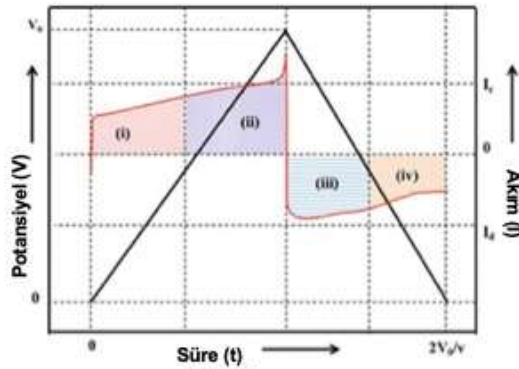
$$C = \frac{\Delta Q}{\beta \Delta V} \quad (2.2)$$

Burada  $\beta$ , kütle, hacim, alan veya uzunluğu temsil eden parametreyi ifade eder ve bu doğrultuda kapasitans; sırasıyla gravimetrik (kütleyle bağlı), volumetrik (hacme bağlı), alansal (yüzey alanına bağlı) veya lineer (uzunluğa bağlı) kapasitans olarak adlandırılabilir (Samantara ve Ratha 2018).

CV analizi ile özgül kapasitansın hesaplanması, CV verilerinden eğrinin altındaki alanın matematiksel olarak integrasyonu yoluyla yapılabilir. Tipik bir döngüsel voltammogramdan C hesaplanmasına yönelik karşılık gelen matematiksel ifade Eşitlik 2.3'te verilmiştir.

$$C = \frac{\text{CV eğrisi altındaki mutlak alan}}{2 \times \text{tarama hızı} \times \text{çalışma potansiyel aralığı}} = \frac{\int_0^{2V_0} I(V) dV}{2 \times v \times V_0} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'te verilen ifadede, paydadaki 2 katsayısı, CV eğrisinin anot (ilk potansiyelden son potansiyele) ve katot (son potansiyelden ilk potansiyele) taramalarından oluşan tekrar eden alanını normalize etmek amacıyla çarpılır. Ancak, farklı segmentlerin entegrasyonu sırasında bazı tutarsızlıklar gözlemlenmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 CV analiz sonucunu gösteren şematik gösterim (Samantara ve Ratha 2018)

Eğer elektrot malzemesinin kütlesi normalize edici parametre olarak alınır, her bir elektrot yüzeyinde "m" kadar kütle yüklemesi olan iki terminalli bir süperkapasitör cihazı için özgül kapasitans Eşitlik 2.4'da verildiği gibi hesaplanabilir.

$$C = \frac{C_T}{2m} \quad (2.4)$$

Eğer  $C_1$  ve  $C_2$ , iki elektrotlu cihazdaki elektrotların kapasitansları ise, cihazın net kapasitansı bu kapasitansların seri eşdeğeri olur (Eşitlik 2.5). Cihazın simetrik olduğu, yani her iki elektrotun da aynı malzeme bileşimine ve yüklemesine sahip olduğu varsayıldığında ise Eşitlik 2.6 elde edilir. Eşitlik 2.6'de elde edilen değer yerine konulursa Eşitlik 2.7 elde edilir.

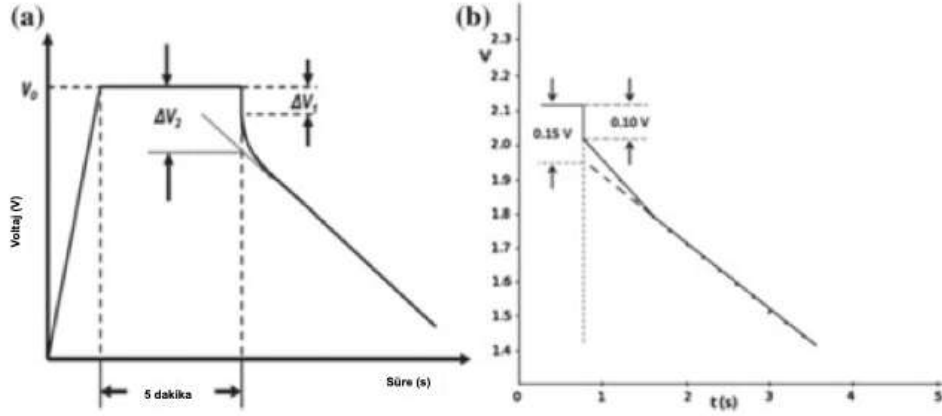
$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{2}{C} \rightarrow C_T = \frac{C}{2} \quad (2.6)$$

$$C = \frac{1}{4} \frac{C_T}{m} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'de verilen özgül kapasitans ifadesi, tek bir elektrot (örneğin, tipik bir üç elektrotlu cihazda) için özgül kapasitans değerinin, aynı malzeme ve aynı kütle yüklemesine sahip iki elektrotlu bir cihaza kıyasla dört kat daha yüksek olabileceğini göstermektedir (Samantara ve Ratha 2018).

GŞD analizi ile özgül kapasitansın hesaplanması, CV eğrileri için kullanılan hesaplama tekniklerine kıyasla daha basit ve doğrudur. GŞD ölçümünden elde edilen grafik, uygulanan sabit bir akım altında potansiyelin zamana bağlı değişimini gösterir. GŞD eğrisinin dikkatli bir şekilde incelenmesi, iç dirençten kaynaklanan IR düşüşü hakkında ilave bilgi sağlar (ki bu direnç genellikle ESR olarak da bilinir). Ticari bir süperkapasitörde tipik bir IR düşüşü, Şekil 2.14'de Skeleton Tech örneği üzerinden gösterilmiştir (Samantara ve Ratha 2018).



Şekil 2.14 a) GSD analiz sonucu ve IR düşüşü, b) Skeleton Tech 1600F SC üzerinden deşarj kısmının gerçek bir duruma ait GSD analiz sonucu (Samantara ve Ratha 2018)

GSD analizi ile toplam kapasitans Eşitlik 2.8 yardımıyla hesaplanır. Burada,  $I$  süperkapasitör cihazına uygulanan sabit akımı,  $\Delta V/\Delta t$  ise deşarj eğrisinin eğimini temsil eder. Şarj-deşarj süreci sırasında, ESR nedeniyle IR düşüşü kaçınılmazdır. Bu nedenle, doğru yöntem, Eşitlik 2.8'teki paydadana IR düşüşünü çıkarmak ve zaman ile potansiyel artışlarının doğru/düzeltilmiş değerleri yardımıyla eğimi hesaplamaktır (Samantara ve Ratha 2018).

$$C = \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}} = \frac{I \Delta t}{\Delta V} \quad (2.8)$$

### 2.3.5 Enerji ve güç yoğunluğunun belirlenmesi

Elektrokimyasal performansın belirlenmesinde, kapasitansın hesaplanmasının yanında enerji yoğunluğu (birim kütle başına biriken enerji) ve güç yoğunluğunun (birim kütle başına biriken güç) da belirlenmesi oldukça önemlidir. Enerji yoğunluğu ( $E$ ; Wh/kg) ve güç yoğunluğu ( $P$ ; W/kg) sırasıyla Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10 kullanılarak hesaplanır. Verilen denklemlerde  $C$  (F) hücrenin toplam kapasitansı;  $\Delta V$  (V) ise hücre çalıştırma potansiyel aralığı ve  $\Delta t$  (s) deşarj eğrisinde potansiyelin tamamen azalması için geçen süreye karşılık gelmektedir (Çıplak ve Yıldız, 2019, Majumdar, 2020).

$$E = \int QdV = \int CVdV = \frac{1}{2}C(\Delta V)^2 \quad (2.9)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (2.10)$$

Süperkapasitörlerde enerji yoğunluğu henüz teorik olarak tahmin edilen yüksek değerlere ulaşmamıştır. Bu nedenle, süperkapasitörlerin güç yoğunluğu ve döngü ömründen ödün vermeden yüksek yük depolama kapasitesi ve dolayısıyla daha yüksek enerji yoğunluklarına yönelik talep bu alanda araştırmaları artırmaktadır. İstenilen bu hedefe ulaşmak için iki geleneksel yol vardır; bunlar i) kapasitansı artırmak ve ii) çalışma potansiyel aralığını genişletmektir. Enerji yoğunluğu (Eşitlik 2.9) ilişkisi ile bağıntılı olması nedeniyle C ve V'nin karesi ile orantılıdır. C'nin artırılması çalışma potansiyel aralığına, elektrot sistemine (simetrik ve asimetrik) ve elektrolit seçimine (sulu, organik, iyonik veya redoks katkı elektrolitleri) bağlı olmakla birlikte elektrot malzemesinin uygun şekilde tasarlanmış yapı ve gözenekliliğe, ıslanabilirliğe ve heteroyapılara sahip olmasıyla sağlanabilir. Bu nedenle, süperkapasitör performansında elektrot malzemelerinin seçimi oldukça önemli rol oynamaktadır. Elektrot malzeme seçiminin ve tasarımının mümkün olması için süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmalarının bilinmesi ve buralarda kullanılan elektrot malzemelerinin avantaj ve dezavantajlarının iyi bilinmesi gerekmektedir (Ghosh vd. 2020).

## 2.4 Süperkapasitör Elemanları

### 2.4.1 Elektrolit

Süperkapasitörler, verimli iyon taşınımı, etkili yük depolama ve uzun vadeli çalışma kararlılığı için uygun bir elektrolite ihtiyaç duyar. Seçilen elektrolit, özgül kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, döngü ömrü ve güvenlik gibi temel performans göstergelerini doğrudan etkiler. Yaygın olarak kullanılan elektrolitler arasında sulu elektrolitler (asidik, bazik ve nötr varyantlar), organik elektrolitler, oda sıcaklığında iyonik sıvılar (IL), katı hal ve jel polimer elektrolitler ile psödokapasitif özellikler taşıyan redoks-aktif elektrolitler yer alır.

Her bir elektrolit türü, avantaj ve dezavantajlar açısından kendine özgü bir denge sunar: sulu elektrolitler yüksek iyon iletkenliği ve düşük ESR sağlarken, dar bir voltaj penceresi

ile sınırlıdır; organik elektrolitler daha yüksek çalışma voltajları ve artan enerji yoğunlukları sunar ancak genellikle düşük iyon iletkenliği ve güvenlik riskleriyle karşı karşıyadır; iyonik sıvılar geniş elektrokimyasal kararlılık ve düşük uçuculuk gibi avantajlar sunar ancak yüksek viskozite gibi zorluklar taşır; katı hal/jel polimer elektrolitler ise mekanik dayanıklılık ve esneklik sağlar fakat iyon hareketliliği açısından sınırlayıcıdır (Mendhe ve Panda 2023).

#### **2.4.1.1 Süperkapasitör uygulamasında kullanılan elektrolit çeşitleri**

Sulu elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlikleri, düşük maliyetleri ve çevresel olarak zararsız olmaları nedeniyle süperkapasitörlerde en yaygın kullanılan elektrolit türlerinden biridir. Bu elektrolitler genellikle suda çözünebilir tuzlar, asitler veya bazlardan oluşur. Sulu elektrolitler asidik (örneğin  $H_2SO_4$ ), bazik (örneğin  $KOH$ ) ve nötr (örneğin  $Na_2SO_4$ ) olmak üzere üç alt türe ayrılır (Pal vd. 2019, Jadhav vd. 2020). Asidik sulu elektrolitler, örneğin 1 M  $H_2SO_4$ , olağanüstü iyon iletkenliği sağlar ve hızlı iyon taşınımını teşvik eder; bu da çok düşük ESR sayesinde yüksek güç yoğunluklarına dönüşür (Jalal vd. 2021). Ancak, sulu sistemlerin çalışma voltajı genellikle yaklaşık 1.0–1.2 V ile sınırlıdır; çünkü daha yüksek potansiyellerde su elektrolizi meydana gelir. Bu durum, özgül kapasitansın yüksek olmasına rağmen enerji yoğunluğunu sınırlar (Mendhe ve Panda 2023). Bazik elektrolitler, örneğin  $KOH$  ve  $LiOH$  çözeltileri, yüksek iletkenlik açısından benzer avantajlar sunar ve ayrıca belirli metal oksitler gibi bazı elektrot malzemeleriyle daha uyumludur (Jalal vd. 2021). Nötr sulu elektrolitler, yüksek derecede reaktif olan  $H^+$  veya  $OH^-$  iyonlarının varlığını en aza indirerek, bazen daha geniş elektrokimyasal potansiyel pencerelerine ulaşabilirler ve daha az aşındırıcıdır; bu da uzun vadeli kararlılık ve döngü ömrü açısından avantaj sağlar (Kar 2020, Jadhav vd. 2020). Sulu elektrolitlerin seçimi, esas olarak yüksek iyonik iletkenlik, işleme kolaylığı ve güvenlik ihtiyacına dayanır.

Organik elektrolitler, organik çözücüler (örneğin asetonitril (ACN) veya propilen karbonat (PC)) ile çözülmüş organik tuzların (örneğin tetraetilamonyum tetrafloroborat ( $TEABF_4$ )) bileşkesinden oluşur. Bu elektrolitler, genellikle önemli ölçüde daha geniş bir elektrokimyasal çalışma voltaj aralığı (çoğunlukla 2.5 ila 2.9 V aralığında veya daha da

yüksek voltajlarda çalışabilirler) sunabildikleri için tercih edilir. Bu durum, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğunu doğrudan artırır (Kar 2020, Jadhav vd. 2020, Mendhe ve Panda 2023). Daha yüksek hücre voltajlarını destekleyebilmelerine rağmen, organik elektrolitler genellikle daha düşük iyonik iletkenlik ve sulu sistemlere kıyasla daha yüksek viskozite gibi dezavantajlara sahiptir. Bu durum, ESR'nin artmasına ve dolayısıyla güç yoğunluğunun azalmasına neden olabilir (Pal vd. 2019, Kar 2020). Kullanımlarını daha da karmaşık hâle getiren bir diğer unsur ise nem içeriğinin sıkı bir şekilde kontrol edilmesi gerekliliğidir. Eser miktarda su, istenmeyen yan tepkimelere ve kaçak akımlara yol açarak elektrokimyasal kararlılık penceresinin bozulmasına neden olabilir (Scibioh ve Viswanathan 2020, Mendhe ve Panda 2023).

IL, oda sıcaklığında veya yakınında sıvı hâlde kalan bir sınıf organik tuz olup, son yıllarda süperkapasitör uygulamaları için önemli ölçüde ilgi görmüştür (Yu ve Chen 2019, Mishra vd. 2020). Örneğin, EMI-TFSI gibi iyonik sıvılar, genellikle 3.5 V'yi aşan geniş elektrokimyasal kararlılık pencerelerine sahiptir ve uçuculuk ve yanıcılık göstermemeleri cihazın güvenlik profilini önemli ölçüde iyileştirir (Kar 2020, Mendhe ve Panda 2023). Ancak, IL'lerle ilgili zorluklar çoğunlukla nispeten yüksek viskoziteleri ve sulu hatta organik elektrolitlere kıyasla daha düşük iyonik iletkenlikleri ile ilişkilidir (Yu ve Chen 2019, Mishra vd. 2020). Ayrıca, birçok IL'nin hacimli iyon boyutları, iyon hareketliliğini zorlaştırabilir; bu da ESR'yi artırır ve süperkapasitörün güç yoğunluğunu sınırlandırır (Pal vd. 2019, Mendhe ve Panda 2023). Bu sorunlara rağmen, IL'lerin organik çözücülerle (örneğin ACN veya PC) karıştırılması, viskoziteyi düşürerek genel iletkenliği artırmakta ve geniş çalışma voltaj aralığından ödün vermeden performansı iyileştirmektedir (Yu ve Chen 2019, Mendhe ve Panda 2023). IL'ler genellikle, çalışma voltajının ve termal kararlılığın kritik olduğu ve uçucu organik çözücülerle ilişkili güvenlik sorunlarının önlenmesinin gerektiği uygulamalarda tercih edilir. Elektrokimyasal kararlılık ile termal dayanımın benzersiz bileşimi, yüksek voltajlı ve yüksek sıcaklıklı uygulamalara yönelik yeni nesil süperkapasitörler için onları son derece cazip kılmaktadır (Mendhe ve Panda 2023).

Katı hal ve jel polimer elektrolitler, elektrolit sızıntısıyla ilgili sorunları ortadan kaldırarak ve mekanik kararlılığı artırarak alternatif bir yaklaşım sunar; bu da özellikle esnek,

giyilebilir ve mikro ölçekli süperkapasitör uygulamaları için son derece önemlidir. Katı hâl ve jel polimer elektrolitlerin temel olarak seçilme nedeni, özellikle sızıntı ve mekanik arıza gibi faktörlerin uzun ömür ve çalışma kararlılığı açısından ciddi risk oluşturduğu durumlarda, esnek, güvenli ve sağlam süperkapasitör cihazları elde etmeye yönelik gereksinimdir (Kar 2020, Scibioh ve Viswanathan 2020, Mendhe ve Panda 2023).

Redoks-aktif elektrolitler, geleneksel EÇTK ek olarak kapasitansı artırmak amacıyla hidrokinon, metilen mavisi veya iyodür/iyot çiftleri gibi redoks-ara türleri içeren ve tersinir Faradaik tepkimelere katılan sistemlerdir (Kar 2020). Bu tür elektrolitler, süperkapasitörün psödokapasitansını önemli ölçüde artırabilir. Ancak, redoks-aktif elektrolitler daha yüksek yük depolama potansiyeli sunsa da genellikle şu zorluklarla birlikte gelirler: redoks-aktif türlerin bozunmasına bağlı sınırlı döngü ömrü ve dar çalışma potansiyel aralığı (Mendhe ve Panda 2023). Bu nedenle, redoks-aktif elektrolitler genellikle dikkatle tasarlanır ve diğer elektrolit türleriyle birleştirilerek hibrit sistemlerde kullanılır. Böylece, eklenen psödokapasitansın avantajları, kararlılık ve güvenlikle ilgili olası dezavantajlarla dengelenmiş olur (Scibioh ve Viswanathan 2020).

#### **2.4.1.2 Elektrolit seçimini etkileyen faktörler**

Belirli bir süperkapasitör uygulaması için elektrolit seçimi, cihaz performansını birlikte belirleyen çok sayıda parametreye bağlıdır. Aşağıdaki faktörler, elektrolit tercihinde yönlendirici öneme sahiptir:

- İyonik iletkenlik ve viskozite: Süperkapasitörlerde düşük viskozite ve yüksek iyonik iletkenlik, ESR azaltılması ve yüksek güç yoğunluğuna ulaşılması açısından kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, hızlı şarj-deşarj gerektiren uygulamalarda genellikle düşük viskoziteli ve yüksek iletkenlikli elektrolitler tercih edilir.
- Elektrokimyasal kararlılık: Yüksek enerji yoğunluğu hedeflendiğinde, geniş çalışma potansiyel aralığı sunan elektrolitler seçilmeli; ancak bu durumda iletkenlikle ilgili kısım ayrıca değerlendirilmelidir.
- İyon boyutu ve gözenek uyumu: Etkili iyon taşınımı ve elektrot yüzey alanının tam kullanımı, elektrolit iyon boyutunun elektrotun gözenekli yapısıyla uyumuna bağlıdır. Küçük iyonlar, nanoporöz karbon yapılar içerisine daha kolay nüfuz edebilir

ve daha yüksek etkin kapasitans sağlar. Öte yandan, aşırı büyük iyonlar, iyon difüzyonunu engelleyerek erişilebilir yüzey alanını azaltır (Pal vd. 2019, Scibioh ve Viswanathan 2020).

- Kimyasal kararlılık ve uyumluluk: Elektrolitin kimyasal kararlılığı -oksidasyona, indirgenmeye ve elektrot malzemeleriyle yan tepkimelere karşı direnci dâhil- önemli bir etkidir. (Jadhav vd. 2020, Jalal vd. 2021).
- Güvenlik, maliyet ve çevresel etkenler: Elektrolitin yanıcılık, toksisite ve uçuculuk gibi güvenlik özellikleri de seçimde önemli rol oynar. Sulu elektrolitler genellikle güvenli ve düşük maliyetlidir. Buna karşın birçok organik elektrolit yanıcıdır ve sıkı işleme koşulları gerektirir. İyonik sıvılar ise uçucu ve yanıcı olmamakla birlikte genellikle daha pahalıdır ve bu nedenle yalnızca yüksek güvenlik ve performans talep eden özel uygulamalarda tercih edilir (Kar 2020, Mendhe ve Panda 2023).
- Mekanik özellikler ve cihaz yapısı: Süperkapasitörün uygulama alanına göre tercih edilmelidir.

Sonuç olarak, süperkapasitörlerde elektrolit seçimi çok boyutlu bir süreçtir ve performans, güvenlik, mekanik dayanıklılık ve maliyet faktörlerinin dikkatle değerlendirilmesini gerektirir.

#### **2.4.2 Seperatör**

Süperkapasitörlerde kullanılan seperatörler, bu enerji depolama cihazlarının güvenli, kararlı ve verimli şekilde çalışması açısından kritik öneme sahiptir. Seperatörler, elektrotlar arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak kısa devreleri önlerken, aynı zamanda iyonların serbestçe hareket etmesini sağlayarak hızlı şarj-deşarj döngülerine katkıda bulunur. Süperkapasitörlerin etkin çalışabilmesi için seperatörlerin bir dizi temel gerekliliği karşılaması gerekir. İlk olarak, seperatörlerin yüksek iyonik iletkenlik göstermesi şarttır. Bu özellik, elektrolit iyonlarının elektrotlar arasında hızlıca taşınabilmesini sağlayarak cihazın performansını artırır. Bununla birlikte, düşük elektriksel iletkenlik de en az iyonik iletkenlik kadar önemlidir; çünkü elektronların seperatörden geçişi kısa devrelere ve güvenlik sorunlarına yol açabilir. Mekanik dayanım, seperatörlerin üretim sürecinde oluşabilecek gerilimlere ve cihazın çalışma sırasında maruz kaldığı mekanik deformasyonlara karşı direnç göstermesini sağlar. Özellikle esnek

elektronik uygulamalarda, yüksek çekme dayanımı ve uygun kopma uzaması, uzun servis ömrü boyunca yapısal bütünlüğün korunmasında kritik rol oynar (Jangid vd 2021, Ahankari vd. 2022). Termal kararlılık da seperatörler için önemli bir özelliktir. Aşırı şarj durumlarında oluşabilecek yüksek sıcaklıklara veya ani termal şoklara karşı direnç gösterebilen malzemeler, cihaz güvenliğini sağlamak açısından tercih edilir. Özellikle 90 °C üzerindeki sıcaklıklarda minimal büzülme veya deformasyon sergileyen seperatörler öne çıkar (Kar 2020). Kimyasal kararlılık ve elektrolit karşısında inertlik, seperatörlerin uzun ömürlü çalışmasını destekler. Kimyasal tepkimelere karşı dirençli yapılar, gözeneklilik kaybını önleyerek performans düşüşünü engeller (Ahankari vd. 2022). Ayrıca, düşük temas açısı ile yüksek ıslanabilirlik sağlayan seperatörler, elektrolitin etkin şekilde emilmesini mümkün kılarak iç direnci düşürür ve enerji depolama kapasitesini artırır (Jangid vd 2021). Süperkapasitör uygulamalarında ıslanabilirlik, elektrot yüzeyinin elektrolitle temas edebilme yeteneğini ifade eder. Yüksek ıslanabilirlik, iyonların elektrot yüzeyine kolayca erişmesini sağlayarak iyon taşınımını artırır ve böylece kapasitans ve hız performansı iyileştirilir. Özellikle gözenekli ve hidrofilik yapılar, elektrolitin elektrot malzemesinin gözeneklerine ulaşımını kolaylaştırarak etkin yüzey alanını artırır. Seperatör kalınlığı da önemli bir tasarım parametresidir. İnce filmler, iyon difüzyon mesafesini azaltarak hücre iç direncini düşürür (Kar 2020, Ahankari vd. 2022). Ancak yüksek gözeneklilik ile mekanik dayanım arasında denge kurmak zordur. Artan gözeneklilik iyon taşınımını ve elektrolit tutma kapasitesini iyileştirirken, mekanik dayanımı azaltabilir (Jangid vd 2021). Bu nedenle, seperatör tasarımında gözeneklilik, mekanik sağlamlık, kimyasal dayanım, üretim kolaylığı, çevre dostu olması ve maliyet gibi faktörler dikkate alınarak optimal denge kurulmalıdır (Ahankari vd. 2022).

Zaman içinde, süperkapasitör seperatörlerinin geliştirilmesinde farklı malzeme sistemleri ve üretim teknikleri kullanılmıştır. Bu seperatörler genel olarak yedi ana kategoriye ayrılabilir: Yoğun polimer tabanlı seperatörler, gözenekli polimer tabanlı seperatörler, kompozit ve polimer-seramik seperatörler, elektro-eğrilmiş nanolif seperatörler, jel polimer elektrolit seperatörler, biyobazlı seperatörler ve gelişmiş fonksiyonel seperatörler. Son literatürde değerlendirilen geniş seperatör çeşitliliği göz önüne alındığında, "en çok tercih edilen" seperatörü belirlemek zordur ve bu seçim büyük ölçüde

uygulamaya ve hedeflenen performans kriterlerine bağlıdır. Geleneksel süperkapasitörlerde, özellikle oda sıcaklığında çalışan ve sulu ya da organik elektrolit kullanan sistemlerde, polimer bazlı membranlar hâlâ temel standart olarak kabul edilmektedir. Bu durum, polimer membranların kimyasal, termal ve mekanik kararlılıklarının yanı sıra üretim kolaylığı ve düşük maliyet gibi avantajlarına dayanmaktadır (Ahankari vd. 2022). Bu grupta poliolefin bazlı seperatörler özellikle polipropilen ve polietilen esaslı olanlar dikkat çekmektedir. Bu seperatörler, yüksek gözeneklilik (%40–60), düşük kalınlık (genellikle 25 µm altında) ve modifikasyonla iyileştirilmiş elektrolit ıslanabilirliği gibi özelliklerin dengeli bir bileşkesini sunar (Kar 2020, Jangid vd 2021). Genel olarak, süperkapasitör seperatörleri için tek bir uygun çözüm bulunmamaktadır. Ancak iyonik iletkenlik, elektrolit emilimi (elektrot malzemesinin gözenekli yapısı aracılığıyla elektroliti içine alma ve tutma yeteneği), mekanik dayanım ve termal kararlılık arasında sağlanacak denge, malzeme seçiminde temel ilke olarak öne çıkmaktadır. Bu nedenle, araştırmacıların ve tasarımcıların süperkapasitörün çalışma koşulları ve performans hedeflerine uygun seperatör malzemesini bilinçli şekilde seçmesi gerekmektedir (Jangid vd. 2021, Zhao vd. 2021).

### **2.4.3 Akım toplayıcı**

Akım toplayıcılar, süperkapasitörlerde aktif malzemeden akımı alarak harici devreye ileten ve cihazın genel elektrokimyasal performansını doğrudan etkileyen iletken bileşenlerdir. Genel olarak literatürde yaygın olarak tercih edilen üç çeşit akım toplayıcı varlığından söz edilebilir. İlk ve en yaygın olarak kullanılanı metalik akım toplayıcılarıdır. Metalik akım toplayıcılar (Al, Ni, Cu), yüksek iletkenlik sağlarlar; ancak yüksek temas direnci ve korozyon sorunları oluşturabilirler. İkincisi, karbon bazlı akım toplayıcılarıdır. Bu akım toplayıcılar hafiflik ve yüzey alanı avantajı sunarak özellikle grafen hidrojel elektrotlarla yüksek performans göstermektedirler. Son olarak kullanılan akım toplayıcılar ise polimer ve kompozitlerdir. Bu akım toplayıcılar özellikle esnek süperkapasitörlerde, esneklik ve mekanik dayanım gereksinimlerini karşılamak için tercih edilmektedir (Luo ve Huang, 2020, Kar 2020, Hao vd. 2024). Akım toplayıcılar, süperkapasitör performansını artırmada temel bileşenler olsalar da cihaz verimliliğini belirleyen tek faktör değildirler. Akım toplayıcılar ile elektrot malzemeleri ve elektrolitler

arasındaki etkileşim, cihazın genel performansını birlikte belirler. Bu nedenle, akım toplayıcı teknolojilerindeki gelişmelerin, süperkapasitörün diğer bileşenlerinde de yapılacak yeniliklerle desteklenmesi, optimum enerji depolama çözümlerine ulaşmak için gereklidir.

#### **2.4.4 Süperkapasitör hücre tasarımları**

Süperkapasitörler, uygulama gereksinimlerine göre farklı hücre tasarımlarında geliştirilmiştir. Bu tasarımlar, cihazın enerji ve güç yoğunluğu ihtiyaçlarını karşılamak üzere şekillendirilir. 'Coin cell' tipi süperkapasitörler, genellikle düşük güçlü elektronik cihazlarda yedek enerji kaynağı olarak kullanılan, küçük boyutlu ve düşük kapasitanslı sistemlerdir. Silindirik süperkapasitörler ise yüksek güçlü uygulamalarda ve özellikle hibrit elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılmakta olup, ticari süperkapasitörlerin önemli bir kısmını oluşturur. Prizmatik hücreler, dikdörtgen formda tasarlanmış olup sınırlı alanlarda yerden tasarruf sağlarken yüksek enerji yoğunluğu sunar; bu hücreler modüler yapıda üst üste yerleştirilebilir. Esnek süperkapasitörler, bükülebilir ve esneyebilir özellikte olmaları sayesinde giyilebilir cihazlar ve esnek elektronik sistemlerde kullanılmakta; genellikle ince film teknolojileriyle üretilmektedir. Modül tipi süperkapasitörler ise, birden fazla hücrenin seri veya paralel bağlanmasıyla oluşturulmakta ve rejeneratif frenleme sistemleri veya veri merkezleri gibi daha yüksek enerji ve voltaj gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çeşitli hücre tasarımları, süperkapasitörlerin farklı kullanım alanlarındaki teknik ve fiziksel gereksinimleri karşılayabilmesini sağlamaktadır (Krishnan vd. 2024).

#### **2.4.5 Elektrot malzemesi**

Literatürde, süperkapasitörlerde kullanılan EÇTK ve psödokapasitif özellik gösteren malzemelerin, saf halleriyle yüksek enerji ve güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü gibi pratik uygulamalarda istenen performans kriterlerini tam olarak karşılayamadığı bildirilmektedir. Bu nedenle, elektrot malzemelerinin performansını artırmaya yönelik çeşitli iyileştirme stratejileri geliştirilmiştir. Şekil 2.15'te, bu stratejiler dört temel başlık

altında sınıflandırılmaktadır: boyut küçültme, şekil ve yapı modifikasyonu, katkılama etkisi ve kompozit yapı oluşturma. İdeal bir elektrot malzemesi; yüksek özgül yüzey alanına, iletkenliğe, kimyasal ve yapısal kararlılığa, ayrıca hızlı yük aktarımına olanak sağlayan gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır. Elektrotun, elektrolit ile etkin temas kurabilmesi ve iyonların yüzeye hızlıca taşınmasını kolaylaştırması da önem taşır. Bu özellikler, cihazın özgül kapasitesini artırırken aynı zamanda döngü ömrünü ve enerji-güç dengesini optimize eder. Bu kapsamda, süperkapasitörlerde yaygın olarak tercih edilen elektrot malzemeleri; karbon temelli nano yapılar, iletken polimerler ile metal ve metal oksitlerdir. Aşağıdaki alt başlıklarda, bu malzeme gruplarının temel özellikleri, avantajları ve uygulama alanları ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Ayrıca, Şekil 2.15’te sunulan bu stratejiler, söz konusu malzeme grupları özelinde değerlendirilerek elektrot performansına katkıları açısından ayrıntılı olarak incelenecektir.



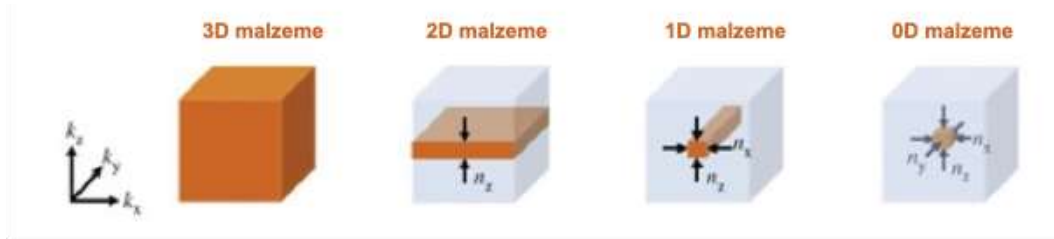
Şekil 2.15 Yüksek enerjili süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin performansını artırmak için geliştirilmiş yöntemler (Majumdar 2021)

#### 2.4.5.1 Karbon tabanlı nanomalzemeler

Karbon tabanlı elektrot malzemeleri, aktif fazı büyük ölçüde karbon veya onun allotroplarından oluşan ve özel yüzey kimyası, iletkenlik ve gözenek yapıları ile geliştirilmiş sistemlerdir. Bu malzemeler, karbonun yüksek elektriksel iletkenliği, mekanik dayanımı, kimyasal ve termal kararlılığı, geniş özgül yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenek yapısı gibi üstün fizikokimyasal özelliklerinden faydalanılarak tasarlanmıştır. Süperkapasitörler, LiB, elektrokatalizörler ve elektrokimyasal sensörlerde

yaygın kullanımları, bu malzemelerin enerji depolama ve dönüşüm uygulamalarındaki potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır (Geng vd. 2020, Yan vd. 2025).

Karbon bazlı elektrot malzemeleri, yalnızca kimyasal bileşimleriyle değil, aynı zamanda boyutsal yapılarına göre de sınıflandırılmaktadır. Elektronların hareket serbestliği ile doğrudan ilişkili olan bu boyutsal yapı, malzemenin elektronik, mekanik ve elektrokimyasal performansı üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Üç boyutlu (3B) yığın karbon malzemelerde elektronlar düzensiz ve sürekli yörüngelerde hareket ederken, boyut küçüldükçe bu hareket kısıtlanmakta ve kuantum sınırlama etkileri ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, düşük boyutlu yarıiletken sistemler olan 2B, 1B ve 0B yapılar; taşıyıcı yüklerin hareketinin kaç boyutta sınırlandığı ve kaç boyutta serbest bırakıldığı dikkate alınarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.16) (Edvinsson vd. 2018).



Şekil 2.16 3B, 2B, 1B ve 0B malzemelerin şematik gösterimi (Edvinsson vd. 2018)

0B karbon nanomalzemeler, üç boyutta da nanometrik düzeyde sınırlanmış yapılardır. Bu yapı, yüksek yüzey-hacim oranı ve kuantum sınırlama etkileriyle öne çıkar. Fullerenler (örneğin buckyball'lar), karbon noktaları, grafen kuantum noktaları (GKN), karbon kuantum noktaları (CKN), nanoelmaslar ve diğer karbon nanoparçacıkları bu gruba dahildir. Bu tür malzemeler, yüzey fonksiyonelleştirmeye açık kimyaları sayesinde elektrot uygulamalarında yük depolama kapasitesi ve elektrokatalitik aktiviteyi artırmada etkili olmaktadır (Jian vd. 2016, Afreen vd. 2018, Castro vd. 2023).

1B karbon malzemeler, yalnızca bir boyutta uzanan ve diğer iki boyutta nanometrik ölçekte sınırlanmış yapılardır. Karbon nanotüpler (CNT) (tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı (MWCNT)) ve kupa şeklinde istiflenmiş özel türleri ile karbon nanolifler (CNF) bu sınıfa girer. Bu malzemeler, çok yönlü elektron ve iyon taşınımını destekleyen

morfolojileri sayesinde, hem aktif malzeme hem de iletken katkı maddesi olarak elektrot tasarımında geniş kullanım alanı bulmaktadır (Castro vd. 2023, Kumar vd. 2023).

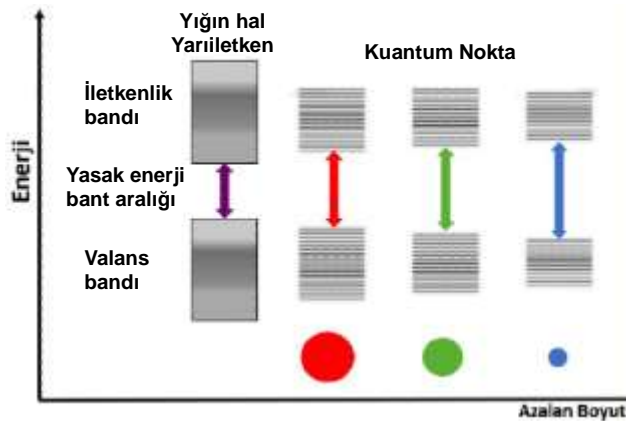
2B karbon malzemeler, bir veya birkaç atom kalınlığındaki tabakalardan oluşur ve düzlemsel yapıları sayesinde yüksek özgül yüzey alanı ve olağanüstü elektriksel iletkenlik sunar. Grafen bu sınıfın en bilinen örneğidir. Ayrıca grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi türevler de yüzey fonksiyonelleştirme olanakları ve iyonlara açık katmanlar arası mesafeleri sayesinde geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Bu yapıların yüksek elektron iletim kapasitesi ve mekanik kararlılığı, onları yüksek performanslı elektrot malzemeleri haline getirmektedir (Afreen vd. 2018, Xiao vd. 2021).

3D karbon malzemeler, karbon süngerleri, karbon aerogeller, gözenekli karbon iskeletleri ve kendi kendine organize grafen ağları bu gruba girer. Katmanlı yapısı nedeniyle bazı durumlarda grafit de 3D sınıfta değerlendirilmektedir. Bu yapılar, elektrolit difüzyonuna imkân tanıyan bağlantılı gözenek sistemleriyle yalnızca iyon taşınımını değil, aynı zamanda yapısal bütünlüğü ve döngü dayanımını da iyileştirmektedir (Afreen vd. 2018, Taioli 2020, Kumar vd. 2023).

2B'lu grafen, petek benzeri örgü yapısına sahip malzeme olup, olağanüstü yüksek yük taşıyıcı hareketliliğine sahiptir. Ancak, grafenin kendiliğinden üst üste istiflenme eğilimi ve bant aralığına sahip olmaması gibi sınırlamaları, alternatif formların geliştirilmesini teşvik etmiştir. Grafenin sıfır boyutlu kuantum noktalarına dönüştürülmesi sayesinde, araştırmacılar kuantum sınırlama etkilerinden faydalanarak ayarlanabilir bant aralıkları ve bol miktarda kenar bölgesi oluşturmayı başarmış, bu da gelişmiş yük depolama mekanizmalarının ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır. Bu kapsamda yüksek elektrik iletkenliği, geniş özgül yüzey alanı, mükemmel mekanik sağlamlık ve ayarlanabilir yüzey fonksiyonelliği özelliklerini bir araya getiren 0B kuantum yapıları (GKN ve KKN) süperkapasitör uygulamaları açısından son derece caziptir (Lemine vd. 2018, Ansari 2022).

0B malzemenin tipik boyutları nanometre mertebesinden mikron mertebesine kadar değişir ve boyutları, şekilleri ve etkileşimleri sentez yöntemleriyle hassas bir şekilde

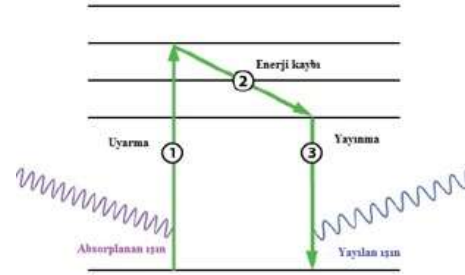
kontrol edilebilir. Üç boyuttaki güçlü kuantum kısıtlamasının bir sonucu olarak, kuantum nokta sistemleri atomlara benzer yapıya sahiptir. Bu nedenle sıklıkla yapay atomlar, süper atomlar veya kuantum nokta atomları olarak adlandırılır. Şekil 2.17’de kuantum kısıtlaması ('confinement') etkisi şematik olarak verilmiştir. Elektronların hareket halinde oldukları yörüngelerin atomun çekirdeğine olan mesafesi enerji seviyeleri olarak tanımlanır ve elektronların genelde bulunduğu bölgeye değerlik (valans) bandı denir. Değerlik bandının üstünde bant boşluğu ya da yasak enerji bant aralığı bulunmaktadır. Yasak enerji bant aralığı olarak adlandırılmasının sebebi elektronların herhangi bir uyarılmaksızın bu enerji seviyesine çıkacak enerjiye sahip olmamalarıdır ve her malzeme için bant boşluğu aralığı farklıdır. Bant boşluğunun üzerindeki enerji seviyelerine ise iletkenlik bandı denir. Bant boşluğu mesafesi, bir malzemenin iletkenlik özelliklerinde en önemli belirleyici etkenlerden biridir. Çünkü bu boşluk ne kadar büyük olursa elektronun bu boşluğu geçerek bir üst enerji seviyesine geçebilmesi için gereken enerji bir o kadar artacaktır. Bundan dolayı, iletken malzemelerde bant boşluğu kısaysen, yalıtkan malzemelerde bu boşluk daha büyüktür ve yarı-iletkenler ise ikisinin arasında bir bant boşluğuna sahiptirler. KN yapılarına baktığımızda ise KN boyutunun küçülmesi ile yasak enerji bant aralığı artmaktadır (Şekil 2.17). Elektronlar bu enerji seviyelerinde hapsolmektedir. Bu durum kuantum kısıtlama etkisi olarak bilinmektedir ve KN’ların isimleri buradan gelmektedir (Li vd. 2015, Perini vd. 2020, Das vd. 2022).



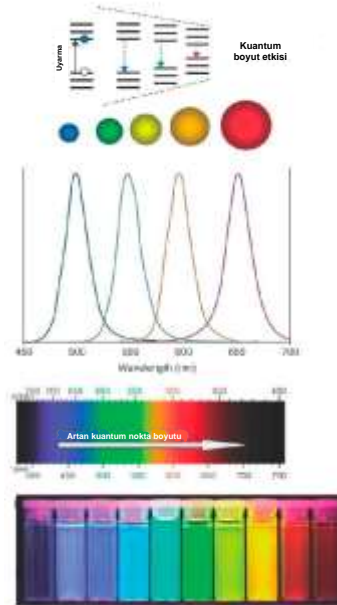
Şekil 2.17 Kuantum kısıtlamasının şematik gösterimi (Birdoğan 2021)

Bir elektronun değerlik bandından, iletkenlik bandına çıkabilmesi için tek yol elektronun bant boşluğunu geçmesine yetecek veya daha fazla enerjiye sahip olmasıdır. Elektronun

uyarım sonucunda iletkenlik bandına geçip tekrardan değerlik bandına dönüş çevrimi Şekil 2.18’da verilmiştir. Elektronlar bu enerjiyi ısı, voltaj, foton akışı gibi uyarılarla yani dış bir uyarı sayesinde elde edip iletkenlik bandına sıçrayış yapabilirler. Enerjisi artan bu elektron uyarılmış elektron olarak adlandırılır. Elektron valans bandına geri dönerken enerjisini bırakır ve bu enerji fotoluminesans ışınması şeklinde olur. Bu yayınının dalga boyu, enerji bant aralığına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.19). Farklı büyüklükteki GKN’lar bu yapılara uygun aynı dalga boyunda radyasyon ile uyarıldıklarında farklı dalga boylarında yayılım yaparlar. GKN boyutu büyüdükçe yapmış olduğu ışıma kırmızıya kayarken, GKN boyutunun küçülmesi ile yaptığı ışıma maviye kayar (Li vd. 2015, Perini vd. 2020, Das vd. 2022).



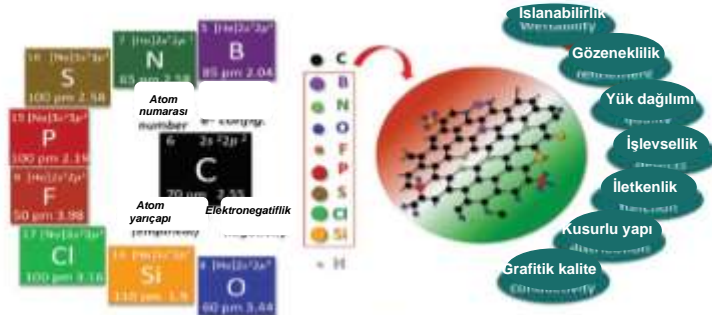
Şekil 2.18 Elektronun uyarım sonucunda iletkenlik bandına geçip tekrardan değerlik bandına dönüş çevrimi (Li vd. 2015)



Şekil 2.19 Optik özellikler ile GKN’ların boyutu arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (Perini vd. 2020)



Literatürdeki çalışmalar GKN yapıların elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirmesinde GKN yapılarına azot (N), bor (B), kükürt (S), fosfor (P), flor (F), silikon (Si), klor (Cl) ve oksijen (O) katkısı etkili bir strateji olduğu bildirmektedir. Uygun elektrolitte elektrot malzemesinin performansındaki değişim, katkı maddesinin türü (örneğin, elektron vericisi veya alıcısı), katkı maddesinin yapıdaki oranı ve katkılama yapılarına gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Yapıya heteroatom katkısı karbon bazlı malzemelerin fizikokimyasal özelliklerini ve dolayısıyla genel süperkapasitör performansını iyileştirmektedir (Şekil 2.21). Bunlar; i) karbon yüzeyine ve kafes yapısına atomların dahil edilmesi, aktif bölge sayısını, ıslanabilirliği ve gözenekliliği artırır, ayrıca yük dağılımı, yük yoğunluğu, elektriksel iletkenliği önemli ölçüde iyileştirmektedir; ii) heteroatomlar, karbon yapılarına önemli bir kütle artışına yol açmadan ek özgül kapasitans sağlar; iii) elektriksel iletkenliğin ve ıslanabilirliğin artması sonucunda Nyquist grafiğinde katkılı GKN yapıları daha düşük ESR ve daha  $R_{ct}$  gösterir; iv) katkılı GKN yapıları, bu avantajların sağlanması için psödokapasitif malzemelerinin kullanılmasına karşın daha ucuz ve kolay bir alternatiftir (Ghosh vd. 2020).



Şekil 2.21 Katkılı karbon malzemelerin özelliklerindeki değişimlerin şematik gösterimi (Ghosh vd. 2020)

EÇTK elektrot malzemesi olan KKN ve GKN elektrotlarında tüm katkı atomları arasında, karbon ile benzer atomik yarıçapları nedeniyle, azot literatürde daha büyük bir önceliğe sahiptir. Karbon kafesine sentez yöntemine bağlı olarak azot atomlarının kimyasal olarak farklı sistemlerde bağlanabilir ve piridinik N, pirolük N, grafitik N ve piridin-N-oksit gibi önemli azotlu fonksiyonel grupları oluşturur (Şekil 2.22). Azotlu fonksiyonel gruplar elektrokimyasal olarak bir karbon-oksijen fonksiyonel grubundan daha stabildir, elektron vericisi olarak hizmet edebilir ve doğası gereği alkalindir. N-katkısı ıslanabilirliği, yapısal

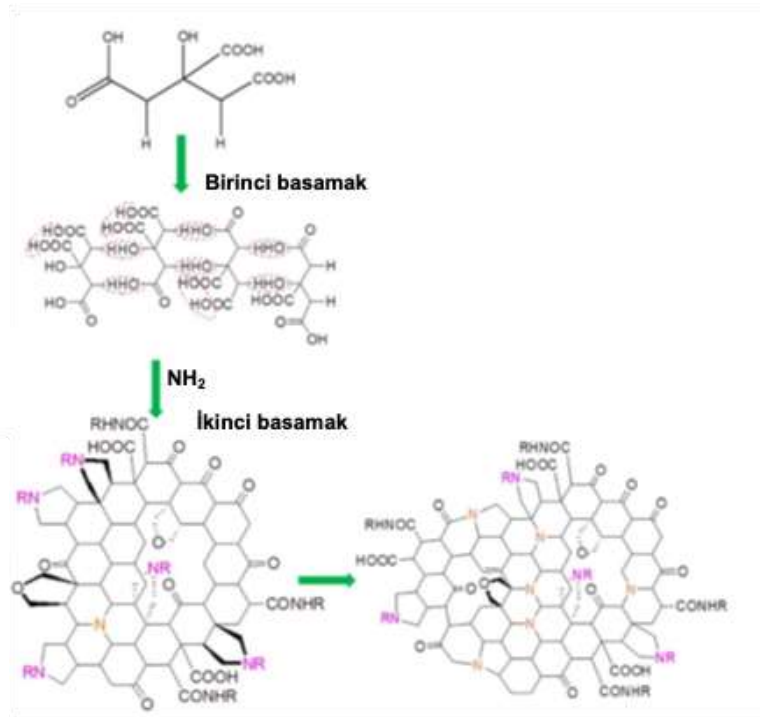
kaliteyi, elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri iyileştirebilir ve ayrıca psödokapasitans sağlar. Karbona (2.55) kıyasla N (3.04) daha yüksek elektronegatifliğe sahiptir ve bu da daha iyi elektrolit iyon adsorpsiyonuna yardımcı olur (Kaur vd. 2018, Ghosh vd. 2020, Roy vd. 2021).



Şekil 2.22 Azot katkı yapının olası sistemleri (Kaur vd. 2018)

Nano boyutlu malzeme sentez yöntemleri genel olarak aşağıdan-yukarıya ve yukarıdan-aşağıya olmak üzere iki temel yaklaşım uygulanmaktadır. GKN veya N-GKN sentezinde ise aşağıdan-yukarıya yaklaşımda küçük moleküllerden piroliz, hidrotermal sentez ve yanma yöntemleriyle daha büyük moleküllerin elde edilmesi amaçlanır. Yukarıdan-aşağı yaklaşımda ise kömür, hidrotermal, karbonlaştırılmış biyokütle, grafit ve grafen gibi farklı türdeki karbon malzemeler fiziksel veya kimyasal tekniklerle küçük levhalara parçalanması temeline dayanır. Bu yaklaşımda, nanolitografi, asidik oksidasyon yöntemi, elektrokimyasal yöntem, mikrodalga-sonikasyon destekli yöntem ve hidrotermal-solvotermal yöntemler tercih edilmektedir. Aşağıdan-yukarı yaklaşım ile yukarıdan-aşağı yaklaşıma kıyasla daha homojen tanecik boyut dağılımına sahip GKN elde etmek mümkündür. Ayrıca, tanecik boyut ve şekil tasarımı yapmak da aşağıdan-yukarı yaklaşım ile nispeten daha kolaydır. Karbon temelli kuantum noktaların elde edilmesinde kullanılan bu üretim yöntemlerinde başlıca amaç; boyut ve şekil kontrolü sağlamanın yanı sıra çalışma amaçlarına uygun özellikte işlevselleştirilmiş yapılar elde etmektedir. Bu kapsamda literatürde en çok tercih edilen yöntem hidrotermal koşulda GKN veya N-GKN sentezidir. N-GKN sentezinde azot kaynağı olarak üre ve karbon kaynağı olarak sitrik asit (SA)'in kullanıldığı ekonomik ve çevre dostu bir yaklaşım olan hidrotermal yöntem şematik olarak Şekil 2.23'de verilmiştir. SA'ten N-GKN sentezi iki temel basamakta gerçekleşmektedir. İlk olarak, ürenin parçalanmasıyla amin gruplarının dehidroliz

tepkimesi sonucunda SA molekülleri kendiliğinden ~2 nm boyutundaki grafen iskeletine dönüşürler. Bu süreçte sitrik asit ve amin arasında amid molekülleri oluşur. İkinci basamakta ise amid molekülleri karboksil gruplar ile tepkimeye girerek beş üyeli C halkasına bağlı pirolik N yapılarını oluştururlar. Tepkime sürecince N-GKN yapılarının büyümesi gerçekleşmiş ve grafen yapısına N atomunun katılanması devam etmiştir (Qu vd. 2014).



Şekil 2.23 SA'ten hidrotermal yöntem ile N-GKN sentezine ait şematik gösterim (Qu vd. 2014)

Geleneksel karbon bazlı malzemelerdeki birincil yük depolama mekanizması, genellikle elektrot-elektrolit arayüzeyinde oluşan EDL dayandırılır. GKN ve N-GKN'ler özelinde, yüksek özgül yüzey alanı ve birbirine bağlı gözenekli yapılar, elektrolit iyonlarının yüzeye yaygın biçimde adsorplanmasını sağlar. Bu adsorpsiyon, herhangi bir yük aktarımı olmaksızın iyonların yüklü yüzeye fiziksel olarak çekilmesiyle gerçekleşir ve oluşan kapasitans, doğrudan erişilebilir elektrot yüzeyiyle orantılıdır (Ansari 2022). GKN'lerin boyutları, iyonların elektrot yapısı içine hızlı şekilde difüze olmasına ve çıkmasına olanak tanır; bu da düşük enerji kayıplı, hızlı şarj-deşarj döngüleri sağlar.

Ayrıca, GKN'lerin yapısında doğal olarak bulunan çok sayıda kenar bölgesi ve kusur, etkin yüzey alanını artırarak EÇTK katkısını daha da güçlendirir (Liu vd. 2020).

EÇTK'ye ek olarak, GKN ve N-GKN'ler yüzeylerinde gerçekleşen tersinir redoks tepkimelerinden kaynaklanan belirgin bir psödokapasitif davranış da sergiler. Oksijen içeren fonksiyonel gruplar ve N-GKN'lerdeki azot grupları, fiziksel çift tabaka yüklenmesinin ötesinde ek kapasitans sağlayan Faradaik tipi süreçlere katılır. Psödokapasitans, şarj ve deşarj sırasında yüzey gruplarının oksidasyon durumlarında meydana gelen hızlı ve tersinir değişimlerle karakterize edilir. Örneğin, azot katkılı bölgelerde gerçekleşen tersinir proton-bağlantılı elektron aktarımı tepkimeleri, artan yük depolama kapasitesine katkı sağlar (Ansari 2022). Psödokapasitif davranış, arayüzeyde hızlı Faradaik tepkimelerinin mümkün kılarak elektrotun toplam kapasitansını ve enerji yoğunluğunu artırır (Roy vd. 2021).

GKN ve N-GKN içeren süperkapasitörlerdeki genel enerji depolama mekanizması, EÇTK ve psödokapasitif etkilerin sinerjik birleşiminden oluşur. GKN'lerin geniş özgül yüzey alanı, iyon adsorpsiyonu yoluyla EÇTK'üne büyük katkı sağlarken; yüzeydeki fonksiyonel gruplar ve katkı bölgelerinde gerçekleşen redoks tepkimeleri, psödokapasitans mekanizmasını devreye sokar. Bu iki kapasitans mekanizmasının birleşimi, yüksek kapasitans, hızlı şarj-deşarj özellikleri ve mükemmel döngü kararlılığı sergileyen kompozit elektrotların geliştirilmesini mümkün kılar. Bu hibrit kapasitans mekanizması, GKN tabanlı nanokompozitlerde gözlenen performans artışlarının temelini oluşturur (Liu vd. 2020, Ansari 2022).

GKN ve N-GKN'lerin avantajları, bu malzemeler metal oksitler, iletken polimerler veya diğer karbon nanoyapılarla oluşturulan kompozit yapılar içinde kullanıldığında daha da belirginleşir. Örneğin, GKN'lerin MnO<sub>2</sub> ile oluşturduğu kompozitler, Mn–O–C gibi güçlü kovalent bağlarla, yük aktarım kinetiğini artırdığı ve süperkapasitörün çalışma voltaj aralığını genişlettiği gösterilmiştir. Bu yapıda GKN'lerin oluşturduğu iletken ağ, hızlı elektron taşınımını kolaylaştırmakta ve hem EÇTK hem de psödokapasitif süreçlerin etkin biçimde değerlendirilmesini sağlamaktadır (Jia vd. 2018). Benzer şekilde,

GKN'lerin PANI matrislerine dahil edilmesi, PANI'nın doğasında bulunan iletkenliği artırmakta ve polimer zincirlerinin yığılmasını engelleyerek elektrot yapısını stabilize etmektedir. Böylece, psödokapasitif redoks aktivitesi ile çift tabaka yüklenmesi arasında sinerji sağlanır (Jin vd. 2018).

Kompozit elektrotlarda GKN/N-GKN'lerle destek malzemeler arasında kurulan yakın etkileşim, yük aktarım direncini azaltmakta ve iyon difüzyon yollarını geliştirmektedir. GKN'lerin oluşturduğu iletken köprüler, EIS ölçümleriyle de doğrulandığı üzere iç direnci düşürmekte; bu da elektrotların hem güç yoğunluğunu hem de döngü kararlılığını artırmaktadır. Ayrıca, GKN'ler grafen tabakalarının yeniden yığılmasını engelleyerek açık ve gözenekli bir yapı sağlar; böylece yüksek tarama hızlarında dahi iyon adsorpsiyonu ve redoks tepkimeleri için sürekli aktif bölgeler sunulmuş olur (Liu vd. 2020, Ansari 2022).

GKN ve N-GKN gibi malzemelerin etkin şekilde kullanılmasında karşılaşılan başlıca zorluklardan biri, üniform dağılımın sağlanması ve aglomerasyonun önlenmesidir. Aglomerasyon, erişilebilir yüzey alanını ciddi şekilde azaltarak toplam kapasitansı düşürebilir. Bu nedenle, kontrollü boyut ve kusur yoğunluğuna sahip, iyi dağılmış GKN'ler üretmek üzere tek adımlı hidrotermal yöntemler ve kimyasal aktivasyon süreçleri gibi gelişmiş sentez teknikleri geliştirilmiştir. Bu optimize edilmiş sistemlerde hem EÇTK hem de psödokapasitansın olumlu etkileri maksimize edilmekte, böylece yüksek özgül kapasitans, üstün hız performansı ve dayanıklı döngü kararlılığı gösteren elektrotlar elde edilmektedir (Moghimian ve Sangpour 2019, Sekar vd. 2020).

Bu mekanizmaların kapsamlı şekilde anlaşılması ve sentez–kompozit entegrasyonu gibi gelişmiş stratejilerle optimize edilmesi, enerji ve güç yoğunluğu artırılmış süperkapasitörlerin geliştirilmesini teşvik etmeye devam etmektedir. Bu nanomalzemelerin pratik, yüksek performanslı ve uzun ömürlü enerji depolama sistemlerinde tam anlamıyla kullanılabilmesi için kilit önemde olacaktır.

### 2.4.5.2 İletken polimerler

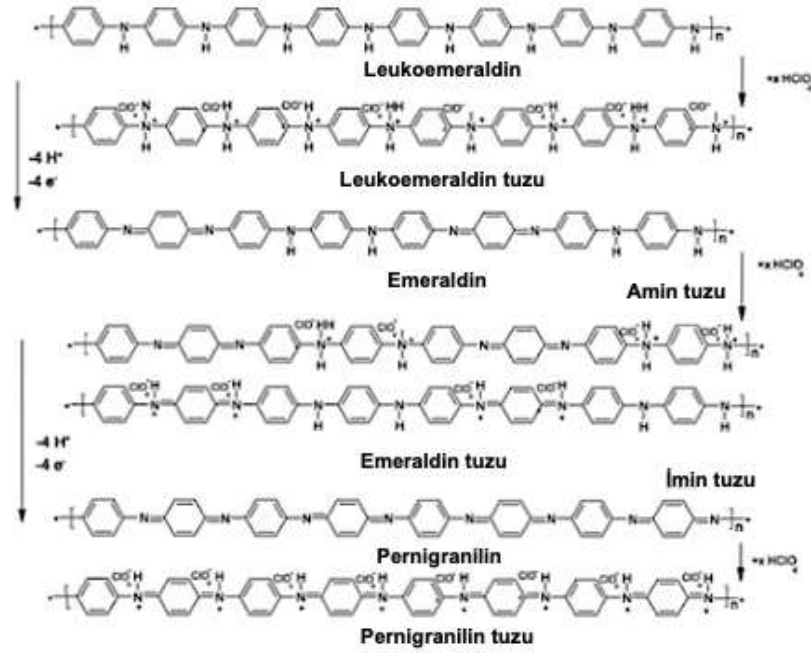
İletken polimerler, konjuge  $\pi$ -elektron sistemlerine sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösteren bir polimer sınıfıdır. Bu polimerlerin iletkenlik düzeyi, kimyasal veya elektrokimyasal katkılama ('doping') yöntemleriyle yalıtkan özellikten yarı iletken veya metalik iletkenlik seviyelerine kadar geniş bir aralıkta ayarlanabilmektedir. Temel olarak karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bu malzemeler, yapılarında genellikle heteroatomlar (örneğin N, S ve O) da barındırarak elektriksel ve kimyasal özelliklerini çeşitlendirmektedir. Tipik moleküler yapıları, sistematik adlandırmaları, yaygın olarak kullanılan kısaltmaları ve karakteristik iletkenlik değerleri açısından bazı iletken polimerler Şekil 2.24'te sunulmuştur. Organik bir yapıdan türetilmelerine rağmen, bu polimerlerin metal benzeri elektronik özellikler göstermesi oldukça dikkat çekici bulunmaktadır ve bu yönleriyle literatürde "sentetik metaller" olarak da anılmaktadır. İletkenliğe sahip oldukları fark edildikten sonra, bu polimerler bilimsel açıdan yoğun araştırmalara konu olmuş, ancak gerçekte ilk keşifleri çok daha eskiye dayanmaktadır. Oligomerik ve polimerik yapıdaki bu malzemelerin birçok farklı uygulama alanı bulunmakla birlikte, özellikle enerji depolama sistemlerinde aktif elektrot materyali olarak değerlendirilmeleri oldukça erken tarihlerde önerilmiştir. Başlangıçta bu kullanım potansiyeli birincil ve ikincil bataryalar için öngörülmüş, süperkapasitör teknolojisinin gelişimiyle birlikte bu sistemlerdeki işlevselliği de kapsamlı biçimde araştırılmaya başlanmıştır (Banerjee vd. 2019, Holze 2024).

	İletkenlik (S/cm)
Polithyofen (PTH)	$10^{-10}$
Polipirrol (PPY)	$10^1 - 7.5 \cdot 10^4$
Polianilin (PANI)	30 - 200
Polipara-fenilen (PPP)	$10^1 - 10^4$
Polietilendiyoksitilen (PEDOT)	300 - 500
Polindol (PIND)	0.1 - 1

Şekil 2.24 Oksitlenmiş durumdaki bazı iletken polimerlerin yapılarına ait şematik görüntü ve iletkenlik değerleri (Holze 2024)

İletken polimerler ailesi içerisinde, üzerine en çok araştırma yapılan malzeme, yapısal esnekliği ve sentetik olarak kolay erişilebilirliği sayesinde PANI olmuştur. PANI, süperkapasitör uygulamalarında en yaygın tercih edilen iletken polimerlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Bu durumun temelinde, PANI'nin yüksek özgül kapasitans değerleri sunabilmesi, kolay ve düşük maliyetli üretim süreçleriyle sentezlenebilmesi, kimyasal ve termal olarak kararlı yapısı, esnekliği, geniş bir uygulama yelpazesi ve ekonomik açıdan avantajlı oluşu yer almaktadır (Banerjee vd. 2019, Holze 2024).

PANI, konjuge  $\pi$ -orbital örtüşme sistemi sayesinde, polimer omurgası boyunca sürekli elektron taşınımına olanak tanır. Bu konjuge moleküler yapı, uygun taşıyıcıların varlığı durumunda zincir boyunca etkin yük aktarımını mümkün kılar. PANI, yapısal olarak farklı oksidasyon basamaklarında bulunabilen iletken bir polimerdir. Bu basamaklar, kimyasal indirgenme/yükseltgenme düzeyine göre (a) tamamen indirgenmiş form olan leukoemeraldin, (b) kısmen yükseltgenmiş form olan emeraldin baz (EB) ve (c) tamamen yükseltgenmiş form olan pernigranilin olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.25'da görüldüğü üzere, bu formların her biri protonik asitlerle etkileşime girerek karşılık gelen tuz yapılarına dönüşebilmektedir. Ancak sadece emeraldin baz formu protonik asitlerle katkılıandığında yarı iletken özeliğinden iletken özeliğe geçiş gösterir ve bu form "emeraldin tuzu" olarak adlandırılır. Leukoemeraldin ve pernigranilin formları ise hem baz hem de tuz hâllerinde elektriksel olarak yalıtıcıdır. PANI baz hali, yapısı gereği yalıtıcı bir davranış sergilemektedir. Ancak asidik ortamda protonlanarak tuz formuna dönüştürüldüğünde, polaronik yük taşıyıcılarının ortaya çıkmasıyla birlikte elektriksel iletkenlikte önemli bir artış meydana gelir. EB formunun protonlanmış hâli, eşit oranda indirgenmiş amin grupları ile yükseltgenmiş kinonoid birimleri içermektedir. Protonlanma işlemi sırasında, kinonoid yapıdaki azot atomlarında bulunan bağ yapmamış elektron çiftleri protonlarla etkileşime girerek iletim mekanizmasının temelini oluşturan yük taşıyıcılarını (polaron ve bipolaron) oluşturmaktadır. Bu sayede, emeraldin tuzu formundaki PANI yapısı, etkin yük taşınımı sağlayan yarı iletken bir özellik kazanır (Banerjee vd. 2019, Holze 2024).

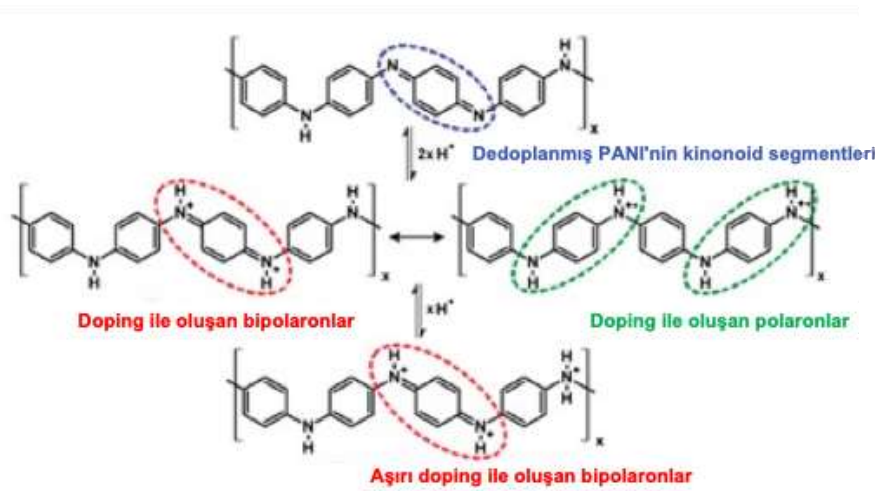


Şekil 2.25 PANI'nin farklı oksidasyon formlarının (leukoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin) yapısal temsilleri ile bu formların protonik asitlerle katkılanması sonucu oluşan tuz yapılarına dönüşümleri (Holze 2024)

PANI'nin iletkenliğinin artırılmasında kullanılan katkılayıcılar iki ana grupta sınıflandırılmaktadır: organik ve inorganik asitler. Kamforsülfonik asit (CSA), dodesilbensülfonik asit (DBSA) ve p-toluenesülfonik asit (pTSA) gibi organik asitler, PANI'nin katkılanmasında sıklıkla tercih edilmektedir (Sivaraman vd. 2006, Xing vd. 2022, Okafor vd. 2024). Organik asit katkılı PANI'ler, organik çözücülerde daha iyi çözünürlük sunmaları sayesinde çözeltilerde işlenebilirliği kolaylaştırmakta, ayrıca yüksek iletkenlik ve iyi elektrokimyasal kararlılık sağlamaktadır. Böylelikle uygulamaya uygun, morfolojik olarak daha kararlı yapılar elde edilebilmekte ve bu özellikler, PANI'yi süperkapasitör elektrotları için ideal bir aday hâline getirmektedir. Buna karşın, hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gibi inorganik asitler de yaygın olarak PANI katkılama işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu katkılama yöntemi ile PANI'nin iletkenliği ve özgül kapasitansı kayda değer şekilde artmakta; ancak inorganik asitlerin korozif doğası, düşük işlenebilirlik, sınırlı dağılılırılık ve çevresel açıdan daha yüksek olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Sadece inorganik asit katkılı PANI'ler genellikle düşük döngü kararlılığına sahip olmaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla hem organik hem de inorganik asitlerin birlikte kullanıldığı ikili katkılama ('co-doping') yöntemi uygulanmakta ve bu sayede hem yüksek iletkenliğe hem de iyi işlenebilirliğe

sahip hibrit yapılar elde edilebilmektedir (Banerjee vd. 2019, Shen vd. 2020, Okafor vd. 2024).

Protonik asitlerle katkılama sonrasında, EB formu iletken özellik gösteren polaronik ve bipolaronik yapılara dönüşebilmektedir (Şekil 2.26). Bu iki yük taşıyıcı yapının kararlılığı literatürde halen tartışmalı bir konudur. Bazı araştırmalarda polaronik formun bipolaronik forma kıyasla daha kararlı olduğu belirtilirken, bazı kaynaklar ise tam tersini savunmaktadır. HX tipi asitlerle katkılanan PANI-EB sistemlerinde, başlangıçta spin içermeyen bipolaronik yapıların oluştuğu, ancak bu yapıların zamanla yeniden düzenlenerek delokalize olmuş polaron örgüsüne dönüştüğü ve bu bölgelerde poli-semiquinon radikal katyonlarının oluştuğu rapor edilmiştir. Bu yeniden düzenlenme sonucunda, malzeme üzerinde iletken alanlar meydana gelmekte ve bu durum, PANI'nin elektriksel iletkenliğini artıran temel mekanizmalardan birini oluşturmaktadır. Şekil 2.26, katkılama sonrası oluşan polaronik yapıların yanı sıra, aşırı katkılama koşullarında ortaya çıkan bipolaronik yapıları da şematik olarak göstermektedir. Bu yapılar, EB formundaki kinonoid segmentler üzerindeki protonasyonla oluşmakta olup, malzemenin iletkenlik düzeyini ve taşıyıcı yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir (Banerjee vd. 2019, Holze 2024).



Şekil 2.26 PANI polaronik ve bipolaronik durumunun şematik gösterimi (Banerjee vd. 2019)

PANI sentezi için literatürde çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, her bir yöntemin elde edilen ürünün morfolojisi, iletkenliği, elektrokimyasal kararlılığı ve elektrot-elektrolit arayüzey özellikleri üzerinde belirleyici etkileri bulunmaktadır. Bu sentez stratejileri, uygulama amacına uygun yapılar tasarlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Başlıca sentez yaklaşımları aşağıda özetlenmiştir:

**Kimyasal Oksidatif Polimerizasyon:** PANI üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Genellikle asidik sulu ortamda, amonyum peroksidisülfat (APS) gibi güçlü oksitleyicilerin varlığında gerçekleştirilir. Tepkime koşulları, özellikle sıcaklık, pH, ve oksidan/anilin oranı son ürünün morfolojik yapısını, moleküler ağırlığını ve iletkenliğini önemli ölçüde etkiler. Ayrıca, organik katkılayıcıların (örneğin DBSA) kullanımı ile nanofiber, nanotüp veya diğer düzenli yapılar teşvik edilebilmekte, bu da elektrot malzemelerinin yüzey alanını ve iyon taşınım kapasitesini artırmaktadır (Cao vd. 2019, Babel ve Hiran 2021).

**Elektrokimyasal Polimerizasyon:** Bu yöntemde, anilin monomerleri uygun bir elektrolit ortamında iletken bir altlık üzerine doğrudan elektrokaplama yoluyla polimerleştirilir. Elektrokimyasal parametreler (potansiyel, tarama hızı, monomer derişimi) kontrol edilerek film kalınlığı, homojenliği ve yüzey morfolojisi hassas şekilde ayarlanabilir. Böylece bağlayıcı içermeyen, düşük iç dirençli ve yüksek kararlılıkta ince filmler elde edilebilir. Bu özellikleri sayesinde elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında sıkça tercih edilmektedir (Navale vd. 2016, Ashokkumar vd. 2020, Zhang vd. 2021).

**Kalıp Destekli ve Kendiliğinden Düzenlenen Yöntemler:** Sert (örneğin, anodize alümina) veya yumuşak (örneğin, yüzey-aktif maddeler, mezogözenekli yapılar) kalıpların kullanıldığı bu yöntemlerde, PANI'nin kontrollü biçimde nanoyapılı formlarda sentezlenmesi sağlanır. Böylece yüksek özgül yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip elektrotlar elde edilir. Bu tür yapılarda, iyon ve elektron taşınımı kolaylaşmakta ve şarj-deşarj performansı iyileşmektedir (Babel ve Hiran 2021).

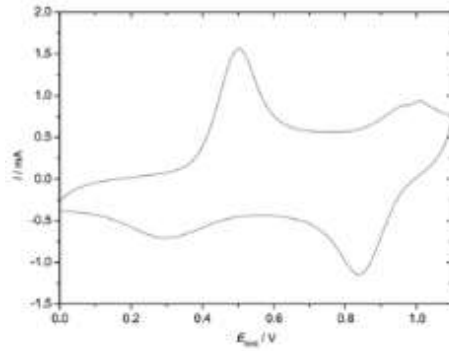
**Yerinde (in-situ) ve tek kapta (one-pot) Polimerizasyon Yöntemleri:** Son yıllarda artan ilgi gören in-situ polimerizasyon yöntemi, PANI'nin metal oksitler (örneğin  $MnO_2$ ,

TiO<sub>2</sub>), karbon türevleri (örneğin grafen, CNT) veya iki boyutlu yapılarla birlikte aynı ortamda eşzamanlı olarak sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Bu yaklaşım, kompozit malzemenin oluşumunu tek bir aşamada gerçekleştirmesi nedeniyle hem süreç verimliliğini artırır hem de elektroaktif fazların homojen dağılımını sağlar. Anilin monomerlerinin, yüzey aktif bileşenler veya yüzey modifiye edilmiş inorganik fazlar ile güçlü etkileşim göstermesi sonucu, PANI zincirleri bu yüzeyler üzerinde çekirdekleşme ve büyüme eğilimi gösterir. Bu da malzemeler arasında güçlü arayüzey bağlarının oluşmasını sağlayarak, elektron iletimi ve mekanik dayanım açısından sinerjik avantajlar yaratır. Ayrıca, in-situ yöntemle sentezlenen kompozitlerde PANI'nın gözenekli yapılarla bütünleşmesi iyon difüzyon yollarını kısaltır ve elektrokimyasal performansı belirgin şekilde iyileştirir. Ölçeklenebilirliği yüksek olan bu yöntem, ileri enerji depolama sistemlerinde sürdürülebilir üretim açısından da önemli bir potansiyele sahiptir (Parveen vd. 2016, Ansari vd. 2017, Ramkumar vd. 2016).

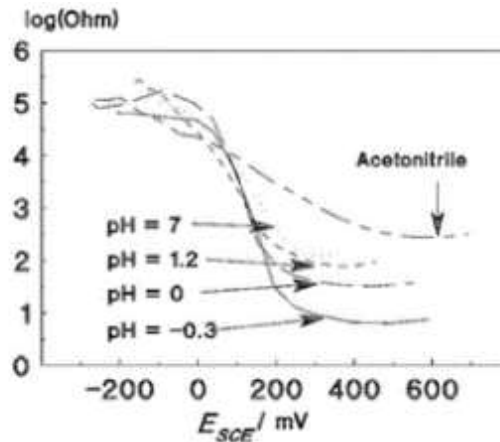
İletken polimerlerin temel özelliklerinden biri, hem EÇTK hem de psödokapasitans olmak üzere iki farklı yük depolama mekanizmasına sahip olmalarıdır. EÇTK, elektrot-yüzeyindeki yüklenmiş arayüzeyde elektrolit iyonlarının fiziksel adsorpsiyonundan kaynaklanırken; psödokapasitans, polimerin kimyasal yapısına özgü hızlı ve tersinir redoks tepkimelerinden kaynaklanır. Bu çift davranış, bir elektrotun toplam yük depolama kapasitesini önemli ölçüde artırabilir. Ayrıca, iletken polimerler hafif yapıdadır, nispeten düşük sıcaklıklarda işlenebilirler ve doğal esneklikleri sayesinde esnek filmler ve tekstiller dâhil olmak üzere çeşitli yüzeylere entegre edilebilirler; bu da özellikle giyilebilir elektronikler için büyük bir avantajdır (Parveen vd. 2016).

Elektrokimyasal tepkimeler, Şekil 2.27'de gösterilen CV üzerinde net biçimde gözlemlenebilmektedir. Bu eğride, iki ayrı redoks dönüşümü, karşılık gelen anot ve katot tepe çiftleriyle birlikte tanımlanabilir. Ancak daha yüksek elektrot potansiyellerinde meydana gelen ikinci dönüşüm, genellikle yük depolama uygulamaları açısından sınırlı öneme sahiptir veya pratikte kullanılabilirliği bulunmamaktadır. Bunun temel nedeni, PANI bu potansiyel aralığında ulaştığı yüksek oksidasyon durumunun kararsız oluşudur. Bu dönüşüm çoğunlukla aşırı oksidasyon ile ilişkilendirilmekte ve elektroaktif yapının bozulmasına yol açabilmektedir. Bu tür redoks dönüşümleri sırasında, özellikle tersinmez

karakterde olanlar sırasında, PANI'nin yapısal ve elektronik özelliklerinde ilave değişimler meydana gelebilir. Bunlar arasında renk değişimleri ve en önemlisi, elektriksel iletkenlik/direnç değişimleri yer alır. Şekil 2.28'de, farklı pH değerlerine ve bileşimlere sahip elektrolit çözeltilerinde, elektrot potansiyeline bağlı olarak PANI filminin direncinde meydana gelen değişimler ayrıntılı olarak gösterilmektedir. Enerji depolama sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılan iletken için iletkenliğin bu şekilde potansiyele bağlı olarak değişmesi genellikle istenmeyen bir durumdur. Çünkü yüksek elektronik iletkenlik, özellikle süperkapasitör gibi yüksek akım taşıma kapasitesi gerektiren sistemlerde, bir elektrot malzemesinin temel performans kriterlerinden biridir. Dolayısıyla, PANI gibi yarı iletken bir malzemenin elektroaktif davranışları değerlendirilirken, potansiyele bağlı iletkenlik değişimleri mutlaka dikkate alınmalı ve uygun katkılama stratejileri ile kararlılık artırılmalıdır (Holze 2024).



Şekil 2.27 PANI'e ait CV eğrisi (elektrolit çözeltisi: 0.1 M anilin + 1 M HClO<sub>4</sub> içeren sulu ortamda, tarama hızı dE/dt=100mV/s) (Holze 2024)



Şekil 2.28 Farklı pH değerleri ve bileşimlere sahip elektrolit çözeltilerinde, PANI filminin elektrot potansiyeline bağlı olarak direnç değişimi (Holze 2024)

PANI, süperkapasitör uygulamaları için oldukça cazip hale getiren çeşitli temel özellikler sergiler. Öncelikle, çoklu erişilebilir redoks durumları ve geniş bir yük depolama potansiyeli aralığından kaynaklanan yüksek psödokapasitansı, yalnızca EÇTK mekanizmasına dayanan elektrotlara kıyasla çok daha yüksek enerji depolama kapasitesi sunar. Ayrıca, çevresel olarak kararlı bir yapıya sahip olması ve düşük maliyetle sentezlenebilmesi, onu seri üretim ve ticari uygulamalar için uygun hâle getirir (Ansari vd. 2017, Zhang vd. 2021).

Bir diğer önemli avantaj ise PANI'nin çeşitli elektrot tasarımlarına kolaylıkla entegre edilebilmesi ve işlenebilirliğidir. Çözelti bazlı işlemlere uygunluğu ve karbon kumaş gibi esnek yüzeyler üzerine doğrudan büyütülebilme imkânı, bağlayıcı içermeyen elektrotların üretilmesine olanak tanır; bu durum, ara yüzey dirençlerini en aza indirir ve elektron taşınım yollarını iyileştirir (Parveen vd. 2016, Ramkumar vd. 2016). Ayrıca, katkılayıcı türü ve derişiminin ayarlanması yoluyla PANI'nin elektriksel iletkenliği optimize edilebilir; böylece yüksek iletkenlikle birlikte geniş çalışma koşullarında kararlı elektrokimyasal özellikler sunan cihazlar geliştirilebilir (Cao vd. 2019).

Birçok avantajına rağmen, PANI'nin süperkapasitör teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmasını sınırlayan bazı temel zorluklar bulunmaktadır. Bu zorluklardan en önemlilerinden biri, doping ve dedoping süreçlerine bağlı olarak ortaya çıkan tersinmez şişme ve büzülme nedeniyle oluşan mekanik bozulmalardır. Bu tekrarlanan hacimsel değişimler, çatlamalara ve elektriksel bağlantıların kaybına yol açabilir; bu da yüzlerce veya binlerce döngü boyunca kapasitansın korunmasını olumsuz etkiler (Ur Rahman vd. 2020, Babel ve Hiran 2021).

Mekanik sorunlara ek olarak, hacimsel PANI yapılarındaki iyon difüzyonuna ilişkin bazı zorluklar da bulunmaktadır. PANI'nin yığın formu, iyon taşınımını sınırlayabilir ve bu durum, hızlı şarj-deşarj döngüleri sırasında aktif malzemenin tam olarak kullanılamamasına yol açar (Navale vd. 2016, Zhang vd. 2021). Bunun sonucunda, özgül kapasitans azalır ve yüksek akım yoğunluklarında güç performansı düşer (Feng vd. 2015). Bu nedenle, PANI'nin morfolojisinin kontrol altına alınması yalnızca hacimsel değişimlerin tolere edilmesi açısından değil, aynı zamanda iyon difüzyon yollarının

kısaltılması ve genel elektrot performansının artırılması açısından da kritik öneme sahiptir (Ashokkumar vd. 2020).

PANI'nin doğasında bulunan mekanik ve iyon taşınımı sorunlarını aşmak amacıyla, nanoyapılandırma ve kompozit oluşturma üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir. PANI'nin karbon bazlı malzemelerle entegrasyonu, onun içsel sınırlılıklarını aşmak ve yüksek psödokapasitansından faydalanmak adına en etkili stratejilerden biridir. Aktif karbon, CNT, grafen ve biyokütle kaynaklı karbonlar gibi karbon malzemeleri; yüksek mekanik kararlılık, geniş özgül yüzey alanı ve mükemmel elektriksel iletkenlik gibi özelliklere sahiptir ve bu yönleriyle PANI'nin redoks aktivitesini sinerjik biçimde tamamlar (Ramkumar vd. 2016). Örneğin, PANI'nin gözenekli karbon iskeletine entegre edildiği kompozitler, elektrolit ile temas edebilecek etkili yüzey alanını önemli ölçüde artırarak kapasitansı yükseltir ve hızlı şarj-deşarj döngüleri sırasında iyon taşınımını iyileştirir (Liu vd. 2015). Birçok çalışmada, PANI'nin iletken karbon iskeletler üzerine doğrudan çöktürülmesiyle elde edilen hibrit elektrotlar, gram başına yüzlerce faradın üzerinde özgül kapasitans değerleri ve binlerce döngü boyunca mükemmel dayanım sergilemiştir (Liu vd. 2015, Ur Rahman vd. 2020). Bu karbon/PANI hibrit malzemeleri, karbonun çift tabaka kapasitansı ile PANI'nin psödokapasitansını etkili biçimde birleştirerek yalnızca yüksek performanslı değil, aynı zamanda sağlam döngü kararlılığı ve mekanik dayanıklılık gösteren elektrotlar üretmektedir (Feng vd. 2015, Parveen vd. 2016).

Metal oksitlerin ( $MnO_2$  veya  $TiO_2$  gibi) PANI ve karbon ile birlikte entegre edildiği üçlü kompozitlerin geliştirilmesi, süperkapasitör performansını daha da artırmıştır. Metal oksitler, ek psödokapasitans sağlamanın yanı sıra, döngü süresince PANI'nin hacim değişimlerini tamponlayan mekanik bir destek görevi görürken; karbon bileşeni yüksek iletkenlik ve yapısal destek sunar. Bu çok bileşenli sinerji sayesinde yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşmak mümkün olmuş, bu tür kompozitler pratik süperkapasitör sistemleri için son derece umut verici hâle gelmiştir (Hong vd. 2019). Özetle, süperkapasitör uygulamaları için iletken polimerler üzerine yapılan araştırmalar, malzeme bilimi, nanoteknoloji ve elektrokimya arasındaki çok yönlü bir etkileşimi içermektedir. PANI gibi malzemelerin morfolojisinin, kimyasal yapısının ve kompozit

formülasyonunun özelleştirilebilme yetisi, enerji depolama performansını optimize ederken dayanıklılık ve esneklik gibi özelliklerin korunmasına olanak tanımaktadır. Gelişmiş sentez ve üretim tekniklerinin geliştirilmesiyle birlikte, PANI tabanlı süperkapasitörlerin giyilebilir cihazlar, taşınabilir elektronikler ve diğer yeni nesil teknolojilerin enerji ihtiyacını karşılamada giderek daha önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Cao vd. 2019, Rahman vd. 2020, Babel ve Hiran 2021).

### 2.4.5.3 Metal ve metal oksitler

Metal ve metal oksit elektrot malzemeleri, kendilerine özgü redoks-aktif özellikleri, yüksek teorik kapasitansları ve hızlı iyon difüzyonu ile elektron taşınımına imkan tanıyan ayarlanabilir nano yapıları sayesinde süperkapasitör teknolojisinin merkezinde yer almaktadır (Cui ve Meng 2021). Yüksek yüzey alanına sahip karbon elektrotlarda non-Faradaik iyon adsorpsiyonu yoluyla yük depolayan EÇTK aksine, psödokapasitörler, geçiş metali bileşiklerinde gerçekleşen tersinir redoks tepkimelerinden yararlanarak çok daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşabilir; ancak bu genellikle döngü ömrü ve hız kararlılığı pahasına olmaktadır (Forouzandeh vd. 2020). Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak birçok metal ve metal oksit araştırılmıştır. Bunlar arasında rutenyum oksit ( $\text{RuO}_2$ ), nikel oksit ( $\text{NiO}$ ), kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), çeşitli formlardaki mangan oksitler ( $\text{MnO}_2$ ), nikel kobalt oksit ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) gibi karışık oksitler ve katmanlı çiftli hidroksitler ile diğer ikili ya da çok bileşenli sistemler yer almaktadır (Nguyen ve Montemor 2019, Patil vd. 2022).

Bu malzemelerin başlıca sınıfını, Faradaik yük depolama mekanizması ile işlev gören geçiş metali oksitleri oluşturur. Örneğin  $\text{RuO}_2$ , yüksek teorik kapasitansa ve mükemmel elektriksel iletkenliğe sahip olsa da yüksek maliyeti ve toksisitesi, pratik uygulamalarını sınırlamaktadır (Forouzandeh vd. 2020).  $\text{NiO}$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de çok sayıda erişilebilir oksidasyon basamağına ve yüksek psödokapasitansa sahip olmalarıyla tanınırlar. Ancak bu malzemelerin görece düşük iletkenlikleri, nano yapılandırma veya karbon malzemeler ya da soy metal nanoparçacıkları gibi iletken katkı maddeleriyle kompozit oluşturmayı gerekli kılar (Liu vd. 2021, Patil vd. 2022). Ayrıca,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Co}(\text{OH})_2$  gibi hidroksitler, çekirdek-kabuk yapılar ve hibrit kompozitler içinde kullanılarak, oksidin yüksek redoks

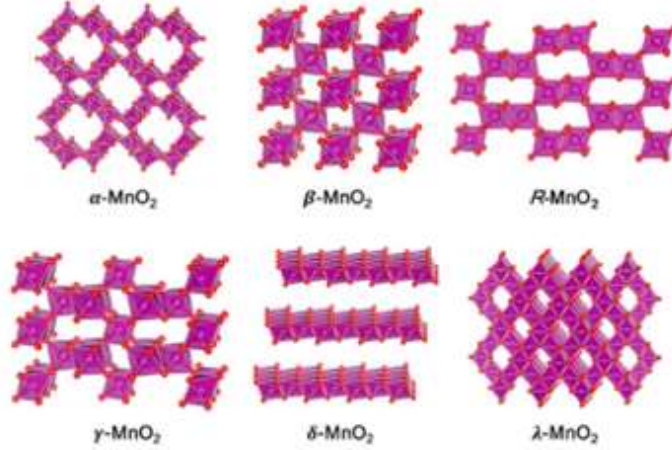
aktivitesi ile karbon bazlı bileşenlerin sağladığı geliştirilmiş elektriksel iletkenlik arasında sinerji oluşturmaktadır (Nguyen ve Montemor 2019, Rajagopal vd. 2022).

Tüm bu malzemeler arasında  $MnO_2$ , süperkapasitör araştırmalarında benzersiz bir konuma sahiptir.  $MnO_2$ , birçok oksidasyon durumu arasında kolay ve tersinir redoks geçişleri sayesinde yaklaşık  $1250\text{--}1370\text{ F g}^{-1}$  gibi yüksek teorik özgül kapasitans sunar ve bu da önemli ölçüde psödokapasitansa yol açar (Majumdar 2020). Ancak pratikte  $MnO_2$ , düşük içsel elektriksel iletkenliği (tipik olarak  $10^{-7} - 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$  aralığında) ve tekrar eden döngüler sırasında yaşanan çözünme ve hacim genişlemesi gibi yapısal kararsızlık sorunları nedeniyle sınırlamalarla karşılaşır (Yang vd. 2017, Shin vd. 2019). Bu sınırlamalar nedeniyle araştırmacılar,  $MnO_2$ 'nin yapısını nano ölçekte mühendislik yöntemleriyle optimize etmeye, iletken yüzeylerle kompozitler oluşturmaya veya altın gibi metallerle katkılamaya ve karbon bazlı katkıları eklemeye büyük önem vermektedirler. Bu stratejiler sayesinde elektron aktarım kinetiği geliştirilebilmekte ve malzeme bozunması azaltılabilmektedir (Yang vd. 2017, Patil vd. 2022).

$MnO_2$ , tek bir yapısal formdan ibaret olmayan, farklı kristal yapılara sahip çeşitli polimorfları bulunan bir malzemedir. Bu nedenle,  $MnO_2$ 'nin farklı fazlarının birbirinden ayrı özellikler sergilediği ve her bir polimorfun elektrokimyasal davranışının özgün şekilde değerlendirilmesi gerektiği unutulmamalıdır.  $MnO_2$ 'nin kristal yapısındaki bu çeşitlilik, redoks tepkime kinetiklerinin de birbirinden önemli ölçüde farklılık göstermesine neden olur. Söz konusu polimorflar arasında tünel tipi yapılara sahip olan  $\alpha$ - $MnO_2$  (hollandit),  $\beta$ - $MnO_2$  (pirolusit) ve R- $MnO_2$  (Ramsdellit) ile karışık tünel yapılarına sahip  $\gamma$ - $MnO_2$  (nsutit), katmanlı yapıda olan  $\delta$ - $MnO_2$  (birnessit) ve üç boyutlu gözenekli yapıya sahip spinel tipi  $\lambda$ - $MnO_2$  bulunmaktadır (Şekil 2.29). Bu fazların her biri, kristal yapı içerisinde farklı tünel ya da gözenek türlerinin oluşmasına neden olan özgün atomik düzenlemelere sahiptir. Dolayısıyla, bu kristal yapılar iyon iletimi veya elektron aktarımı açısından yüksek seçicilik ve farklı kinetik davranışlar sergiler (Shin vd. 2019).

Özellikle  $\alpha$ - $MnO_2$  fazı, süperkapasitör elektrotları için en umut verici adaylardan biri olarak öne çıkmaktadır. Bu form, kenar paylaşan  $MnO_6$  oktahedra birimlerinden oluşan

ve hem  $2 \times 2$  hem de  $1 \times 1$  tüneller içeren bir tünel tipi iskelet yapısıyla karakterize edilir. Söz konusu yapı,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  veya  $\text{Li}^+$  gibi alkali metal iyonlarının kristal yapıya yerleşmesine olanak sağlayarak iyon arakatmanını kolaylaştırır nır (Yang vd. 2017, Cui ve Meng 2021). Böylece,  $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin özgün morfolojisi yalnızca iyon iletimini ve hızlı redoks tepkiimleri desteklemekle kalmaz, aynı zamanda geniş bir erişilebilir yüzey alanı sağlayarak psödokapasitif davranışı önemli ölçüde iyileştirir. (Shin vd. 2019, Forouzandeh vd. 2020, Cui ve Meng 2021). Bununla birlikte,  $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin düşük elektriksel iletkenliği, özellikle yüksek güçlü süperkapasitör uygulamalarında hız kararlılığı ve güç yoğunluğu açısından sınırlayıcı bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle,  $\alpha\text{-MnO}_2$ 'nin elektrokimyasal performansını artırmak amacıyla nanoyapılandırılmış formlarına yönelik çalışmalar giderek artmaktadır. Literatürde, nanorod, nanotüp, nanoyaprak veya çiçek benzeri morfolojiler gibi çeşitli nanoyapılarla iyon ve elektron difüzyon yolları kısaltılarak iletkenlik artırılmakta ve böylece kapasite ile güç yoğunluğu değerlerinde iyileşme sağlanmaktadır. (Kumar vd. 2016, Yang vd. 2017)



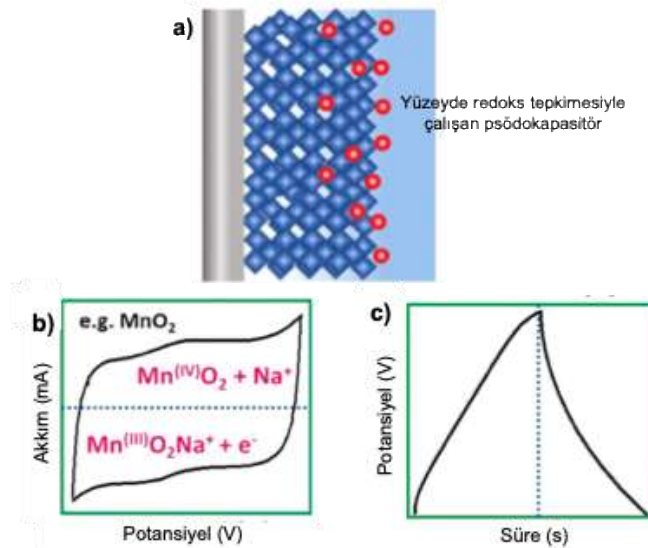
Şekil 2.29  $\text{MnO}_2$  polimorflarının kristal yapıları (Mn: macenta, O: kırmızı) (Shin vd. 2019)

$\text{MnO}_2$ 'nin farklı nanoyapılarda üretilmesi amacıyla çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Her bir yöntem, elektrotun elektrokimyasal performansını farklı şekilde etkileyen özgün morfolojik özellikler kazandırır. Bu kapsamda, sentez yöntemleri arasında hidrotermal sentez, sol-jel yöntemi, elektrokaplama, birlikte çöktürme, redoks tepkime yöntemleri ve sonokimyasal sentez yer almaktadır. Tüm sentez yöntemleri için

kritik bir parametre, morfoloji ve gözeneklilik kontrolüdür; çünkü bu özellikler, doğrudan elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı ve buna bağlı yük depolama kapasitesi ile ilişkilidir. Örneğin, hidrotermal yöntemler, tepkime koşullarının sistematik olarak değiştirilmesine olanak tanır ve bu sayede  $MnO_2$ 'nin nanorodlardan hiyerarşik gözenekli nanoyapraklara kadar çeşitli formlarda sentezlenmesi mümkündür. Her bir morfoloji, iyon difüzyon yolları ve psödokapasitif performans açısından kendine özgü avantajlar sunar (Li vd. 2017, Kumar vd. 2020). Elektrokaplama yönteminde, elektrolit derişimi, kaplama süresi ve uygulanan potansiyel gibi parametreler ayarlanarak farklı gözeneklilik ve kalınlığa sahip filmler elde edilebilir. Düşük elektrolit derişimi, genellikle yüksek gözenekliliğe sahip yapıların oluşumunu teşvik eder ve bu durum yüksek akım yoğunluklarında kapasitans korunumunu artırır (Tsai vd. 2016, Soltani vd. 2025). Sol-jel süreçlerinde, yüzey aktif maddelerin kullanımı,  $MnO_2$  parçacıklarının boyutu ve homojenliği üzerinde belirleyicidir; ancak sentez sonrası gereken ısıl işlem, tanecik büyümesi ve yüzey alanı kaybı riski nedeniyle dikkatle dengelenmelidir (Li vd. 2017). Birlikte çöktürme teknikleri, basitlikleri ve ölçeklenebilirlikleri ile öne çıkmaktadır. Ancak öncül madde derişimi ve tepkime süresi gibi parametrelerin dikkatli şekilde kontrol edilmesi gerekir; aksi takdirde aşırı aglomerasyon meydana gelebilir ve bu da etkili aktif yüzey alanının azalmasına yol açar (Shivakumara ve Munichandraiah 2019, Kahattha ve Santhaveesuk 2019). Redoks temelli yöntemler, ister bağımsız yollarla ister kalıp stratejileriyle birleştirilerek uygulansın, oluşan  $MnO_2$ 'nin oksidasyon durumu ve kristallenme derecesinin hassas şekilde ayarlanmasına imkân tanır. Bu parametreler, elektrot malzemesinin Faradaik verimliliği ve hız performansı ile doğrudan ilişkilidir (Siddique vd. 2022). Bu nedenle, uygun bir sentez yöntemi seçilirken hedeflenen elektrot yapısı ve uygulama dikkate alınmalı; çünkü yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve yapısal kararlılık arasındaki en uygun denge, elde edilen  $MnO_2$ 'nin nihai morfolojisi ve faz saflığına büyük ölçüde bağlıdır.

$MnO_2$ ,  $Mn(IV) \leftrightarrow Mn(III)$  oksidasyon basamakları arasında hızlı ve tersinir Faradaik redoks tepkimeleri yoluyla çalışan önemli bir psödokapasitif malzemedir (Şekil 2.30) ve bu durum hızlı yük depolamaya olanak tanır (Cao vd. 2015, Liu vd. 2021).  $MnO_2$ 'de yük depolama esas olarak, katyonların ( $H^+$ ,  $Li^+$  veya  $Na^+$  gibi) açık tünel veya katmanlı yapılara hızlı ve tersinir şekilde interkalasyonu (girme) ve deinterkalasyonu (çıkma) ile,

ayrıca elektrolit türlerinin yüzeye adsorpsiyonu yoluyla gerçekleşen Faradaik redoks tepkimeleri ile sağlanır (Tang vd. 2021). Psödokapasitif mekanizmada, Mn(IV) ile Mn(III) arasındaki dönüşüm, hem yüzeyde hem de yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşen temel redoks süreci olup, toplam kapasitansa esas katkıyı sağlar (Cao vd. 2015). Ayrıca, MnO<sub>2</sub>'nin kontrollü nanoyapılandırılması, iyon ve elektronlar için difüzyon mesafesini azaltarak yük aktarımını kolaylaştırır ve bu da elektrotun hız kararlılığını olumlu yönde etkiler (Majumdar 2020). MnO<sub>2</sub> nötr sulu elektrolitlerde geniş bir çalışma potansiyel aralığı sergileyerek aşındırıcı ortamlara gerek kalmadan güvenli çalışma sağlar ve pratik cihaz entegrasyonuna uygundur (Cao vd. 2015). Bu da iyon erişilebilirliğini artırmak ve elektron aktarımını hızlandırmak açısından kritik önemdedir (Majumdar 2020). Yüzey ve alt yüzeyde gerçekleşen redoks tepkimelerine dayanan psödokapasitif davranışı sayesinde, geleneksel toz elektrotlarda yalnızca belirli bir kısmı elektrokimyasal olarak aktif olsa da, MnO<sub>2</sub> olağanüstü bir yük depolama kapasitesine sahiptir (Cao vd. 2015). Bu içsel özelliklerin tümü, MnO<sub>2</sub>'yi maliyet, güvenlik ve performans açısından oldukça avantajlı bir elektrot malzemesi konumuna getirerek süperkapasitör araştırmalarındaki yerini güçlendirmektedir (Huang vd. 2015).



Şekil 2.30 MnO<sub>2</sub>'e ait a) enerji depolama mekanizmalarının ve elektrokimyasal analiz sonuçlarının (CV ve GŞD) şematik gösterimi (Liu vd. 2021)

MnO<sub>2</sub> mükemmel psödokapasitif özelliklere sahip olsa da düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında tam anlamıyla değerlendirilememektedir

(Wang vd. 2015a,b). Bu sorunun üstesinden gelmenin etkili yollarından biri,  $MnO_2$ 'yi CNT'ler, grafen, aktif karbon (AC) ve PANI veya PPy gibi iletken polimerlerle birleştirerek hibrit nanokompozitler oluşturmaktır (Wu vd. 2020).  $MnO_2$ 'nin karbon bazlı malzemelerle entegrasyonu, yalnızca elektron taşınımını hızlandıran iletken ağlar oluşturarak iletkenliği artırmakla kalmaz, aynı zamanda  $MnO_2$  parçacıklarının aglomerasyonunu önleyerek yüksek yüzey alanını korur ve homojen iyon difüzyonunu teşvik eder (Cao vd. 2015). Örneğin,  $MnO_2$ /grafen kompozitleri, yerinde redoks tepkimeleri veya elektrostatik kendiliğinden birleştirme gibi yöntemlerle sentezlendiğinde, iki malzeme arasındaki güçlü arayüzey etkileşimleri sayesinde geliştirilmiş yapısal kararlılık ve döngü performansı sergiler (Wang 2016). Benzer şekilde, karbon nanotüpler yalnızca tek boyutlu iletken yollar sunmakla kalmaz, aynı zamanda  $MnO_2$  nanoyapılarının homojen büyümesi için etkili bir şablon görevi de görür (Wu vd. 2020). Ayrıca hem iletken karbon hem de ilave metal oksitler veya iletken polimerler içeren üçlü kompozitler,  $MnO_2$ 'nin yüksek kapasitansı ile diğer malzemelerin mükemmel iletkenliği ve esnekliğini birleştirerek sinerjik faydalar sunabilir (Majumdar 2020). Bu tür kompozit stratejiler, süperkapasitör sistemlerinde hız kararlılığı, özgül kapasitans ve uzun döngü ömrü gibi performans parametrelerinde önemli iyileştirmeler sağlamıştır (Huang vd. 2015). Pek çok durumda, kompozit oluşturma işlemleri kontrollü olarak birlikte çöktürme teknikleriyle gerçekleştirilir. Bu doğrudan büyüme yaklaşımı,  $MnO_2$  ile iletken destek arasındaki arayüzleri sıkı şekilde birleştirerek bağlayıcı içermeyen elektrotlar oluşturur; böylece etkili yük aktarımı sağlanır ve iç direnç en aza indirilir (Swain vd. 2020).

Özetle,  $MnO_2$  elektrot malzemeleri; yüksek teorik kapasitans, çeşitli psödokapasitif davranış mekanizmaları, düşük maliyet ve toksik olmayan doğası gibi birçok avantaja sahiptir ve bu özellikler onu süperkapasitör uygulamaları için ideal bir aday hâline getirmektedir (Cao vd. 2015). Nanoyapılandırma, hassas morfolojik kontrol ve kompozit elektrot mühendisliğiyle elde edilen gelişmeler,  $MnO_2$  bazlı cihazların pratik performansını büyük ölçüde artırmış ve bu sistemlerin yüksek güç ve uzun döngü ömrü sunan süperkapasitörlerde kullanımını mümkün kılmıştır (Huang vd. 2015). Her ne kadar zorluklar (özellikle düşük iletkenlik ve ölçeklenebilir sentez) sürse de, sentez yöntemlerinin sürekli iyileştirilmesi ve ileri karbon bazlı malzemelerle entegrasyon

çalışmaları,  $MnO_2$ 'nin enerji depolama uygulamalarında parlak bir geleceğe sahip olduğunu göstermektedir (Wang 2016).

Au nanoparçacıklar ise doğrudan süperkapasitör elektrotlarına dâhil edilen soy metal nanoyapılar sınıfında yer alır. Au nanoparçacıklar, süperkapasitör elektrotlarında elektrik çift tabaka kapasitansı ile psödokapasitif davranışı aynı anda artırma yetenekleri sayesinde, kompozit elektrot yapılarında umut verici bir malzeme olarak öne çıkmakta ve metal/metal oksit bazlı cihazlardaki geleneksel sınırlamaların bir kısmına çözüm sunmaktadır (Gonçalves vd. 2021). Au nanoparçacıkları sahip olduğu olağanüstü elektriksel iletkenlik, kimyasal inertlik ve yüksek şekillenebilirlik gibi özellikleri, Au nanoparçacıkların etkin elektron taşınımı ve kararlı ara yüzlerin gerekli olduğu uygulamalar için son derece cazip kılmaktadır (Huang vd. 2018). Ayrıca Au nanoparçacıkların nano boyutları, kuantum sınırlama etkileri ve yüksek yüzey/hacim oranı oluşturarak, süperkapasitör elektrotlarında gelişmiş elektrokimyasal ara yüzeyler ve hızlı iyon difüzyonu elde edilmesini sağlar (Yan vd. 2017).

Altın nanoparçacıklar katkılı elektrotların sentezinde başlıca kullanılan yöntemler arasında kimyasal indirgeme ve yerinde polimerizasyon (Ran vd. 2018), yeşil sentez teknikleri (Anjana vd. 2019), elektrokaplama ve alaşım çözündürme (Bhattarai vd. 2018, Prabhin vd. 2020, Gonçalves vd. 2021), eş-yüzey kaplama ('co-sputtering') (Jung vd. 2020), karbon tabanlı malzeme yüzeyine Au çöktürülmesi (Sahoo vd. 2017) ve Au nanorod tabanlı kompozit sentezleri (Mahajan ve Cho 2022) yer almaktadır. Bu yöntemler arasında kimyasal indirgeme ve yerinde polimerizasyon, hem sentetik kolaylık hem de işlevsel sonuçlar açısından öne çıkmaktadır. Bu teknikte,  $HAuCl_4$  gibi Au öncülleri kimyasal olarak indirgenerek Au nanoparçacık oluşturulur ve bu süreç sırasında eşzamanlı olarak anilinin polimerleştiği iletken bir polimer matrisi (örneğin PANI) içerisinde homojen biçimde dağılır. Böylece aglomerasyon etkili bir şekilde önlenirken, parçacık boyutu ve dağılımı da  $HAuCl_4$  derişimi gibi parametrelerle kolayca kontrol edilebilir. Ortaya çıkan AuNP/PANI kompozitleri, özgül kapasitans ve döngü kararlılığı bakımından saf PANI elektrotlara kıyasla belirgin üstünlük göstermektedir (Ran vd. 2018).

Diğer sentez yöntemleri de özgün avantajlara sahip olmakla birlikte, kimyasal indirgeme ve yerinde polimerizasyon kadar dengeli sonuçlar vermeyebilir. Örneğin, yeşil sentez teknikleri, çevre dostu olmaları ve toksik kimyasallar kullanılmaması nedeniyle sürdürülebilirlik açısından önemli kazanımlar sağlasa da kullanılan bitki özleri veya biyolojik indirgeme ajanları nedeniyle parçacık boyutu kontrolü sınırlı kalabilir ve üretim tekrarlanabilirliği düşebilir (Anjana vd. 2019).

Elektrokaplama ve alaşım çözündürme yöntemleri ise yüksek yüzey alanına sahip gözenekli altın yapılar elde edilmesine olanak tanır; ancak bu teknikler, altyapı ve süreç optimizasyonu açısından daha karmaşık olup, ilave yapısal kararlılık sorunları doğurabilir (Bhattacharai vd. 2018, Prabhin vd. 2020, Gonçalves vd. 2021). 'Co-sputtering' gibi fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, film kalınlığı ve elementel bileşim üzerinde yüksek hassasiyet sunmasına rağmen, yüksek donanım maliyeti ve ölçeklenebilirlik sorunları nedeniyle sınırlı kalabilir (Jung vd. 2020). Karbon tabanlı çöktürme stratejileri ise, indirgenmiş grafen oksit veya karbon nanotüpler gibi malzemelerin yüksek yüzey alanı ile Au nanoparçacıkların iletkenliğini birleştirmeyi amaçlar; ancak sentez sürecinde yüzey etkileşimlerinin kontrolü karmaşık olabilir ve homojenlik her zaman garanti edilemeyebilir (Sahoo vd. 2017). Au nanorod tabanlı kompozitler, çekirdek-kabuk tipi yapılarda iletkenlik ve yüzey alanı avantajlarını aynı anda sunar, fakat sentez süreçleri daha karmaşık ve zaman alıcıdır (Mahajan ve Cho 2022).

Tüm bu alternatiflerle karşılaştırıldığında, kimyasal indirgeme ve yerinde polimerizasyon yöntemi; yüksek iletkenlik, yapı kontrolü, kompozit bütünlüğü ve sentetik kolaylığı bir arada sunarak, Au nanoparçacık tabanlı elektrot malzemelerinin geliştirilmesinde en dengeli, uygulanabilir ve ölçeklenebilir yaklaşımlardan biri olarak öne çıkmaktadır (Ran vd. 2018).

Au nanoparçacıklarının, r-GO ve CNT gibi karbon tabanlı malzemelerle birleştirilerek, yüksek yüzey alanı, iyi iletkenlik ve mekanik dayanıklılığın bir arada sunulduğu hibrit elektrotlar oluşturulmuştur. Bu kompozitlerde Au nanoparçacıklar, grafen tabakalarının üst üste binmesini önleyen nano mesafeli boşluk sağlayıcılar olarak işlev görür ve açık gözenekli yapının korunmasını sağlayarak hızlı iyon difüzyonu ve yük depolamayı

kolaylaştırır. Örneğin, PMMA/r-GO/Au nanohibriti, Au katkısız haline kıyasla çok daha yüksek özgül kapasitans ve geliştirilmiş elektrokimyasal performans sergilemiş, bu durum karbon matris ile Au nanoparçacıklar arasındaki sinerjik etkileşimle açıklanmıştır (Sahoo vd. 2017). Yerinde polimerizasyon ile sentezlenen Au NP/PANI kompozitleri, hem PANI'nin psödokapasitif redoks etkinliğinden hem de Au NP'lerin yüksek iletkenlik ve kimyasal kararlılığından faydalanır. Bu bileşke, özgül kapasitans, hız kararlılığı ve döngü dayanıklılığında ciddi iyileşmeler sağlayarak bu yapıları esnek ve yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için cazip hâle getirir (Ran vd. 2018). Genel olarak, Au nanoparçacıkların nano boyutlu özellikleri ile metal oksitler, iletken polimerler ve karbon bazlı malzemelerin tamamlayıcı karakterleri arasındaki sinerji, olağanüstü enerji depolama kapasitesine sahip kompozit elektrotların geliştirilmesine olanak tanımıştır.

Sonuç olarak, metaller ve metal oksitler, süperkapasitör elektrotlarında psödokapasitif enerji depolama için gerekli aktif bölgeleri sağlayarak hayati bir rol oynamaktadır. Bu malzemeler arasında  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, kendine özgü tünel yapısı ve yüksek teorik kapasitesi ile öne çıkarken, altın nanoparçacıklar sistemlerin performansını artırarak iletkenlik ve yük aktarım kinetiğini geliştirir. Bu malzemelerin çoğu zaman metal oksitlerin, Au nanoparçacıkların ve karbon bazlı desteklerin avantajlarını bir araya getiren karmaşık kompozit yapıları içinde başarılı entegrasyonu, bireysel bileşenlerin yapısal ve iletkenlik sınırlamalarının aşılmasına olanak tanıyarak, ileri düzey enerji depolama uygulamaları için yüksek performanslı, dayanıklı ve verimli süperkapasitörlerin geliştirilmesinde umut vadeden bir yol sunmaktadır (Yan vd. 2017, Cui ve Meng 2021, Zhao vd. 2023).

Kuramsal temeller bölümünde aktarılan bilgiler ışığında tez çalışmasının temelini oluşturan süperkapasitör uygulamasına yönelik özgün bir elektrot malzemesi tasarımına geçilmiştir. Bu tez kapsamında, enerji depolama sistemlerinin temel prensiplerine uygun olarak literatürde ilk kez N-GKN, Au, MnO<sub>2</sub> ve PANI içeren, dört bileşenli hibrit elektrot malzemesi geliştirilecektir. Ayrıca PANI yapısı, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve DBSA gibi farklı asitler kullanılarak katılacaktır. Bunun yanında ikili, üçlü ve dört bileşenli nanokompozitlerin üretiminde yukarıda avantaj ve dezavantajları ayrıntılı olarak ifade edilen farklı sentez yöntemleri uygulanarak elde edilen elektrot malzemelerinin fiziksel,

kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenecektir. Üretilen kompozitlerin süperkapasitör uygulamasına yönelik elektrokimyasal performansları birbirleri ve literatürdeki benzer elektrot malzemeleri ile karşılaştırılacaktır. Kuramsal temellerde detaylı olarak açıklanan süperkapasitör yapı tipleri, yük depolama mekanizmaları ve elektrokimyasal performansı belirleyen parametreler dikkate alınarak tasarlanan bu hibrit elektrotlar, simetrik elektrot sistemde değerlendirilecektir. Elektrolit olarak yüksek iyonik iletkenliğiyle öne çıkan 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tercih edilirken, iyonların hızlı geçişine izin vererek kısa devreyi engelleyen seperatör malzemesi ise kimyasal kararlılık ve sistem uyumluluğu temel alınarak seçilmiştir.

Elektrotların elektrokimyasal performansını artırmak amacıyla literatürde etkinliği kanıtlanmış yöntemler olan boyut küçültme (N-GKN ile yüksek yüzey alanı elde edilmesi), morfolojik kontrol (MnO<sub>2</sub> yapısının sentez parametreleriyle optimize edilmesi) ve katkılama (PANI'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve DBSA ile doplanması, N-GKN yapısına azot entegrasyonu) sistematik ve bütüncül bir yaklaşımla bir araya getirilmiştir. Bu sentez stratejileri sonucunda, sinerjik etkileşimlerin ön plana çıktığı bir kompozit yapı oluşturularak, gelişmiş özgül kapasitans, döngü kararlılığı ve düşük iç direnç gibi performans kriterlerinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Sonuç olarak, tez kapsamında geliştirilen N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI hibrit elektrot malzemesi hem EÇTK hem de psödokapasitif davranışı etkin biçimde birleştiren, yenilikçi ve çok işlevli bir süperkapasitör elektrot alternatifi olarak sunulmaktadır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Tez çalışması kapsamında, Azot katkılı grafen kuantum nokta (N-GKN) sentezinde karbon kaynağı olarak sitrik asit monohidrat (SA) ve azot kaynağı olarak üre;  $MnO_2$  ve  $MnO_2$  içeren nanokompozitlerinin sentezinde başlangıç maddeleri olarak potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) ve mangan klorür ( $MnCl_2$ ), altın (Au) ve Au içeren nanokompozitlerinde altın kaynağı olarak klorik asit ( $HAuCl_4.3H_2O$ ) ve stabilizör ajan olarak PVP (polivinilpirolidon), polianilin (PANI) ve PANI içeren kompozitlerin sentezinde ise de monomeri olarak anilin, katkılamaçısı olarak sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA), anilin monomerinin oksidasyon ajanı (başlatıcı) olarak amonyum persülfat (APS) kullanılmıştır.

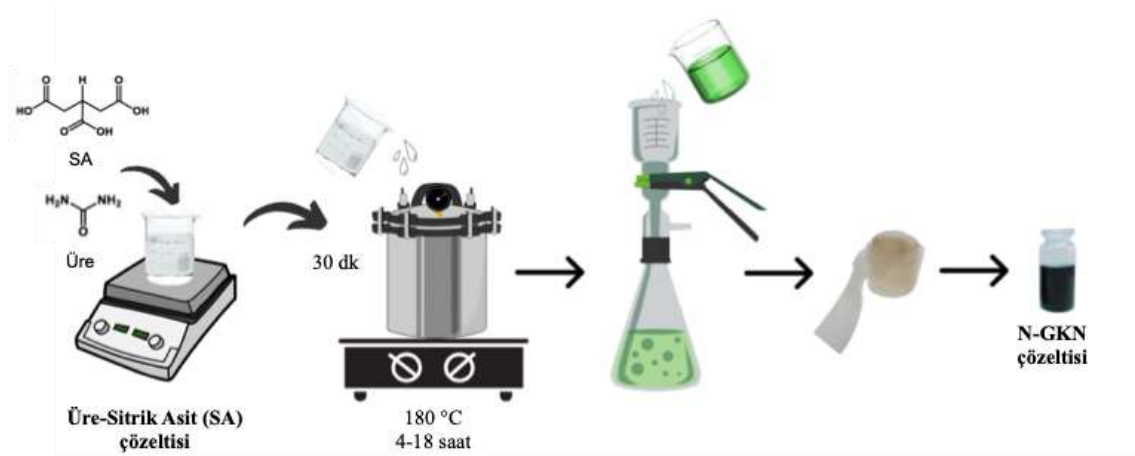
Elektrotun hazırlanmasında çözücü olarak N-metil-2- piroolidon (NMP), yapıştırıcı olarak polivinilidın florür (PVDF) ve katkı olarak karbon siyahı kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde ise  $H_2SO_4$  ve sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) elektrolit olarak tercih edilmiştir.

#### 3.2 Yöntem

Tez çalışması kapsamında hazırlanan N-GKN, N-GKN-PANI,  $MnO_2$ ,  $MnO_2$ -PANI, Au- $MnO_2$ , Au- $MnO_2$ -PANI ve N-GKN-Au- $MnO_2$ -PANI yapılarına ait sentez yöntemleri sırasıyla açıklanmıştır. N-GKN sentezinde hidrotermal yaklaşım uygulanmış olup N-GKN-PANI sentezinde N-GKN yüzeyinde anilin monomerinin yerinde (in-situ) polimerizasyon yaklaşımı uygulanmıştır.  $MnO_2$  ve  $MnO_2$ -PANI sentezinde ise birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Au- $MnO_2$ , Au- $MnO_2$ -PANI ve N-GKN-Au- $MnO_2$ -PANI sentezlerinde ise in-situ polimerizasyon ve hidrotermal yaklaşımları içeren iki farklı yaklaşım uygulanmıştır.

### 3.2.1 Azot katkılı grafen kuantum nokta (N-GKN) sentezi

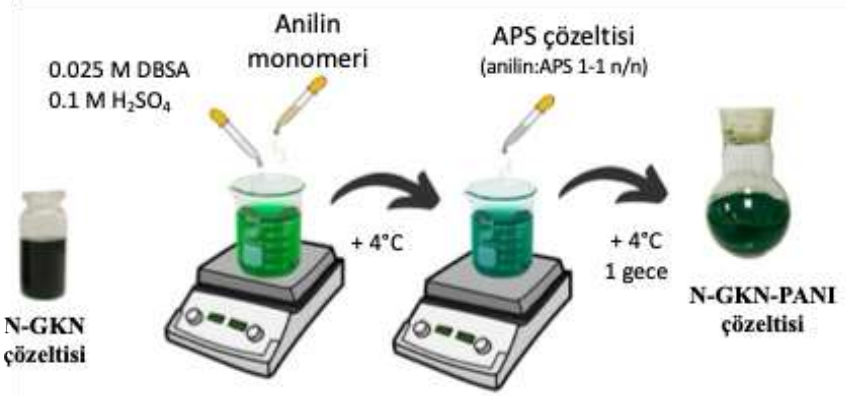
N-GKN nano boyutlu yapılar, karbon kaynağı olarak SA ve azot kaynağı olarak ürenin kullanıldığı, aşağıdan yukarıya yaklaşımı temel alan bir hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır (Qu vd. 2014). Bu senteze ait adımlar, Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Yöntem kapsamında, ilk olarak 24 mL DI su içerisinde karbon kaynağı olan SA ve azot kaynağı olan üre, kütle oranı 1–2.4:1 (üre:SA) olacak şekilde ilave edilmiştir. Karışım, berrak bir çözelti oluşana kadar (yaklaşık 30 dakika) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen berrak çözelti, 100 mL hacimli Teflon astarlı bir otoklava alınarak, 180 °C sıcaklıkta 4-18 saat arasında tutulmuştur. Tepkimenin ardından, oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım, vakum destekli filtre düzeneğinde, 47 mm çapında ve 0.20 µm gözenek boyutuna sahip filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüştür. Safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, moleküler ağırlığı 1 kDa olan diyaliz membranı ile, membran dışındaki çözeltinin pH değeri 7’ye düşene kadar diyaliz işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak, N-GKN dispersiyonunu içeren saf bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti, +4 °C’de ve karanlık ortamda saklanmıştır.



Şekil 3.1 N-GKN sentez sürecine ilişkin şematik gösterim

### 3.2.2 N-GKN – Polianilin (PANI) sentezi

N-GKN-PANI sentezi N-GKN hidrotermal sentezi ve hazırlanan N-GKN yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyon yöntemiyle iki basamaklı bir yaklaşım ile elde edilmiştir. Bu senteze ait adımlar Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir. İlk basamakta, hidrotermal koşulda (4 saat, üre:SA 1-2.4:1 m/m) N-GKN sentezi gerçekleştirilmiş (Şekil 3.1) ve saflaştırılan N-GKN sulu dispersiyonun bir kısmı vakumda kurutulmuş, kurutulan kuantum nokta miktarı tartılmış ve buz dolabında saklanan saflaştırılmış N-GKN dispersiyonunun derişimi belirlenmiştir (Gökalp vd. 2023). Bu işlem her bir nanokompozitin sentezi için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta, derişimi belirlenen N-GKN dispersiyonunun üzerine DBSA (0.025 M) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M) eklenmiş ve ardından buz banyosunda istenilen sıcaklığa düşene kadar karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra çözeltiliye anilin monomeri eklenerek ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen N-GKN-anilin karışımına APS sulu çözeltisi (anilin:APS 1:1 n/n) eklenmiş ve hazırlanan karışım ortalama 4 °C sıcaklıkta 1 gece karıştırılmıştır. Oluşan kararlı yeşil renkteki dispersiyonun çöktürülmesi için kompozit içeren çözeltinin üzerine etanol eklenmiştir. Elde edilen çökelek santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmış sonrasında 60 °C’de vakumda kurutulmuştur (Altınışık vd. 2023, Getiren vd. 2023). Üretilen örneklerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerine N-GKN:anilin kütlece oranının (1:1-16 m/m) etkisi incelenmiştir. Sentezlenen örnekler N-GKN-PANI1 (N-GKN:anilin 1:1 m/m), N-GKN-PANI4 (N-GKN:anilin 1:4 m/m), N-GKN-PANI6 (N-GKN:anilin 1:6 m/m), N-GKN-PANI10 (N-GKN:anilin 1:10 m/m) ve N-GKN-PANI16 (N-GKN:anilin 1:16 m/m) şeklinde adlandırılmıştır (Çizelge 3.1).



Şekil 3.2 N-GKN – PANI sentez sürecine ilişkin şematik gösterim

Çizelge 3.1 Sentezlenen N-GKN – PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

İsimlendirme	N-GKN:anilin kütleli oranı	DBSA:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> molar oranı	Sentez ortamında kullanılan asitlerinin molaritesi	
			DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
N-GKN-PANI1	1:1	0.25:1	0.025 M	0.1 M
N-GKN-PANI4	1:4	0.25:1	0.025 M	0.1 M
N-GKN-PANI6	1:6	0.25:1	0.025 M	0.1 M
N-GKN-PANI10	1:10	0.25:1	0.025 M	0.1 M
N-GKN-PANI16	1:16	0.25:1	0.025 M	0.1 M

### 3.2.3 Mangan dioksit (MnO<sub>2</sub>) sentezi

MnO<sub>2</sub> sentezinde birlikte çöktürme yaklaşımı uygulanmıştır. Bu yaklaşım ile MnO<sub>2</sub> sentezi, asidik bir ortamda KMnO<sub>4</sub> ve MnCl<sub>2</sub> arasındaki aşağıdaki tepkime üzerinden gerçekleştirilmiştir (Zhang vd. 2012). Asidik ortam için PANI sentezi için belirlenen derişimlerdeki DBSA (0.025 M) ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M) içeren sulu çözeltiye 0.135 g MnCl<sub>2</sub> eklenmiş ve 1 saat ultrasonik banyoya konmuştur. Daha sonra buz banyosuna alınan asit-MnCl<sub>2</sub> içeren çözeltiye MnCl<sub>2</sub> ile eş molar KMnO<sub>4</sub> çözeltisi (5 mL) 30 dakika boyunca damla damla eklenmiştir. 1 gece karışım bırakılarak elde edilen MnO<sub>2</sub> yapısı 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile santrifüj yardımıyla yıkanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 60 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

### 3.2.4 MnO<sub>2</sub> – PANI sentezi

Doktora çalışmasının ikili MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozit sentezinde MnO<sub>2</sub> ve PANI için eş anlı sentez yaklaşımı uygulanmıştır. Asidik ortamda KMnO<sub>4</sub> hem MnO<sub>2</sub> kaynağı hem de anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak görev almıştır (Huang vd. 2018, Çıplak ve Soysal 2024). Farklı derişimlerde DBSA (0.025-0.1M) ve/veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M) içeren sulu çözeltilisine 0.135 g MnCl<sub>2</sub> eklenmiş ve 1 saat ultrasonik banyoya konmuştur. Daha sonra ortalama 4 °C sıcaklıkta karıştırıcıya alınan çözeltiliye farklı miktarlarda anilin monomeri eklenmiş (0.098 – 0.392 mg) ve 1 saat boyunca karıştırıcıda bırakılmıştır. Hazırlanmış olan anilin içeren çözelti üzerine MnCl<sub>2</sub> ile eş molar KMnO<sub>4</sub> çözeltisi (5 mL) 30 dakika boyunca damla damla eklenmiş ve manyetik karıştırıcı üzerinde buz banyosunda bir gece bırakılmıştır. Sentez sonunda MnO<sub>2</sub>-PANI içeren çözelti üzerine 30 mL etanol konmuş ve 20 dakika beklendikten sonra santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu yöntem ek olarak, anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak KMnO<sub>4</sub> yanında APS’nin de kullanıldığı bir sentez gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan örneklerin sentez koşulları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.2 özetlenmiştir. 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA ortamında anilin:KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> molar oranı 1:1:1, 2:1:1 ve 4:1:1 olan sentez sırasıyla MnO<sub>2</sub>-PANI1, MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4 şeklinde isimlendirilmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI4 sentezine ek olarak son basamakta KMnO<sub>4</sub> çözeltisi eklendikten 30 dakika sonrasında anilin ile eş molar oranda APS çözeltisi eklenmiştir. Bu yöntem ile hazırlanan örnek MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS olarak isimlendirilmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI2 sentezinde MnCl<sub>2</sub>’nin kullanılmadığı sentez ise MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> olarak adlandırılmıştır. Son olarak, sadece 0.1 M DBSA ortamında (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>’ün kullanılmadığı) hazırlanan MnO<sub>2</sub>-PANI2 yapısı da MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 3.2 Sentezlenen MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

İsimlendirme	Anilin:KMnO <sub>4</sub> :MnCl <sub>2</sub> (molar oran)	Anilin:APS (molar oran)	Sentez ortamında kullanılan asitlerinin molaritesi	
			DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
MnO <sub>2</sub> -PANI1	1:1:1	0	0.025 M	0.1 M
MnO <sub>2</sub> -PANI2	2:1:1	0	0.025 M	0.1 M
MnO <sub>2</sub> -PANI4	4:1:1	0	0.025 M	0.1 M
MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS	4:1:1	1:1	0.025 M	0.1 M
MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub>	2:1:0	0	0.025 M	0.1 M
MnO <sub>2</sub> -PANI2/DBSA	2:1:1	0	0.1 M	0

### 3.2.5 Au – MnO<sub>2</sub> sentezi

Yöntem I: Birlikte çöktürme

0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA içeren sulu çözelti içerisine 0.135 g MnCl<sub>2</sub> eklenmiş ve 1 saat ultrasonik banyoya konmuştur. Daha sonra üzerine MnCl<sub>2</sub> ile eş molar 5 mL KMnO<sub>4</sub> çözeltisi 30 dk boyunca damla damla eklenmiştir. 30 dk sonra 20 mM HAuCl<sub>4</sub> çözeltisi (HAuCl<sub>4</sub>:KMnO<sub>4</sub> 1:4 n/n) KMnO<sub>4</sub>-MnCl<sub>2</sub> içerisine damlatılmıştır. Bir gece karışıma bırakıldıktan sonra santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuş ve tez kapsamında bu yöntem ile hazırlanan örneğe Au-MnO<sub>2</sub> adı verilmiştir.

Yöntem II: Hidrotermal yaklaşım

İlk olarak manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen 5 mg/mL’lik PVP (45 mL) çözeltisi hazırlanmıştır. Ultrasonik banyoya alınan PVP çözeltisi üzerine 160 mg KMnO<sub>4</sub> ve 80 mg HAuCl<sub>4</sub> eklenmiştir. Daha sonrasında 1 saat ultrasonik banyoya bırakılan çözelti 100 mL hacimli teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava alınmıştır. 12 saat 120 °C sıcaklıkta tutulduktan sonra tepkime sonrası otoklav kendiliğinden oda sıcaklığına soğutulularak elde edilen ürün etanol ve su ile defalarca yıkanarak santrifüj yardımıyla saflaştırılmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. PVP ortamında hidrotermal koşulda hazırlanan bu örnek Au-MnO<sub>2</sub>/PVP olarak adlandırılmıştır.

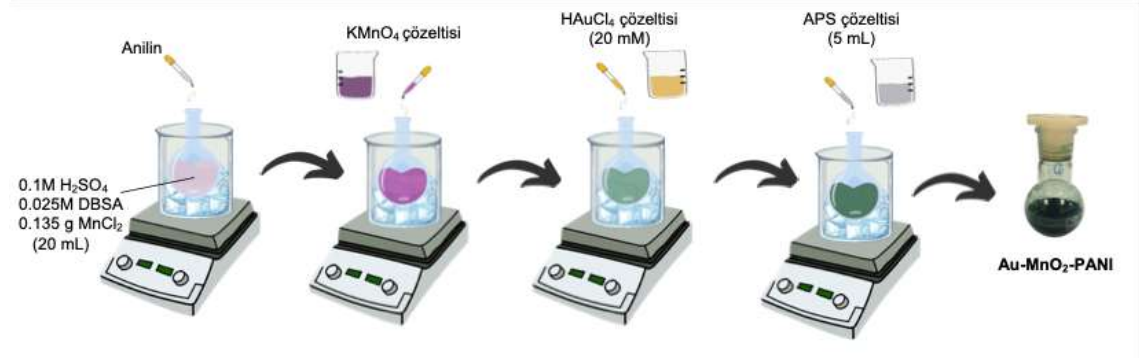
### 3.2.6 Au – MnO<sub>2</sub> – PANI sentezi

Tez çalışmasının bu bölümünde, üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitinin sentezinde iki farklı yaklaşım uygulanmıştır. İlk yaklaşım, ikili MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozit sentezi ile paralel olarak, tek basamaklı bir yöntemdir. Bu yöntemde, hem Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneceklerinin sentezi hem de PANI'nin sentezi eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Au ve MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kaynağı olarak HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> kullanılmış; HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> aynı zamanda anilin monomerinin oksidasyon ajanı rolünü de üstlenmiştir. İkinci yaklaşımda ise iki basamaklı bir yöntem izlenmiştir. İlk olarak PVP ortamında hidrotermal koşullarda Au-MnO<sub>2</sub>/PVP sentezlenmiş, ardından asidik ortamda Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

#### Yöntem I: Tek basamaklı yaklaşım

Bu yöntem şematik olarak Şekil 3.3'te verilmiştir. İlk olarak 20 mL'lik 0.025 M DBSA ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren asidik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiliye MnO<sub>2</sub> kaynağı olarak 0.135 g MnCl<sub>2</sub> eklenmiştir. MnCl<sub>2</sub> tuzunun çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için dispersiyon 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda sonikasyona bırakılmış, ardından buz banyosuna alınmıştır. Karışıma anilin monomeri eklenerek 4 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Anilin içeren çözelti üzerine oksidasyon ajanı ve MnO<sub>2</sub> kaynağı olan 5 mL KMnO<sub>4</sub> çözeltisi (KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> 1:1 n/n) 30 dk boyunca damla damla eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 20 mM derişime sahip 13 mL HAuCl<sub>4</sub> sulu çözeltisi de yavaş yavaş Mn tuzlarını içeren çözeltiliye eklendikten sonra manyetik karıştırıcı üzerinde buz banyosunda bir gece bırakılmıştır. Sentez sonunda Au-MnO<sub>2</sub>-PANI içeren çözelti üzerine 30 mL etanol konmuş ve 20 dakika beklendikten sonra santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu sentez yöntemine ek olarak anilin monomerinin oksidasyon ajanı olan HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub>'e ek olarak APS'nin de kullanıldığı deneyler de yapılmıştır.

Bu kapsamda hazırlanan örneklerin sentez koşulları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.3'te özetlenmiştir. Sentez ortamında  $MnCl_2$ 'ün kullanılmadığı sentez yönteminde örnek  $Au-MnO_2-PANI2/KMnO_4$  olarak adlandırılırken APS kullanılan örnekler ise  $Au-MnO_2-PANI2/APS$ ,  $Au-MnO_2-PANI4/APS$  ve  $Au-MnO_2-PANI8/APS$  olarak isimlendirilmiştir. Tüm sentezler kullanılan  $HAuCl_4$  miktarı sabittir.



Şekil 3.3 Yöntem I yaklaşımıyla  $Au-MnO_2-PANI$  sentezine ait şematik gösterimi

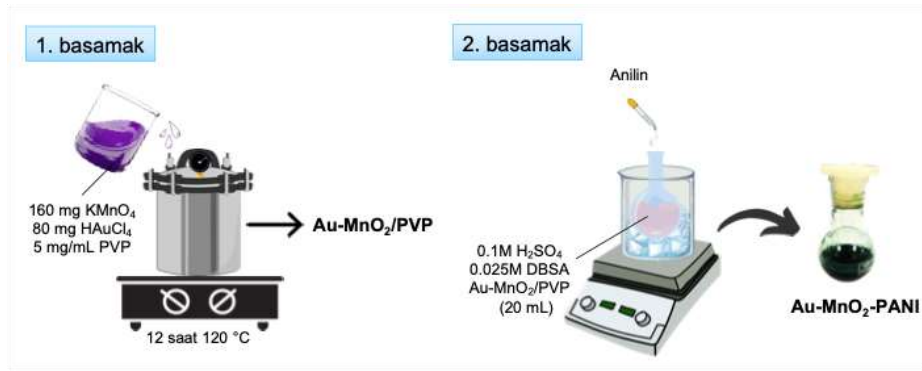
Çizelge 3.3 Yöntem I yaklaşımıyla hazırlanan  $Au-MnO_2-PANI$  nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

İsimlendirme	Ani:KMnO <sub>4</sub> :MnCl <sub>2</sub> (n/n)	Ani:APS (n/n)	Sentez ortamında kullanılan asitlerin molaritesi	
			DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$Au-MnO_2-PANI2$	2:1:1	0	0.025 M	0.1 M
$Au-MnO_2-PANI2/KMnO_4$	2:1:0	0	0.025 M	0.1 M
$Au-MnO_2-PANI2/APS$	2:1:1	1:1	0.025 M	0.1 M
$Au-MnO_2-PANI4$	4:1:1	0	0.025 M	0.1 M
$Au-MnO_2-PANI4/APS$	4:1:1	1:1	0.025 M	0.1 M
$Au-MnO_2-PANI8/APS$	8:1:1	1:1	0.025 M	0.1 M

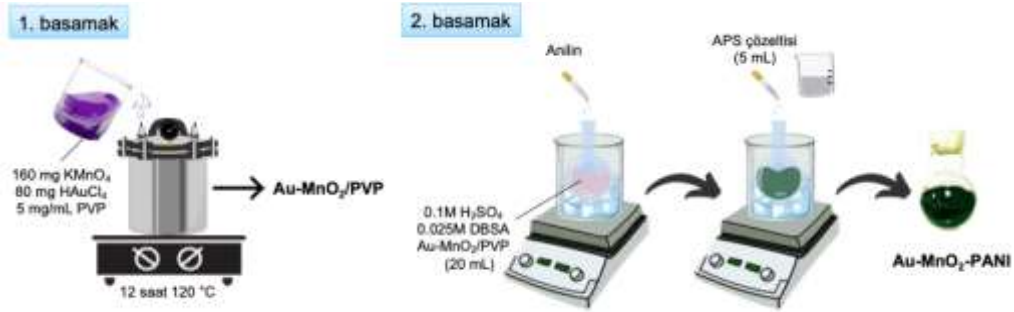
#### Yöntem II: İki basamaklı yaklaşım

Bu yöntemde ilk olarak PVP ortamında hidrotermal koşulda  $Au-MnO_2/PVP$  yapısı hazırlanmıştır.  $Au-MnO_2$  başlığı altında bahsi geçen yöntem II uygulanarak hazırlanan  $Au-MnO_2/PVP$  toz formundaki katıdan 30 veya 60 mg tartılarak buz banyosunda karıştırılmakta olan 20 mL'lik 0.1M  $H_2SO_4$  ve 0.025M DBSA içeren çözelti içerisine alınmıştır. Homojen çözelti elde edildikten sonra sentez ortamına 10 mL'lik farklı miktarlarda anilin içeren çözelti damla damla eklenmiştir. Bu yöntem şematik olarak Şekil 3.4'de verilmiştir. Bir gece 4 °C'de buz banyosunda karıştırılmaya bırakılmış ve

sentez sonunda Au-MnO<sub>2</sub>-PANI içeren çözelti üzerine 30 mL etanol konmuştur. 20 dakika beklendikten sonra santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu sentez yönteminde son basamakta anilin ile eş molar miktarda 5 mL’lik APS çözeltisi eklenerek de gerçekleştirilmiştir. Bu senteze ait şematik gösterim Şekil 3.5’de verilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan örneklerin sentez koşulları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.4’de özetlenmiştir.



Şekil 3.4 Yöntem II yaklaşımıyla Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sentezine ait şematik gösterim



Şekil 3.5 APS kullanılarak Yöntem II yaklaşımıyla Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sentezine ait şematik gösterim

Çizelge 3.4 Yöntem I uygulanarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

İsimlendirme	Au-MnO <sub>2</sub> /PVP (mg)	Anilin monomeri (mg)	Ani:APS (n/n)	Sentez ortamında kullanılan asitlerin molaritesi	
				DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI15	60	15	-	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30	60	30	-	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI60	60	60	-	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120	60	120	-	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120/APS	60	120	1:1	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120	30	120	-	0.025 M	0.1 M
Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120/APS	30	120	1:1	0.025 M	0.1 M

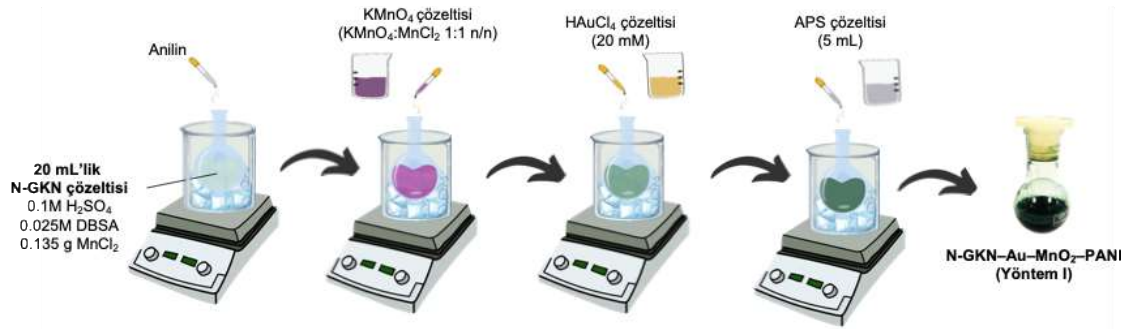
### 3.2.7 N-GKN – Au – MnO<sub>2</sub> – PANI sentezi

Bu tez kapsamında, N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentezinde, Au–MnO<sub>2</sub>–PANI üç bileşenli yapının sentezine paralel olarak iki farklı yöntem uygulanmıştır.

#### Yöntem I

Bu yöntemde öncelikle hidrotermal koşullarda N-GKN yapısı sentezlenmiş (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) (Şekil 3.4), ardından filtrasyon ve membran ile saflaştırılmış ve en son derişimi belirlenmiştir. Belirlenen derişimde N-GKN çözeltisi alınarak 20 mL hacme tamamlanmış, içerisine 0.025 M DBSA ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek asidik ortam hazırlanmıştır. Bu çözeltiye MnO<sub>2</sub> kaynağı olarak MnCl<sub>2</sub> ilave edilmiş ve homojen dağılmasını sağlamak amacıyla 15 dakika ultrasonik banyoda sonikasyona bırakılmıştır. Sonrasında buz banyosuna alınan çözeltiye anilin monomeri eklenmiş ve 4 °C’de 1 saat karıştırılmıştır. Ardından MnO<sub>2</sub> ve oksidasyon kaynağı olarak 5 mL KMnO<sub>4</sub> çözeltisi (KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> = 1:1, n/n) damla damla 30 dakika süresince eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra, 20 mM HAuCl<sub>4</sub> çözeltisi yavaşça Mn tuzlarını içeren karışıma eklenmiş, ardından anilin:APS oranı 1:1 olacak şekilde 5 mL APS çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bu yöntem şematik olarak Şekil 3.6’de verilmiştir. Tepkime, buz banyosunda bir gece boyunca karıştırılarak tamamlanmıştır. Sentez sonunda elde edilen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI içeren çözeltiye 30 mL etanol eklenmiş, 20 dakika bekletildikten sonra santrifüjlenmiş ve numuneler dört kez etanol, dört kez DI su

ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Saflaştırılan örnekler, 60 °C’de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu yöntemle N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> kütleli ve anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarının elektrokimyasal performansa etkisi değerlendirilmiştir. Ayrıca N-GKN:anilin kütleli oranı 1:6 ve 1:10 olarak değiştirilerek performans karşılaştırması yapılmıştır. Kullanılan sentez parametreleri ve örneklere ait isimlendirmeler Çizelge 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.6 Yöntem I yaklaşımıyla N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentezinin şematik gösterimi

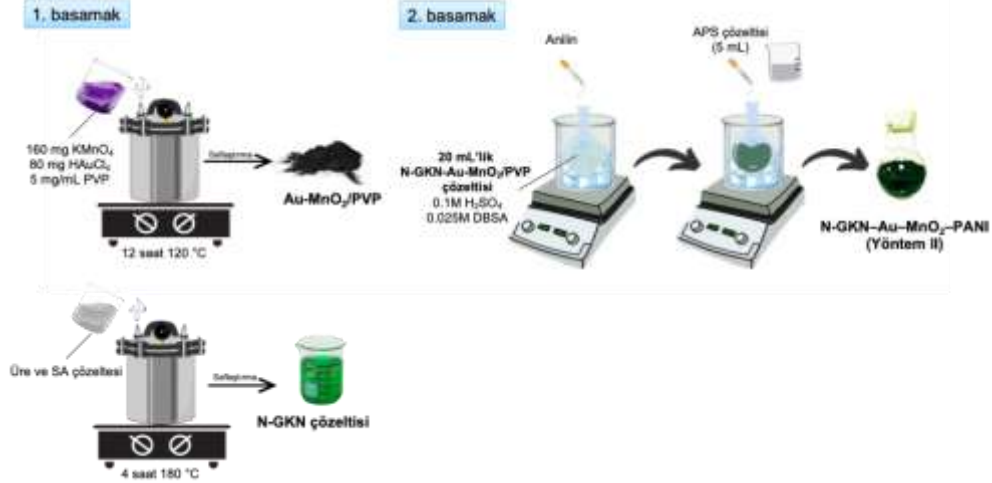
Çizelge 3.5 Yöntem I uygulanarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

No	Kısa İsimlendirme*	NGKN:HAuCl <sub>4</sub> (m/m)	Ani:KMnO <sub>4</sub> (n/n)	NGKN:Ani (m/m)	Ani:APS (n/n)	Sentez ortamında kullanılan asitlerin molaritesi	
						DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	<b>0.17 – 4.0</b>	0.17	4.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
2	<b>1.0 – 2.5</b>	1.0	2.5	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
3	<b>2.0 – 2.5</b>	2.0	2.5	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
4	<b>2.0 – 4.0</b>	2.0	4.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
5	<b>2.5 – 2.5</b>	2.5	2.5	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
6	<b>2.5 – 3.0</b>	2.5	3.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
7	<b>2.5 – 4.0</b>	2.5	4.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
8	<b>2.5 – 4.0 (10 kat)</b>	2.5	4.0	1:10	1:1	0.025 M	0.1 M
9	<b>2.5 – 8.0</b>	2.5	8.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
10	<b>3.0 – 2.5</b>	3.0	2.5	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
11	<b>3.0 – 4.0</b>	3.0	4.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
12	<b>4.5 – 2.5</b>	4.5	2.5	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M
13	<b>4.5 – 4.0</b>	4.5	4.0	1:6	1:1	0.025 M	0.1 M

\* İsimlendirmeler örneğin N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17 – 4.0 şeklinde yapılmıştır. Ancak görseller içerisinde kısa isimlendirmeler kullanılmıştır.

## Yöntem II

Bu yöntemde ilk olarak PVP ortamında hidrotermal koşulda Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısı ve hidrotermal koşullarda N-GKN yapısı (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) (Şekil 3.4) hazırlanmıştır. Saflaştırma işlemleri sonrası Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısı kurutulmuş ancak N-GKN kurutulmadan çözelti derişimi belirlenmiştir. Hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>/PVP toz formundaki katıdan 15-60 mg tartılarak buz banyosunda karıştırılmakta olan 20 mL'lik 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025M DBSA içeren N-GKN (15 mg) çözelti içerine alınmıştır. Homojen çözelti elde edildikten sonra sentez ortamına 10 mL'lik farklı miktarlarda anilin (30-150 mg) içeren çözelti damla damla eklenmiştir. Son basamakta ise anilin ile eş molar miktarda 5 mL APS çözeltisi eklenmiştir. Bu yöntem şematik olarak Şekil 3.7'de verilmiştir. Bir gece 4 °C'de buz banyosunda karıştırılmaya bırakılmış ve sentez sonunda N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI içeren çözelti üzerine 30 mL etanol konmuştur. 20 dakika beklendikten sonra santrifüj yardımıyla 4 kez etanol ve 4 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Saflaştırma sonrası elde edilen çözelti 60 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu kapsamda hazırlanan örneklerin sentez koşulları ve isimlendirmeleri Çizelge 3.6'de özetlenmiştir.



Şekil 3.7 Yöntem II yaklaşımıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI dört bileşenli nanokompozitinin sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 3.6 Yöntem II uygulanarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin sentez koşulları ve kullanılan isimlendirmeler

No	Kısa İsimlendirme*	N-GKN (mg)	Au-MnO <sub>2</sub> /PVP	Anilin (mg)	Ani:APS (n/n)	Sentez ortamında kullanılan asitlerin molaritesi	
						DBSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	15-15-60	15	15	60	1:1	0.025 M	0.1 M
2	15-15-90	15	15	90	1:1	0.025 M	0.1 M
3	15-15-120	15	15	120	1:1	0.025 M	0.1 M
4	15-30-60	15	30	60	1:1	0.025 M	0.1 M
5	15-30-90	15	30	90	1:1	0.025 M	0.1 M
6	15-30-120	15	30	120	1:1	0.025 M	0.1 M
7	15-30-150	15	30	150	1:1	0.025 M	0.1 M
8	15-60-30	15	60	30	1:1	0.025 M	0.1 M
9	15-60-60	15	60	60	1:1	0.025 M	0.1 M
10	15-60-90	15	60	90	1:1	0.025 M	0.1 M
11	15-60-120	15	60	120	1:1	0.025 M	0.1 M

\* İsimlendirmeler örneğin N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 şeklinde yapılmıştır. Ancak görseller içerisinde kısa isimlendirmeler kullanılmıştır.

### 3.3 Karakterizasyon

Hazırlanan örneklerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrofotometresi, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınım (XRD), yüzey alanı ölçümü (BET), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizleri yapılmıştır.

UV-görünür bölge spektrumu için SHIMADZU UV 1601 spektrofotometresi kullanılmış ve spektrumlar 200-1100 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. SHIMADZU FTIR-8400 S cihazı FTIR analizi için kullanılmıştır. Kurutularak toz haline getirilen örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak tablet haline getirilmiş ve analizler 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yüzey bileşimini ve elementlerin kimyasal durumunu belirlemek için monokromatik Al K $\alpha$  X-ışını kaynağına sahip Thermo Scientific K-Alpha XPS kullanılmıştır. Kristal yapının belirlenmesi için XRD desenleri, 10° ila 90° arasında 2 teta aralığında Cu-K  $\alpha$  ışınlamasıyla ( $\lambda = 0,154$  nm) Rigaku MiniFlex X-ışını difraktometresinde kaydedilmiştir. Örneklerin özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı Quantachrome Corporation Autosorb-6 kullanılarak karakterize edilmiştir. Analiz, Brunauer–Emmett–Teller (BET) teorisine

dayalı çok noktalı adsorpsiyon yöntemi (multipoint adsorption method) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yüzey alanı bu yöntemle belirlenmiştir. Gözenek boyutu dağılımı ise, t-Metod Mikrogözenek Analizi (de Boer yöntemi) ile değerlendirilmiştir. Toplam gözenek hacmi, 0.99 bağıl basınçtaki adsorpsiyon verilerinin incelenmesi yoluyla hesaplanmıştır. Yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM, FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin) analizleri, 120 kV hızlandırma voltajında, LaB<sub>6</sub> elektron kaynağı kullanılarak ve 0.34 nm çözünürlük sınırıyla gerçekleştirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, FEI Quanta 400F Field Emission SEM) analizleri ise 30 kV hızlandırma voltajında, 1.2 nm çözünürlükle gerçekleştirilmiştir. Örnekler, alüminyum folyo ile kaplanmış taşıyıcı yüzeylere damlatma yöntemiyle yerleştirilmiştir.

### 3.4 N-GKN Yapısının Kuantum Veriminin Belirlenmesi

N-GKN örneklerinin fotoluminesans (PL) ve floresan emisyon spektrumları, Agilent Cary Eclipse floresans spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Örneklerin kuantum verimi ( $\Phi$ ) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Phi_x = \Phi_{st} \left( \frac{I_x}{I_{st}} \right) \left( \frac{\eta_x^2}{\eta_{st}^2} \right) \left( \frac{A_{st}}{A_x} \right) \quad 3.1$$

Bu eşitlikte;  $I$  ölçülen toplam emisyon yoğunluğunu,  $\eta$  çözücünün kırılma indisini ve  $A$  optik yoğunluğu ('optical density') ifade etmektedir. Alt simgelerden "st" bilinen kuantum verimine sahip referans bileşiğini, "x" ise test edilen örneği belirtmektedir. Referans standart olarak 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde çözülmüş kinin sülfat çözeltisi ( $\Phi = 0.54$ ) kullanılmıştır. Hem N-GKN hem de referans çözeltinin kırılma indisleri 1.33 olarak alınmıştır (Wang vd. 2015a,b, Chandra vd. 2016, Qu vd. 2016). Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

### 3.5 Elektrokimyasal Performansın Belirlenmesi

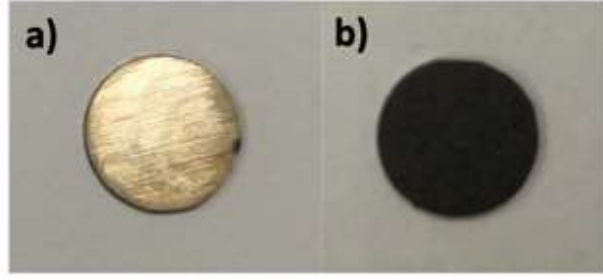
Bu tez kapsamında hazırlanan elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamalarına yönelik elektrokimyasal performans değerlendirmeleri, ticari cihazlardaki gerçekçi koşulları taklit edebilen iki elektrotlu tam hücre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistem, hem fiziksel yapı hem de yük aktarım mekanizması açısından ticari

süperkapasitörlere benzerlik gösterdiği için tercih edilmiştir (Stoller ve Ruoff 2010). Özellikle iki elektrotlu sistemler, enerji ve güç yoğunluğu gibi cihaz düzeyindeki parametrelerin gerçekçi bir şekilde belirlenmesine olanak tanımakta; dolayısıyla uygulamaya yönelik performans analizlerinde daha uygun ve güvenilir sonuçlar sunmaktadır (Maiti vd. 2015). Üç elektrotlu sistemler her ne kadar aktif malzemenin temel elektrokimyasal özelliklerini incelemek için faydalı olsa da bu yapı laboratuvar koşullarında elde edilen sonuçların pratik uygulamalara doğrudan yansıtılmasını sınırlamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada süperkapasitör performansına dair değerlendirmeler doğrudan iki elektrotlu tam hücre sistemi kullanılarak yapılmıştır.

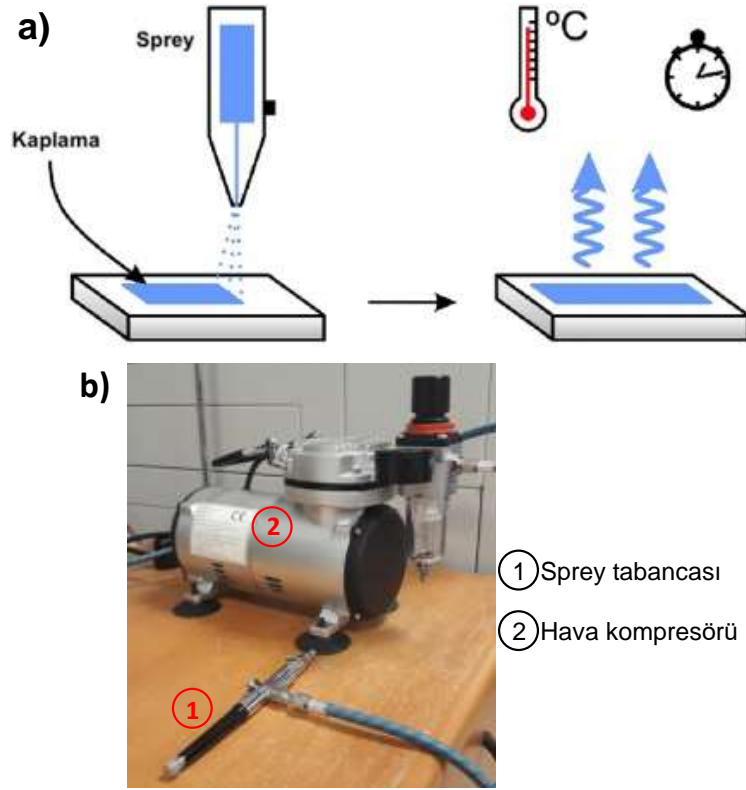
### 3.5.1 Elektrotun hazırlanması

İki elektrotlu sistemde çalışma elektrotu olarak 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip olan dairesel paslanmaz çelik levhalar kullanılmıştır (Şekil 3.8a). Elektrotların kaplama öncesi yüzeyleri, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile gerçekleştirilen yüzey aşındırma işlemi ('surface etching') ile hazırlanmıştır. Bu işlem, paslanmaz çelik yüzeydeki oksit tabakasını uzaklaştırarak aktif maddenin yüzeye daha iyi tutunmasını ve elektriksel temasın artırılmasını sağlamıştır.

Çalışma elektrotunun hazırlanmasında, kütleli olarak % 80 aktif madde, %12 karbon siyahı ve %8 PVDF içeren NMP çözeltisi hazırlanmış; ardından bu karışım, paslanmaz çelik levhaların yüzeyine spreyle döküm ('spray-casting', spreyle kaplama) yöntemi ile kaplanmıştır (Frederichi vd. 2021). Spreyle kaplama yönteminin şematik temsili Şekil 3.9a'da, kullanılan sistem ise Şekil 3.9b'de verilmiştir. Hazırlanan elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutulmuş, ardından elde edilen elektrotların yapısı Şekil 3.8b'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 a) Boş paslanmaz çelik disk ve b) elektrot malzemesi ile kaplanmış çalışma elektrotu

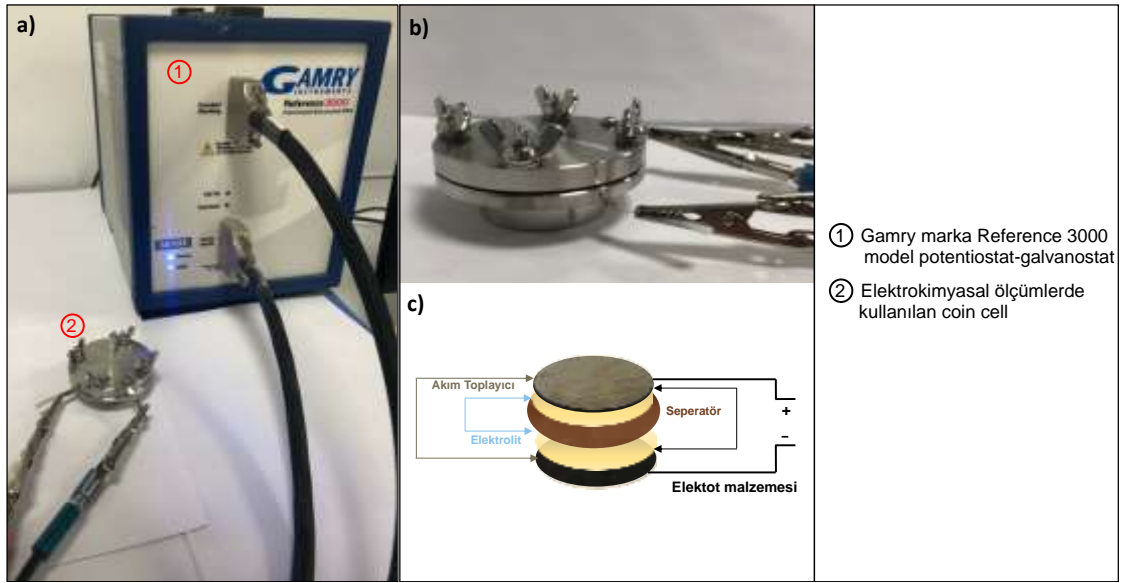


Şekil 3.9 a) Sprey kaplama yöntemlerinin şematik gösterimi (Frederichi vd. 2021) ve b) sprey kaplama yönteminde kullanılan sistem

### 3.5.2 İkili elektrot sisteminde elektrokimyasal ölçüm

İki elektrotlu sistemde gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde Gamry marka Reference 3000 model potansiyostat-galvanostat cihazı (Şekil 3.10a) ve Hohsen marka HS-flatcell ('coin cell') (Şekil 3.10b) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Coin hücre içinde oluşturulan iki elektrotlu sistemin şematik yapısı Şekil 3.10c'de sunulmuştur. Elektrokimyasal performansın değerlendirilmesinde dönüşümlü voltametri ('cyclic

voltammetry', CV), galvanostatik şarj-deşarj ('galvanostatic charge-discharge', GŞD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ('electrochemical impedance spectroscopy', EIS) tekniklerinden faydalanılmıştır. Ölçümlerde elektrolit olarak 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. CV testleri 5–200 mV/s tarama hızları arasında, GŞD testleri 0.5–200 A/g akım yoğunlukları ile ve EIS testleri ise 0.01–150 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10 a) İki elektrotlu ölçümünün yapıldığı sistem, b) coin cell ve c) şematik gösterimi

İki elektrotlu sistemde, hücredeki her bir elektrotun özgül kapasitans değeri CV analizinden Eşitlik 3.2 ve GŞD analizinden Eşitlik 3.3 ile hesaplanmıştır (Fan vd. 2016, Niu vd. 2017, Çıplak ve Yıldız 2019).

$$C = \frac{2 \int I dV}{v m \Delta V} \quad 3.2$$

$$C = \frac{2 I \Delta t}{m \Delta V} \quad 3.3$$

Eşitliklerde verilen m (g) tek bir çalışma elektrot yüzeyindeki aktif madde miktarı,  $\Delta V$  (V) çalışma voltaj aralığı, v (mV/s) tarama hızı,  $\Delta t$  (s) deşarj olma süresi ve I (A) deşarj akımıdır.

İki elektrotlu sistemde çalıştırılan bir süperkapasitör hücresinde enerji yoğunluğu ( $E$ ;  $Wh\ kg^{-1}$ ) ve güç yoğunluğu ( $P$ ;  $W\ kg^{-1}$ ) sırasıyla Eşitlik 3.4 ve Eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanır (Niu vd. 2017, Altınışık 2023).

$$E = \frac{CV^2}{2 \times 4 \times 3.6} \quad 3.4$$

$$P = \frac{3600 \times E}{\Delta t} \quad 3.5$$

Eşitliklerde  $C$  (F/g) özgül kapasitans,  $V$  çalışma voltaj aralığı ve  $\Delta t$  (s) deşarj olma süresidir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 N-GKN Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

#### 4.1.1 N-GKN sentezi ve yapısal karakterizasyonun incelenmesi

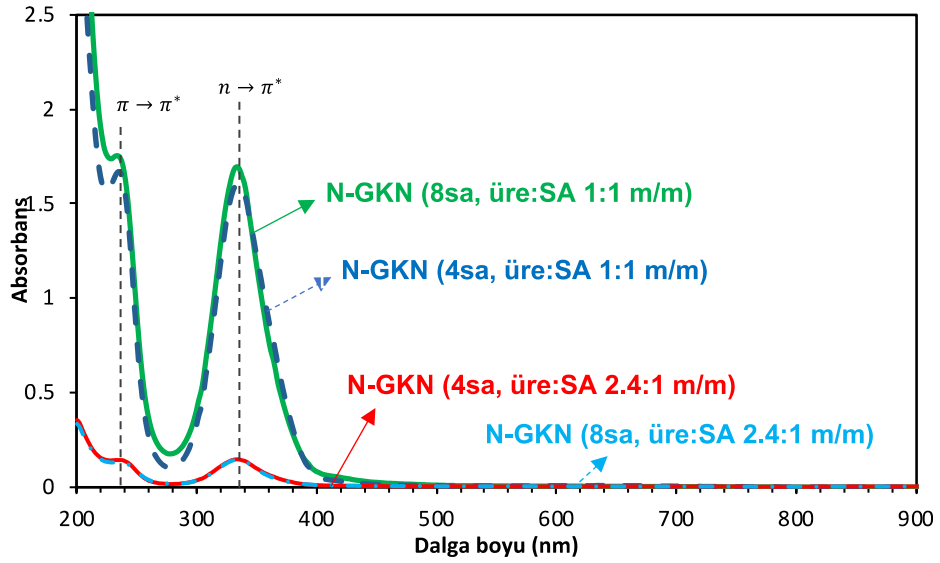
GKN'lar, 10 nm'nin altında boyutlara sahip, kuantum kısıtlamaları ve kenar etkilerine bağlı olarak üstün optoelektronik özellikler gösteren nanoyapılardır. Bu boyutsal küçüklük, kuantum sınırlama etkisinin ortaya çıkmasına yol açarak enerji bant yapısını düzenler ve özgül yüzey alanını önemli ölçüde artırır (Ghosh vd., 2020, Liang vd. 2022, Wang vd. 2024). Aynı zamanda, GKN'lerin kenarlarında bulunan aktif fonksiyonel gruplar ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  vb.) sayesinde kimyasal fonksiyonelleştirme ve elektrot-elektrolit etkileşimleri kolaylaşır. Yüksek elektriksel iletkenlikleri, kimyasal kararlılıkları, düşük difüzyon dirençleri ve hızlı yük aktarımına olanak tanıyan yapıları sayesinde GKN'ler süperkapasitör elektrot malzemesi olarak büyük potansiyele sahiptir (Li vd. 2018, Sim vd. 2020, Dejpasand vd. 2021, Wang vd. 2024). Son yıllarda GKN'lerin süperkapasitör performansını artırmaya yönelik araştırmalar hız kazanmış; özellikle N, B, S, P, F, Si, Cl ve O gibi heteroatomların katkılmasıyla elde edilen yapılar dikkat çekmektedir (Ghosh vd., 2020, Dejpasand vd. 2021).

Bu tez çalışmasında, karbon kaynağı olarak sitrik asit (SA) ve azot kaynağı olarak üre kullanılarak hidrotermal yöntemle azot katkılı GKN (N-GKN) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, düşük maliyetli, çevre dostu ve katkı oranı ile tanecik boyutunun kolay kontrol edilebildiği bir "aşağıdan yukarıya" yaklaşımdır. Sentez mekanizması, Kuramsal Temeller bölümünde Şekil 2.23'te şematik olarak verilmiş olup, Qu vd. (2014) çalışmasına dayanmaktadır. Ayrıca, tez çalışması kapsamında yüksek özgül kapasitans, gelişmiş elektriksel iletkenlik ve artırılmış psödokapasitans sağlaması nedeniyle N-GKN tercih edilmiştir (Jiang vd. 2024, Wang vd. 2024).

Sentez sürecinde, hidrotermal ortamda SA molekülleri su kaybederek karbonlaşır ve  $sp^2$ -hibritli aromatik karbon çekirdeği oluşur. Bu süreçte üre, hem azot kaynağı olarak görev

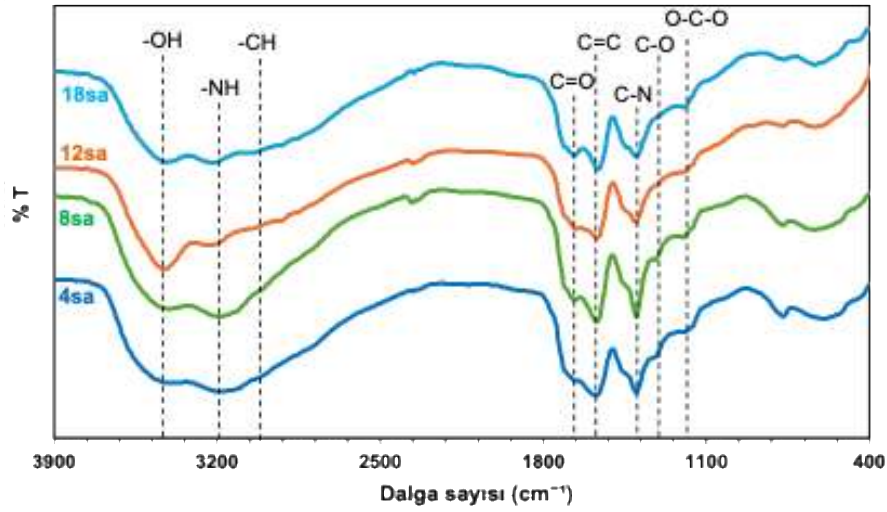
yapar hem de amid bağlarının oluşmasına katkıda bulunarak azotun grafen yapısına pirolitik veya grafitik biçimde yerleşmesini sağlar. Ayrıca, ürenin parçalanmasıyla ortaya çıkan azotlu bileşikler, oluşan yapının yüzeyinde koruyucu bir etki oluşturarak parçacıkların bir araya toplanmasını önler ve fotoluminesans özelliklerini artırır (Qu vd. 2014, Wang vd. 2024).

Sentez parametrelerinin N-GKN oluşumu üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla, farklı kütle oranlarında (üre:SA = 1–2.4:1 m/m) ve farklı sürelerde (4–8 saat) hidrotermal işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda sentezlenen N-GKN örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.1’te verilmiştir. Tüm örneklerde, C=C bağlarının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen 234 nm ve C=O veya N-H gruplarının  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen 335–340 nm civarındaki karakteristik pikleri gözlemlenmiştir (Pan vd. 2010, Wang vd. 2024). 340 nm civarındaki bu ikinci pik, yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığına işaret etmekte ve yapıya azot katkılı olduğunu göstermektedir (Wang vd., 2024). Sentez parametreleriyle birlikte bu piklerin konumunda belirgin değişiklik olmasa da karakteristik piklerin şiddetinde değişimler meydana gelmiştir. Özellikle, üre miktarının artmasıyla her iki karakteristik pikte de belirgin bir absorpsiyon azalması gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek oranda üre içeren sistemlerde, elde edilen çözelti içerisinde oluşan N-GKN derişiminin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Tüm örnekler aynı oranda seyreltilerek analiz edildiğinden, gözlenen bu düşüş sentez veriminin azalmasına işaret etmektedir. Ayrıca, yüksek üre içeriği yalnızca ürün verimini olumsuz etkilemekle kalmamış, aynı zamanda ürünün saflaştırılmasını da zorlaştırarak diyaliz süresini anlamlı ölçüde uzatmıştır. Bu bulgular doğrultusunda, çalışmanın devamında N-GKN sentezinde optimum verim ve işlem kolaylığı sağlamak amacıyla üre:SA oranı kütle oranı olarak sabitlenmiştir. Bununla birlikte, süperkapasitör uygulamaları açısından bir diğer kritik faktör olan homojen tanecik morfolojisi ve dar tanecik boyut dağılımına sahip yapılar elde edebilmek amacıyla, sabit üre:SA oranı altında tepkime süresinin (4–18 saat) sentezlenen N-GKN’lerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.1 Farklı ure:SA kütle oranlarında (üre:SA 1-2.4:1 m/m) ve 180 °C sıcaklıkta farklı sürelerde sentezlenen N-GKN örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları

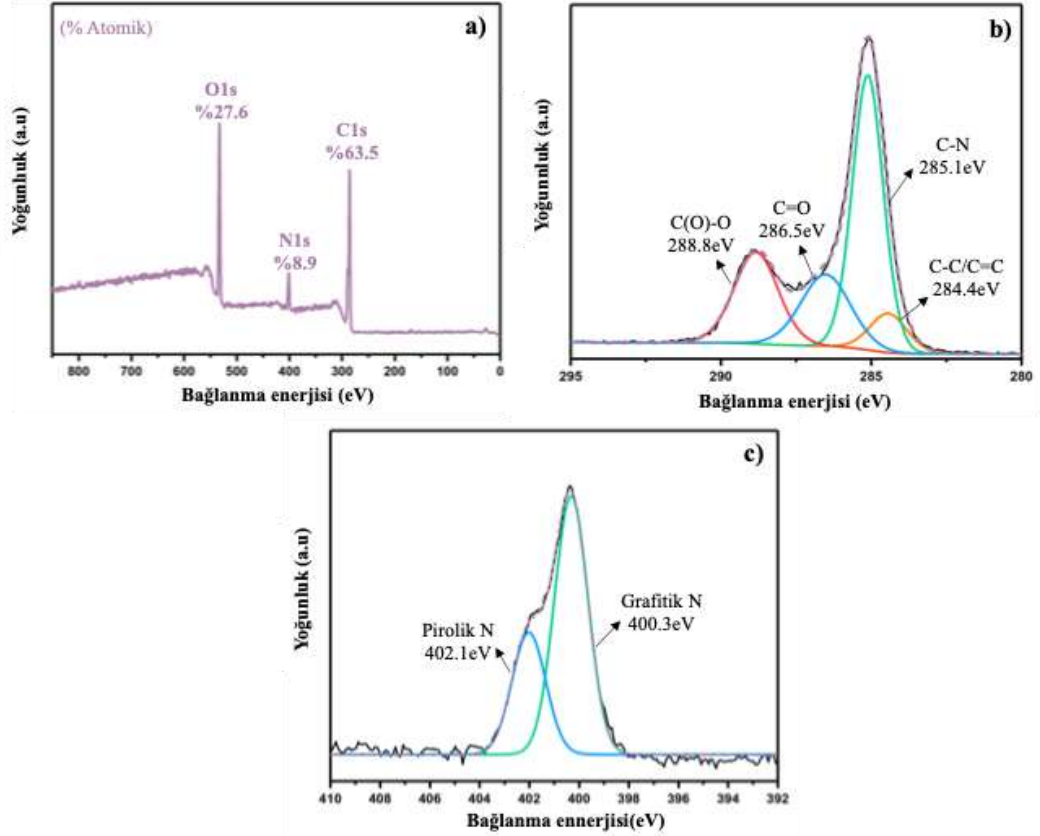
Farklı sentez süreleri (4 ve 8 saat) uygulanarak hazırlanan N-GKN örneklerinin ait FTIR spektrumu Şekil 4.2’te verilmiştir. 1600  $\text{cm}^{-1}$ ’deki karakteristik pik, aromatik halkadaki C=C bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, bu yapı  $\text{sp}^2$  hibritleşmiş karbon iskeletini yansıtmaktadır. 3394.8  $\text{cm}^{-1}$ , 2990.3  $\text{cm}^{-1}$ , 1675  $\text{cm}^{-1}$ , 1195.9  $\text{cm}^{-1}$  ve 1323.7  $\text{cm}^{-1}$ ’deki soğurma pikleri sırasıyla O–H, -CH, C=O, C–O–C ve C-O gruplarına karşılık gelmektedir. Ayrıca, 3186.5  $\text{cm}^{-1}$  ve 1402  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlemlenen pikler sırasıyla –NH ve C–N gruplarına karşılık gelmektedir (Sim vd. 2020, Wang vd. 2024). Bu bulgular, N-GKN yüzeyinde çeşitli oksijenli ve azotlu fonksiyonel grupların bulunduğunu ve yapının yüksek fonksiyonelleşme düzeyine sahip olduğunu göstermektedir. Yapıya C–N bağlarının dahil edilmesi, literatürde de belirtildiği üzere, elektron aktarım kabiliyetini ve malzemenin katalitik etkinliğini artırabilecek önemli bir yapısal özelliktir (Wang vd. 2024). Elde edilen bu FTIR sonuçları, GKN yapısının yüzeyinde azot içeren grupların bulunduğuna ve dolayısıyla malzemenin başarılı bir şekilde azot ile katkılandırıldığına dair güçlü bir kanıt sunmaktadır.



Şekil 4.2 Farklı tepkime süresi (4-18 saat) sonucu hazırlanan N-GKN (üre:SA 1:1 m/m) örneklerine ait FTIR spektrumu

XPS nanomalzemelerin yüzey ve kimyasal yapılarının incelenmesi konusunda önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Şekil 4.3a’da N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğinin XPS analizinden elde edilmiş olan survey spektrumu verilmiştir. Örneğin survey spektrumu karbon, azot ve oksijen bağlarına ait olan sırasıyla C1s (286 eV), N1s (401 eV) ve O1s (533 eV) piklerinden oluşmaktadır. N-GKN örneğinin yüzeyinin atomik olarak %8.9 N atomlarından oluştuğu belirlenmiştir. FTIR analiz sonucuyla uyumlu olarak aşağıdan yukarıya yaklaşımla SA’ten hidrotermal yöntem ile grafen yapısının N atomları ile etkin bir şekilde katkılanmış olduğunun göstermektedir. XPS analizlerinden elde edilen C1s ve N1s spektrumları Şekil 4.3b ve Şekil 4.3c’de sırasıyla verilmiştir. N-GKN ait C1s spektrumunda C(O)-O (288.8eV), C=O(286.5eV), C-N (285.1) ve C-C/C=C (402.1eV) bağlarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu bağ türleri, FTIR analizinde gözlemlenen  $1700\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1350\text{ cm}^{-1}$  (C-N) ve  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=C) pikleriyle örtüşmektedir. Bu uyum, FTIR ile tespit edilen işlevsel grupların XPS ile de doğrulandığını ortaya koymaktadır. N1s spektrumunda ise  $400.3\text{ eV}$  ve  $402.1\text{ eV}$ ’de yer alan pikler sırasıyla pirolük N ve grafitik N yapılarına karşılık gelmektedir. Bu sistemler, azot atomlarının grafen yapısına hem kenar bölgelerde (pirolük N) hem de kafes içerisine (grafitik N) başarıyla dahil edildiğini göstermektedir (Jin vd. 2018, Gökalp vd. 2020, Jiang vd. 2024). Bu katkılama, hem FTIR analizinde  $1412\text{ cm}^{-1}$  ve  $1350\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-N ve N-H titreşimleriyle hem de UV-görünür bölge analizinde 335–340 nm civarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  geçiş pikleriyle tutarlılık göstermektedir. Özellikle UV analizinde 340 nm civarındaki piklerin

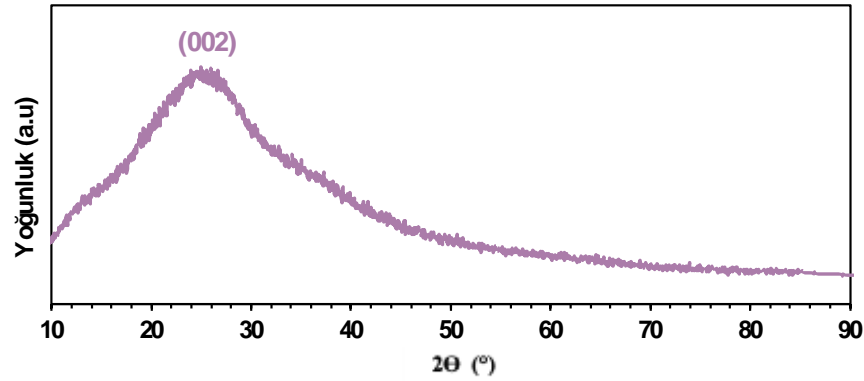
azot katkısına ve yüzeydeki N-H/C=O gibi fonksiyonel gruplara işaret ettiği dikkate alındığında, XPS verileri bu yorumu doğrudan desteklemektedir. Bu sonuçlar, FTIR ve UV-görünür bölge spektroskopisi ile elde edilen bulgularla tamamen uyumlu olup, sentezlenen N-GKN yapılarının başarılı bir şekilde azotla katkılındığını ve çok sayıda işlevsel gruba sahip olduğunu güçlü biçimde doğrulamaktadır.



Şekil 4.3 N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait XPS analizinden elde edilen a) survey spektrumu, b) C1s spektrumu ve c) N1s spektrumu

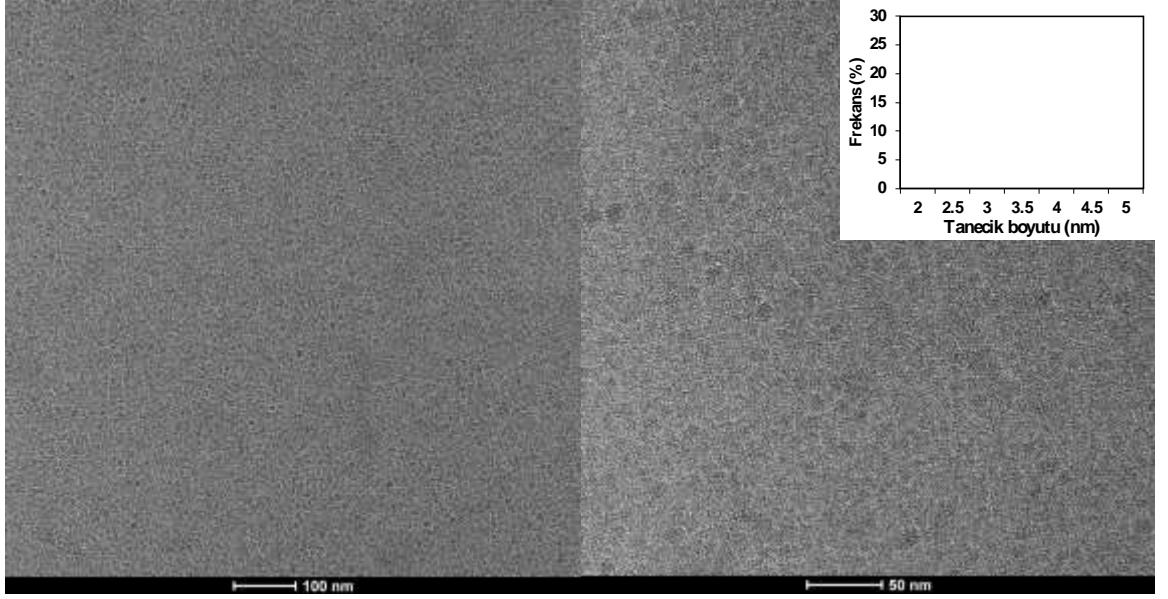
N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine XRD kırınım deseni Şekil 4.4'te verilmiştir. N-GKN kırınım deseninden  $2\theta = 24.26^\circ$  konumunda geniş bir kırınım tepesi gözlemlenmiştir. Bu tepe, Bragg yasasına göre yaklaşık 0.366 nm'lik tabakalar arası mesafeye (d-aralığı) karşılık gelmekte olup, grafitik karbon yapısına özgü olan (002) düzlem ile uyumludur (Li vd. 2018). Bu bulgu, sentezlenen N-GKN örneğinin düzenli katmanlı bir yapıya ve kristalin grafen benzeri özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Geniş pik profili ise malzemenin kısmen düzensiz yapıda olduğunu ve amorf karakterin de belirli ölçüde varlığını koruduğunu göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında, hidrotermal yöntemle N-GKN başarıyla sentezlenmiştir. Sentez parametrelerinden biri olan üre:SA kütle oranının N-GKN oluşumu üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan UV-vis analizleri (Şekil 4.1), yüksek üre içeriğine sahip sistemlerde (üre:SA = 2.4:1 m/m) karakteristik pik absorbanısında belirgin bir azalma olduğunu ve bunun sentez veriminin düştüğüne işaret ettiğini göstermiştir. Aynı zamanda, bu yüksek oranlarda elde edilen yapılar için saflaştırma sürecinin oldukça zorlayıcı olduğu ve diyaliz süresinin anlamlı şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular doğrultusunda, en uygun verim ve işlem kolaylığı sağlamak amacıyla sentezlerin üre:SA = 1:1 m/m oranında devam ettirilmesine karar verilmiştir.

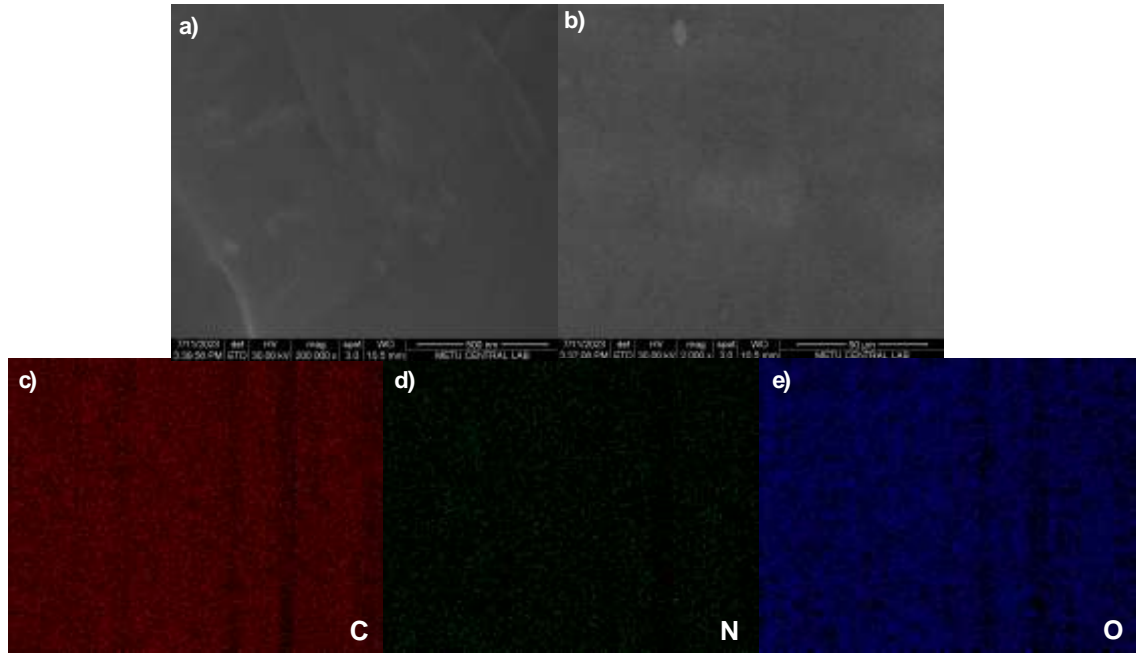


Şekil 4.4 N-GKN (4saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine XRD kırınım deseni

Süperkapasitör uygulamaları açısından, yüksek saflıkta, dar boyut dağılımına ve homojen morfolojiye sahip nanoyapılar elde edilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan sabit üre:SA oranı altında tepkime süresinin (4–18 saat) N-GKN'lerin tanecik yapısı ve boyutuna olan etkisi TEM ile değerlendirilmiştir. N-GKN (4 saat, üre:SA = 1:1 m/m) örneğine ait morfolojik karakterizasyon hem TEM (Şekil 4.5) ve hem de SEM (Şekil 4.6) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Örneğe ait TEM görüntüleri ve boyut dağılım analizi Şekil 4.5'te sunulmuştur. Görüntüler, ortalama tanecik boyutunun  $3,5 \pm 0,66$  nm olduğunu ve 2–5 nm aralığında iyi dağılmış, küresel morfolojide N-GKN yapılarının elde edildiğini ortaya koymaktadır. SEM elementel haritalama sonuçları (Şekil 4.6c-e) ise N-GKN yüzeyinde azot (N), karbon (C) ve oksijen (O) elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymakta, bu durum sentezlenen yapının kimyasal homojenliğini ve başarılı azot katkılanmasını doğrulamaktadır.



Şekil 4.5 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait TEM görüntüleri ve tanecik boyut dağılımı

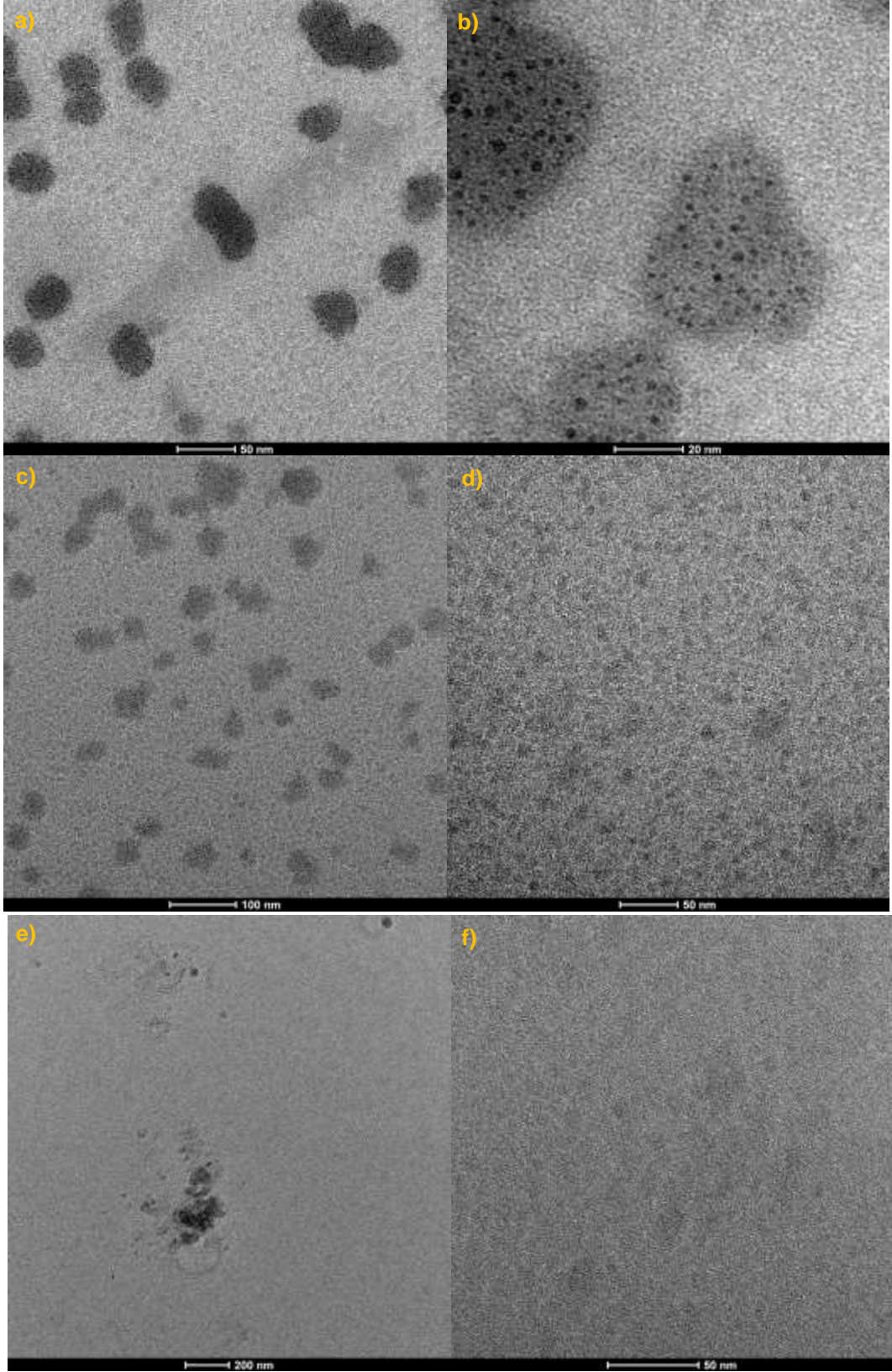


Şekil 4.6 a,b) N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait SEM görüntüleri; c-e) N-GKN'nin C, N ve O elementlerinin dağılımını gösteren SEM elementel haritalama sonuçları

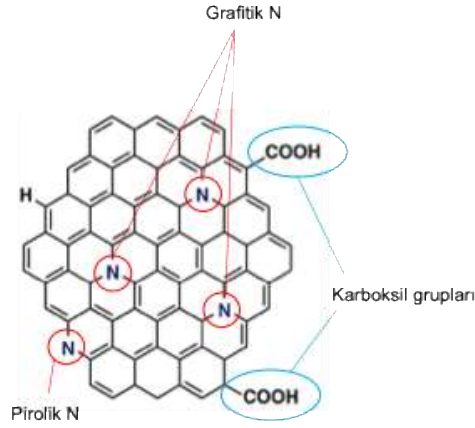
Tepkime süresi 8 saate çıkarıldığında, TEM görüntülerinde iki farklı fraksiyonun oluştuğu, bazı GKN'lerin bir araya gelerek daha büyük tanecik kümeleri (agglomeratlar) oluşturduğu görülmüştür (Şekil 4.7a–b). Sürenin 12 saate çıkarılmasıyla birlikte bu

kümelenmelerin daha belirgin hâle geldiği ve küme büyüklüklerinin arttığı saptanmıştır (Şekil 4.7c–d). 18 saatlik tepkime süresinde ise daha düzensiz, aglomere olmuş tanecik yapılarının yoğunlaştığı gözlenmiştir (Şekil 4.7e–f). Bu durum, literatürde yer alan benzer hidrotermal sistemlerde de raporlandığı gibi uzun süreli tepkimelerin nanotanecikler arasında aglomerasyon eğilimini artırdığına işaret etmektedir (Qu vd. 2014, Wang vd. 2024).

Tüm karakterizasyon sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, N-GKN (4 saat, üre:SA = 1:1 m/m) örneğinin; yüksek saflık, homojen morfoloji, dar tanecik boyut dağılımı, başarılı azot katkılanması ve fonksiyonel yüzey özellikleri ile süperkapasitör uygulamaları açısından en uygun yapı olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen N-GKN nanoyapısının, Nxele ve Nyokong (2022) tarafından sunulan model yapıya (Şekil 4.8) uygun olarak; grafen iskeleti üzerine belirli noktalarda azot atomlarının eklendiği, kenar bölgelerin karboksil grupları (–COOH) ile fonksiyonelleştirildiği ve yüzeyin H ve N gibi aktif gruplarla zenginleştirildiği bir yapı sergilediği, elde edilen tüm bulgular doğrultusunda doğrulanmıştır. Söz konusu model yapı, deneysel olarak sentezlenen malzemenin yapısal bütünlüğünü, azot katkılama düzenini ve yüzey fonksiyonelliğini temsil eden bir gösterim sunmaktadır. Bu bağlamda, tez çalışması kapsamında geliştirilen N-GKN nanoyapılarının, Şekil 4.8’deki yapısal modele uygun şekilde sentezlendiği ve süperkapasitör uygulamaları için yüksek potansiyele sahip olduğu açıkça ortaya konmuştur.



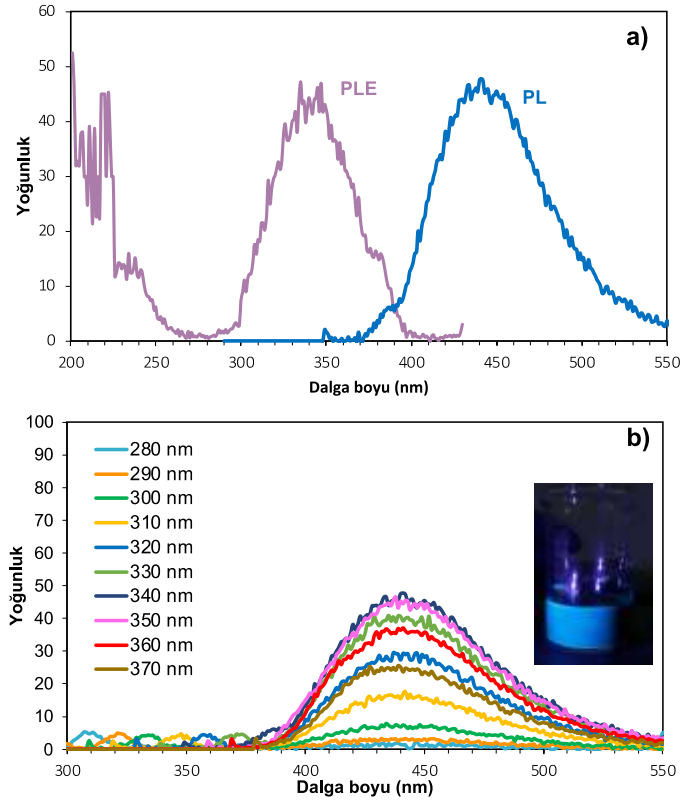
Şekil 4.7 a,b) N-GKN (8 saat, üre:SA 1:1 m/m) c,d) N-GKN (12 saat, üre:SA 1:1 m/m) e,f) N-GKN (18 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneklerinin TEM görüntüleri



Şekil 4.8 N-GKN yapısına ait model yapı (Nxele ve Nyokong 2022)

N-GKN yapılarının fotoluminesans özeliği grafen kuantum noktaların kendilerine özgü karakteristik özelliklerinden birisidir. Şekil 4.9'de N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) sulu çözeltisine ait 340 nm uyarım PL spektrumu ve 440 nm'de uyarım sonucunda elde edilen PL uyarım spektrumu (PLE) verilmiştir. PLE spektrumu Şekil 4.1'de verilen N-GKN'e ait UV-görünür bölge spektrumu ile uyumlu olarak yaklaşık 230 ve 340 nm dalga boyunda iki band sergilemiştir. Farklı dalga boylarında uyarım ile elde edilmiş PL spektrumunda ise (Şekil 4.9b) yapının PL'sinin uyarım dalga boyundan bağımsız olduğu görülmektedir. Bu durumun N-GKN yapısının hem tanecik boyutu hem de  $sp^2$  kümelerinin yüzey durumunun düzenli olmasının yanı sıra yapılardaki düzenli yayım bölgelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca, N-GKN örneğinin kuantum verimi PL spektrumu verileri ile Eşitlik 3.1 kullanılarak belirlenmiştir. Referans olarak kinin sülfat kullanılmış olup hesaplama için kullanılan veriler Çizelge 4.1'de verilmiştir. PL spektroskopisi analizi sonucu N-GKN nanotaneçiklerinin başarıyla sentezlendiği sonucunu ortaya koymaktadır (Pan vd. 2010, Qu vd. 2014, Fan vd. 2016). Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı ile sentezlenmiş ve 1 kD gözenek çaplı membran ile saflaştırılan N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğinin 366 nm UV lamba ışığı altında görüntüsü Şekil 4.9b'de verilmiştir. 366 nm UV lamba altında N-GKN yapısının karakteristik özeliği olan kuvvetli mavi emisyonu sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum tez çalışması kapsamında doğrudan hedeflenen uygulama alanı için temel bir gereklilik oluşturmamakla birlikte, N-GKN yapılarının başarıyla sentezlendiğini ve yapısal düzenliliğe sahip olduğunu doğrulamak açısından önemli bir göstergedir. Her ne kadar görüntüleme teknolojilerinde kullanılacak kuantum noktalar için kuantum veriminin

%30'un üzerinde olması tercih edilse de, bu tez kapsamında gerçekleştirilen PL karakterizasyonu, optoelektronik performanstan ziyade sentezin etkinliğini değerlendirmek amacıyla uygulanmıştır. Dolayısıyla, elde edilen mavi emisyon ve ilgili PL verileri, N-GKN sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini destekleyici nitelikte olup, yapının fonksiyonel bütünlüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.9 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) sulu çözeltisinin, a) PL (340 nm uyarım) ve PLE (440 nm uyarım) spektrumları, c) farklı dalga boylarında (280-420 nm) uyarılmış PL spektrumu ve çözeltisinin 366 nm UV lamba ışığı altındaki görüntüsü

Çizelge 4.1 Kinin sülfatın referans olarak kullanıldığı N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğine ait kuantum verim hesabı

Örnek	Emisyon Yoğunluğu	Absorbans (340 nm)	Çözücünün Refraktif İndeksi	Kuantum Verimi, %
Kinin Sülfat	$3.8019 \times 10^4$	0.01022686	1.33	54.0
N-GKN	$1.4573 \times 10^3$	0.00215811	1.33	10.2

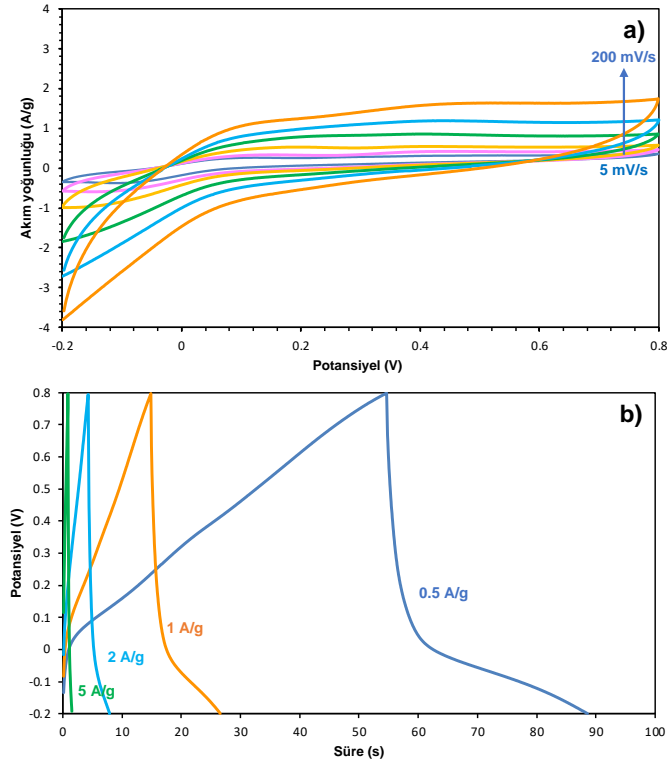
#### 4.1.2 N-GKN yapılarının elektrokimyasal performanslarının incelenmesi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen N-GKN (4 saat, üre:SA = 1:1 m/m) örneğinin elektrokimyasal performansı, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak iki elektrotlu sistemde değerlendirilmiştir. Çalışma elektrotları, 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip dairesel paslanmaz çelik levhalar üzerine, %70 aktif madde, %20 karbon siyahı ve %10 PVDF içeren homojen bir NMP dispersiyonunun sprey yöntemiyle kaplanmasıyla hazırlanmıştır. Literatürde genellikle kullanılan %80 aktif madde, %12 karbon siyahı ve %8 yapıştırıcı oranından farklı olarak, bu çalışmada karbon siyahı oranı artırılmış, aktif madde oranı ise azaltılmıştır. Bu değişikliğin nedeni, yüksek hidrofilik özelliğe sahip olan N-GKN'nin elektrolit ile temas ettiğinde akım toplayıcı yüzeyinden çözünerek sistem dışına difüzyon eğilimi göstermesidir.

Kuramsal temeller başlığı altında da bahsedildiği üzere ideal bir elektrolit, geniş bir çalışma voltaj aralığına, yüksek elektrokimyasal kararlılığa, yüksek iletkenliğe, yüksek iyonik derişime, düşük boyutlu çözünmüş iyon çapına, çevre dostu olma ve düşük maliyet gibi niteliklere sahiptir. En çok tercih edilen elektrolitler genel olarak üç başlık altında incelenir; 1) sulu elektrolitler, 2) organik elektrolitler, 3) iyoniksızı elektrolitler. Sulu elektrolitler düşük maliyetli, yanıcı olmayan, düşük viskoziteli ve güvenle kullanılabilir elektrolitlerdir. Organik elektrolitlerle karşılaştırıldıklarında çözünmüş iyonlarının çapları düşük, iyonik derişimleri yüksek ve iyonik iletkenlikleri yüksektir. Ayrıca büyük ölçekte üretilebilirler ve nem girişini önlemek için sert koşullar ya da karmaşık süreçler gerektiren organik elektrolitlerin aksine özel koşullara ihtiyaç yoktur. Bazik, asidik ve nötr çözeltiler için en yaygın sulu elektrolitler sırasıyla KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'tür. Tez çalışmasının bu bölümünde ve devamında ise PANI içeren elektrot malzemelerinin elektrokimyasal performansı incelenecektir. Bu çalışmalarda asidik elektrolit olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) tercih edilmiştir. Bu güçlü asidik ortam iki temel avantaj sunmaktadır. İlk olarak, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki yüksek proton (H<sup>+</sup>) derişimi, PANI'nin psödokapasitif davranışı için hayati öneme sahip olan tersinir doping ve dedoping süreçleri için ideal bir ortam sağlar. Bu protonca zengin ortam, hem PANI hem de N-GKN'lerin azot fonksiyonel gruplarında hızlı ve tersinir redoks tepkilemesinin gerçekleşmesini kolaylaştırır. Böylece elektrotun özgül kapasitansı ve döngü kararlılığı artar. Literatürde, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi asidik

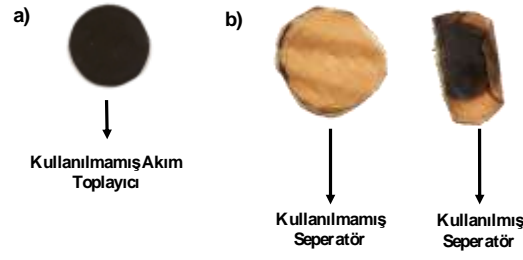
elektrolitlerde, PANI'nin redoks geçişlerinin daha verimli gerçekleştiği, bunun da iyon ara katmanlaşma/katmandan ayrılma süreçlerinin daha iyi işlemesi ve daha düşük ESR ile ilişkili olduğu gösterilmiştir (Lee vd. 2013, Chaudhari vd. 2013). İkinci olarak, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nötr veya bazik elektrolitlere kıyasla çok daha yüksek iyonik iletkenlik sunar. Bu durum, büyük ölçüde H<sup>+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının küçük etkin boyutları ve yüksek hareketliliklerinden kaynaklanır. Bu iyonlara eşlik eden hidrasyon kabuklarının küçüklüğü, elektrotun gözenekli ve nanolifli yapısı içerisinde daha düşük yük aktarım direnci ve azalmış difüzyon engelleri sağlar. Sonuç olarak, elektrotun hız kararlılığını ve enerji depolama performansını iyileştirir (Chaudhari vd. 2013, Hanappi vd. 2016). N-GKN içeren kompozit sistemlerde, bu yüksek proton derişimi aynı zamanda elektrot-elektrolit arayüzeyindeki etkileşimleri güçlendirir, yüzeyin ıslanabilirliğini artırır ve elektron ile iyon taşınımını sinerjik şekilde destekler (Ansari ve Keivani 2006, Ansari vd. 2022, Santoso vd. 2022).

Şekil 4.10a'da, farklı tarama hızlarında (5–200 mV/s) elde edilen CV eğrileri sunulmuştur. Eğriler incelendiğinde N-GKN örneğinin belirgin psödokapasitif davranış sergilediği ve iki adet tersinir redoks geçişi içerdiği gözlemlenmiştir. İlk geçişin, yapıya azot katkılanmasından kaynaklanan pirolid N/piridon N çiftleri arasındaki redoks tepkimelere ait olduğu; ikinci geçişin ise kinonoid C=O / fenolik C–OH çiftleri arasındaki oksijen bazlı Faradaik tepkimelerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Li vd. 2018). N-GKN örneği sırasıyla 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında 97.8, 60.4, 45.7, 30.2, 21.5 ve 15.5 F/g özgül kapasitans değerleri göstermiştir. Bu sonuçlara göre malzeme, %15.9'luk bir hız performansına sahiptir ve yüksek tarama hızlarında dahi belirli düzeyde kapasitansını koruyabilmektedir. Bu da elektrot malzemesinin hızlı şarj-deşarj koşullarına uygun olduğunu göstermektedir. Şekil 4.10b'de, 0.5–5 A/g aralığındaki akım yoğunluklarında elde edilen GŞD eğrileri verilmiştir. 0.5, 1, 2 ve 5 A/g akım yoğunluklarında elde edilen özgül kapasitans değerleri sırasıyla 38.1 F/g, 28.03 F/g, 19.6 F/g ve 8.9 F/g olarak hesaplanmıştır. 1 A/g'de elde edilen hücreye ait enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerleri ise sırasıyla 1 Wh/kg ve 306.9 W/kg olarak belirlenmiştir. CV ve GŞD ölçümlerinden hesaplanan kapasitans değerleri ile enerji ve güç yoğunluğu hesaplamalarına ilişkin örnek hesaplama EK-1'de verilmiştir.



Şekil 4.10 N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneğinin iki elektrotlu sistemde 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) 5-200 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrileri ve b) 0.5-5 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri

Elektrokimyasal ölçümler sırasında karşılaşılan önemli bir zorluk, saf N-GKN'nin sulu ortamdaki yüksek hidrofilik doğasıdır. Bu özellik, aktif maddenin elektrolit içerisinde çözünerek seperatör yüzeyine geçmesine ve dolayısıyla elektrot-yüzey etkileşiminin zayıflamasına neden olmuştur. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere, ölçüm öncesi ıslatılan seperatör üzerinde N-GKN'nin gözle görülür şekilde yayıldığı tespit edilmiştir. Bu durum, özellikle özgül kapasitans değerlerinde ve hız performansında gözlemlenen düşüşlerin temel nedenlerinden biri olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, tez kapsamında geliştirilen N-GKN içeren kompozit sistemlerde bu sorun gözlenmemiştir. Kompozitlerde yer alan metal ve metal oksit nanoparçacıklar ile PANI gibi iletken polimer fazlar, N-GKN'nin yüzeye tutunmasını güçlendirmiş ve elektrolit içindeki çözünme eğilimini azaltarak sistemin kararlılığını artırmıştır. Dolayısıyla, bu kompozit yapılar saf N-GKN'e kıyasla daha kararlı bir elektrokimyasal performans sergilemiştir.



Şekil 4.11 a) N-GKN ile kaplanmış ve kullanılmamış akım toplayıcı, b) kullanılmamış separatör ve süperkapasitör hücresinde kullanılmış separatör

Çizelge 4.2’de tez çalışması kapsamında olduğu gibi literatürde sitrik asit, piren, glikoz gibi karbon kaynaklarından aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı uygulanarak hazırlanmış KN içeren (GKN ve karbon kuantum noktaları (KKN)) çalışmaların elektrokimyasal performansları verilmiştir. Son yıllarda karbon malzeme kaynaklı kuantum nokta kompozitlerinin süperkapasitör uygulamasına yönelik büyük bir ilgi olsa da bu çalışmalardan az bir kısmında saf KN ve GKN yapılarının elektrokimyasal özellikleri de sunulmuştur. Çoğunlukla üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiş çalışmalar saf GKN yapılarının psödokapasitif özelliklerine işaret etmekte olup tez çalışmasının bu bölümünde üretilmiş ve elektrokimyasal ölçümleri iki elektrotlu sistemde tamamlanmış N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m) örneği ile benzer kapasitans ve hız performansı özelliklerini göstermiştir.

Çizelge 4.2 Aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı uygulanarak hazırlanmış KN içeren çalışmaların elektrokimyasal performansları

#	Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrot konf.*	Elektrolit	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F/g	Hız Kararlılığı, %
1	Wang vd. 2024	N-GKN	3E	0.5 HCl	-0.4-0.2	102 (1A/g)	70.8 (1.8A/g)
2	Dejpasand vd. 2021	N-GKN	3E	1 M KOH	0 – 0.4	283 (1 A/g)	21.2 (4A/g)
3	Samuei vd. 2021	GKN	3E	1 M KOH	-0.2-0.9	Çok düşük	-
4	Shi vd. 2021	GKN	3E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.1 -0.7	137 (5mV/s)	92 (100mV/s)
5	Rahimpour ve Teimuri-Mofrad 2020	GKN	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2 - 1	84.01(2.5A/g)	-
6	Sim vd. 2020	N-GKN	3E	1 M KOH	0-0.65	47.3(10mV/s)	-
7	Vandana vd. 2020	GKN	2E	1 M PVA-LiCl <sub>2</sub>	0.2 - 0.6	316 (0.17A/g)	Çok düşük (0.26 A/g)
8	Athika vd. 2019	KKN	3E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 – 0.8	95 (0.12mA)	42 (0. 25mA)
9	Li vd. 2018	N-GKN	3E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8	433 (10 mV/s)	-
10	<b>Bu çalışma</b>	<b>N-GKN</b>	<b>2E</b>	<b>1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>-0.2-0.8</b>	<b>97.8 (5 mV/s)</b> <b>38.1 (0.5 A/g)</b>	<b>15.8 (200 mV/s)</b> <b>23.4 (5 A/g)</b>

\* 2E: iki elektrotlu sistem, 3E: üç elektrotlu sistem

## 4.2 N-GKN – PANI Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

İkili N-GKN–PANI nanokompozitinin sentezinde, N-GKN yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyon ('in-situ') yaklaşımı uygulanmıştır. Bu kapsamda, süperkapasitör uygulamasına yönelik olarak PANI sentezi önemli bir araştırma konusudur. Tez çalışması kapsamında, PANI için uygun sentez ortamı belirlenmiş ve N-GKN:anilin kütleli oranının etkisi incelenerek hem yapısal hem de elektrokimyasal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.1 N-GKN – PANI sentezi ve yapısal karakterizasyonun incelenmesi

İletken polimer ailesinden olan PANI süperkapasitör uygulamalarında yaygın olarak incelenen kolay üretilen, düşük maliyetli ve düşük toksikliğe sahip olan umut veren redoks elektrot malzemelerindedir. Süperkapasitör malzemesi olarak yüksek kapasitansa sahip iletken ve mekanik dayanımı yüksek PANI veya diğer iletken polimerin hazırlanmasında katkılanma ('doping') adı verilen bir işlem gerekmektedir. Katkısız veya nötr durumdaki polimerde, yük taşıyıcılar (elektronlar) serbestçe hareket edemezler, bu durumda zayıf elektriksel iletkenliğe neden olur. Asit katkılama, yük taşıyıcıları iletken bir polimere katkılama için kullanılan bir tür kimyasal katkılama işlemidir. Bu yöntemde, asit polimer zincirine bir proton vererek elektriksel iletkenliği artıran polaronik bir durum oluşturulur. Polimerin iletkenliği ise katkılama seviyesi, asit türü, asit derişimi ve katkılama süresi ile doğrudan ilişkilidir. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek mekanik dayanıma ve üstün elektrokimyasal performansa sahip PANI elektrotlarının hazırlanmasında katkılanma işleminde kullanılan asit ve asit derişimlerinin dikkatli bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Katkılı PANI'nin hazırlanmasında yaygın olarak hem organik asitler (CSA, pTSA, DBSA vb.) hem de inorganik asitler (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vb.) kullanılabilir. Organik asit katkısı inorganik asitler ile katkılı PANI yapısına kıyasla yüksek ıslanabilirliğe ve daha iyi morfolojik yapıya sahip kararlı polimerik yapının oluşumunu sağlar. Katkılama için HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi inorganik asitler kullanıldığında ise PANI yapısının iletkenliği ve özgül kapasitansı kayda değer artar, ancak inorganik asit katkı maddelerinin aşındırıcı doğası nedeniyle, organik asit katkılı PANI'ye kıyasla daha düşük işlenebilirliğe ve çevresel

etkilere karşı daha dayanıksız yapıya sahip olabilir. Bu durum ise inorganik asit ile katkılı PANI düşük döngü kararlılığı sergilemesine neden olur (Yan vd. 2014, Bilal vd. 2018, Baptista vd. 2019, Çıplak ve Yıldız 2019). Tez çalışması kapsamında anilin monomerinin yerinde polimerizasyon yöntemiyle inorganik asit olarak  $H_2SO_4$  ve katkılayıcı rolünün yanında yüzey aktif rolü de üstlenen organik asit olarak DBSA ile katkılanmış PANI sentezi gerçekleştirilmiştir (Altınışik vd. 2023, Getiren vd. 2023).

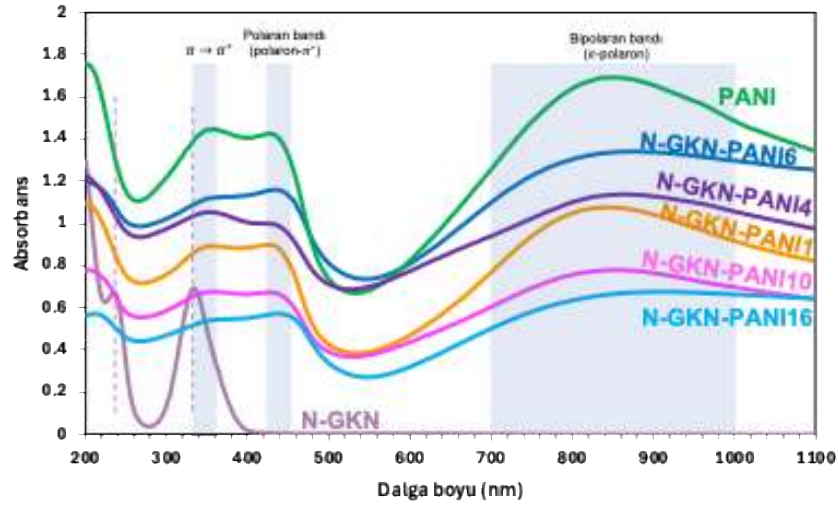
Bu tez çalışması, TÜBİTAK destekli bir proje kapsamında yürütülmüştür. Söz konusu proje kapsamında yürütülen araştırmalar hem yüksek lisans hem de doktora düzeyinde iki ayrı akademik tez çalışmasına temel oluşturmuştur. Altınışik (2023) tarafından hazırlanan yüksek lisans tezi kapsamında, anilin monomerinin yerinde polimerizasyon yöntemiyle  $H_2SO_4$  (0.1 M) ve farklı DBSA (0.025–0.1 M) derişimlerinde katkılanmış çeşitli PANI yapıları sentezlenmiş ve bu yapıların ayrıntılı yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sırasıyla sadece 0.1M DBSA katkılı PANI/D, sadece 0.1M  $H_2SO_4$  katkılı PANI/H ve iki katkı maddesiyle sentezlenen PANI/D-H (0.25-1) (DBSA: $H_2SO_4$  0.025:0.1 n/n), PANI/D-H (0.5-1) (DBSA: $H_2SO_4$  0.05:0.1 n/n) ve PANI/D-H (1-1) (DBSA: $H_2SO_4$  0.1:0.1 n/n) yapıları detaylı olarak analiz edilmiştir. Söz konusu karakterizasyon çalışmaları Altınışik (2023) yüksek lisans tezinde kapsamlı biçimde sunulduğu ve bu çalışmalar proje bursiyeri olarak tarafımca da yürütüldüğü için, tez çalışmasında aynı verilerin tekrar edilmemesi adına ilgili veriler doğrudan kaynak gösterilerek referans verilmiştir. Bu kapsamda, süperkapasitör uygulamalarında en umut verici performansı gösterdiği belirlenen, 0.025 M DBSA ve 0.1 M  $H_2SO_4$  ortamında sentezlenen PANI/D-H (0.25-1) örneği esas alınmış ve bu tez kapsamında gerçekleştirilen tüm sentez ve analizler bu en uygun ortam kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, tez boyunca bu yapı kısaca "PANI" olarak adlandırılmıştır. Öte yandan, Bulgular ve Tartışma bölümünün ilerleyen kısımlarında yer alan 4.3 başlığı altında detaylıca açıklanacağı üzere, yalnızca DBSA kullanılan ortamda  $MnO_2$  sentezinin başarılı olmaması nedeniyle, tüm sentezlerde çift katkı (0.025M DBSA + 0.1M  $H_2SO_4$ ) yöntemi tercih edilmiştir. Böylece hem yapısal kararlılık hem de elektrokimyasal performans açısından uygun ve tekrar edilebilir bir sentez yöntemi elde edilmiştir.

N-GKN ve PANI'nin hibrit yapısı, her iki malzemenin avantajlarını birleştirerek süperkapasitör uygulamaları için oldukça verimli ve arzu edilen bir elektrot malzemesi sunmaktadır. N-GKN ve benzeri karbon bazlı malzemeler, PANI zincirleri arasında bir ara malzeme görevi görerek PANI'nin aglomere olmasını önler ve bu sayede elektrokimyasal performansını artırır. Ayrıca, N-GKN'ler elektrolit etkileşimi için ek yüzey alanı ve yük aktarım kanalları sağlayarak kapasitansın artmasına da katkıda bulunur. Hibrit yapının sağladığı gelişmiş yük aktarımı ve daha hızlı elektron taşıma, daha yüksek bir güç yoğunluğuna yol açar. Bu, iki malzemenin sinerjik etkisinin bir sonucudur; N-GKN'ler, PANI ve elektrolit arasındaki yük aktarımını kolaylaştırabilirken, PANI redoks kapasitesi ve etkili yük taşıma mekanizması ile yük depolama için gerekli elektriksel iletkenliği sağlar. Genel olarak, N-GKN ve PANI'nin hibrit yapısı, yüksek özgül kapasitans, güç yoğunluğu ve kararlılığı nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir (Liu vd. 2020, Ramadan vd. 2020, Kuzhandaivel vd. 2021, Xing vd. 2021).

Bu tez çalışmasında, basit ve uygulanabilir bir sentez yaklaşımıyla, süperkapasitör uygulamaları için yüksek performanslı bir elektrot malzemesi geliştirmek amacıyla literatürde ilk kez N-GKN ile organik-inorganik asit katkılı PANI'nin ikili nanokompozitleri başarıyla sentezlenmiştir. Organik (DBSA) ve inorganik ( $H_2SO_4$ ) asitlerin eş zamanlı kullanımı, PANI'nin hem elektriksel iletkenliğini artırırken hem de morfolojik düzenliliğini iyileştirerek daha kararlı ve performansı yüksek yapılar elde edilmesini sağlar (Gul vd. 2019). N-GKN (4 saat, üre:SA 1:1 m/m), PANI ve bu tez kapsamında sentezlenen ikili N-GKN–PANI örneklerinin sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir. Literatürde, PANI ait üç karakteristik absorpsiyon bandı tanımlanmaktadır. Bunlardan ilki, PANI zincirinde yer alan benzenoid halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen ve 340–360 nm aralığında gözlemlenen omuz şeklindeki banttır. İkinci bant, yalnızca  $pH < 7$  koşullarında gözlenen ve PANI zincirinin protonlanma basamağına işaret eden 400–440 nm aralığındaki omuz şeklindeki pik olarak tanımlanır. Üçüncü ve son bant ise, katkılama süreci sonucunda oluşan polaronların varlığına karşılık gelen ve 780–850 nm aralığında geniş bir absorpsiyon gösteren bipolaron bandıdır. Özellikle son iki bant, polaron oluşumu ve katkılanma seviyesini yansıtarak, PANI'nin iletken formu olan emeraldin tuzu yapısının

oluşumunu göstermektedir (Bilal vd. 2018, Soysal vd. 2019, Soysal vd. 2020). Sentezlenen tüm PANI içeren örneklerde bu üç karakteristik absorpsiyonun gözlemlenmesi, polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiğinin açık bir göstergesidir.

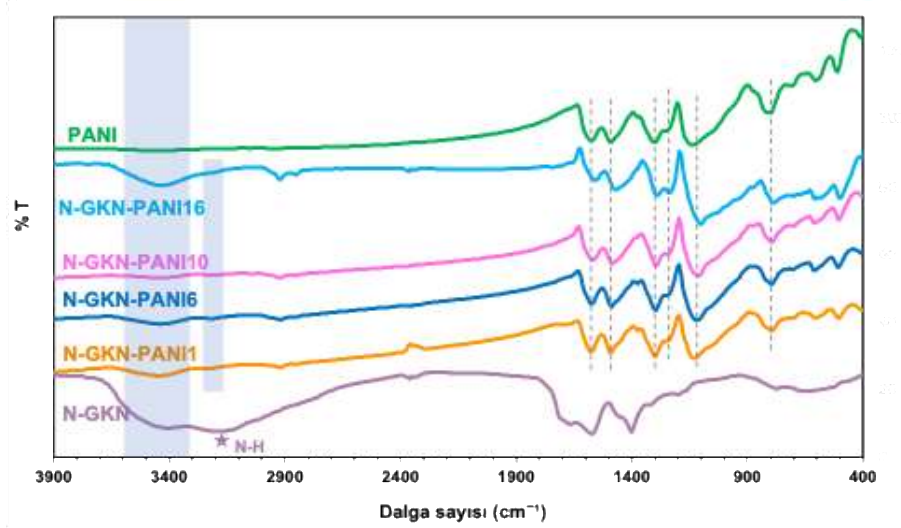
Saf PANI ve N-GKN–PANI kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları karşılaştırıldığında;  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait 340–360 nm bandının şiddetinde belirgin bir azalma, buna karşın polaron bantlarında ise kırmızıya kayma ('red shift') gözlenmiştir. Bu durum, PANI'nin emeraldin tuzu formunda, yani katkılanmış ve iletken durumda olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer bir ifadeyle, yüksek dalga boylarında gözlenen kayma, PANI'nin iletken karakterinin kompozit yapıda korunduğuna işaret etmektedir. Ayrıca  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait bandın zayıflaması, PANI'nin protonlanmamış emeraldin bazı formunun baskın olmadığını, dolayısıyla protonlanma düzeyinin yüksek olduğunu göstermektedir. PANI içeriği yüksek olan kompozit örneklerde (özellikle N-GKN–PANI4 ve N-GKN–PANI6) polaron ve bipolaron bantlarının daha belirgin olduğu ve şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu gözlem, PANI'nin emeraldin tuzu formunun kompozit yapı içerisinde korunduğunu ve iletkenliğinin arttığını desteklemektedir. Öte yandan, N-GKN yapısına özgü 234 nm dalga boyundaki C=C bağının  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden kaynaklanan karakteristik pik, kompozit örneklerde belirgin biçimde zayıflamıştır. Ayrıca, karboksil gruplarının varlığına bağlı olarak C=O bağının  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen ve 334 nm civarında beklenen pik, PANI'ye ait absorpsiyon bandı ile çakıştığı için spektrumda ayırt edilememiştir (Pan vd. 2010, Iannazzo vd. 2017, Getiren vd. 2023). Sonuç olarak, UV-görünür bölge spektrumu analizi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve DBSA katkılı ortamda, N-GKN yüzeyinde in-situ polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PANI polimerinin emeraldin tuzu formunda başarıyla oluştuğunu ve iletken özelliklerinin korunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.12 N-GKN, PANI, farklı N-GKN:anilin kütle oranına sahip N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI4, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10 ve N-GKN-PANI16 örneklerinin sulu çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrumu

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen N-GKN, PANI ve farklı oranlarda N-GKN:PANI içeren ikili nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu amacıyla elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. Literatürde, PANI ait altı karakteristik titreşim bandı yaygın şekilde tanımlanmıştır:  $1573\text{ cm}^{-1}$  (kinon halka deformasyonu),  $1496\text{ cm}^{-1}$  (benzoid halka deformasyonu),  $1303\text{ cm}^{-1}$  (C–N gerilme titreşimi),  $1242\text{ cm}^{-1}$  (C–N<sup>+</sup> gerilme titreşimi),  $1125\text{ cm}^{-1}$  (–NH<sup>+</sup> gerilme titreşimi) ve  $802\text{ cm}^{-1}$  (C–H düzlem dışı eğilme titreşimi) (Cui ve Mi 2014, Gul vd. 2019, Shen vd. 2020). Ayrıca,  $1024\text{ cm}^{-1}$  bandı, katkılayıcı olarak kullanılan DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moleküllerinin sülfonik asit gruplarındaki simetrik O=S=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, bu asitlerle PANI arasındaki güçlü etkileşimi göstermektedir.  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alan geniş absorpsiyon bandı ise PANI zincirindeki protonlanmış imin (–NH<sup>+</sup>) ve amin (–NH–) grupları ile N-GKN yapısındaki –OH grupları arasında oluşan hidrojen bağlarına atfedilmektedir (Oh ve Kim 2012, Viswanathan ve Shetty 2019a,b). Bu karakteristik bantların net şekilde gözlemlenmesi, katkılı PANI yapısının başarıyla sentezlendiğinin önemli bir göstergesi olup ve polaron-bipolaron oluşumunun FTIR ile desteklendiğini göstermektedir. N-GKN–PANI kompozitlerine ait spektrumlar incelendiğinde, PANI'ye özgü altı karakteristik titreşim bandının N-GKN–PANI örneklerinde de gözlemlenmiştir. Sırasıyla, kinon halka deformasyonuna ait  $1573\text{ cm}^{-1}$  bandı  $1570\text{ cm}^{-1}$ 'ye, benzoid halka deformasyonuna ait  $1496\text{ cm}^{-1}$  bandı  $1489\text{ cm}^{-1}$ 'ye, C–N

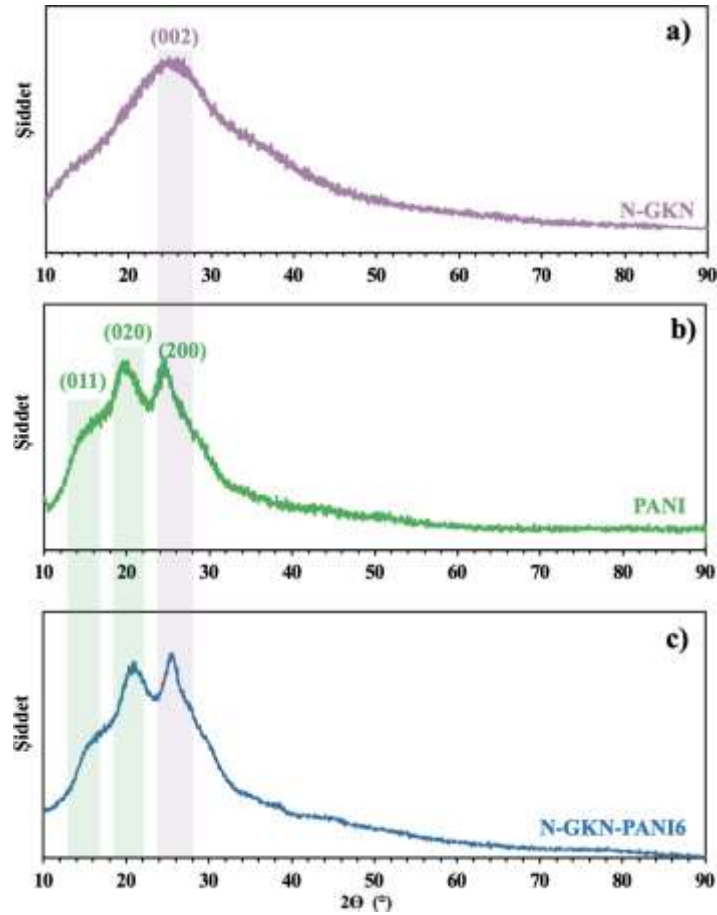
gerilme titreşimine ait  $1303\text{ cm}^{-1}$  bandı  $1296\text{ cm}^{-1}$ 'ye,  $\text{C-N}^+$  gerilme titreşimine ait  $1242\text{ cm}^{-1}$  bandı  $1249\text{ cm}^{-1}$ 'ye,  $-\text{NH}^+$  gerilme titreşimine ait  $1125\text{ cm}^{-1}$  bandı  $1111\text{ cm}^{-1}$ 'ye ve  $\text{C-H}$  düzlem dışı eğilme titreşimine ait  $802\text{ cm}^{-1}$  bandı ise  $794\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısına kaymıştır. Bu kaymalar, iletken PANI yapısında doping seviyesine ve N-GKN tanecikleri ile PANI zincirleri etkileşimlerine bağlı gerçekleşen yapısal yeniden düzenlenmeleri işaret etmektedir. PANI örneğinde tespit edilen  $1024\text{ cm}^{-1}$  bandı, söz konusu katkılayıcı asitlerin varlığını doğrularken, bu bandın N-GKN-PANI kompozitlerinde de korunmuş olması, katkılayıcı asitler ile polimer arasında güçlü bir kimyasal etkileşim olduğunu desteklemektedir. Diğer yandan, tüm kompozit örneklerde görülen  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki yayvan pik, protonlanmış amin/imin grupları ile  $-\text{OH}$  gruplarının oluşturduğu hidrojen bağlarıyla ilişkilidir. Bu bantlar, hem PANI yapısının hem de N-GKN yapısının başarıyla kompozit içerisinde yer aldığını göstermektedir. N-GKN'ye özgü  $3186\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki  $\text{N-H}$  gerilme bandının  $3225\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaymış olması, kompozit yapıda bileşenler arasında etkileşimin gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, FTIR analizi hem PANI polimer zincirinin korunmuş karakteristik bantlarının mevcudiyeti, hem de spektrumdaki kaymalar yoluyla katkılayıcılar ve N-GKN ile olan etkileşimlerin kanıtlanması sayesinde,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve DBSA katkılı iletken PANI yapısının N-GKN yüzeyinde başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.13 N-GKN, PANI, N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10 ve N-GKN-PANI16 örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.14'te, sırasıyla N-GKN, PANI ve N-GKN-PANI6 örneklerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. PANI örneğinde,  $2\theta$  değerlerinde sırasıyla  $15.08^\circ$ ,  $19.93^\circ$  ve  $24.69^\circ$  merkezli üç karakteristik pik gözlemlenmiştir. Bu pikler, literatürde PANI ait (011), (020) ve (200) kristal düzlemleriyle ilişkilendirilmekte olup, PANI'nin yarı kristalin yapısını ve zincir düzenini yansıtmaktadır (Gul vd. 2019, Shen vd. 2020, Pal vd. 2020).

N-GKN-PANI6 kompozitine ait kırınım deseni incelendiğinde, hem PANI'ye ait yukarıda belirtilen kristal düzlem piklerinin hem de N-GKN yapısına özgü  $24.26^\circ$  civarındaki geniş yapının korunduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Bu durum, kompozit yapının hem polimerik hem de karbon esaslı bileşenlerini yapısal olarak muhafaza ettiğini ve iki fazın bir arada bulunduğunu doğrulamaktadır. Özellikle PANI'ye özgü kristal düzlemlerinin kompozit içinde de tespit edilebilmesi, iletken polimerin N-GKN yüzeyine başarıyla kaplandığını ve kristalin özelliklerinin kısmen korunduğunu göstermektedir.

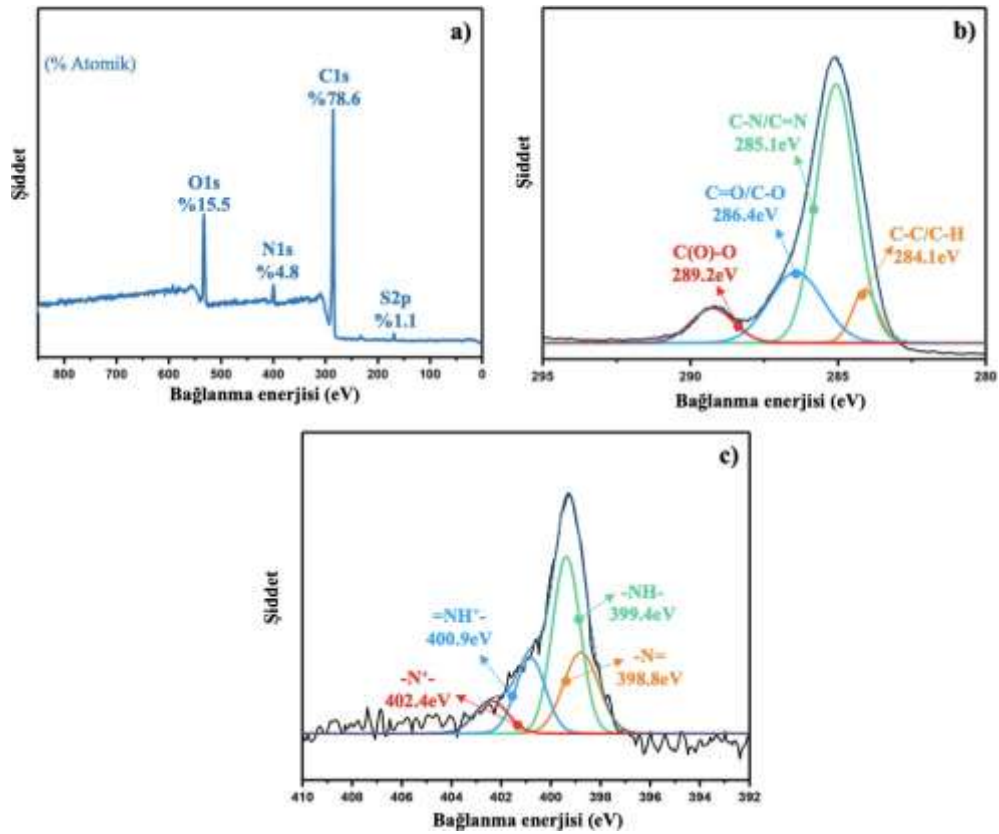


Şekil 4.14 a) N-GKN, b) PANI ve c) N-GKN-PANI6 örneklerine ait XRD kırınım desenleri

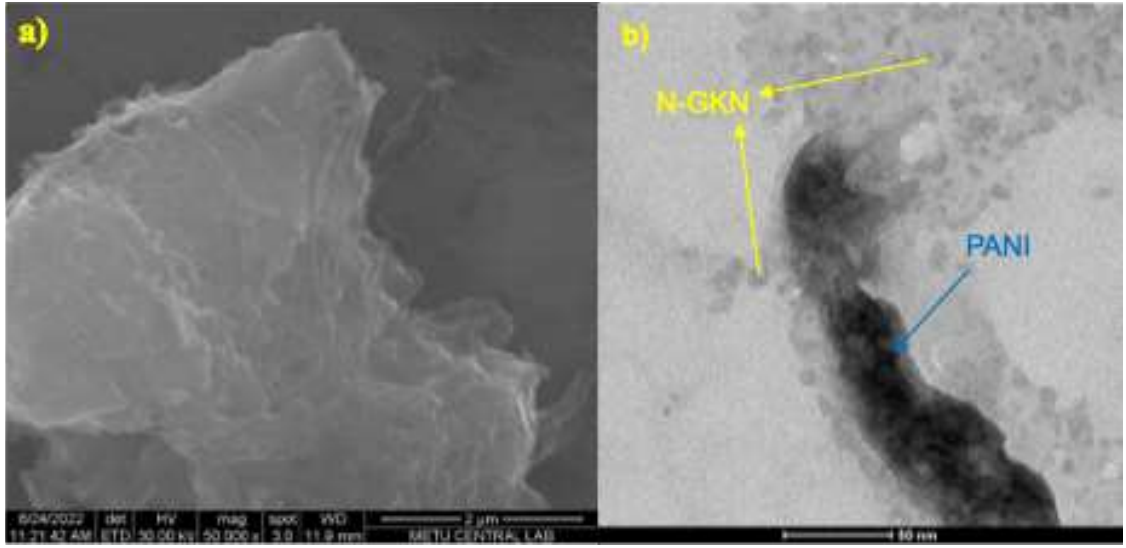
N-GKN-PANI6 örneğinin yapısal özelliklerini ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilen XPS analizine ait survey, C1s ve N1s spektrumları Şekil 4.15'te sırasıyla verilmiştir. Survey spektrumunda, C1s (%78.6), O1s (%15.5), N1s (%4.8) ve S2p (%1.1) elementlerine ait sinyaller gözlenmiştir. S2p sinyalinin varlığı, sentez sürecinde kullanılan DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılayıcılarının PANI zincirine başarıyla entegre olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, N-GKN (Şekil 4.3) ve N-GKN-PANI6 (Şekil 4.15a) yapılarının sırasıyla 2.34 ve 5.07 olarak hesaplanan C/O oranları, anilin monomerinin polimerizasyonu ile birlikte oksijenli grupların görece azaldığını ve karbon oranının arttığını göstermektedir. Bu durum, polianilin N-GKN yüzeyine başarıyla kaplandığını ortaya koymaktadır. Kompozit yapıya ait C1s yüksek çözünürlüklü spektrumu Şekil 4.15b'de verilmiş olup, bu spektrumda 284.1 eV (C-C/C-H), 285.1 eV (C-N/C=N), 286.4 eV (C=O/C-O) ve 289.2 eV (C(O)-O) bağlanma enerjilerine karşılık gelen dört karakteristik pik tespit edilmiştir. Bu bağlar, GKN'lerin yüzeyinde kalan fonksiyonel gruplar veya katkılama sürecinde ve kompozit oluşumu sırasında ortaya çıkan değişimlerin bir sonucu olarak oksijen ve azot içeren grupların varlığını gösterir (Golczak vd. 2008, Xing vd. 2022).

N1s yüksek çözünürlüklü spektrumu ise Şekil 4.15c'de verilmiş olup; 398.8 eV (kinoid imin, =N-), 399.4 eV (benzenoid amin, -NH-), 400.9 eV (protonlanmış imin, =NH<sup>+</sup>) ve 402.4 eV (protonlanmış amonyum tipi azot, -N<sup>+</sup>-) bağlanma enerjilerinde dört farklı bileşen gözlenmiştir. Bu sonuçlar, kompozit yapı içerisinde PANI'nin yalnızca baz formunda değil, aynı zamanda iletken emeraldin tuzu formunda da bulunduğunu ve bu formun DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılayıcıları sayesinde stabil bir şekilde elde edildiğini göstermektedir. Özellikle protonlanmış imin yapılarına ait sinyallerin varlığı, PANI zincirlerinde etkili bir katkılama gerçekleştiğini ve bunun yapının elektriksel iletkenliğini artırarak daha fazla elektroaktif bölge oluşumunu desteklediğini ortaya koymaktadır (Yao vd. 2009, Ahuja vd. 2018, Hu vd. 2021, Xing vd. 2022). Sonuç olarak, C1s ve N1s spektrumlarına ait bu bulgular, N-GKN yapılarının PANI matrisi içerisinde başarılı bir şekilde bütünleştiğini ve bu iki faz arasında güçlü kimyasal etkileşimlerin meydana geldiğini kanıtlamaktadır.

N-GKN-PANI6 ikili nanokompozitine ait FE-SEM ve TEM görüntüleri Şekil 4.16'de verilmiştir. Görseller, N-GKN yapılarının yüzeyinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile PANI yapısının başarıyla sentezlendiğini açıkça ortaya koymaktadır. FE-SEM görüntüsü, polimerizasyon sonucunda oluşan PANI yapısının N-GKN yüzeyine kaplandığını doğrulamaktadır. TEM görüntüleri ise, N-GKN yapıların, ince film benzeri PANI matrisi ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Bu etkileşim, kompozit içerisindeki bileşenlerin homojen dağıldığını ve yapının başarılı bir şekilde oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca, TEM analizleri, düzgün ve homojen parçacık boyutu dağılımına sahip N-GKN içeren ince PANI matrisinin üretildiğini doğrulamakta ve diğer karakterizasyon verileriyle uyum göstermektedir.



Şekil 4.15 N-GKN-PANI6 örneğine ait a) survey spektrumu, b) C1s ve c) N1s spektrumu



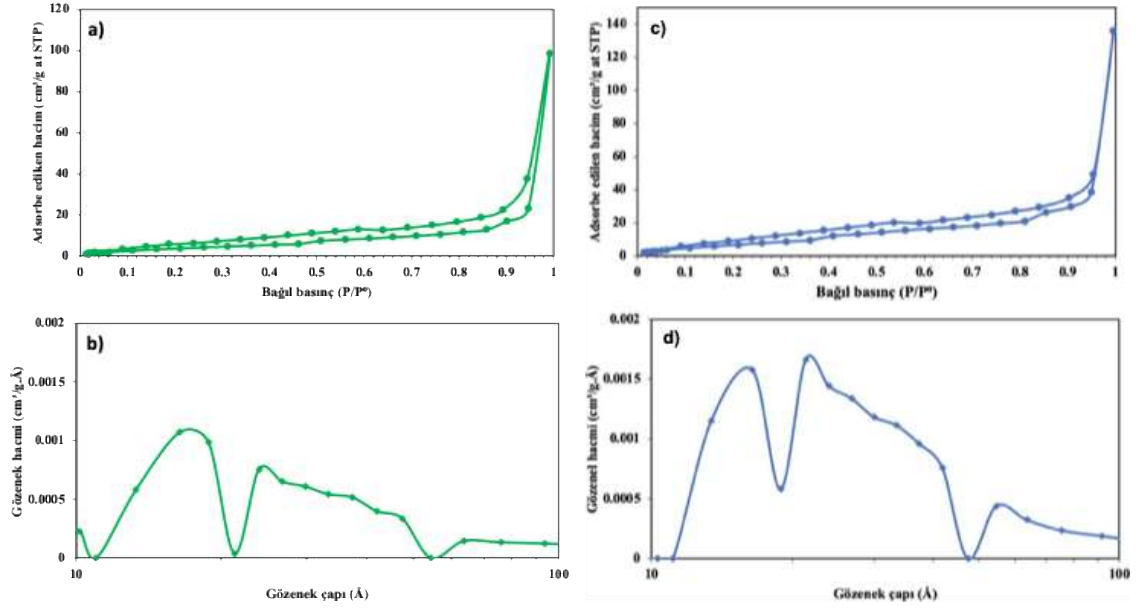
Şekil 4.16 N-GKN-PANI6 örneğine ait a) FE-SEM ve b) TEM görüntüleri

Şekil 4.17’de, N-GKN (a, b) ve N-GKN–PANI6 (c, d) örneklerine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile gözenek boyutu dağılım eğrileri verilmiştir. N-GKN ve N-GKN–PANI6 örnekleri için elde edilen izoterm eğrileri Tip IV karakteri sergilemektedir. Bu durum, söz konusu yapılar içerisinde hem mikrogözeneklerin hem de mezogözeneklerin birlikte bulunduğuna işaret etmektedir. Tip IV izoterm genellikle kapiler yoğuşma ile ilişkilendirilen histerezis halkaları ile tanınır ve mezogözenekli katıların ayırt edici bir özelliğidir (Dubal vd. 2013, Bui vd. 2020).

Gözenek boyutu dağılımı incelendiğinde, her iki örneğin de çift modlu bir dağılım sergilediği görülmektedir. N-GKN yapısı, ortalama 16.4 Å boyutlu gözeneklere sahipken, N-GKN–PANI6 kompoziti yaklaşık 21 Å ortalama çap ile benzer ancak hafifçe genişlemiş bir gözenek yapısı sergilemiştir. Bu durum, polimerizasyon sırasında N-GKN yüzeyinde oluşan yeni gözenek yapılarının varlığını desteklemektedir. BET yüzey alanı analizi, PANI için 48.8 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile elde edilen N-GKN–PANI6 kompozitinde bu değer 80.3 m<sup>2</sup>/g’ye yükselmiştir. Bu artış, N-GKN’nin polimer yapı ile etkileşimi sayesinde daha fazla aktif yüzey alanı oluştuğunu ve yapının elektrokimyasal performans potansiyelinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, N-GKN–PANI6 örneğinin toplam gözenek hacmi 0.23 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüş ve bu değer saf N-GKN yapısına kıyasla önemli bir artış sergilemiştir (0.16 cm<sup>3</sup>/g). Bu artış, N-GKN’nin sunduğu yüksek aktif yüzey üzerinde gerçekleşen

polimerizasyonun, daha gözenekli bir yapı elde edilmesine katkı sağladığını göstermektedir.

N-GKN-PANI6 örneğinde belirlenen ortalama gözenek çapının 21 Å olması, elektrolit iyonlarının hızlı ve engelsiz bir şekilde elektrot yüzeyine ulaşmasına olanak tanımaktadır. Mikrogözenekler (<2 nm), yüksek yüzey alanı sağlayarak elektriksel çift tabaka kapasitesine katkıda bulunurken; mezogözenekler (2–50 nm), elektrolit iyonlarının hızlı difüzyonunu kolaylaştırır ve böylece güç yoğunluğu ile şarj-deşarj hız performansını artırır. N-GKN-PANI6 örneğinde gözlenen dengeli mikro/mezogözenek dağılımı, yüksek özgül kapasite ve düşük iç dirençli iyon aktarımı için ideal bir gözenek yapısı sunduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, mezogözeneklerin varlığına işaret eden histerezis döngüsü, kılcak yoğunlaşma mekanizmasıyla birlikte gözeneklerde iyon depolama kapasitesinin artırıldığını desteklemektedir. Bu sonuçlar, geliştirilen kompozitin hem iyon difüzyonunu kolaylaştıran hem de yük depolama kapasitesini artıran yapısal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Elektrot malzemesinin yüksek özgül yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ve optimum gözenek boyutu dağılımı, süperkapasitör performansı açısından son derece avantajlıdır. Bu yapısal özellikler, elektrokimyasal süreçler için daha fazla aktif bölge, daha kısa iyon aktarım yolları ve daha düşük dirençli yük geçişi sunarak, elektrotun özgül kapasitesini ve hız performansını artırır (Bui vd. 2020, Ramadan vd. 2020). Dolayısıyla, N-GKN-PANI6 nanokompozitinin süperkapasitör uygulamaları için uygun bir elektrot malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.17 a) PANI örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin BET analizi ve b) gözenek boyutu dağılım eğrileri; c) N-GKN-PANI6 örneğinin adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin BET analizi ve d) gözenek boyutu dağılım eğrileri

#### 4.2.2 N-GKN-PANI nanokompozitinin elektrokimyasal performanslarının incelenmesi

Bu tez kapsamında, farklı kütle oranlarında hazırlanmış N-GKN:PANI (1:1–1:16 m/m) ikili nanokompozitlerinin ve saf PANI'nin elektrokimyasal performansları, simetrik iki elektrotlu sistemde incelenmiştir. Tüm ölçümler 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri, PANI elektrotu için 0–0.8 V ve –0.2–0.8 V aralıklarında; N-GKN-PANI elektrotları için ise –0.2–0.8 V potansiyel aralığında 5–200 mV/s tarama hızlarıyla uygulanmıştır. EIS analizleri 0.01 Hz–100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiş; GŞD testleri ise seçilen potansiyel aralıkta 0.5–100 A/g akım yoğunlukları arasında yapılmıştır.

Literatürde, PANI esaslı elektrotların genellikle –0.2–1.0 V aralığında çalıştırıldığı ve bu aralıkta şarj-deşarj döngülerini gerçekleştirdiği bildirilmektedir. Ancak, çalışma voltajı 0.6 V'un altında kalan sistemlerde enerji yoğunluğu yetersiz seviyede kalmakta ve bu durum, süperkapasitör uygulamaları açısından kullanım potansiyelini sınırlamaktadır (Eftekhari vd. 2017). Bu açıdan, PANI elektrotlarının performansının,

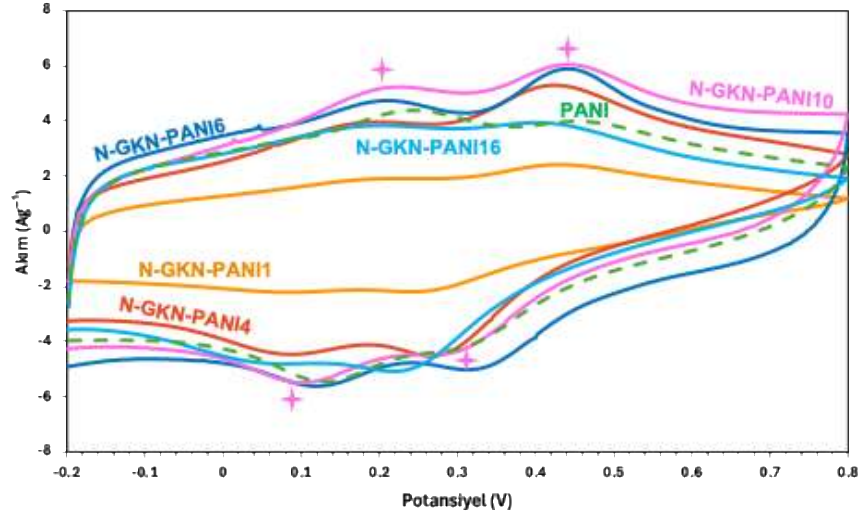
uygulanan voltaj aralığına bağlı olarak nasıl değiştiğini araştırmak kritik önem taşımaktadır. Asidik sulu elektrolitlerde yapılan çalışmalar, voltajın 0.8 V'un üzerine çıkması durumunda polimer yapının elektrokimyasal bozunmaya uğradığını, aynı şekilde -0.2 V'dan daha düşük potansiyel çalışma aralığında PANI'nin tam indirgenmiş forma geçerek iletkenliğinin belirgin şekilde azaldığını ortaya koymuştur (Bilal vd. 2018). Bu nedenle, tez kapsamında sentezlenen PANI örneklerinin en uygun performans sağlayan voltaj aralığının belirlenmesi amacıyla, literatürde yaygın olarak tercih edilen iki farklı potansiyel aralık (0–0.8 V ve –0.2–0.8 V) kullanılarak elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir. 10 mV/s tarama hızında elde edilen sonuçlara göre, 0–0.8 V aralığında çalışan PANI elektrotu 6.72 Wh/kg enerji yoğunluğu göstermiştir. Aynı elektrot, –0.2–0.8 V potansiyel aralığında çalıştırıldığında ise enerji yoğunluğu 16.1 Wh/kg'a yükselmiştir. Bu durum, daha geniş potansiyel aralık sayesinde sistemin daha yüksek kapasite ve enerji sağlayabildiğini ve PANI elektrotları için –0.2–0.8 V aralığının elektrokimyasal performans açısından daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

İki elektrotlu sistemde hazırlanmış olan PANI ve N-GKN-PANI elektrotlarının -0.2–0.8 V çalışma voltaj aralığında, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti altında ve 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri Şekil 4.18'de verilmiştir. CV analizinden elde edilen özgül kapasitans değerleri, Eşitlik 3.2 kullanılarak sırasıyla N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI4, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10, N-GKN-PANI16 ve PANI elektrotları için 276.8, 559.6, 626.7, 698.3, 454.1 ve 601.3 F/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.19a). Özellikle N-GKN-PANI4, N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI10 elektrotlarının, hem en düşük hem de en yüksek N-GKN:PANI oranına sahip elektrotlara kıyasla daha yüksek kapasitans sergilediği görülmektedir. Ayrıca bu elektrotlarda, PANI'ye özgü yaklaşık 0.2 V civarındaki lökoemeraldin/emeraldin ve yaklaşık 0.5 V civarındaki emeraldin/peknigranilin geçişlerine karşılık gelen iki çift karakteristik redoks piki, diğer elektrotlara göre daha net bir şekilde gözlemlenmiştir (Şekil 4.18). Özgül kapasitansa ek olarak, yüksek hız kararlılığı da süperkapasitör elektrotlarında kritik bir performans göstergesidir. Bu açıdan, farklı tarama hızlarında (5–200 mV/s) elde edilen kapasitans değerleri Şekil 4.19b'de, ilgili CV eğrileri ise Şekil 4.20a–f'de verilmiştir. 5, 10, 20, 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında PANI elektrotu

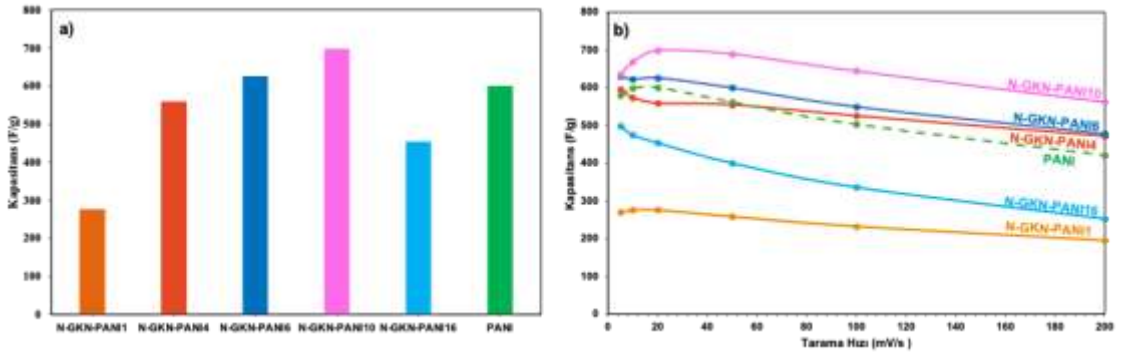
sırasıyla 580.5, 599.3, 601.3, 562.3, 503.4 ve 420.9 F/g; N-GKN-PANI10 elektrotu 635.7, 668.9, 698.3, 689.0, 644.3 ve 563.1 F/g; N-GKN-PANI6 elektrotu 631.0, 622.8, 626.7, 600.3, 549.6 ve 478.0 F/g; N-GKN-PANI4 elektrotu ise 595.7, 573.6, 559.6, 555.0, 525.8 ve 471.4 F/g kapasitans değerleri göstermiştir. Bu değerler doğrultusunda, N-GKN-PANI10, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI4 ve PANI elektrotlarının, 5–200 mV/s aralığında sırasıyla %88.6, %76.0, %79.1 ve %72.5 oranında kapasitans koruma sağladığı belirlenmiştir (Şekil 4.19b). Diğer yandan, aynı koşullarda N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI1 elektrotlarının kapasitanslarını sırasıyla %50.8 ve %72.3 oranında koruyabildiği görülmüştür.

PANI elektrotunun nispeten daha düşük hız kararlılığı ve özgül kapasitans değerine sahip olmasına karşın, N-GKN yapısının psödokapasitif karakteri ve yüksek iletkenliği, kompozit elektrotlarda yük aktarımını kolaylaştırarak Faradik tepkimelerinin daha hızlı gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. N-GKN taneciklerinin sahip olduğu çok sayıda kenar kusuru ve aktif merkez, hem iyon adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerini desteklemekte hem de anilin monomerinin yerinde polimerizasyonuna katkıda bulunarak N-GKN ile PANI arasındaki etkileşimi kuvvetlendirmektedir. Bu özelliklerin, N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI10 elektrotlarının hız kararlılığı üzerindeki olumlu etkisi dikkat çekicidir.

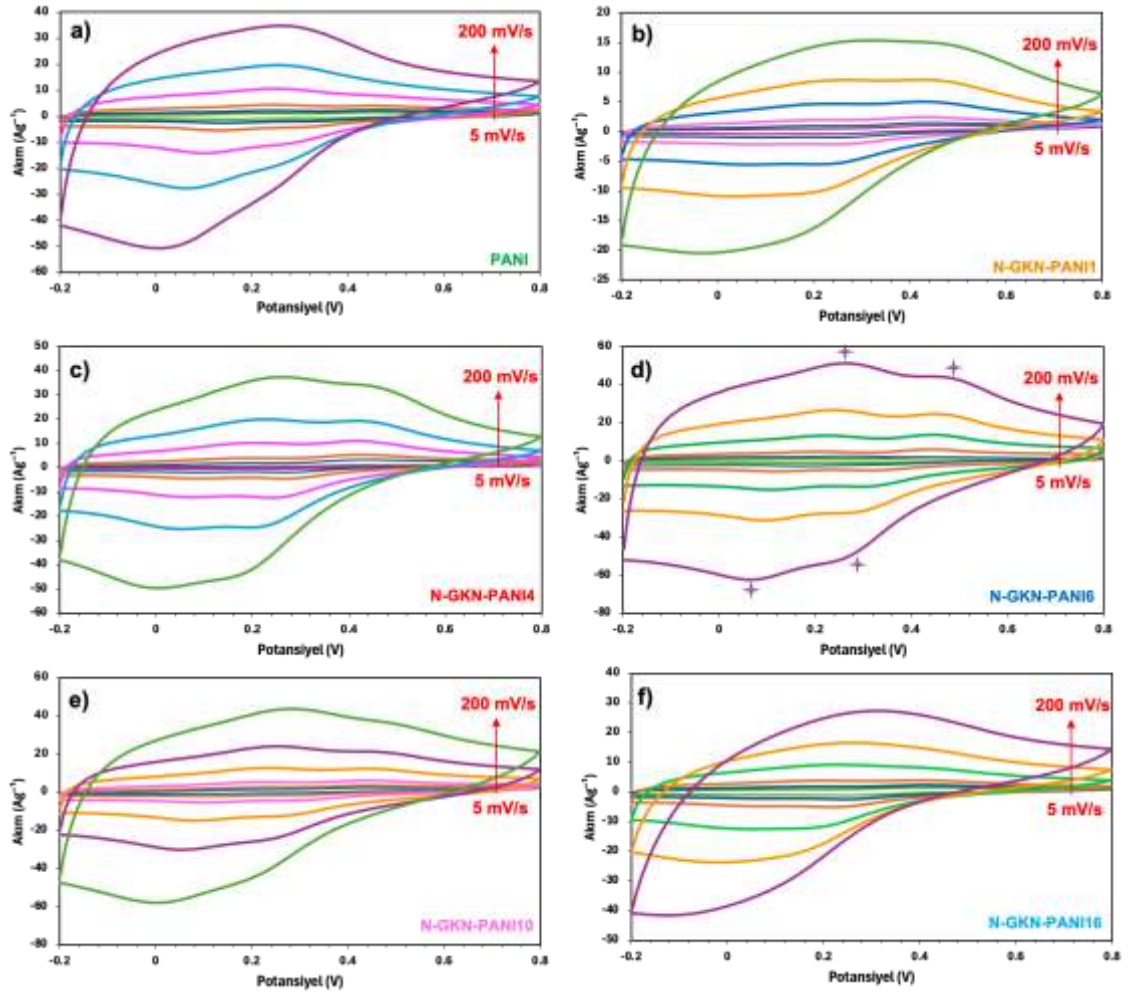
N-GKN:PANI oranının elektrot performansı üzerinde belirleyici bir parametre olduğu açıkça gözlenmiştir. N-GKN:PANI kütle oranının 1:1 olduğu N-GKN-PANI1 elektrotunda, PANI miktarının düşük olması nedeniyle özgül kapasitansın önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Buna karşılık, N-GKN:PANI oranları sırasıyla 1:6 ve 1:10 olan N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI10 elektrotları, hem yüksek kapasitans değerleri hem de üstün hız kararlılığı ile öne çıkmaktadır. Bu elektrotlarda, artan tarama hızına rağmen akım yoğunluklarında belirgin bir azalma gözlenmemiş, ayrıca redoks pikleri korunmuştur (Şekil 4.20d ve Şekil 4.20e). Tüm elektrotlarda, tarama hızının artmasıyla birlikte psödokapasitif davranışa uygun olarak anodik pikin daha yüksek potansiyel değerlere, katodik pikin ise daha düşük potansiyel değerlere kaydığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının 20 mV/s tarama hızında CV eğrileri



Şekil 4.19 PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının a) 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ile b) kapasitansın tarama hızına (5 – 200 mV/s) bağlı olarak değişimi



Şekil 4.20 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) PANI ve b-f) N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200mV/s) CV eğrileri

İkili N-GKN-PANI elektrotlarında N-GKN:PANI oranının elektrokimyasal performansa etkisinin değerlendirilmesinde kullanılan temel yöntemlerden biri GŞD analizidir. Bu teknik, akım kontrollü olarak potansiyel değişimini ölçmeye dayanmaktadır ve literatürde kronopotansiyometri olarak da adlandırılmaktadır. GŞD yöntemi, süperkapasitör performansı açısından kritik öneme sahip olan özgül kapasitans, iç direnç ve hız kararlılığı gibi parametrelerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Bu analizde, belirli bir voltaj değerine kadar, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel farkı 0.0 V olana dek sabit bir akım uygulanarak sistem şarj veya deşarj edilir. Elde edilen t-V eğrisinin eğimi aracılığıyla elektrotun kapasitans değeri hesaplanabilir. İdeal koşullarda GŞD eğrileri simetrik üçgen formu sergilerken, gerçek sistemlerde eğriler genellikle daha yayvan üçgenler şeklinde görülmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında

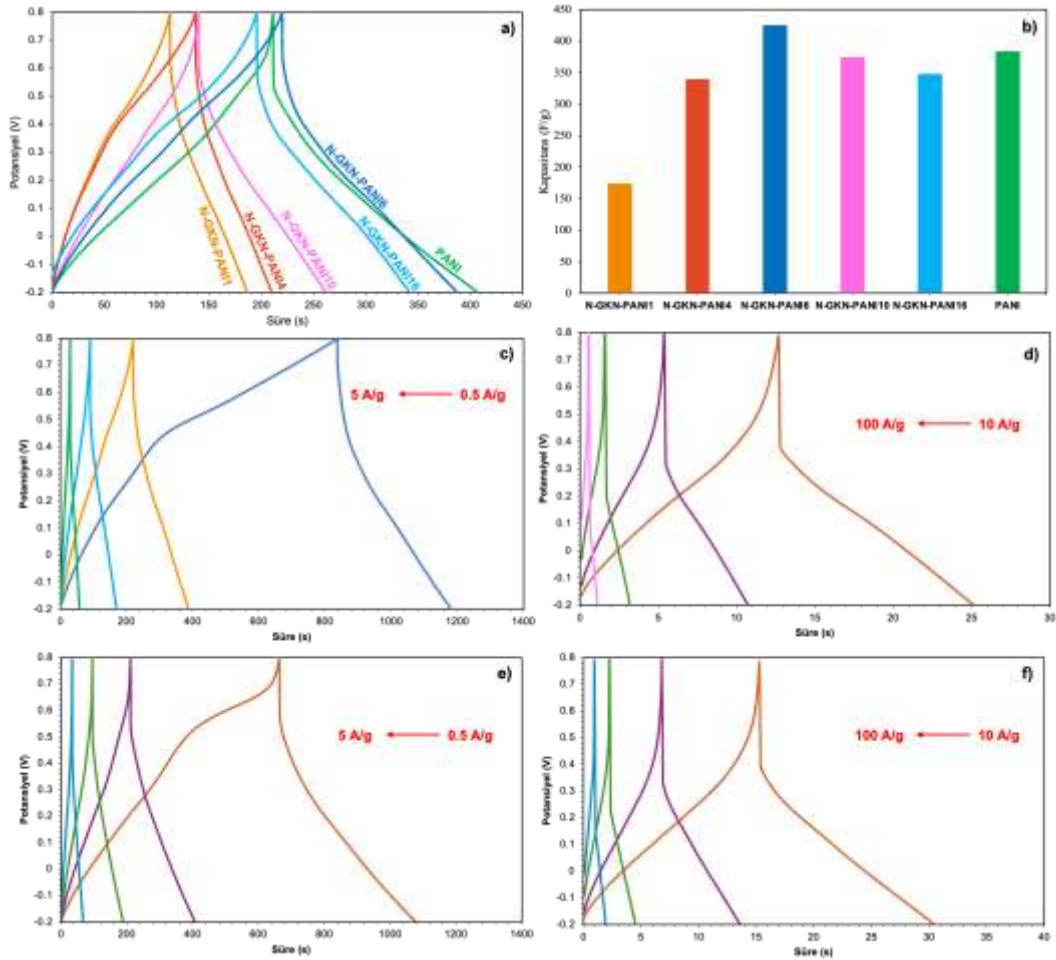
yalnızca elektroaktif malzemenin yüzeyine ulaşan iyonlar nedeniyle kapasitans değerinde düşüşler gözlenmektedir. Buna karşın, düşük akım yoğunluklarında elektrolit iyonlarının malzemenin hem yüzeyine hem de iç gözeneklerine nüfuz etmesi sayesinde daha yüksek kapasitans değerleri elde edilmektedir.

Şekil 4.21a'da, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içerisinde, -0.2 – 0.8 V potansiyel aralığında ve 1 A/g akım yoğunluğunda, PANI ve N-GKN-PANI (N-GKN:PANI 1:1–16 m/m) elektrotlarına ait GŞD eğrileri verilmiştir. Bu koşullarda Eşitlik 3.2 yardımıyla hesaplanan özgül kapasitans değerleri sırasıyla şu şekildedir: N-GKN-PANI1 için 174.5 F/g, N-GKN-PANI4 için 339.8 F/g, N-GKN-PANI6 için 425.0 F/g, N-GKN-PANI10 için 374.3 F/g, N-GKN-PANI16 için 347.9 F/g ve PANI elektrodu için 384.0 F/g'dir. Elde edilen bu sonuçlar, N-GKN katkılı elektrotların (Şekil 4.10b) performans açısından önemli ölçüde iyileştirildiğini göstermektedir. En yüksek kapasitans değerini sergileyen N-GKN-PANI6 elektrotu, farklı akım yoğunluklarında da analiz edilmiştir. Şekil 4.21c-f'de 0.5–5 A/g ve 10–100 A/g aralığındaki GŞD eğrileri verilmiştir. N-GKN-PANI6 elektrodu, 0.5–100 A/g aralığında özgül kapasitansının %86.4'ünü korurken, PANI elektrodu aynı aralıkta kapasitansının %72.5'ini korumuştur. Bu bulgular, N-GKN-PANI6 elektrodunun yalnızca yüksek kapasitans değil, aynı zamanda daha yüksek hız kararlılığı da sunduğunu ve CV analizinde elde edilen eğilimlerle paralel olduğunu ortaya koymaktadır.

GŞD eğrilerinin şekli de sistemin enerji depolama mekanizmasına dair önemli bilgiler sunmaktadır. Tamamen üçgen yapıya sahip eğriler EÇTK'i temsil ederken, psödokapasitif özellik gösteren redoks aktif malzemeler üçgen geometriden sapmalar sergilemektedir. Bu açıdan, N-GKN-PANI nanokompozitlerinin şarj-deşarj eğrilerinde gözlemlenen asimetri ve sapmalar, hem EÇTK hem de Faradaik psödokapasitans mekanizmalarının birlikte etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 4.21).

Enerji ve güç yoğunluğu değerleri ise N-GKN-PANI6 elektrotunun üstün performansını bir kez daha ortaya koymaktadır. 1 A/g akım yoğunluğunda N-GKN-PANI6 nanokompozitine ait hücre için enerji yoğunluğu 14.8 Wh/kg, güç yoğunluğu ise 270.8 W/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Şekil 4.21a ve Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ek

olarak, 100 A/g gibi çok yüksek bir akım yoğunluğu altında dahi enerji yoğunluğu 15.3 Wh/kg'ye çıkarırken güç yoğunluğu 4013.4 W/kg'ye ulaşmıştır. Bu sonuçlar, N-GKN-PANI6 elektrotunun yüksek akım koşulları altında dahi enerji yoğunluğunu etkin bir şekilde koruyabildiğini ve güçlü bir süperkapasitör adayı olduğunu açıkça göstermektedir. Karşılaştırmalı değerlendirme için PANI, N-GKN ve N-GKN-PANI6 elektrotlarına ait enerji ve güç yoğunlukları da Çizelge 4.3'te belirtilmiştir. Bu değerlere göre, PANI elektrodu 13.3 Wh/kg enerji ve 286.4 W/kg güç yoğunluğu, N-GKN elektrodu ise yalnızca 1 Wh/kg enerji ve 306.9 W/kg güç yoğunluğu sergilemiştir. Öte yandan, N-GKN-PANI6 elektrodu 14.8 Wh/kg ile en yüksek enerji yoğunluğunu sunarken, 270.8 W/kg gibi yüksek bir güç yoğunluğu da elde edilmiştir.



Şekil 4.21 İki elektrotlu sistemde 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-6 m/m) örneklerinin 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, b) elektrotların 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans değerleri, c,d) PANI'e ve e,f) N-GKN-PANI6 elektrotlarına ait 0.5-100 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

Çizelge 4.3 N-GKN, PANI ve N-GKN-PANI6 elektrotları için 1 A/g akım yoğunluğunda hücrenin enerji ve güç yoğunlukları

Elektrot	Enerji yoğunluğu, Wh/kg	Güç yoğunluğu, W/kg
<b>N-GKN-PANI6</b>	<b>14.8</b>	<b>270.8</b>
PANI	9.8	209.9
N-GKN	1	306.9

EIS, süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kritik bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem, düşük genlikli alternatif akım voltajlarının farklı frekanslarda uygulanmasıyla sistemin zamana bağlı cevabını ölçer ve böylece iyonik iletkenlik, yük aktarım kinetiği ve difüzyon gibi parametrelerin analizine olanak sağlar. EIS verileri, genellikle sistemin elektrokimyasal davranışını temsil eden eşdeğer bir elektrik devresi ile modellenir. Bu yaklaşımla elde edilen veriler, sistemin bileşenleri olan çözeltideki iyonik direnç, elektrot-elektrolit arayüzündeki çift tabaka kapasitansı, yük aktarım direnci ve Warburg difüzyon empedansı gibi değerlerin nicel olarak yorumlanmasını mümkün kılar.

Şekil 4.22a'da N-GKN:PANI (1:1–16 m/m) oranlarında hazırlanan kompozit elektrotlara ait Nyquist diyagramları ve Şekil 4.22b'de ise EIS verilerine uygun elde edilen eşdeğer elektronik devre modeli verilmiştir. Gerçek eksenin başlangıç noktası olan yüksek frekans bölgesindeki Z' ekseninin kesişim noktası, elektrot sisteminin eşdeğer seri direnci (ESR) olarak tanımlanır. Bu direnç, elektrolit içerisindeki iyonik direnç, elektroaktif maddenin iç direnci ve elektrot ile akım kollektörü arasındaki temas direncinin toplamından oluşur. Özgül kapasitansları yüksek olan N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI10 elektrotlarının sırasıyla 0.495  $\Omega$  ve 0.660  $\Omega$  gibi düşük ESR değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.4). Ayrıca, PANI elektrotu da düşük ESR değeri (0.541  $\Omega$ ) ile dikkat çekmektedir. Nyquist eğrilerinde gözlenen yarım daireler, elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen yük aktarım sürecine karşılık gelmektedir. Bu yarım dairenin çapı, yük aktarım direncine ( $R_{ct}$ ) karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.4'te sunulan verilere göre, N-GKN-PANI6 elektrotu 0.248  $\Omega$  ile en düşük  $R_{ct}$  değerine sahip olup, bu durum söz konusu elektrotun hızlı yük aktarım kabiliyetine ve geniş elektroaktif yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Bu yapı, yüksek

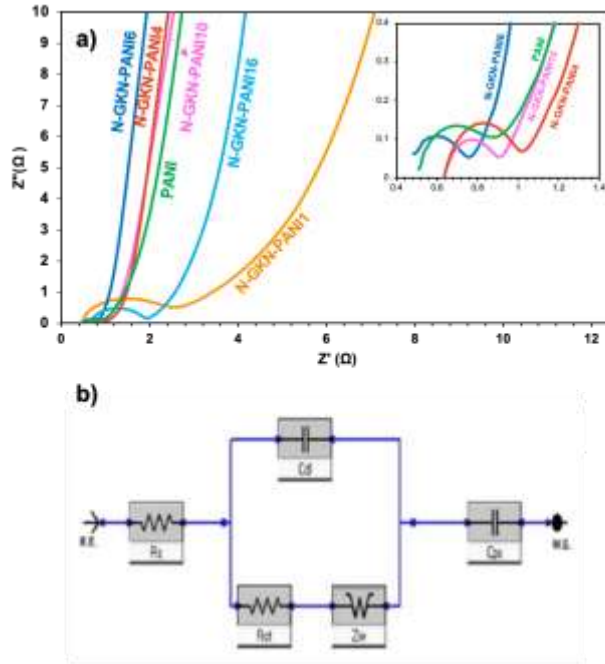
elektriksel iletkenlik ve homojen dağılmış gözenekli morfoloji ile ilişkilendirilebilir. Bu çıkarım, aynı zamanda N-GKN-PANI6 nanokompozitine ait yüzey alanı ve gözeneklilik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan BET analizi sonuçlarıyla da desteklenmektedir (Şekil 4.17). BET analizinden elde edilen özgül yüzey alanının yüksek olması, aktif bölgelerin iyonlarla etkileşimini artırarak elektrokimyasal tepkimelerin daha etkin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda, daha fazla iyon aktarım kanalının varlığı, elektrolit ile elektrot arasındaki etkileşimi geliştirerek yük taşıma kabiliyetini iyileştirmektedir. Ayrıca, N-GKN'nin çok sayıda aktif kenar bölgesi ve hidrofilik yapısı sayesinde, anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile oluşan PANI zincirlerinin yüzeyle güçlü etkileşim kurduğu ve bu etkileşimin de yük taşıma kabiliyetini artırdığı düşünülmektedir. TEM görüntülerinde gözlemlenen ultra ince PANI yapısı, iyon difüzyon yolunu kısaltarak elektrotun hız performansına da katkı sağlamaktadır (Şekil 4.16b).

Düşük frekans bölgesinde gözlenen eğimli doğrusal kısım, elektrot malzemesinin kapasitif davranışını temsil etmektedir. Bu doğrultuda, N-GKN-PANI6 elektrotunun daha dik bir eğim göstermesi, bu malzemenin diğer elektrotlara kıyasla daha ideal bir kapasitif karakter sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, EÇTK ve psödokapasitans özelliklerini bir arada gösteren N-GKN-PANI nanokompozitlerinin etkili yük depolama potansiyelini doğrulamaktadır.

IR düşüşü, EIS ile belirlenen ESR değeriyle doğrudan ilişkili olup, sabit akım altında yapılan GŞD ölçümlerinde şarj ve deşarj arasında gözlenen ani potansiyel farkını ifade eder. 1 A/g akım yoğunluğunda PANI, N-GKN-PANI1, N-GKN-PANI4, N-GKN-PANI6, N-GKN-PANI10 ve N-GKN-PANI16 elektrotlarına ait IR düşüşleri sırasıyla 287, 147, 159, 133, 163 ve 202 mV olarak belirlenmiştir. EIS analizinden elde edilen yük aktarım direnci değerleri incelendiğinde, N-GKN-PANI6 ve N-GKN-PANI10 elektrotlarının  $R_{ct}$  değerleri sırasıyla 0.248  $\Omega$  ve 0.235  $\Omega$  ile en düşük seviyelerde yer almaktadır. Bu iki elektrotun aynı zamanda görece düşük IR düşüşü (sırasıyla 133 mV ve 163 mV) sergilemeleri, EIS ve GŞD analizlerinden elde edilen verilerin birbirini desteklediğini ve elektrotların yüksek iletkenlik, hızlı yük aktarımı ve düşük iç direnç özelliklerini doğruladığını göstermektedir. Özellikle N-GKN-PANI6 elektrotu, hem en

düşük  $R_{ct}$  değeri ( $0.248 \Omega$ ) hem de düşük IR düşüşü ( $133 \text{ mV}$ ) ile öne çıkmakta ve yüksek elektroaktif yüzey alanı ile yük aktarımının etkinliğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, N-GKN-PANI16 elektrodu yüksek  $R_{ct}$  ( $1.3 \Omega$ ) ve yüksek IR düşüşü ( $202 \text{ mV}$ ) ile, zayıf yük aktarım davranışı ve daha düşük iletkenliğe işaret etmektedir. Bu durum, EIS ve GŞD analizlerinin birlikte değerlendirilmesinin, süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performansını bütüncül olarak yorumlamada kritik önem taşıdığını ortaya koymaktadır.

Ek olarak, N-GKN-PANI6 elektrotunun IR düşüşü,  $0.5 \text{ A/g}$  ve  $2 \text{ A/g}$  akım yoğunluklarında sırasıyla  $83.4 \text{ mV}$  ve  $248.5 \text{ mV}$  olarak ölçülmüştür (Şekil 4.21c). Bu değerler, elektrotun düşük iç dirençle çalıştığını ve yüksek akım yoğunluklarında dahi etkin enerji iletimi sağladığını göstermektedir. Yüksek akım yoğunluğunda, elektroaktif malzemenin sadece yüzey bölgesi şarj-deşarj sürecine katıldığından dolayı kapasitans değerlerinde azalma gözlemlenebilir. Düşük akım yoğunluklarında ise elektrolitin daha derin katmanlara nüfuz etmesiyle daha yüksek kapasitans elde edilir. Bu durum, IR düşüşüyle birlikte değerlendirildiğinde N-GKN-PANI6 elektrotunun hem düşük dirençli yapısı hem de hızlı iyon taşınımına olanak tanıyan morfolojisi sayesinde üstün performans sergilediği sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4.22 a) PANI ve N-GKN:anilin (N-GKN:anilin 1:1-16 m/m) elektrotlarının Nyquist grafiği ve b) EIS verilerine uygun elde edilen eşdeğer elektronik devre modeli

Çizelge 4.4 PANI ve N-GKN-PANI elektrotlarına ait EIS analiz sonuçları ve özgül kapasitans değerleri

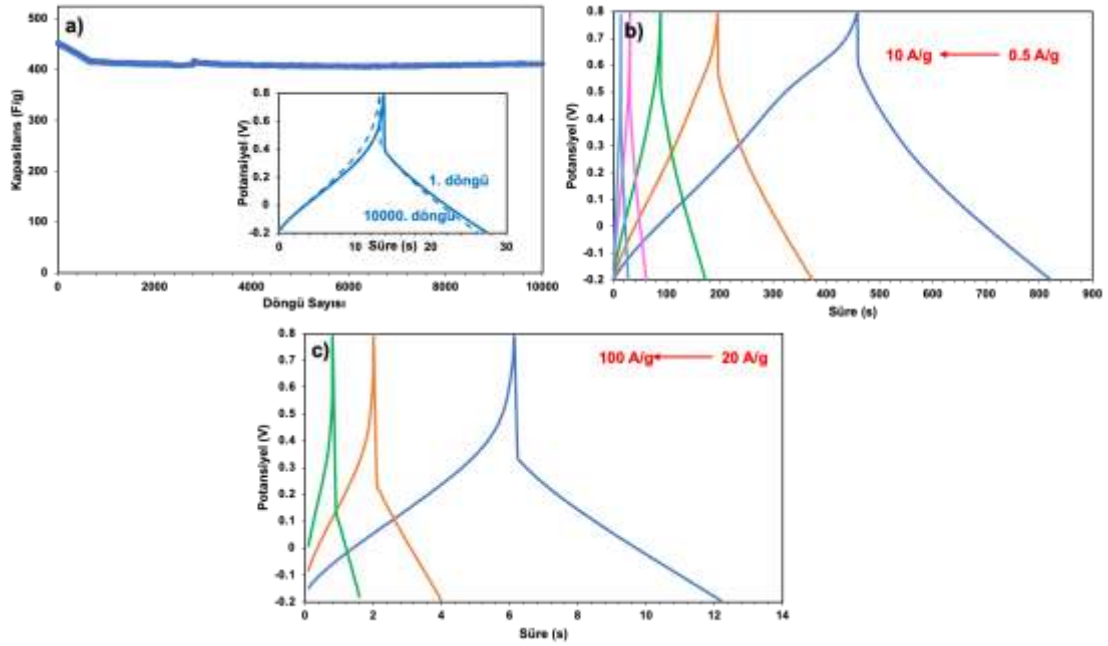
Elektrot	ESR ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	Kapasitans ( $Fg^{-1}$ )		IR düşüş (mV)
			20 $mVs^{-1}$	1 $Ag^{-1}$	1 A/g
N-GKN-PANI1	0.553	1.861	276.8	174.5	147
N-GKN-PANI4	0.629	0.971	559.6	339.8	159
<b>N-GKN-PANI6</b>	<b>0.495</b>	<b>0.248</b>	626.7	425	<b>133</b>
N-GKN-PANI10	0.660	0.235	698.3	374.3	163
N-GKN-PANI16	0.676	1.3	454.1	347.9	202
PANI	0.541	0.332	601.3	384	287

Döngü kararlılığı, süperkapasitör elektrotlarının uzun vadeli performansını değerlendirmek açısından kritik bir parametredir. Bu kapsamda, yüksek özgül kapasitans ve üstün hız kararlılığı sergileyen N-GKN-PANI6 elektrodu üzerine gerçekleştirilen uzun süreli döngü testleri ile elektrokimyasal kararlılığı detaylı biçimde incelenmiştir. Şekil 4.23a’da, N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 şarj-deşarj döngüsü boyunca gösterdiği özgül kapasitans değişimi verilmiştir. Elektrot, başlangıç kapasitansının %91.9’unu koruyarak oldukça yüksek bir döngü kararlılığı ortaya koymuştur. Bu sonuç, elektrotun yapısal bütünlüğünü ve elektroaktif bölgesinin zamanla bozunmaya karşı dirençli olduğunu açıkça göstermektedir.

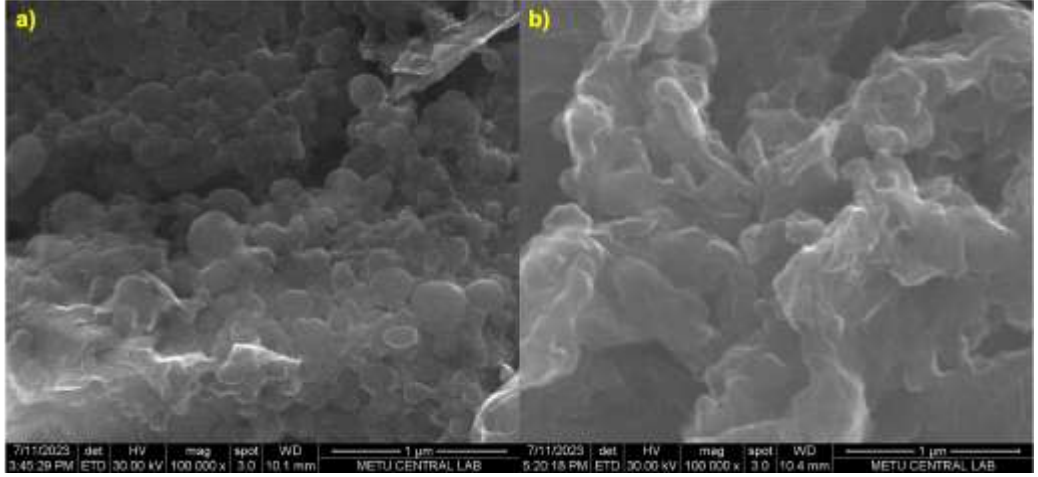
Şarj-deşarj döngüsünün ardından elde edilen GŞD eğrileri, N-GKN-PANI6 elektrotunun performansının akım yoğunluğu artışına karşı gösterdiği dayanımı da ortaya koymaktadır. Şekil 4.23b ve Şekil 4.23c’de sırasıyla 0.5–10 A/g ve 20–100 A/g aralığında elde edilen GŞD eğrileri verilmiştir. 10000 döngü sonunda, N-GKN-PANI6 elektrodu 0.5 A/g ve 100 A/g akım yoğunluklarında sırasıyla 402.2 F/g ve 396.7 F/g özgül kapasitans değerleri elde etmiştir. Bu veriler doğrultusunda, döngü sonrası hız performansı %98.7 olarak hesaplanmıştır ve bu da elektrotun tekrarlı döngüler sonrasında yüksek akım yoğunluklarında dahi kapasitif özelliklerini koruyabildiğini kanıtlamaktadır.

Şekil 4.24’te, N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki 10000 döngü öncesi ve sonrası elde edilen SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şarj-deşarj döngüsünün ardından elde edilen SEM görüntülerinde, elektrotun morfolojik bütünlüğünü koruduğu ve yüzey yapısında gözle görülür bir çökme veya çatlama

olmadığı belirlenmiştir. Polimerik PANI yapısının N-GKN yüzeyi üzerine homojen olarak dağılmış olması, şarj-deşarj sırasında oluşabilecek hacim değişimlerini tolere edebilmiş ve yapısal bozulmayı minimize etmiştir. Ayrıca N-GKN'nin sağlam ve iletken yapısının, polimerin şişme-büzülme döngüleri sırasında fiziksel desteği artırdığı düşünülmektedir. Bu bulgular, N-GKN-PANI6 elektrodunun sadece yüksek kapasitans ve hız kararlılığı değil, aynı zamanda mükemmel uzun süreli döngü kararlılığı ve yapısal kararlılık sunduğunu göstermektedir. Bu da N-GKN-PANI6 kompozitinin ileri düzey süperkapasitör uygulamaları için güçlü bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.23 İki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 çalışma potansiyel aralığında a) N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda elektrotunun döngü kararlılığı, b) 0.5 – 10 A/g ve c) 20 – 200 A/g akım yoğunluğundaki N-GKN-PANI6 elektrotunun 10000 döngü sonrasındaki GŞD eğrileri



Şekil 4.24 N-GKN-PANI6 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 şarj-deşarj döngüsünden a) önce ve b) sonraki SEM görüntüleri

Literatürde süperkapasitör uygulamalarına yönelik GKN-PANI yapılarına ilişkin gerçekleştirilen çalışmaların elektrokimyasal performansları Çizelge 4.5'te özetlenmiştir. Bu çalışmaların büyük çoğunluğunda, üç elektrotlu sistem kullanılarak özgül kapasitans, hız kararlılığı, döngü dayanımı ve enerji-güç yoğunlukları gibi temel parametreler değerlendirilmiştir. Üçlü sistemin, elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu açısından uygun bir yöntem olduğu kabul edilmekle birlikte, bu sistemde elde edilen kapasitans değerleri, gerçek hücre performansını yansıtmamaktadır. Çünkü üç elektrotlu sistem, sadece çalışma elektrotunu değerlendirirken, karşı ve referans elektrotun etkisini ihmal eder (Stoller ve Ruoff 2010). Öte yandan, iki elektrotlu sistemi hem fiziksel düzenleme hem de yük aktarım mekanizması açısından ticari süperkapasitörleri daha doğru şekilde yansıttığı için performans karşılaştırmaları açısından daha anlamlı sonuçlar sunmaktadır (Maiti vd. 2015). Bu açıdan, tez çalışması kapsamında ilk kez DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı ortamda iki elektrotlu sistem kullanılarak sentezlenen N-GKN-PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları detaylı olarak incelenmiştir. Özellikle N-GKN:PANI oranı 1:6 olan N-GKN-PANI6 örneği, 425 F/g (1 A/g) ve 626.7 F/g (20 mV/s) gibi yüksek kapasitans değerlerinin yanı sıra %76 hız kararlılığı (5-200 mV/s) ve %91.9 döngü kararlılığı ile öne çıkmıştır. Ayrıca, iki elektrotlu sistemde belirlenen hücre bazlı enerji ve güç yoğunluğu sırasıyla 14.8 Wh/kg ve 270.3 W/kg iken, elektrot bazlı hesaplamada enerji yoğunluğu 59.2 Wh/kg olarak bulunmuştur.

Literatürde yer alan örneklerle karşılaştırıldığında, N-GKN-PANI6 örneği; kapasite, hız performansı ve döngü kararlılığı açısından oldukça rekabetçi sonuçlar sunmaktadır. Örneğin, Kumar vd. (2022) tarafından raporlanan PANI/OKN (3E) elektrodu 779 F/g kapasitans değeri göstermiş ancak yalnızca %55 hız kararlılığı ve 96 döngüde %70 kapasite korunumuyla sınırlı kalmıştır. Benzer şekilde, Xing vd. (2021) tarafından üçlü sistemde test edilen N-GKN-PANI (1:4) elektrodu 439 F/g kapasitans sunmuş, ancak %83 hız kararlılığı ve 80.2 döngü kararlılığı elde edilmiştir. Bu karşılaştırmalar, bu çalışmada geliştirilen N-GKN-PANI6 nanokompozitinin yalnızca özgül kapasitans açısından değil, aynı zamanda hız ve döngü kararlılığı bakımından da literatürdeki örneklerin çoğundan üstün performans sergilediğini göstermektedir.

Bu üstün performansın birkaç temel nedene dayandığı düşünülmektedir. Öncelikle, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı ortamda sentezlenen nanokompozitin, sulu elektrolit ile yüksek etkileşim göstermesi ve polimer matrisi içerisine homojen dağılmış küçük tanecikli N-GKN yapılarının oluşması etkili olmuştur. Bunun yanı sıra, bu tanecikler ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşim, elektrot malzemesinin hem elektriksel iletkenliğini artırmış hem de yapısal kararlılığını güçlendirmiştir. Bu kapsamda, N-GKN'nin katkısı, PANI'nin şarj-deşarj sırasındaki hacim değişimlerine karşı direncini artırmış ve dolayısıyla uzun döngüler boyunca yapısal bozulmanın önüne geçilmesini sağlamıştır.

N-GKN-PANI6 kompozitinin saf PANI'ye kıyasla daha yüksek performans sergilemesinin önemli nedenlerinden biri de daha elverişli morfolojiye sahip olmasıdır. Wang vd. (2009) tarafından önerilen çekirdek-kabuk modeli, saf PANI'nin yalnızca kabuk bölgesinin iyon difüzyonuna açık olması nedeniyle kapasitans oluşumunda sınırlı bir etkiye sahip olduğunu öne sürmektedir. N-GKN katkısı, bu sınırlamayı ortadan kaldırarak daha fazla elektroaktif bölgenin sürece katılmasını mümkün kılmıştır. Ayrıca, bu yapı iyon iletkenliğini artırarak, özellikle yüksek akım yoğunluklarında yük aktarım mekanizmasını hızlandırmıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında kullanılan iki elektrotlu sistem ve optimize edilmiş N-GKN:PANI oranı ile sentezlenen N-GKN-PANI6 nanokompoziti, yüksek kapasitans, mükemmel hız ve döngü kararlılığı ile literatürdeki mevcut çalışmalara kıyasla öne çıkan

üstün performans sergilemiştir. Bu yönüyle tez çalışmasının devamında N-GKN:anilin kütleli oranı 1:6 olarak belirlenmiştir. N-GKN-PANI6 elektrodu, pratik süperkapasitör uygulamaları için son derece umut verici bir aday olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.5 Literatürde GKN-PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları

	Çalışma	Elektrot malzemesi*	Elektrolit	Kapasitans, F/g	Hız Kararlılığı	Döngü kararlılığı	E, Wh/kg	P, W/kg
1	Kumar vd. 2022	PANI/OKN (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	779 @0.2A/g	~55% (0.2-0.8A/g)	96 (5000)	37	322
2	Ahirrao vd. 2021	PANI-Karbon (2E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	616.4 @5A/g	89% (1-5A/g)	94 (2000)	15.35	409.63
3	Macherla vd. 2021	PANI/rGO (2E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	299 @0.5A/g	~62% (0.5-5A/g)	88 (2000)	24.45	368
4	Kakei vd. 2021	C-nokta/PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	264.6 @2.5A/g	-	-	-	-
5	Kuzhandaivel vd. 2021	S,N-GKN-PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	645 @0.5A/g	~45% (0.5-4A/g)	90 (10000)	17.25	500
6	Xing vd. 2021	N-GKN/PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	439 @5A/g	83% (0.5-10A/g)	80.2 (5000)	-	-
7	He vd. 2020	Mo2N KN@PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74.2 @5A/g	66% (1-5A/g)	-	-	-
8	Ramadan vd. 2020	PANI/S,N:GKN	2 M KOH	2240 @4A/g	67% (1-10A/g)	100 (10000)	47.78	450
9	Kumar vd. 2020	UGKKN-PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	871 @0.4A/g	-	84.5 (3000)	121	200
10	Das ve Nandi 2019	MoS <sub>2</sub> KN/D-PANI (3E)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	796 @1A/g	-	86 (5000)	-	-
11	Viswanathan ve Shetty 2019	rGO-PANI-MSA (2E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	512.8 @1A/g	~50% (1-16A/g)	73.86 (23000)	102.6	1895
12	Wang vd. 2017	N-KKN/PANI (3E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	498.3 @1A/g	70% (1-10A/g)	36.2 (2000)	-	-
13	Mondal vd. 2015	GKN/PANI (3E)	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	752 @5A/g	61% (1-10A/g)	80.1 (3000)	-	-
15	Bu çalışma	N-GKN-PANI6 (2E)	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	425.0 (1A/g) 626.7(20mV/s)	% 86.4 (0.5-100A/g) %95.2 (0.5-20 A/g) 76% (5-200mV/s)	91.9 (10000)	14.8*** 59.2***	270.8

\* 2E: iki elektrotlu sistem, 3E: üç elektrotlu sistem  
 \*\* Simetrik iki elektrotlu hücre için enerji yoğunluğu  
 \*\*\* Elektrot kapasitansına göre enerji yoğunluğu

### 4.3 Mangan Dioksit (MnO<sub>2</sub>) Yapısının ve MnO<sub>2</sub>-PANI Kompozitinin Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi

Doktora çalışması kapsamında, MnO<sub>2</sub> ve MnO<sub>2</sub>-PANI yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal performansları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Asidik ortamda birlikte çöktürme yöntemiyle MnO<sub>2</sub> tanecikleri hazırlanmıştır. MnO<sub>2</sub>-PANI ikili nanokompozit formunun hazırlanmasında, anilin monomerinin yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılmış ve anilin monomerinin oksidasyonu için MnO<sub>2</sub> kaynağı da olan KMnO<sub>4</sub> tercih edilmiştir.

#### 4.3.1 MnO<sub>2</sub> yapısının ve MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitinin yapısal karakterizasyonu

Psödokapasitans mekanizmasıyla enerji depolayan geçiş metal oksitleri grubunda bulunan MnO<sub>2</sub>, düşük maliyeti, çevre dostu olması, kolay erişilebilirliği ve yüksek teorik kapasitesi (1370 F/g) nedeniyle en fazla ilgi gören elektrot malzemelerinden biridir. Ancak, düşük iletkenliği ve döngü ömrü, saf hallerinde teorik kapasitans değerinden çok uzak olmalarına ve pratik uygulamalar için yetersiz elektrokimyasal performans sergilemelerine neden olmaktadır (Jaidev vd. 2011, Zhang vd. 2012). MnO<sub>2</sub>'in nanoboyutta üretilmesi, karbon ve iletken polimerler ile hibrit yapılarının hazırlanması yüksek potansiyelli elektrot malzemelerinin hazırlanmasında temel yaklaşımlardan biridir (Jaidev vd. 2011, Sumboja vd. 2012, Ghosh vd. 2017). Doktora çalışması kapsamında, MnO<sub>2</sub> içeren elektrot malzemelerin iletkenliğinin artırılması, kapasitansın yükseltilmesi ve döngü ömrünün geliştirilmesi hedeflenmektedir. Tezin bu bölümünde, MnO<sub>2</sub> ve ayrıca MnO<sub>2</sub>'nin redoks etkinliğini, kapasitansını ve kararlılığını artıran MnO<sub>2</sub>-PANI hibrit yapısının sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

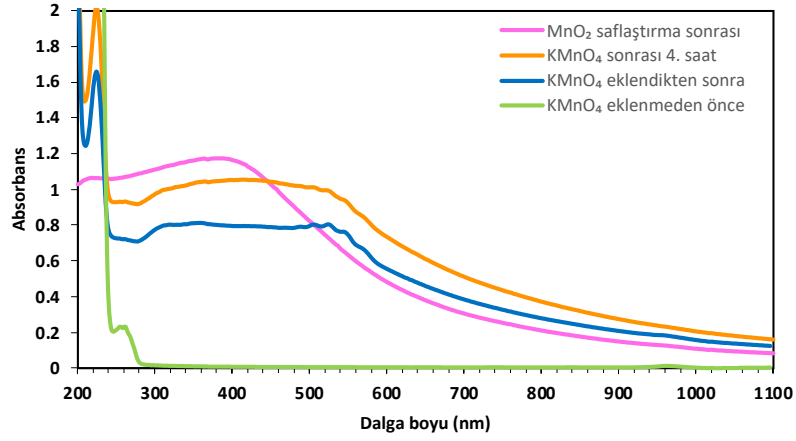
MnO<sub>2</sub> sentezi için farklı yöntemler olmasına rağmen, doktora çalışmasında kolay ve tek basamaklı sentez yaklaşımı olan birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır (Zhang vd. 2012, Wang vd. 2015a,b). PANI sentezi sırasında ortamın asit ve asit molaritesinin elektrokimyasal performans üzerindeki etkisinin incelendiği Altınışık (2023) çalışmasında en iyi performansa sahip PANI malzemelerinin 0.1 M DBSA ortamında gerçekleştirilen sentez sonucu hazırlanan PANI/D ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA ortamında gerçekleştirilen sentez sonucu hazırlanan PANI/D-H (0.25-1) örneklerinin sergilediği belirlenmişti. MnO<sub>2</sub> sentezi için asidik ortamda MnCl<sub>2</sub> ve KMnO<sub>4</sub> tepkimesinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Doktora çalışmasının devamında, MnO<sub>2</sub> yapısının PANI ile üçlü (Au-MnO<sub>2</sub>-PANI) ve dörtlü (N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI) kompozitinin hazırlanması nedeniyle sentez ortamının pH değerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan ön denemeler Çizelge 4.6'de özetlenmiştir. Yapılan ön çalışmalarda, 0.1 M DBSA içeren sulu çözelti içerisine 0.1 M KMnO<sub>4</sub> ve 0.1 M MnCl<sub>2</sub> eklenmesiyle sulu çözeltinin pH değerinin 7-7.5'e yükseldiği belirlenmiştir. PANI sentezinin yapılacağı ortamda asidik koşulun sağlanması önemlidir. PANI kendine özgü iletkenlik özellikleri, doğrudan doğruya protonlanma durumuna bağlıdır ve bu durum,

asidik bir ortamda sentezlenerek elde edilir. Yeterli protonlanma olmadan, polimer yalıtkan baz formunda kalır (Ansari ve Keivani 2006, Beygisangchin vd. 2021). Mangan tuzlarının molariteleri yarıya düşürüldüğünde ise pH değerinin PANI sentezi için yeterli asitliğe ulaşmadığı görülmüştür. Çalışmanın devamında, mangan tuzlarının daha da azaltılmasının üçlü ve dörtlü kompozitlerin sentezini kısıtlayıcı bir adım olacağından, sentezlerin 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA ortamında yapılmasına karar verilmiştir. Ancak, bazik olan anilin monomerinin çalışmanın devamında ortama eklenecek olması nedeniyle, pH değerinin 7'ye yaklaşacak olmasından dolayı mangan tuz miktarı yine yarıya düşürülmüştür. Bu koşullarda yapılan deneyde pH değerinin 1-1.5 arasında olduğu belirlenmiş ve tezin devamında MnO<sub>2</sub> içeren tüm sentezlerde mangan tuzlarının molaritelerinin 0.05'i aşmayacak şekilde 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA ortamında yapılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.6 MnO<sub>2</sub> sentezi için yapılan ön denemeler

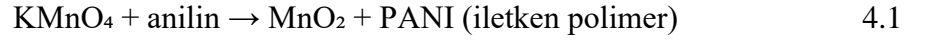
Sentez ortamı	KMnO <sub>4</sub>	MnCl <sub>2</sub>	$n_{\text{KMnO}_4} = n_{\text{MnCl}_2}$	Sentez ortam pH'ı
0.1 M DBSA	0.33 g	0.27 g	$2 \times 10^{-3}$ mol (0.1 M)	7 – 7.5
	0.165 g	0.135 g	$1 \times 10^{-3}$ mol (0.05 M)	6.5 - 7
0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.025 M DBSA	0.33 g	0.27 g	$2 \times 10^{-3}$ mol (0.1 M)	5.5 – 6.5
	0.165 g	0.135 g	$1 \times 10^{-3}$ mol (0.05 M)	1 – 1.5

MnO<sub>2</sub> yapısının sentez esnasındaki UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.25'de verilmiştir. İlk olarak, sentez için 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA içeren asidik çözelti içerisine MnCl<sub>2</sub> eklenmiş ve homojen çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. MnCl<sub>2</sub> çözelti içerisine 30 dakika boyunca KMnO<sub>4</sub> içeren çözelti damlatıldıktan sonra sulu çözeltinin UV-görünür bölge spektrumu alındığında 290 – 500 nm arasında yayvan bir pik oluşurken 4 saat sonra alınan spektrumda pikin şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilen sulu çözeltinin ise UV-görünür bölge spektrumunda 360-420 nm arasında geniş pik MnO<sub>2</sub> yapısında oktahedral (MnO<sub>6</sub>) birimdeki Mn(IV)'nin d-d geçişi ile ilişkili MnO<sub>2</sub>'e ait karakteristik absorpsiyon bandıdır (Yuan Zhang vd. 2019).



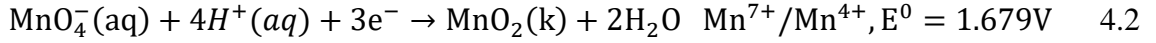
Şekil 4.25 MnO<sub>2</sub> sentezine ait UV-görünür bölge spektrumları

Doktora çalışması kapsamında, anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile MnO<sub>2</sub>'nin eş zamanlı sentezlendiği iki bileşenli MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu yaklaşımda KMnO<sub>4</sub> hem mangan kaynağı hem de güçlü bir oksidasyon ajanı olarak görev almıştır. KMnO<sub>4</sub>'ün Mn<sup>7+</sup> iyonları, anilin monomeri tarafından Mn<sup>4+</sup> (MnO<sub>2</sub>) formuna indirgenirken, aynı ortamda KMnO<sub>4</sub>'ün oksidatif etkisiyle anilin polimerleşerek iletken PANI yapısını oluşturmuştur. Bu sayede, oksidatif polimerizasyon ve MnO<sub>2</sub> oluşumu tek bir tepkime kabında gerçekleştirilmiş ve tepkime aşağıdaki Eşitlik 4.1'de özetlenmiştir.

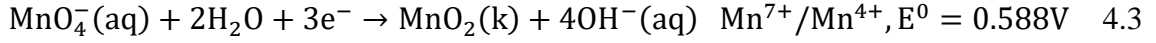


Tepkimenin ilerleyişi, çözeltinin pH'ına son derece duyarlıdır. KMnO<sub>4</sub>'ün standart indirgeme potansiyeli asidik koşullarda ( $E^0 = 1.679 \text{ V}$ , Eşitlik 4.2) bazik koşullara göre ( $E^0 = 0.588 \text{ V}$ , Eşitlik 4.3) çok daha yüksektir, bu da asidik ortamda MnO<sub>2</sub> oluşumunu ve aynı zamanda anilin oksidasyonunu kinetik olarak daha uygun hâle getirir (Subramanian vd. 2014, Sun vd. 2015). Meng vd. (2013) yaptığı detaylı çalışmada da belirtildiği gibi, düşük pH koşullarında MnO<sub>2</sub>'nin geçici bir ara ürün olarak rol oynadığı, bu ara ürünün ise PANI oluşumunu katalitik olarak desteklediği ortaya konmuştur (Eşitlik 4.4) (Sapurina vd. 2022).

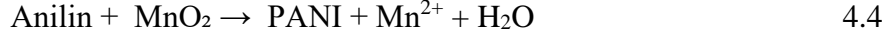
Asidik koşulda;



Bazik koşulda;



MnO<sub>2</sub> – anilin tepkimesi



Bu süreçte oluşan MnO<sub>2</sub> partikülleri yalnızca oksidasyon ajanı olarak görev yapmakla kalmaz, aynı zamanda tepkime sırasında indirgenerek Mn<sup>2+</sup> formuna geçer. Bu durum, MnO<sub>2</sub>'nin 'kurban reaktif' ('sacrificial oxidant') olarak davrandığını göstermektedir. Aynı zamanda bu partiküller, kompozit yapıların içinde gömülü hâlde kalarak elektrokimyasal performansı ve iletkenliği artıran yapısal bileşenler hâline gelir (Meng vd. 2013). Bu ikili rol, hem morfoloji kontrolü hem de iletkenlik açısından kritik önemdedir. Ancak bu çift yönlü redoks ilişkisi, tepkimenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesini zorunlu kılar. Çünkü, oluşan MnO<sub>2</sub> partiküllerinin anilin ile yeniden tepkimeye girerek indirgenmesi, yapıların kararlılığını olumsuz etkileyebilir (Sathish vd. 2011, Sedaghat ve Golbaz 2013, Zhou vd. 2017). Meng vd. (2013) çalışmasında da vurgulandığı gibi, MnO<sub>2</sub>/PANI kompozitlerinin morfolojisi ve elektrokimyasal performansı, çözeltinin pH'ına ve dolayısıyla MnO<sub>2</sub>'nin oluşma ve çözünme dengelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitlerinin sentezinde pH'ın hassas kontrolü, hem MnO<sub>2</sub>'nin indirgenmeden yapıya entegre edilmesi hem de anilin polimerizasyonunun etkin şekilde ilerlemesi için hayati önem taşır. Sonuç olarak, MnO<sub>2</sub>'nin bu eş zamanlı sentez mekanizmasında hem oksidatif polimerizasyonu yönlendiren bir ajan hem de elde edilen nanokompozitin işlevsel bir bileşeni olarak yer alması, MnO<sub>2</sub>-PANI sistemlerini özellikle süperkapasitör gibi yüksek performanslı enerji depolama uygulamaları için son derece değerli kılmaktadır.

KMnO<sub>4</sub> ve MnCl<sub>2</sub>'ün MnO<sub>2</sub> kaynağı ve KMnO<sub>4</sub>'ın aynı zamanda oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı MnO<sub>2</sub> ve PANI'nin eş zamanlı sentezinde 0.1 M DBSA ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0.025 M DBSA çözeltisi kullanılmıştır. MnO<sub>2</sub>-PANI sentezinde ortamda MnCl<sub>2</sub> olmadan KMnO<sub>4</sub>+asit ve KMnO<sub>4</sub>+anilin monomeri arasında yürüten tepkimeler

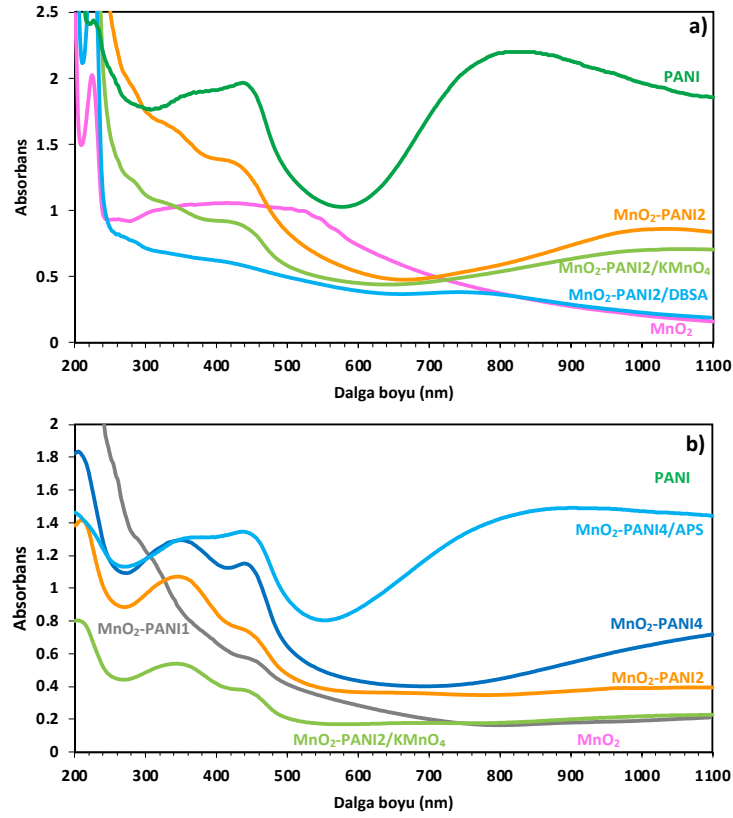
sonucu hazırlanan örneği  $\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  olarak isimlendirilmiştir. Yapılan bu sentezler sonucu elde edilen örneklerle sırasıyla  $\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  ve  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  (ani:KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> 2:1:1 n/n) olarak adlandırılmıştır. Bu örneklerle ait UV-görünür spektrumu Şekil 4.26a’da verilmiştir. DBSA etkin bir stabilizör ve katkılayıcı olmasına karşın  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi inorganik asitler ile karşılaştırıldığında zayıf bir asittir.  $\text{MnO}_2$  sentezinde de ifade edildiği gibi ortamda sadece DBSA kullanıldığında sentez ortamının pH değeri 7 – 7.5 değerlere çıktığı belirlenmiştir.  $\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  ve  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  örneklerine ait sentez başlangıcından bir gün sonra saflaştırma öncesi alınan UV-görünür bölge spektrumunda (Şekil 4.26a) PANI ait karakteristik piklerin  $\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  kıyasla asidik ortamda sentezlenen  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  örneğinin daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum, nötr ve bazik ortamlarda anilin monomeri ile  $\text{KMnO}_4$  arasındaki tepkime hızının oldukça düşük olması sonucunda etkin bir şekilde PANI yapısının oluşmamasından kaynaklanmıştır. Ek olarak, asidik olmayan koşullarda anilin monomerinin polimerizasyonunda polimer zinciri içerisine PANI’nin iletkenliğini sağlayan katkılama işlemi gerçekleşmemiştir. Bu durumu ise PANI’ya ait sentezin pH < 7 koşulunda sentezlendiğini gösteren 400-440 nm arasında omuz şeklinde bulunan PANI zincirlerinin protonlanma basamağı ile ilişkili absorpsiyon bandının da oluşmamış olması doğrulamaktadır.

$\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  örneğine ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.26a’da diğer örneklerle karşılaştırılması adına saflaştırma öncesi spektrumu verilmiştir.  $\text{MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$  ve  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde her iki örnekte  $\pi \rightarrow \pi^*$  ve  $\text{proton} \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden kaynaklanan sırasıyla 340-360 nm ve 400-440 nm maksimumlarındaki bandlar ile polaronların varlığından kaynaklanan (> 800 nm) PANI ait karakteristik üç pik görülmektedir (Gul vd. 2019, Shen vd. 2020). İki örnek karşılaştırıldığında,  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  örneğinde PANI yapısına ait absorpsiyon bantlarının daha belirgin ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, her iki örneğin eşit oranda seyreltilmiş çözeltilerinden ölçüm alınmış olması nedeniyle,  $\text{MnO}_2\text{-PANI2}$  sentez ortamında daha fazla miktarda polimerleşmiş PANI oluştuğunun bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Ancak bu kapsamda vurgulanması gereken önemli bir husus, çalışmanın temel hedefinin sentez ortamında yüksek miktarda PANI üretmek değil, protonlanma derecesi yüksek, iletkenliği artırılmış ve morfolojik açıdan

homojen bir PANI yapısı elde etmek olduğudur. Çünkü bu tür bir yapı, elektrot malzemesi olarak kullanılan PANI'nın süperkapasitör performansını artırma potansiyeline sahiptir. Dolayısıyla, UV-görünür bölge spektrumunda özellikle proton $\rightarrow\pi^*$  geçişine ait absorpsiyonun artışı, daha yüksek iletkenliğe sahip protonlanmış PANI oluşumunu işaret etmesi açısından olumlu değerlendirilmektedir (Barbero ve Acevedo, 2023). Bu sonuçlar, MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitlerinin morfolojik ve elektriksel açıdan optimize edilmesinde sentez ortamı koşullarının kritik rol oynadığını ortaya koymaktadır.

Anilin miktarının sentez ortamındaki etkisini değerlendirmek amacıyla hazırlanan MnO<sub>2</sub>-PANI1, MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.26b'de verilmiştir. Spektrumlar değerlendirildiğinde, daha yüksek miktarda anilin kullanılarak sentezlenen MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğinde, PANI yapısına özgü polaron bantlarının (>800 nm) daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum, polaron derişimindeki artışın, sistemdeki protonlanma derecesinin ve iletkenliğin yükseldiğini işaret etmektedir. Öte yandan, sentez ortamında kullanılan anilin miktarının azalmasıyla birlikte, PANI'ya özgü karakteristik bantların şiddetinde düşüş gözlenmiş ve buna paralel olarak genel absorpsiyon değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğine APS çözeltisinin (anilin:APS 1:1 n/n) eklenmesiyle hazırlanan MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğine ait saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumu da Şekil 4.26b'de verilmiştir. Bu koşulda KMnO<sub>4</sub>, anilin için yardımcı bir oksidasyon ajanı olarak görev almıştır. MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneği, spektrumda PANI'ya ait karakteristik piklerin oldukça belirgin şekilde gözlemlenmesiyle dikkat çekmektedir. Ayrıca sentez sonrası elde edilen ürün miktarının, MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğiyle kıyaslandığında yaklaşık 1.5-2 kat arttığı belirlenmiştir. Bu artış, hem PANI oluşumunun verimliliğini hem de kuvvetli bir oksidasyon ajanı olan APS'nin (E<sup>0</sup> = 2.01 V) oksidatif polimerizasyona katkısını göstermektedir (Ran vd. 2017). Ancak MnO<sub>2</sub> ve PANI yapılarının UV-görünür bölge spektrumundaki karakteristik bantlarının birbirine yakın bölgelerde çakışması nedeniyle, yalnızca UV-görünür bölge analizine dayanarak MnO<sub>2</sub> varlığına dair kesin bir yorum yapılamamaktadır. Bu nedenle, örneklerdeki MnO<sub>2</sub> içeriği ve yapısal bütünlüğü diğer karakterizasyon yöntemleri ile desteklenerek doğrulanmıştır.



Şekil 4.26 a) Saflaştırma öncesi PANI, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI/DBSA, MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> ve MnO<sub>2</sub>-PANI2 sulu çözeltilerinin; b) Saflaştırma sonrası PANI, MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI1, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS sulu çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrumları

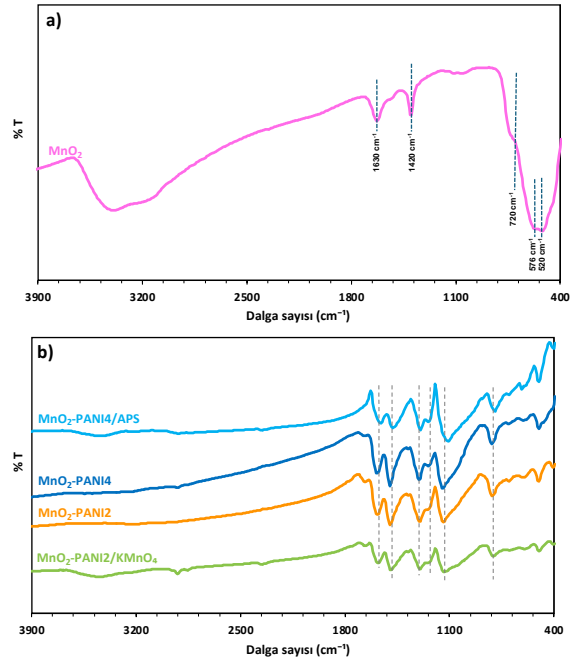
Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan MnO<sub>2</sub> yapısına ait FTIR spektrumu ise Şekil 4.27a'da verilmiştir. FTIR spektrumunda 520 cm<sup>-1</sup> ve 576 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki keskin pik ve 720 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki omuz şeklindeki pik  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> kristal yapısında oktahedralin Mn-O gerilme titreşimi olarak ifade edilmektedir. 3400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki yayvan pik ile 1420 cm<sup>-1</sup> ve 1630 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki keskin pikler MnO<sub>2</sub> yapısında fiziksel olarak adsorbe olmuş su ve MnO<sub>2</sub> nanotabakalar arasındaki -OH titreşimlerine atfedilmiştir (Sumboja vd. 2012, Wang vd. 2015a,b).

MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.27b'de verilmiştir. Örneklere ait FTIR spektrumu incelendiğinde PANI yapısına ait olan tüm karakteristik pikleri içerdiği belirlenmiştir (Şekil 4.13). MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneği için PANI zincirlerine ait kinon halka

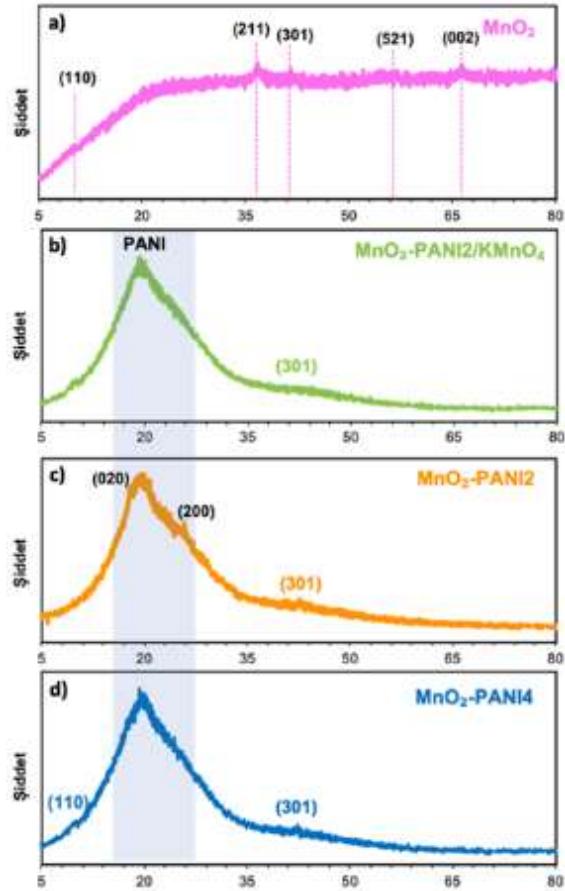
deformasyonuna işaret eden pik  $1573\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1558\text{ cm}^{-1}$ , benzoid halka deformasyonundan kaynaklı pik  $1496\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1481\text{ cm}^{-1}$ , C-N gerilme titreşimi  $1303\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1296\text{ cm}^{-1}$ , C-N<sup>+</sup> gerilme titreşimi  $1242\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1244\text{ cm}^{-1}$ , -NH<sup>+</sup> gerilme titreşimi  $1125\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1103\text{ cm}^{-1}$  ve C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi  $802\text{ cm}^{-1}$ 'den  $795\text{ cm}^{-1}$  civarına kaydığı belirlenmiştir. Bu durum MnO<sub>2</sub> ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşime işaret etmektedir. Her üç örnekte MnO<sub>2</sub> yapısına ait karakteristik Mn-O bağı (520  $\text{cm}^{-1}$ ) içerdiği belirlenmiştir (Misoon ve Seok 2012, Viswanathan ve Shetty 2019). KMnO<sub>4</sub>'ın hem oksidasyon ajanı hem de MnO<sub>2</sub> kaynağı olarak kullanıldığı eş anlı PANI ve MnO<sub>2</sub> sentezinin başarıyla gerçekleştiğini gösteren önemli bir bulgudur. Kompozit yapı içerisinde MnO<sub>2</sub>'nin yapısal bütünlüğünü koruduğunu ortaya koymakta olup, MnO<sub>2</sub>'nin sadece oksitleyici değil, aynı zamanda aktif katkı fazı olarak da işlev gördüğünü desteklemektedir.

Şekil 4.28a'da MnO<sub>2</sub> yapısının XRD kırınım deseni verilmiştir. MnO<sub>2</sub> yapısının XRD kırınım desenindeki  $10.7^\circ$ ,  $37.1^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $56.2^\circ$  ve  $66.4^\circ$  pikler  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısına ait sırasıyla (110), (211), (301), (521) ve (002) kırınım desenine karşılık gelmektedir (Xie vd. 2017). Literatürde MnO<sub>2</sub>'in  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ve  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> olmak üzere farklı kristal yapılarda sentezlendiği bilinmektedir. XRD bulguları ile sentezlenen yapının  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> kristallğine sahip olduğu net biçimde ortaya konmuştur.

Şekil 4.28b, Şekil 4.28c ve Şekil 4.28d'de sırasıyla MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4 nanokompozitlerinin XRD kırınım deseni verilmiştir. Nanokompozitlerin kırınım desenlerinde  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısına ait  $42^\circ$ 'deki en belirgin omuz şeklindeki pik (301) kırınım desenine karşılık gelmektedir. MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> örneğinin diğer nanokompozitlerin kırınım deseninden farklı olarak  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısına ait  $10.7^\circ$  merkezli (110) kristal düzlemine de sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, her üç nanokompozitin kırınım desenlerinde PANI'ya ait  $20.0^\circ$  ve  $25.36^\circ$  merkezli iki karakteristik piklerin bulunması eş anlı PANI ve MnO<sub>2</sub> sentezinin başarıyla gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, MnO<sub>2</sub>'nin kristal yapısını büyük ölçüde koruduğunu, eş zamanlı sentez sürecinin MnO<sub>2</sub>'nin yapısal kararlılığına zarar vermediğini ve kompozit yapı içinde aktif faz olarak katkıda bulunmaya devam ettiğini göstermektedir. (Gul vd. 2019, Shen vd. 2020).



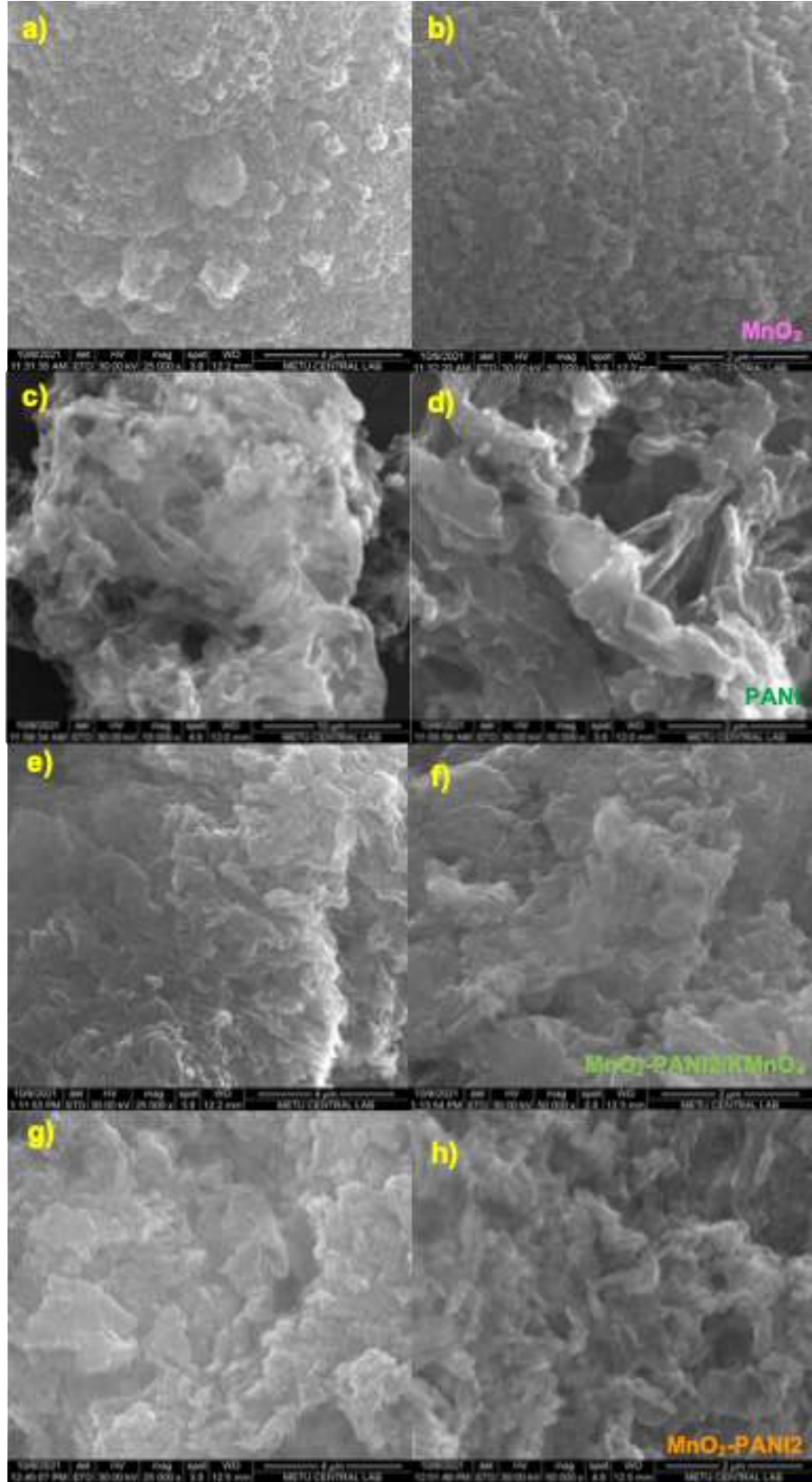
Şekil 4.27 a)  $MnO_2$ , b)  $MnO_2$ -PANI2/ $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ -PANI2,  $MnO_2$ -PANI4 ve  $MnO_2$ -PANI4/APS örneklerine ait FTIR spektrumları



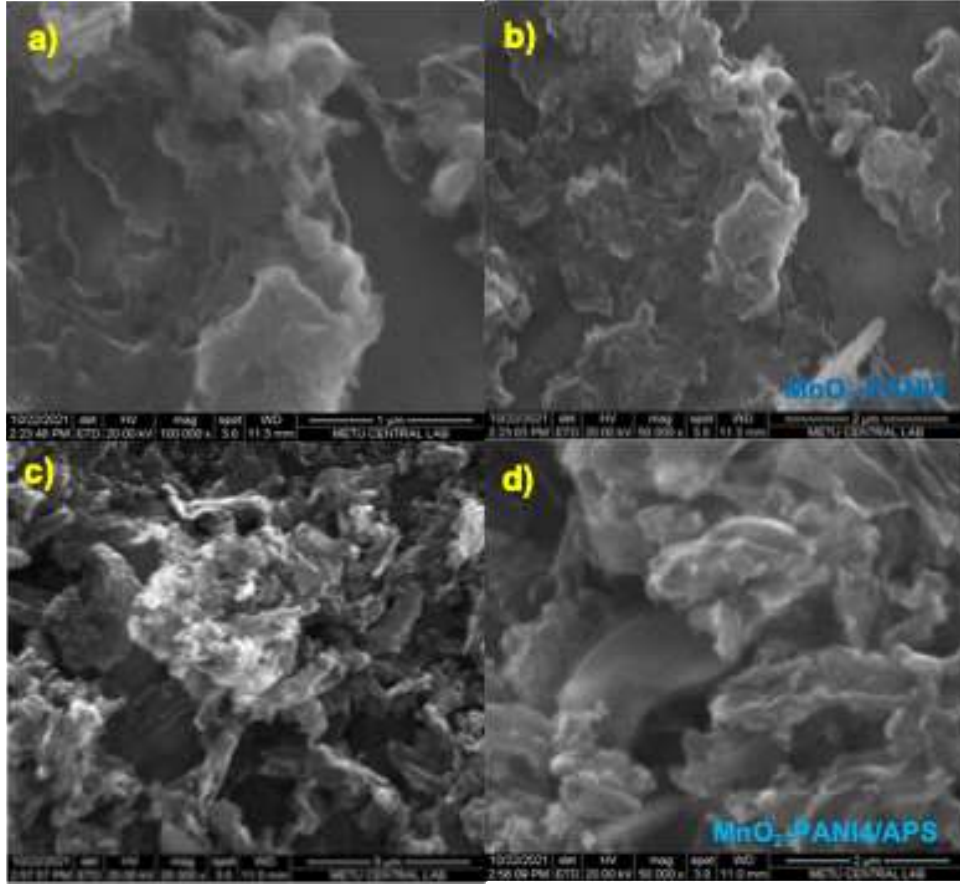
Şekil 4.28 a)  $MnO_2$ , b)  $MnO_2$ -PANI2/ $KMnO_4$ , c)  $MnO_2$ -PANI2 ve d)  $MnO_2$ -PANI4 örneklerine ait XRD kırınım desenleri

Şekil 4.29'da, saf  $MnO_2$ , saf PANI ve çeşitli  $MnO_2$ -PANI örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.29a ve Şekil 4.29b'de verilen  $\alpha$ - $MnO_2$ 'ye ait görüntülerde, nano boyutta aglomere olmuş partiküllerden oluşan bir yapı gözlemlenmiştir. Bu yapı, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen  $\alpha$ - $MnO_2$ 'nin karakteristik yoğun yığın morfolojisini sergilemektedir. Şekil 4.29c ve Şekil 4.29d'deki saf PANI yapısının SEM görüntülerinde ise iç içe geçmiş çubuksu benzeri yapılar açıkça görülmektedir. PANI'nin bu kendine özgü morfolojisi, elektroaktif yüzey alanını artırabilecek bir yapı sunmakta ve iyonların elektrot yüzeyine daha kolay erişimine olanak tanımaktadır.  $MnO_2$ -PANI2/ $KMnO_4$  (Şekil 4.29e,f) ve  $MnO_2$ -PANI2 (Şekil 4.29g,h) örneklerinin SEM görsellerinde, çubuksu  $MnO_2$  yapılarının polimerik malzeme tarafından homojen biçimde kaplandığı gözlemlenmiştir. Özellikle  $MnO_2$ -PANI2 örneğinde bu kaplama daha yoğun ve kompakt bir yapıya işaret etmektedir. Her iki örnekte de  $MnO_2$  partiküllerinin dağılımı, PANI matrisine başarılı bir şekilde entegre edildiğini göstermektedir.

Anilin monomer miktarının artırıldığı  $MnO_2$ -PANI4 örneğine ait SEM görüntülerinde (Şekil 4.30a,b),  $MnO_2$ -PANI2 (Şekil 4.29g,h) örneğine kıyasla daha kalın PANI tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Yapı içerisinde gömülü çubuksu yapıda  $MnO_2$  yapılarının varlığı görülmekle birlikte fazla miktarda PANI oluşumunun  $MnO_2$  yüzey özelliklerini kısmen maskeleydiğine işaret etmektedir. APS ilavesiyle sentezlenen  $MnO_2$ -PANI4/APS örneğinde (Şekil 4.30c,d) ise polimer tabakasının yüzeyi daha homojen ve kompakt bir biçimde kapladığı gözlemlenmiştir. Bu yapı, APS'nin güçlü bir oksidasyon ajanı olarak görev yapmasının yanı sıra polimerizasyon kinetiğini düzenleyerek PANI'nin daha kontrollü ve düzgün bir morfolojiyle oluşmasına katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca,  $MnO_2$  partiküllerinin belirgin şekilde PANI matrisi içerisine gömülmesi, yüzeyde daha düzgün ve bütüncül bir iletken yapı meydana geldiğini ve bu yapının elektrokimyasal uygulamalarda potansiyel avantajlar sunabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.29 a,b)  $MnO_2$ , c,d) PANI/D-H (0.25-1), e,f)  $MnO_2$ -PANI2/ $KMnO_4$  ve g,h)  $MnO_2$ -PANI2 örneklerine ait SEM görüntüleri

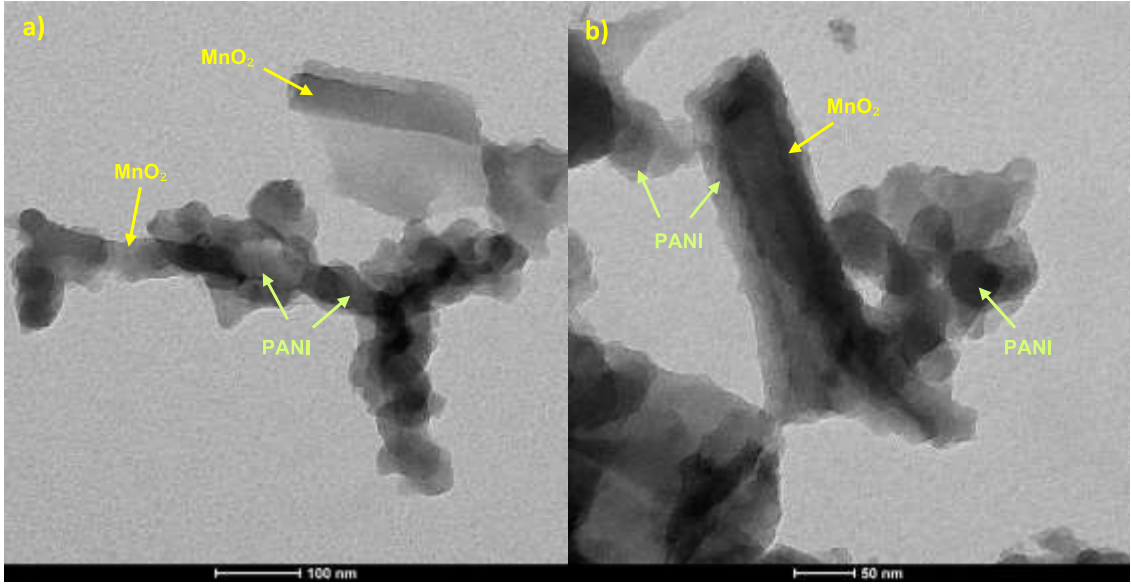


Şekil 4.30 a,b)  $MnO_2$ -PANI4 ve c,d)  $MnO_2$ -PANI4/APS örneklerine ait SEM görüntüleri

TEM görüntüleri (Şekil 4.31),  $MnO_2$ -PANI2 nanokompozitinin mikroyapısal özelliklerini doğrular niteliktedir. Metal oksitlerin elektron demetini daha fazla saçmasından kaynaklı yüksek kontrast farkı sayesinde,  $MnO_2$  tanecikleri polimer matrisine gömülü halde net biçimde ayırt edilebilmektedir (Ni vd. 2010, Uppugalla vd. 2019).  $MnO_2$  taneciklerinin polimer matrisine homojen şekilde dağıldığı ve ortalama tanecik boyutunun yaklaşık 50 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu yapı, aktif yüzey alanının artmasına katkı sağlarken, iyonların elektrot boyunca daha kısa mesafede difüze olmasını da kolaylaştırarak süperkapasitör performansına olumlu etki etmektedir. Bu homojen dağılım, nanokompozitin elektroaktif yüzey alanını artırarak iyonların elektrot boyunca daha kısa mesafelerde ve daha etkin biçimde difüze olmasını kolaylaştırmakta, dolayısıyla elektrokimyasal performans üzerinde doğrudan pozitif etki oluşturmaktadır. Ayrıca,  $MnO_2$ 'nin PANI matrisi içine gömülü halde bulunması, literatürde de bildirildiği üzere (Sathish vd. 2011, Zhou vd. 2017), yalnızca fiziksel bir katkı sunmakla kalmayıp, aynı zamanda  $MnO_2$ 'nin birden fazla tersinir redoks durumuna sahip olması sayesinde

elektrot malzemesine belirgin bir psödokapasitif katkı sağlamaktadır (Bao vd. 2020, Majumdar 2020). Bu tür kompozit morfoloji, süperkapasitör uygulamalarında yüksek özgül kapasitans ve uzun döngü ömrü elde edilmesinde kritik bir rol oynamaktadır.

SEM ve TEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde,  $\alpha$ - $MnO_2$ 'nin karakteristik çubuksu morfolojisinin PANI ile sentezlenmesinden sonra kompozit yapılar içerisinde korunduğu ve polimerin,  $MnO_2$  yüzeyine başarılı bir şekilde kaplandığı anlaşılmaktadır. Anilin miktarındaki artışın, polimerin morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olduğu ve bu etkinin  $MnO_2$  görünürlüğü ve yapısal bütünlük üzerinde farklılıklar oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca APS katkısı ile elde edilen daha kompakt ve düzgün polimer kaplaması, potansiyel olarak daha yüksek kararlılık ve daha homojen yük aktarımı sağlayabilecek yapıların geliştirilmesini desteklemektedir. Sonuç olarak, bu bölümde gerçekleştirilen kapsamlı karakterizasyon çalışmaları, sentez stratejilerinin morfolojik yapı üzerindeki etkilerini ortaya koymuş ve  $MnO_2$ -PANI kompozitlerinin süperkapasitör uygulamalarında değerlendirilebilecek optimize yapıların geliştirilmesi adına önemli bilgiler sunmuştur.

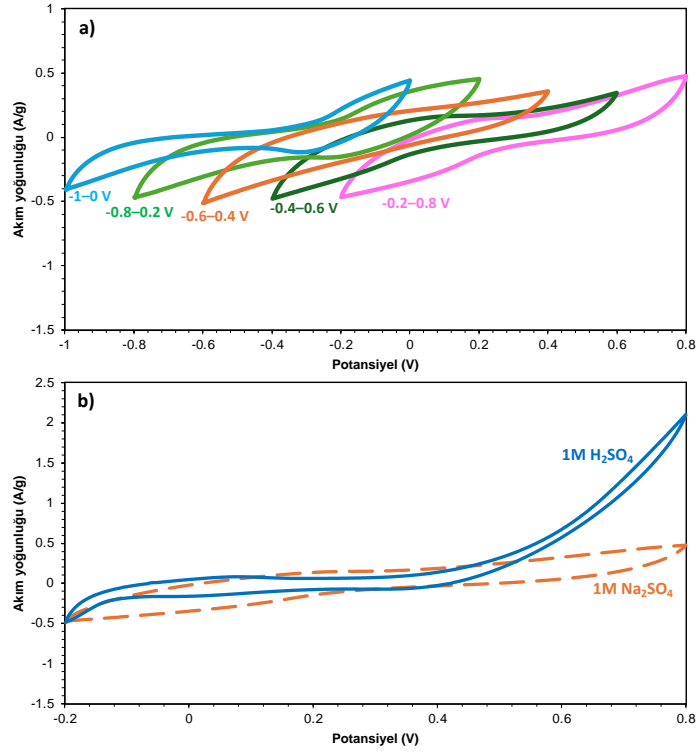


Şekil 4.31  $MnO_2$ -PANI2 örneğine ait TEM görüntüleri

#### 4.3.2 MnO<sub>2</sub> yapısının ve MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitinin elektrokimyasal performansının incelenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış olan  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun iki elektrotlu sistemde elektrokimyasal performansı incelenmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun asidik (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) elektrolitte olduğu gibi bu doktora kapsamında nötral elektrolitte negatif potansiyel değerlerindeki elektrokimyasal özelliklerinin de incelenmesi planlanmıştır. Bu nedenle, tezin bu bölümünde  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun elektrokimyasal performansı incelenmesinde 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olmak üzere iki farklı elektrolit kullanılmıştır.

İki elektrotlu sistemde 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolite -0.2 – 0.8 V, -0.4 – 0.6 V, -0.6 – 0.4 V, -0.8 – 0.2 V ve -1 – 0 V olmak üzere farklı potansiyel aralıklarında 10 mV/s tarama hızı uygulanarak CV ölçümü gerçekleştirilmiştir. Belirtilen potansiyel aralığında  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun CV eğrileri Şekil 4.32a'de verilmiştir. CV ölçümünden -1 – 0, -0.8 – 0.2, -0.6 – 0.4, -0.4 – 0.6 ve -0.2 – 0.8 V potansiyel aralıklarındaki özgül kapasitans değerleri sırasıyla 34.3 F/g, 50.6 F/g, 48.2 F/g, 42.6 F/g ve 49.8 F/g ve olarak elde edilmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun iki elektrotlu sistemde -0.2 – 0.8 V potansiyel aralıkta 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitlerinde 10 mV/s tarama hızında CV eğrileri Şekil 4.32b'de verilmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> özgül kapasitansı 72.5 F/g olarak belirlenmiştir.

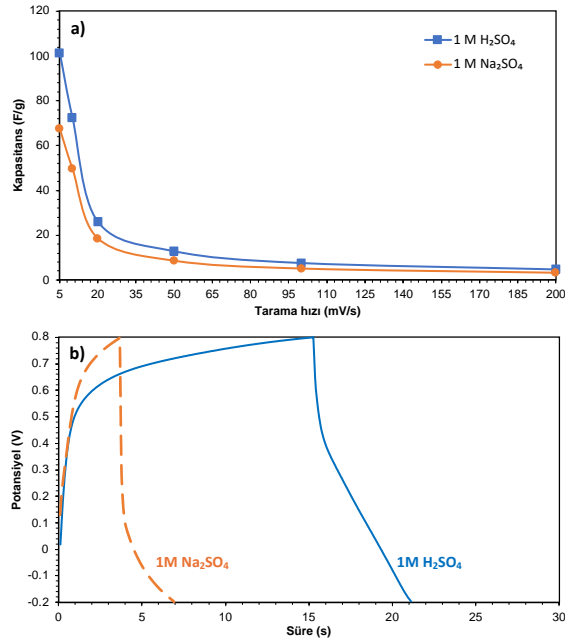


Şekil 4.32 a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> örneğinin 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte iki elektrotlu sistemde farklı voltaj aralığındaki CV eğrileri; b) 20 mV/s tarama hızında ve -0.2-0.8 V potansiyel aralıkta  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> örneğinin farklı elektrolitlerdeki (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) CV eğrileri

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun iki elektrolit için de kapasitans değerinin tarama hızına bağlı olarak değişimi Şekil 4.33a’da verilmiştir. Elektrolit olarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığı CV ölçümlerinde tarama hızının artmasıyla akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Elektrotun 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızlarında özgül kapasitans değerleri sırasıyla 101.5 F/g, 72.5 F/g, 26.1 F/g, 13 F/g, 7.7 F/g ve 4.8 F/g’dir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektrotunun özgül kapasitansının sadece %4.73’ünü korumuş olduğu belirlenmiştir. Elektrolit olarak 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığı CV ölçümlerinde ise 5 – 200 mV/s tarama hızlarında özgül kapasitans değerleri sırasıyla 67.7 F/g, 49.8 F/g, 18.6 F/g, 8.6 F/g, 5.1 F/g ve 3.3 F/g olduğu ve kapasitansının % 4.87’sini koruduğu belirlenmiştir. Her iki elektrolit için de benzer kapasitif davranış sergilediği belirlenmiştir. Aynı zamanda, Şekil 4.33a,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> elektronunun düşük hız kararlılığına sahip olduğunu göstermiştir. Saf MnO<sub>2</sub> elektrotlarının bilinen teorik kapasitanslarına kıyasla çok daha düşük bir performans ortaya koyması ve düşük hız kararlılığına sahip olması beklenen bir sonuçtur. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere hazırlanan MnO<sub>2</sub> yapıları yığın halde

aglomerasyonlar oluşturmuştur (Şekil 4.29a,b). Bu morfolojik özellik düşük iletkenliğe sahip olan  $MnO_2$  için sadece kısıtlı miktardaki elektrot-elektrolit arayüzeyinin elektrokimyasal sürece katılmasına olanak tanımaktadır. Tek bileşenli saf  $MnO_2$  elektrotun morfolojik kısıtlar elektrolitin elektrot malzemesindeki gözenekler içine nüfuz etmesini zorlaştırmasına ve yüksek temas direncine neden olduğu bilinmektedir. Ek olarak düşük iletkenliğe sahip olan saf  $\alpha$ - $MnO_2$  elektronlarının pratik uygulamalar için hala bazı kısıtlamaları olduğunu ortaya koymaktadır (Jaidev vd. 2011, Sumboja vd. 2012, Ma vd. 2014, Xie vd. 2017).

$\alpha$ - $MnO_2$  elektrotunun -0.2 – 0.8 V voltaj aralığında 1 A/g akım yoğunluğunda farklı elektrolitlerdeki GŞD eğrileri Şekil 4.33b’de verilmiştir. Elektrotun 1 A/g akım yoğunluğu değerinde özgül kapasitans değerleri elektrolit olarak 1M  $H_2SO_4$  kullanıldığında 13.6 F/g ve 1 M  $Na_2SO_4$  kullanıldığında 12.5 F/g olarak hesaplanmıştır. Deşarj esnasında 1 M  $H_2SO_4$  ve 1 M  $Na_2SO_4$  elektrolitlerinde sırasıyla 153 mV ve 495 mV olarak ölçülen yüksek IR drop değerleriyle birlikte, elektrotların kapasitif davranışları incelendiğinde, malzemenin sınırlı elektrik iletkenliğe ve yüksek yük aktarım direncine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.33 -0.2-0.8 V potansiyel aralığında farklı elektrolitlerdeki (1 M  $Na_2SO_4$  ve 1 M  $H_2SO_4$ )  $\alpha$ - $MnO_2$  örneğinin a) kapasitans değerinin tarama hızına (5– 200 mV/s) bağlı olarak değişimi ve b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

Literatürde süperkapasitör uygulamalarına yönelik farklı morfolojilere sahip MnO<sub>2</sub> yapılarının elektrokimyasal performanslarına ilişkin veriler Çizelge 4.7’de özetlenmiştir. MnO<sub>2</sub>, teorik olarak 1370 F/g’ye kadar özgül kapasitans sağlayabilen güçlü bir psödokapasitif malzeme olmasına rağmen; düşük elektriksel iletkenliği, sınırlı elektroaktif yüzey alanı ve morfolojik kısıtlamalar nedeniyle bu potansiyelini pratik uygulamalarda genellikle gerçekleştirememektedir. Özellikle iyonların aktif bölgelere ulaşması için gereken difüzyon mesafelerinin artması, kapasitansın düşmesine ve hız performansının sınırlanmasına neden olmaktadır. Bu kapsamda, doktora çalışması süresince MnO<sub>2</sub> bazlı ikili (MnO<sub>2</sub>-PANI ve Au-MnO<sub>2</sub>), üçlü (Au-MnO<sub>2</sub>-PANI) ve dördü (N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI) kompozit yapıların sentezlenmesine odaklanılmıştır. Bu yapılar aracılığıyla, MnO<sub>2</sub>’nin sahip olduğu yüksek teorik kapasitans potansiyelinin pratikte etkin şekilde değerlendirilebilmesi hedeflenmiştir. Kompozit yapılar içinde MnO<sub>2</sub>’nin yer alması ve yük aktarımının kolaylaştırılması açısından önemli katkılar sağlamaktadır. Ayrıca, polimer katkısı ile yapının daha gözenekli ve homojen bir morfolojiye sahip olması, iyon difüzyonunu kolaylaştırarak elektrotun özgül kapasitansını ve hız performansını iyileştirmektedir. Literatürdeki birçok çalışmada da görüldüğü üzere, MnO<sub>2</sub> iletken polimerler veya metal nanoparçacıklarla desteklendiğinde hem döngü kararlılığı hem de elektrokimyasal performansta belirgin bir artış sağlanmaktadır (Jaidev vd. 2011, Zhang vd. 2012, Ge vd. 2013, Xie vd. 2017). Bu doğrultuda yürütülen çalışmalarda, MnO<sub>2</sub>’nin nanokompozit yapı içerisine kontrollü bir şekilde entegre edilmesi hem morfolojik bütünlüğün korunması hem de istenilen elektrokimyasal özelliklerin elde edilmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Çizelge 4.7 Literatürde farklı morfolojilere sahip MnO<sub>2</sub> yapılarının elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrolit*	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F/g	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Ashokkumar vd. 2021	MnO <sub>2</sub>	6 M KOH (3E)	-2-2	91 (10 mV/s)	33 (100 mV/s)	-
Dai vd. 2022	Elektro-çökelti MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-1	415.4 (1 A/g)	-	%97 (200)
Jiang vd. 2021	2B α- MnO <sub>2</sub>	1 M KOH (3E)	0-0.7	294.5 (2 A/g)	211.7 (20 A/g)	%84.4 (5000)
Sunaina vd. 2021	α- MnO <sub>2</sub>	1 M KNO <sub>3</sub> (3E)	-0.3-0.7	218.8 (0.5 A/g)	-	%92 (5000)
Kumar vd 2020	MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-0.8	348.2	-	%89 (2000)
Zhang vd. 2020	Elektro-çökelti MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-1	469 (1 A/g)	358 (5 A/g)	%83.9 (2500)

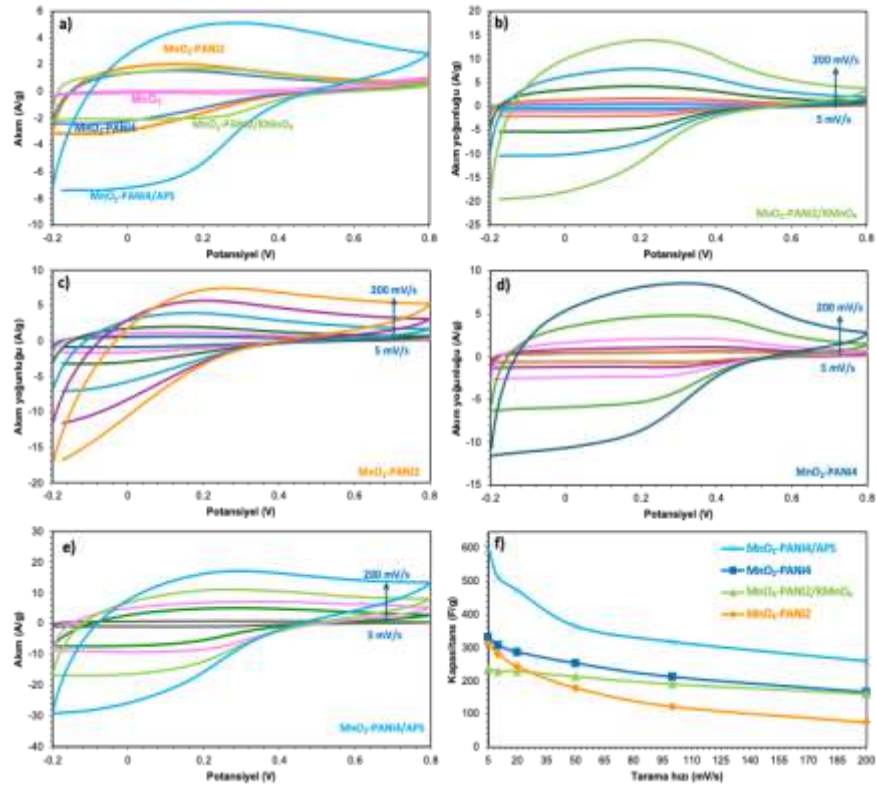
Çizelge 4.7 Literatürde farklı morfolojilere sahip MnO<sub>2</sub> yapılarının elektrokimyasal performansları (devam)

Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrolit*	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F/g	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Relekar vd. 2018	Porous MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-0.7	127	-	-
Sankar vd. 2018	Küresel MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-0.75	136 (0.5 A/g)	30 (5 A/g)	%72 (5000)
Wan vd. 2018	3D MnO <sub>2</sub> nanofiber	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-1	215.3 (2 mV/s)	-	%96 (2000)
Wan vd. 2014	Porous MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-1	452 (2 mV/s)	-	-
Zhang vd. 2014	Birnesit tipi MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-0.9	308 (0.2 A/g)	169.1 (2 A/g)	%92 (1000)
Xie vd. 2013	Porous MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3E)	0-1	218 (0.1 A/g)	153.9 (15 A/g)	%90 (4000)
Bu çalışma	α-MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2E)	- 0.2 – 0.8	67.7 (5 mV/s)	3.3 (200 mV/s)	-
		1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2E)	- 0.2 – 0.8	101.5 (5 mV/s)	4.8 (200 mV/s)	-

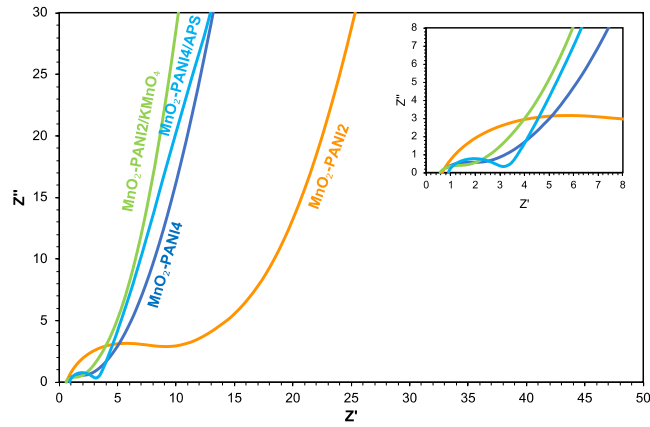
\*2E: iki elektrotlu sistem, 3E: üç elektrotlu sistem

1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının -0.2 – 0.8 V potansiyel aralıklarında iki elektrotlu sistemde elektrokimyasal ölçümü gerçekleştirilmiştir. Saf MnO<sub>2</sub>, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının iki elektrotlu sistemde 20 mV/s tarama hızında -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığındaki CV eğrileri Şekil 4.34a'da verilmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının özgül kapasitans değerleri sırasıyla 228.6 F/g, 242.4 F/g, 286.8 F/g ve 473 F/g olarak belirlenmiştir. En yüksek performansı MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun sergilediği belirlenmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında bir diğer önemli kriter ise elektrot malzemelerinin yüksek hız kararlılığı sergilemesidir. MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının sırasıyla Şekil 4.34b-e'de 5-200 mV/s tarama hızlarında CV eğrileri verilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.34f'de elektrotların tarama hızına bağlı kapasitans değerleri sunulmuştur. MnO<sub>2</sub> kaynağı olarak KMnO<sub>4</sub> ve MnCl<sub>2</sub> tuzlarının kullanıldığı MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve elektrotları tarama hızına bağlı kapasitans değerlerinin 5 – 200 mV/s tarama hızı aralığında sırasıyla % 23.1 ve % 50'sini, sadece KMnO<sub>4</sub>'ün kullanıldığı MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> elektrotu ise % 68'sini koruduğu belirlenmiştir. Oksidasyon ajanı olarak APS'nin KMnO<sub>4</sub>'ün ise yardımcı oksidasyon ajanı olarak kullanılarak hazırlanan MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun ise hız kararlılığı % 43.3 olarak belirlenmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzesinin yüksek kapasitans sergilemesinin yanında hız

performansının yüksek olması beklenmektedir.  $\text{MnO}_2$ 'nin hız kararlılığına (%4.73) kıyasla hibrit yapının oluşturulması ile hız kararlılığında ciddi bir iyileşme sağlanmıştır. İki elektrotlu sistemde 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde  $\text{MnO}_2$ -PANI2/ $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ -PANI2,  $\text{MnO}_2$ -PANI4 ve  $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS elektrotlarında Nyquist grafikleri Şekil 4.34'te verilmiştir.  $\text{MnO}_2$ -PANI2/ $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ -PANI2,  $\text{MnO}_2$ -PANI4 ve  $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS elektrotlarının ESR direnci  $0.56 \Omega$ ,  $0.61 \Omega$ ,  $0.48 \Omega$  ve  $0.81 \Omega$  olarak belirlenmiştir. Elektrotların yüksek frekans bölgesinde yük aktarım direncine ( $R_{ct}$ ) karşılık gelen yarımlarından elde edilen değeri ise sırasıyla  $1.1 \Omega$ ,  $9.5 \Omega$ ,  $1.2 \Omega$  ve  $2.2 \Omega$  olduğu belirlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde ( $10^4 - 1 \text{ Hz}$ ) oluşan doğru ise elektrotun kapasitif davranışı yansıtmakta olup  $\text{MnO}_2$ -PANI2/ $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS ve  $\text{MnO}_2$ -PANI4 elektrotların düşük frekans bölgesindeki Nyquist grafiğindeki eğrinin eğiminin  $\text{MnO}_2$ -PANI2 elektrotuna kıyasla daha dik olması ideal kapasitöre daha yakın bir davranış sergilediklerini göstermektedir.



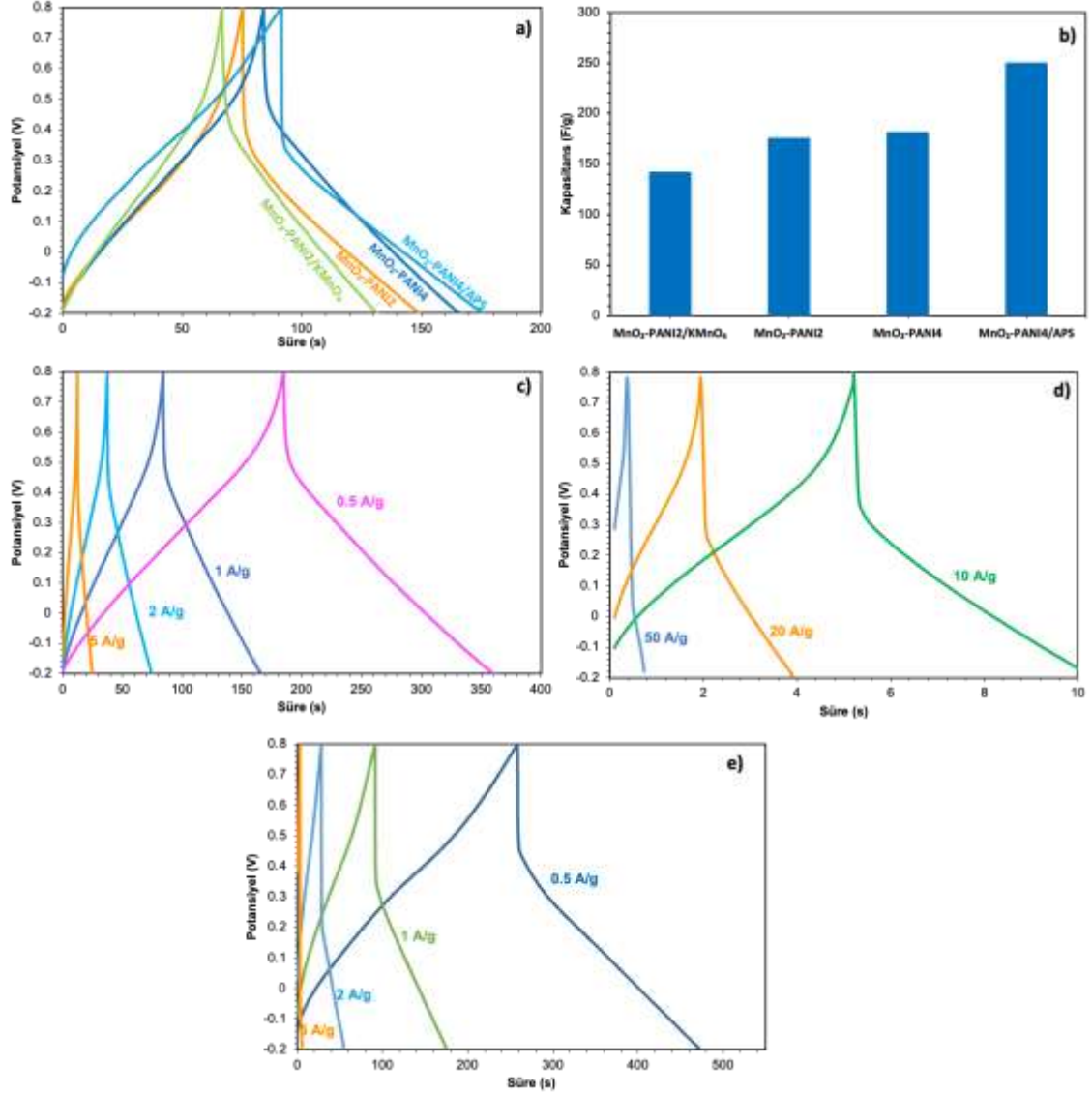
Şekil 4.34 İki elektrotlu sistemde a) 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde 20 mV/s tarama hızında  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ -PANI2/ $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ -PANI2,  $\text{MnO}_2$ -PANI4 ve  $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS elektrotlarının CV eğrileri; b)  $\text{MnO}_2$ -PANI2/ $\text{KMnO}_4$ , c)  $\text{MnO}_2$ -PANI2, d)  $\text{MnO}_2$ -PANI4 ve e)  $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5-200 mV/s) CV eğrileri; f) Hazırlanan elektrotların kapasitans değerinin tarama hızına (5– 200 mV/s) bağlı olarak değişimi



Şekil 4.35 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının Nyquist grafiği

MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının iki elektrotlu sistemde 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde 1 A/g akım yoğunluğunda -0.2 – 0.8 V çalışma voltaj aralığında GŞD eğrileri Şekil 4.36a’da verilmiştir. GŞD analizi ile MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait kapasitans değerleri sırasıyla 141.6 F/g, 175.4 F/g, 181.1 F/g ve 249.7 F/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.36b). MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun 0.5 – 5 A/g ve 10 A/g – 50 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri Şekil 4.36c,d’de verilmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun özgül kapasitans değerleri 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 20 A/g ve 50 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 186 F/g, 181.1 F/g, 179 F/g, 175.6 F/g, 170.7 F/g, 152.3 F/g ve 118.6 F/g olarak hesaplanmıştır. MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun ise özgül kapasitans değerleri 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g ve 5 A/g, akım yoğunluğunda sırasıyla 269 F/g, 249.7 F/g, 214.2 F/g ve 128.1 F/g olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.36e). MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun akım yoğunluğu 100 kat artırıldığında elektrotun özgül kapasitansının % 63.8’ini korur iken 10 kat artırıldığında %94.4’ünü koruduğu belirlenmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının ise akım yoğunluğu 10 kat artırıldığında elektrotların özgül kapasitansının sırasıyla %96.9, %96.4 ve % 47.6’sını koruduğu belirlenmiştir. KMnO<sub>4</sub>’ün hem MnO<sub>2</sub> hem de oksidasyon ajanı olduğu sentez sonucu elde edilen MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotları yüksek kararlılık sergilediği belirlenmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinden bu üstün hız performansının elde edilmesinin, DBSA stabilizör ajanı yardımıyla kompozit yapısının nanotanecik olarak elde edilmesi ile iyon aktarım göç uzaklığının önemli ölçüde azalması ve elektroaktif yüzey alanının artması, çok düşük iletkenlik ve hız kararlılığına sahip olan saf MnO<sub>2</sub> ile

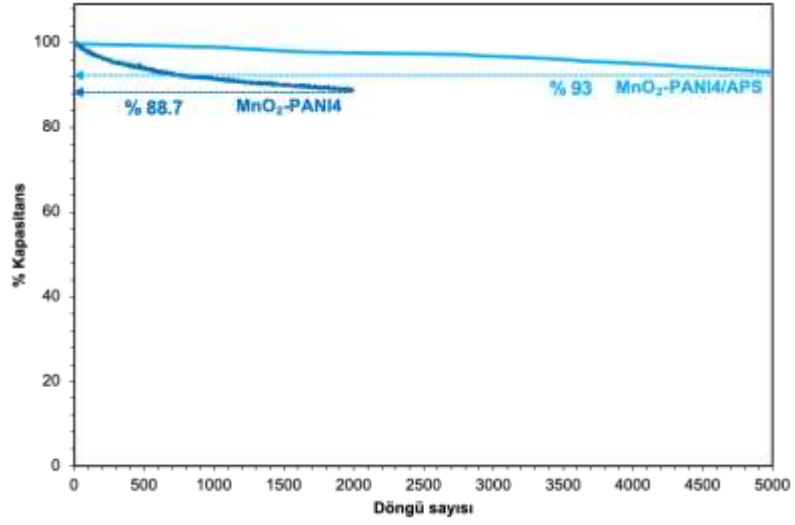
karşılaştırıldığında kompozit yapısının yüksek iletkenliğe sahip olması ve kompozit bileşenleri arasındaki kuvvetli etkileşimden ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.36 a) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde 1 A/g akım yoğununda MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>-PANI2, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının GŞD eğrileri ve b) kapasitans değerleri; c,d) Farklı akım yoğunluklarında (0.5 – 50 A/g) MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun GŞD eğrileri, e) MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS farklı akım yoğunluklarında (0.5 – 0 A/g) MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun GŞD eğrileri

Süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemelerinin performansını belirleyen en önemli parametrelerden biri de uzun döngü ömrüdür. Şekil 4.37’de, MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarına ait döngü kararlılığı verilmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrodu, 2 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 5000 döngü sonunda başlangıç

kapasitansının %93'ünü koruyarak yüksek döngü kararlılığı göstermiştir. Buna karşılık, MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrodu 2000 döngü sonunda %88.7 kapasitans koruma oranına ulaşabilmiştir. Bu sonuçlar, APS'nin oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı sentez yönteminin elektrokimyasal kararlılık üzerinde olumlu bir etki sağladığını açıkça göstermektedir. MnO<sub>2</sub>, PANI ve MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait elektrokimyasal ölçüm sonuçları Çizelge 4.7'da özetlenmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğinin 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen özgül kapasitansı 249.7 F/g olup, MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğine kıyasla daha yüksek bir kapasiteye sahiptir (181.1 F/g). Ancak aynı elektrodun yük aktarım direnci ( $R_{ct} = 2.2 \Omega$ ), MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektroduna ( $R_{ct} = 1.2 \Omega$ ) göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, GŞD analizlerinde gözlemlenen daha yüksek IR düşüşü ve %47.6'lık hız kararlılığı (0.5–5 A/g aralığında) ile uyumludur. Bu bulgular, APS'nin homojen bir polimer kaplaması sağlarken aynı zamanda iletkenlik açısından bazı sınırlamalar getirebildiğini göstermektedir. Bununla birlikte, MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun gösterdiği yüksek döngü kararlılığı, yapısal bütünlüğün korunduğunu ve polimer-MnO<sub>2</sub> arayüzünün şarj-deşarj döngüleri sırasında kararlı kaldığını işaret etmektedir. Bu performansın temelinde, APS'nin polimerizasyon sürecini yönlendirerek PANI'nın yüzeyde daha düzgün, sıkı ve sürekli bir film halinde oluşmasıdır. Şekil 4.30c,d'de sunulan SEM görüntüleri de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca, MnO<sub>2</sub> taneciklerinin PANI matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılması, iyon difüzyon yollarının sürekliliğini koruyarak elektrotun döngüye bağlı kapasite kaybını sınırladığı düşünülmektedir. Bu çalışmada karbon katkı maddesi (N-GKN) içermeyen dahi yüksek döngü kararlılığı elde edilmiş olması, MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitinin iç yapısının optimize edildiğini ve uygun sentez parametreleri ile kararlı bir elektrot malzemesi oluşturulabildiğini göstermiştir. Özellikle MnO<sub>2</sub> nanotaneçiklerinin polimer matrisi içinde gömülü şekilde yer alması, şarj-deşarj döngüleri sırasında polimerin hacimsel değişimlerini sınırlamakta ve MnO<sub>2</sub>'nin zamanla elektrolit ortamına çözünmesini engelleyerek döngü kararlılığına katkıda bulunmuştur. Sonuç olarak, KMnO<sub>4</sub>'ün hem mangan kaynağı hem de anilin oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı eş zamanlı sentez yaklaşımı, MnO<sub>2</sub>'nin iletkenliğini sınırlayan dezavantajlarını ortadan kaldırarak PANI ile sinerjik bir yapı oluşturmuş ve yüksek kapasitans, uzun döngü ömrü ile birlikte iyi tanımlanmış bir morfoloji elde edilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.37 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun 2 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı

Çizelge 4.7 MnO<sub>2</sub>, PANI ve MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait EIS analiz sonuçları ve özgül kapasitans değerleri

Elektrot	ESR (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	Kapasitans (Fg <sup>-1</sup> )		Hız kararlılığı (5-200 mV/s)	Kararlılığı (0.5 – 5 A/g)	Döngü (%)
			20 mVs <sup>-1</sup>	1 Ag <sup>-1</sup>			
MnO <sub>2</sub>	0.52	0.65	26.1	13.63	% 4.73	-	-
MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub>	0.56	1.1	228.6	141.6	% 68	%96.9	-
MnO <sub>2</sub> -PANI2	0.61	9.5	242.4	175.4	% 23.1	%96.4	-
MnO <sub>2</sub> -PANI4	0.48	1.2	286.8	181.1	% 50	%94.4	88.7 (2000 döngü)
MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS	0.81	2.2	473	249.7	% 43.3	%47.6	93 (5000 döngü)
PANI	0.541	0.332	601.3	384	% 72.5	%97.2	-

Literatürde MnO<sub>2</sub> ve PANI içeren süperkapasitör uygulamalarına yönelik çalışmalar Çizelge 4.9’da özetlenmiştir. Bu doktora çalışması kapsamında, literatürde ilk kez DBSA–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitlerinin, iki elektrotlu sistemde gösterdiği elektrokimyasal performans değerlendirilmiştir. Bu çift katkılama yaklaşımı, PANI’nin yapısal ve elektriksel özelliklerinde önemli iyileşmelere yol açmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, güçlü bir inorganik asit olarak PANI omurgasında yüksek düzeyde protonlama sağlayarak kompakt, kristalin bir yapı ve yüksek taşıyıcı mobilitesi kazandırırken; DBSA, uzun alkil zinciri sayesinde polimerizasyon ortamında yüzey aktif madde benzeri davranış sergileyerek morfolojik kontrolü ve organik çözücülerde çözünürlüğü iyileştirmiştir. Her iki katkılayıcının

sinerjik etkisi, yüksek iletkenlik ile işlenebilirlik arasında dengeli bir yapı oluşturmuş; böylece esnek, nanoyapılı ve sürekli filmlerin üretimi mümkün olmuştur (Gul vd.2015, Berteau vd. 2017, Bilal vd. 2018, Yan vd. 2018). Her iki bileşeni de psödokapasitif özellik sergileyen bu kompozitlerin, birçok literatür çalışmasına kıyasla geniş bir çalışma voltaj aralığında (1 V) yüksek döngü kararlılığına sahip olduğu görülmektedir. Geliştirilen bu yapıların gösterdiği elektrokimyasal kararlılık, ilerleyen bölümlerde detaylandırılan ve N-GKN katkısı ile daha üstün özellikler hedeflenen üçlü ve dörtlü kompozitler için sağlam bir temel oluşturmuştur. Ayrıca MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin karakteristik morfolojileri ve elektrolit ile güçlü ara yüzey etkileşimleri, iyon difüzyonunu kolaylaştırarak yüksek hız kararlılığına katkı sağlamış ve hızlı yük boşaltma sırasında bile kapasite kayıplarının minimumda tutulmasını mümkün kılmıştır.

Çizelge 4.8 Literatürde MnO<sub>2</sub> ve PANI yapılarını içeren benzer çalışmaların elektrokimyasal performansları

Çalışma	Elektrot malzemesi	Elektrot Konf.*	Elektrolit	Çalışma voltaj aralığı, V	Kapasitans, F/g	Hız Kararlılığı	Döngü Kararlılığı
Ling vd. 2021	γ-MnO <sub>2</sub> /PANI-karbon fiber	3E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8	642.5 (1 A/g)	237.5 (10 A/g)	%81.3 (5000)
Jadhav vd. 2021	PANI kaplı MnO <sub>2</sub>	3E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.7	271 (5 mV/s)	12 (100 mV/s)	%89.7 (2000)
Bao vd. 2020	α-MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.85	75 (0.1 A/g)	-	%90 (3000)
Roy vd. 2020	Polianilin-MnO <sub>2</sub>	3E	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8	218 (10 mV/s)	51 (100 mV/s)	-
Jia vd. 2019	MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8	575 (0.4 A/g)	280 (8 A/g)	%90.2 (2000)
Mezgebe vd. 2019	PANI/MnO <sub>2</sub> nanoçubukları	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8	665 (1 A/g)	460.85 (15 A/g)	%82 (1500)
Xie vd. 2017	γ-MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8	493 (0.5 A/g)	-	%95 (1000)
Zhao ve Wang 2016	MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-1	497 (1 mV/s)	330 (50 mV/s)	%88.2 (5000)
Yu vd. 2014	MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8	755 (0.5 A/g)	662 (10 A/g)	%87 (1000)
Chen vd. 2013	PANI/MnO <sub>2</sub> nanotel	3E	1 M KOH	-0.3-0.4	357 (0.1 A/g)	230 (2 A/g)	%95 (1000)
Han vd. 2012	PANI/MnO <sub>2</sub>	3E	0.5 M NaNO <sub>3</sub>	0-1	417 (0.2 A/g)	119 (3 A/g)	%91.4 (1000)
Jiang vd. 2012	PANI/MnO <sub>2</sub>	3E	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.1-0.9	383 (0.5 A/g)	134 (20 A/g)	%75.5 (2000)
Wang vd. 2012	MnO <sub>2</sub> /PANI	3E	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.1-0.8	262	-	%93 (800)
Ghosh vd. 2017	MnO <sub>2</sub> @PANI-Grafen	2E	6 M KOH	0-1.6	95.3 (1 A/g)	71.4 (5 A/g)	%89 (5000)
Sun vd. 2015	MnO <sub>2</sub> /PANI	2E	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.8	214 (0.5 A/g)	135 (10 A/g)	%85 (3000)
Jaidev vd. 2011	PANI/MnO <sub>2</sub>	2E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-0.7	626 (2 A/g)	480 (20 A/g)	-
Bu çalışma	MnO <sub>2</sub> -PANI4	2E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8	331.5 (5mV/s)	252.6 (50mV/s)	% 88.7 (2000)
					186 (0.5 A/g)	175.6 (5 A/g)	
	MnO <sub>2</sub> -PANI4/APS	2E	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.2-0.8	597.1 (5mV/s)	364.3 (50 mV/s)	% 93 (5000)
					269 (0.5 A/g)	128.1 (5A/g)	

\* 2E: iki elektrotlu sistem, 3E: üç elektrotlu sistem

## 4.4 Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI Kompozitlerinin Yapısal Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Performansının İncelenmesi

### 4.4.1 Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitlerinin yapısal karakterizasyonu

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üçlü nanokompozitinin sentezi için iki farklı sentez yöntemi uygulanmıştır. İlk aşamada, Au-MnO<sub>2</sub> nanokompozitleri sentezlenmiş; bu yapıların elektrokimyasal performansları ve morfolojik özellikleri analiz edilmiştir. Au-MnO<sub>2</sub> yapısının sentezine paralel olarak Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompoziti de başarıyla üretilmiştir. Bu bölümde, yöntem I ve yöntem II kapsamında hazırlanan örneklerin yapısal karakterizasyonu ayrıntılı olarak ele alınmış ve sentez yöntemlerinin nanokompozit özelliklerine etkileri tartışılmıştır.

Yöntem I: Tek basamaklı yaklaşım (Birlikte çöktürme yöntemi)

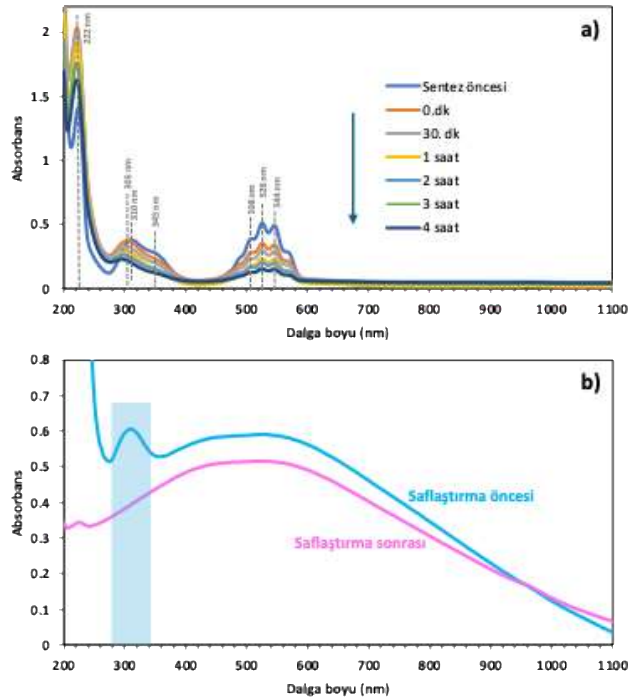
Tez çalışmasının bu bölümünde, asidik ortamda eş zamanlı olarak Au ve MnO<sub>2</sub> taneciklerinin birlikte çöktürülmesi yöntemiyle, aşağıdan yukarıya sentez yaklaşımı kullanarak ikili Au-MnO<sub>2</sub> yapısı hazırlanmıştır. İkili Au-MnO<sub>2</sub> yapısının sentez esnasındaki sulu çözeltisinin UV-görünür bölge spektrum analizi (Şekil 4.38) gerçekleştirilmiştir. 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA içeren asidik çözeltide HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> kullanılarak Au nanotanecekleri ile MnO<sub>2</sub> yapıların eş anlı sentezi, kimyasal ve morfolojik açıdan dikkatli bir şekilde yürütülmesi gereken önemli bir süreçtir.

Şekil 4.38a'da sentez öncesinde asidik ortamda (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA) bulunan KMnO<sub>4</sub> (0.05 M) ve MnCl<sub>2</sub> içeren çözeltiliye ait UV spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda, KMnO<sub>4</sub>'e ait 310 nm'deki merkezli pik ve 345 nm'deki omuz şeklindeki pik, koloidal manganezin varlığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, 508, 526 ve 544 nm'deki pikler ise sulu çözeltide MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonlarının varlığına işaret etmektedir (Hu vd. 2016, Revadekar vd. 2021). Bu koşullar altında çözelti pH değeri 1.1 olarak belirlenmiştir. Bu çözeltiliye, HAuCl<sub>4</sub> çözeltisi damla damla eklenmiş ve Şekil 4.38a'da verilen 0.dk olarak belirtilen UV spektrumu, HAuCl<sub>4</sub> eklenmesinin ardından kaydedilmiştir. Çözelti hacminin artmasıyla birlikte KMnO<sub>4</sub>'ün derişimi azalmış ve buna bağlı olarak 500 nm civarındaki absorbans piklerinde azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca, HAuCl<sub>4</sub> içeren çözeltide karakteristik olan 305 nm'deki UV piki oluşmuştur. Bu pik ortam asitliğine göre

değişmekle birlikte genellikle 310 nm civarında oluşmaktadır (King vd. 2015, Liao vd. 2019, Chan vd. 2020). Zamanla, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat sonra alınan UV spektrumlarında, hem  $\text{KMnO}_4$ 'e hem de  $\text{HAuCl}_4$ 'e ait piklerin şiddetinde kademeli bir azalma tespit edilmiştir. Bir gece sonunda kaydedilen UV spektrumu, saflaştırma öncesi durumu yansıtmakta olup Şekil 4.38b'da gösterilmiştir.

Metal nanotaneçiklerin yüzeyindeki serbest elektronların belirli bir dalga boyunda rezonansa girmesiyle oluşan optik olgu, UV-görünür bölge spektrumunda karakteristik bir pik olarak görünür ve bu olgu, metalin yüzey plazmon rezonansı (Surface Plasmon Resonance, SPR) bandı olarak adlandırılır. SPR bandı, nanoparçacıkların boyutu, şekli ve çevresel özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Au nanotaneçiklerinin SPR bandı 530 nm civarında bulunurken,  $\text{MnO}_2$  yapısında  $\text{Mn}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  geçişini gösteren pik 375 nm civarındadır (Liao vd. 2019, Zhang vd. 2019). Saflaştırma sonrası elde edilen UV spektrumu (Şekil 4.38b) ise yaklaşık 510 nm merkezli yayvan tek bir pik olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.38b'de saflaştırma öncesi verilen UV-görünür bölge spektrumunda ise, 500 nm civarındaki geniş bir pik dışındaki diğer yaklaşık 300 nm'deki pik tepkime sonrası kalan fazla miktardaki  $\text{HAuCl}_4$ 'e ait olduğu yorumu yapılmıştır. Au- $\text{MnO}_2$  yapısına ait UV-vis spektrumunda, alaşım yapıdaki Au- $\text{MnO}_2$  SPR bandı genişlemiş ya da hafifçe kaymış olabilir, ancak  $\text{MnO}_2$ 'ye özgü yeni soğurma özellikleri genellikle gözlenmez (Agnolon 2024). Alaşım sistemlerinde bileşenler kendi optik imzalarını korumaz; dolayısıyla  $\text{MnO}_2$ 'ye ait ayrı bantların yokluğu ve Au SPR bandında belirgin bir kırmızıya kaymanın gözlenmemesi, yapının çekirdek-kabuk yerine bir alaşım olduğu düşündürmüştür (Gao vd. 2021, Agnolon 2024). Ancak bu durumun XRD ve TEM gibi daha detaylı analizlerle desteklenmesi gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar Au ve  $\text{MnO}_2$  yapılarının alaşım yerine çekirdek kabuk formunda ya da ayrı fazlar halinde elde edilebildiğini bildirmektedir. Çekirdek kabuk formunda, Au çekirdeği üzerine bir  $\text{MnO}_2$  kabuğu oluşur ve Au'nun çevresindeki dielektrik ortam önemli ölçüde değişir. Bu değişim, Au SPR bandında kaymaya ve soğurma şiddetinde artışa yol açar. Sonuç olarak UV-görünür bölge spektrum analizi ile Au- $\text{MnO}_2$  yapısının değerlendirilmesi için tek başına yeterli bir analiz değildir.

Sentez süreci boyunca, çözelti pH değerleri de izlenmiştir.  $\text{HAuCl}_4$  eklendikten sonra pH değeri başlangıçta 0.95, 4 saat sonra 0.92 ve bir gece sonrasında 0.84 olarak ölçülmüştür. Asidik ortamda  $\text{HAuCl}_4$ , ağırlıklı olarak  $\text{AuCl}_4^-$  formunda bulunur ve bu tür, su moleküllerinin bir veya daha fazla klorür ligandının yerini aldığı hidroliz tepkimelerine girer. Bu ligand değişimi sonucunda  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  veya  $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$  gibi ara türler oluşur; bu süreçlerde komplekslenmiş su molekülleri proton kaybeder ve tepkime ortamına  $\text{H}^+$  iyonları salınır (Robb 1967). Aynı anda,  $\text{KMnO}_4$  asidik koşullar altında güçlü bir oksitleyici olarak indirgenmeye uğrarken, Au komplekslerini okside eder. Her ne kadar permanganatın klasik indirgenme tepkimesi (**Eşitlik 3.2**) teorik olarak proton tüketse de, bu sistemde pH değişimini belirleyen esas faktör, altın komplekslerine ilişkin redoks ve ligand değişim tepkimeleridir. Bu altın merkezli tepkimeler, proton salınımını kolaylaştıran kararsız ara türlerin oluşumu veya bozunması ile bağlantılıdır. Bu eş zamanlı süreçlerin toplam etkisi, çözeltide  $\text{H}^+$  iyonlarının birikmesi ve buna bağlı olarak pH değerinin düşmesidir (Ta vd. 2015). Ayrıca, üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozit sentezine PANI sentezi için gerekli pH koşulunun sağlandığı da belirlenmiştir.

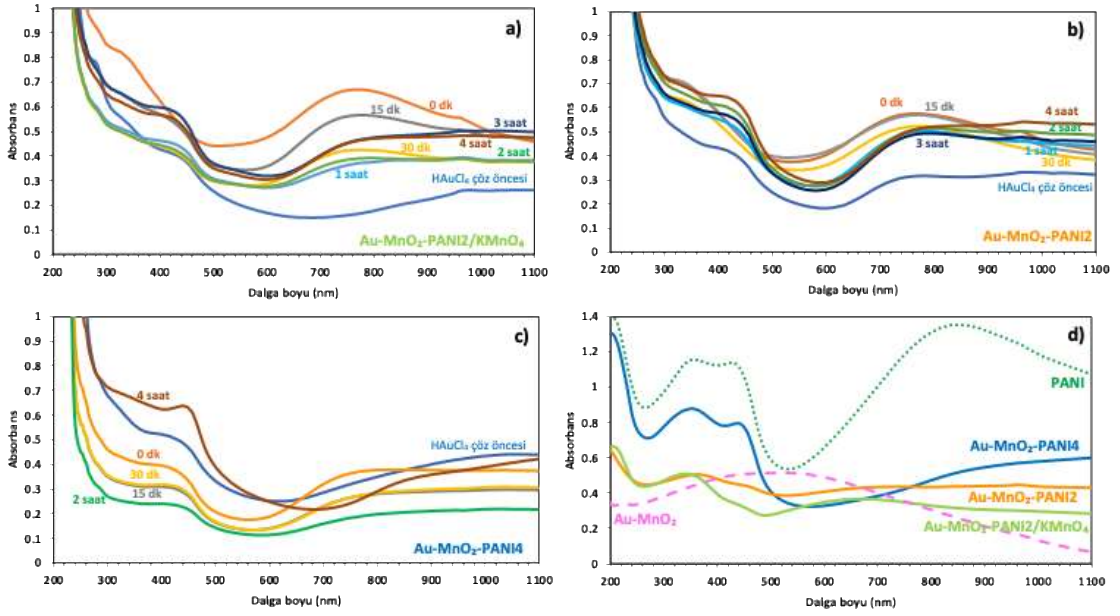


Şekil 4.38 a) Au-MnO<sub>2</sub> sentezine ait UV-görünür bölge spektrumları, b) Au-MnO<sub>2</sub> yapısının saflaştırma öncesi ve saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumu

Bu tez kapsamında, oksidasyon ajanı kullanılmadan literatürde ilk kez eş zamanlı olarak Au, MnO<sub>2</sub> ve PANI yapılarının sentezini içeren bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde, anilin monomerinin oksidasyonu için yaygın olarak kullanılan APS yerine, Au ve MnO<sub>2</sub> yapı taşları olan H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır. APS kullanılmadan yapılan bu yeni yaklaşım ile sentezlenmiş örneklerin UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.39a-c’de verilmiştir.

Sentez sırasında MnCl<sub>2</sub> kullanılmayan, MnO<sub>2</sub>'nin sentezi ve anilin monomerinin oksidasyonu tamamen KMnO<sub>4</sub> ile gerçekleştirilmiş örnek, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub> olarak adlandırılmış ve bu örneğin UV-görünür bölge spektrumu Şekil 4.39a’da verilmiştir. Şekil 4.39b ve Şekil 4.39c’de ise sırasıyla Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>2</sub> (anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2:1) ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>4</sub> örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları yer almaktadır. Bu sentez yönteminde MnO<sub>2</sub> yapısı için KMnO<sub>4</sub> ve MnCl<sub>2</sub> kullanılırken, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>4</sub> örneğinde anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 4:1’e yükseltilmiştir.

Şekil 4.39a-c’de verilen örneklere ait UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde, asidik çözelti içerisinde anilin monomerine KMnO<sub>4</sub> eklendikten sonra çekilen UV-görünür bölge spektrumları (H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> çözeltisi eklenmeden önce olarak adlandırılan), KMnO<sub>4</sub> ilavesiyle birlikte anilin monomerinin oksidasyonunun başladığını ve PANI’ye ait üç karakteristik pikin de oluştuğunu göstermektedir. H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>’ün eklenmesiyle, polimerizasyon sürecinin etkin bir şekilde devam ettiği, 0 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat sonrasına ait spektrumlarla doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, PANI’nin oluşum sürecinde hem KMnO<sub>4</sub>’ün oksidatif rolünü hem de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>’ün polimerizasyonun ilerlemesine katkısını ortaya koymaktadır. Saflaştırma sonrası elde edilen UV- görünür bölge spektrumları ise Şekil 4.39d’de sunulmuştur. Her üç örneğin spektrumunda PANI polimer yapısına ait karakteristik üç bant açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneçiklerine ait karakteristik bantların spektrumda görünmemesi, bu yapıların PANI matrisi içinde gömülü olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca, sentez ortamında kullanılan anilin miktarının artırılmasıyla hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>4</sub> örneğinin spektrumundaki absorpsiyon değerlerinin, daha az anilin kullanılarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>2</sub> örneğine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiş olup, bu sonuç beklenen bir durumdur.



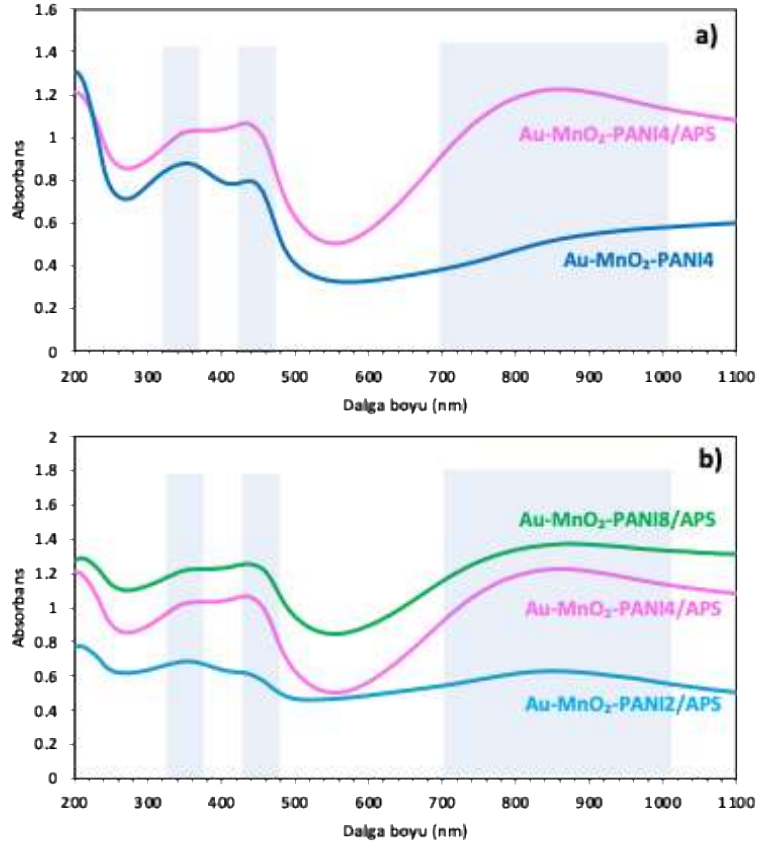
Şekil 4.39 a) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve c) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 yapılarına ait sentez esnasındaki UV-görünür bölge spektrumları; d) PANI, Au-MnO<sub>2</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerinin saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.40a'da Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS olarak adlandırılan sulu çözeltilerinin UV görünür bölge spektrumları verilmiştir. Her iki örnek için ani:KMnO<sub>4</sub> molar oran 4:1'dir. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğinde anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak KMnO<sub>4</sub> ve HAuCl<sub>4</sub> kullanılmıştır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğinde ise bu oksidasyon ajanlarına ek olarak kuvvetli bir oksidasyon ajanı olan APS kullanılmıştır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğine ait UV görünür bölge spektrumu incelendiğinde PANI ait karakteristik piklerin Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneğine kıyas ile daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Asidik çözelti ortamında, KMnO<sub>4</sub> hem MnCl<sub>2</sub> ile tepkimeye girerek MnO<sub>2</sub> oluşumunu sağlamakta hem de anilin monomerini okside ederek PANI oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Aynı zamanda oluşan MnO<sub>2</sub> yapıları, anilin monomerini yükseltgenmesine aracılık ederek tekrar MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> haline dönmektedir (Eşitlik 4.4) (Sapurina vd. 2022). Bu şekilde işleyen mekanizma, sentez ortamında MnO<sub>2</sub> oluşumuna yol açıp ardından tekrar indirgenmesini sebep olmakta ve sonuç olarak yapı içerisinde kalıcı MnO<sub>2</sub> oluşumunu engellemektedir. Ayrıca, KMnO<sub>4</sub> ve HAuCl<sub>4</sub>, APS kadar güçlü

oksidasyon ajanları olmadıkları için APS içermeyen örneğe kıyasla aynı süre içerisinde daha az PANI sentezi gerçekleştirmektedir. Sentez sonrası saflaştırılıp kurutulan örneklerin tartım sonuçları incelendiğinde, APS kullanılan örnekle, aynı miktarda anilin kullanıldığı koşul için, APS kullanılmayan örneklere kıyasla iki kat daha fazla kütle elde edildiği belirlenmiştir. Aynı derişimlerde hazırlanan örneklerin sulu çözeltilerinin UV görünür spektrumunda PANI'ye ait karakteristik bantlar APS kullanılan örnekte daha belirgin hale gelmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde, APS kullanılmadığında elektrotun kapasitif davranışının yetersiz olduğu görülmüş ve bu durumda anilin miktarı artırılarak kapasitif davranış incelenmiştir. Ancak anilin monomerinin artırılması,  $MnO_2$  taneciklerinin  $MnO_4^-$  iyonlarına dönüşümünü hızlandırarak yapı içinde oluşması beklenen  $MnO_2$  miktarını azaltmaktadır. Elektrokimyasal performansın artırılmasının hedeflendiği bir durumda bu, istenmeyen bir durum olarak değerlendirilmiştir. Bu durumun engellenmesi için APS oksidasyon ajanının da kullanılmasına ve tez çalışmasında farklı sentezlerin denenmesine bu sebeple karar verilmiştir.

Şekil 4.40b'de, ani: $KMnO_4$  molar oranlarının 2:1, 4:1 ve 8:1 ve ani:APS molar oranının 1:1 olduğu Au- $MnO_2$ -PANI sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları gösterilmiştir. Üç örnekte de PANI'ye ait karakteristik bantlar tespit edilmiştir. Anilin miktarının en düşük olduğu Au- $MnO_2$ -PANI2 örneğinin UV-görünür bölge spektrumunda, anilin miktarının azalmasıyla PANI'ye ait karakteristik piklerin zayıfladığı gözlenmiştir. Anilin monomerinin artmasıyla birlikte PANI'ye ait piklerin şiddetinin arttığı görülmüştür. Ancak ani: $KMnO_4$  molar oranının 8:1 olduğu örnekte, 4:1 oranına kıyasla karakteristik bantlardaki artış doğrusal olmamıştır. Bu durum, yüzeyde yoğun PANI birikiminin oluşması ve hazırlanan sulu çözeltinin homojen olmamasıyla ilişkilendirilmiştir. UV-görünür bölge spektrumları için aynı miktarda su ve örnek karıştırılmış olmasına rağmen, örneğin içerdiği malzeme miktarının fazlalığı nedeniyle çözeltinin homojen olmadığı düşünülmüştür.

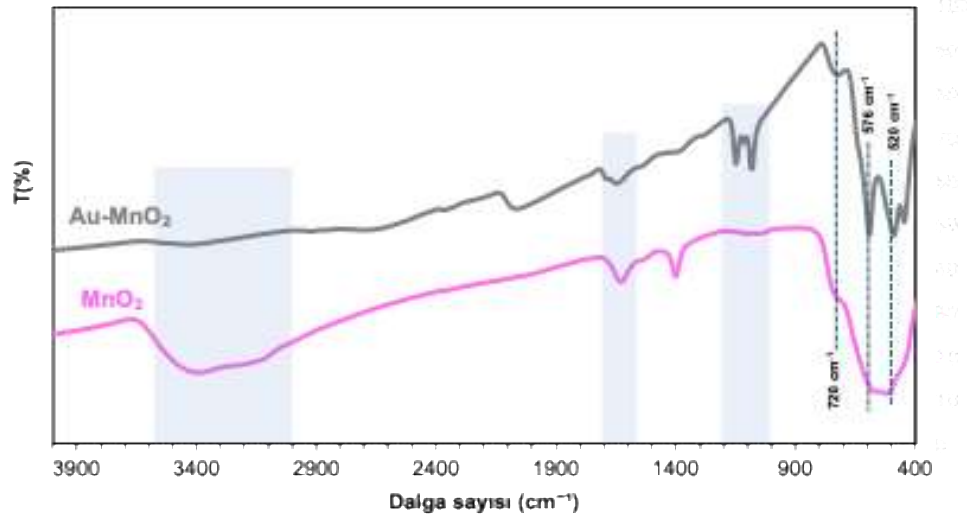


Şekil 4.40 a) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS, b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS sulu çözeltilerinin saflaştırma sonrası UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.41a, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub> örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. MnO<sub>2</sub> yapısına ait FTIR spektrumunda, 520 cm<sup>-1</sup> ve 576 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki belirgin piklerle 720 cm<sup>-1</sup>'deki omuz şeklindeki pik, α-MnO<sub>2</sub> kristal yapısının karakteristik özelliklerinden olan oktahedral Mn-O gerilme titreşimlerini işaret etmektedir (Zhang vd., 2012, Getiren vd. 2023). Au-MnO<sub>2</sub> spektrumunun incelenmesi sonucunda da Mn pikiyle uyumlu bir yapı gözlemlenmiş olup sentezlenen Mn yapıların α-MnO<sub>2</sub> formunda olduğu anlaşılmıştır. Literatürde MnO<sub>2</sub>'nin çeşitli kristal formları α-MnO<sub>2</sub>, β-MnO<sub>2</sub>, δ-MnO<sub>2</sub>, γ-MnO<sub>2</sub>, ε-MnO<sub>2</sub> ve λ-MnO<sub>2</sub> olarak sıralanmaktadır. Örneğin, β-MnO<sub>2</sub> formunda α-MnO<sub>2</sub>'ye ait 520 cm<sup>-1</sup> piki, 608 cm<sup>-1</sup>'e kaymaktadır (Sannasi ve Subbian, 2020, Liu vd. 2022). Bu çalışma kapsamında HAuCl<sub>4</sub> eklenerek yapılan sentezlerde MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kristal formundaki olası değişimlerin analiz edilmesi amaçlanmıştır.

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, geniş tüneller barındıran tetragonal bir kristal yapıya sahip olup, kenarları paylaşılan çift [MnO<sub>6</sub>] oktahedral zincirleriyle birbirine bağlıdır. Bu yapı, köşe bağlantıları aracılığıyla bir 1B (2 × 2) tünel sistemi oluşturarak kafes içinde geniş boşluklar meydana getirir ve K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> gibi katyonların geçişine olanak tanır. 4.6 Å'lık tünel boyutu,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının bu katyon geçişine uygunluğunu göstermektedir. Kristal yapısında yer alan tünel veya katmanlar arası boşlukların büyüklüğü, MnO<sub>2</sub> bazlı elektrot malzemelerinin kapasitans değerlerini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda farklı kristal formlarının kapasitans değerlerinin  $\alpha > \delta > \gamma > \lambda > \beta$  sırasıyla azaldığı rapor edilmiştir (Liu vd., 2022). Bu nedenle, tez çalışmasında  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının elde edilmesi hedeflenmiştir.

MnO<sub>2</sub> yapısında ayrıca 3400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki yayvan pik, 1020 cm<sup>-1</sup> ve 1630 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki keskin piklerin, fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerine ve MnO<sub>2</sub> nanotabakaları arasındaki -OH titreşimlerine atfedildiği görülmektedir (Şekil 2.27a) (Sumboja vd., 2012, Liu vd. 2022).

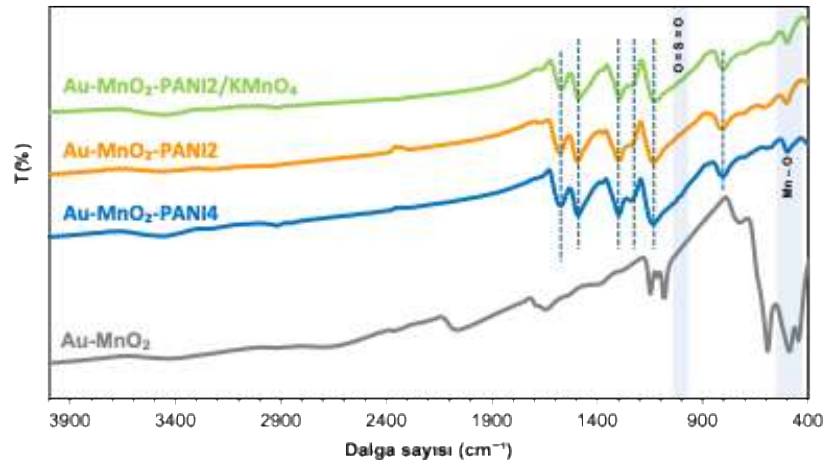


Şekil 4.41 MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub> örneklerine ait FTIR spektrumu

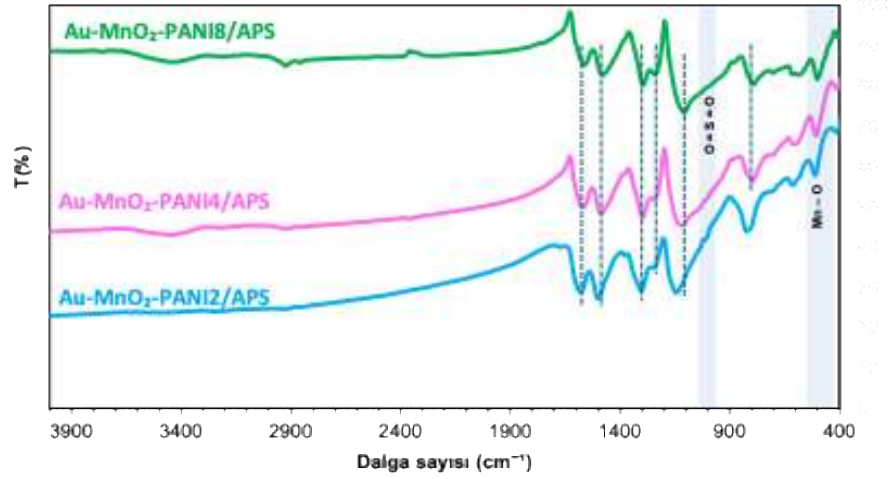
Şekil 4.42'de Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 kompozitlerine ait FTIR spektrumları sunulmaktadır. Nanokompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, PANI yapısına ait çeşitli titreşimlerde kaymalar gözlemlenmiştir. PANI yapısında kinon halka deformasyonuna karşılık gelen pik,

1573  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1575.5  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayarken; benzoid halka deformasyonu piki, 1496  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1490.6  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. C-N gerilme titreşimi 1303  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1296.2  $\text{cm}^{-1}$ 'e, C-N<sup>+</sup> gerilme titreşimi ise 1242  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1238.1  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ayrıca, -NH<sup>+</sup> gerilme titreşimi 1125  $\text{cm}^{-1}$ 'den 1135.3  $\text{cm}^{-1}$ 'e, C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi de 802  $\text{cm}^{-1}$ 'den 803.5  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu kaymalar, Au ve MnO<sub>2</sub> ile PANI arasındaki kuvvetli etkileşimin kanıtları olarak değerlendirilmektedir. Ek olarak, 1024  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moleküllerindeki sülfonik asit grubuna ait O=S=O titreşimlerine karşılık gelmektedir (Ju ve Chen 2014, Alvand ve Shemirani 2017, Geng vd. 2018). Bu pik, üçlü yapı içerisinde 1030.3  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymış olup, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moleküllerinin PANI yapısına dahil olduğunu göstermektedir. Hem oksidasyon ajanı hem de Au ve MnO<sub>2</sub> kaynağı olarak kullanılan HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub>'ün bu sentezde başarılı bir şekilde görev aldığı anlaşılmaktadır. Bu bulgu, eşzamanlı olarak PANI, Au ve MnO<sub>2</sub> sentezinin gerçekleştiğini ve kompozit yapıda kuvvetli etkileşimlerin var olduğunu doğrulamaktadır.

Şekil 4.43'da, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS örneklerine ait FTIR spektrumları sunulmuştur. Bu spektrumlar, Şekil 4.42'de verilen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üçlü yapısındaki örneklerle benzer FTIR özellikleri göstermektedir. Bu sonuçlar, APS kullanılarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI yapısının da başarıyla sentezlendiğini ve hedeflenen üçlü kompozitin elde edildiğini göstermektedir.

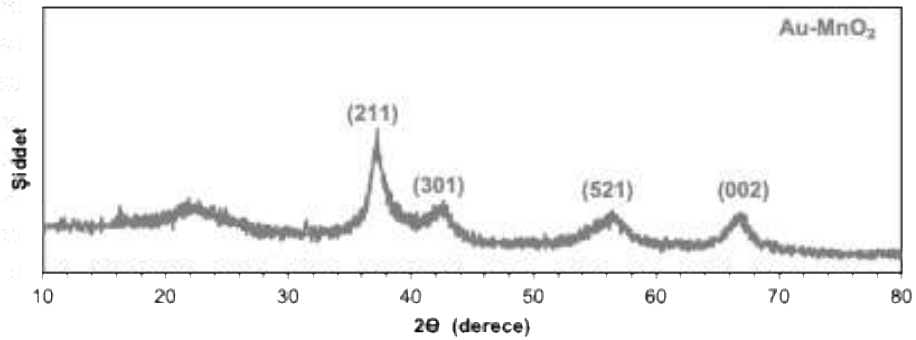


Şekil 4.42 Au-MnO<sub>2</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.43 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS örneklerine ait FTIR spektrumu

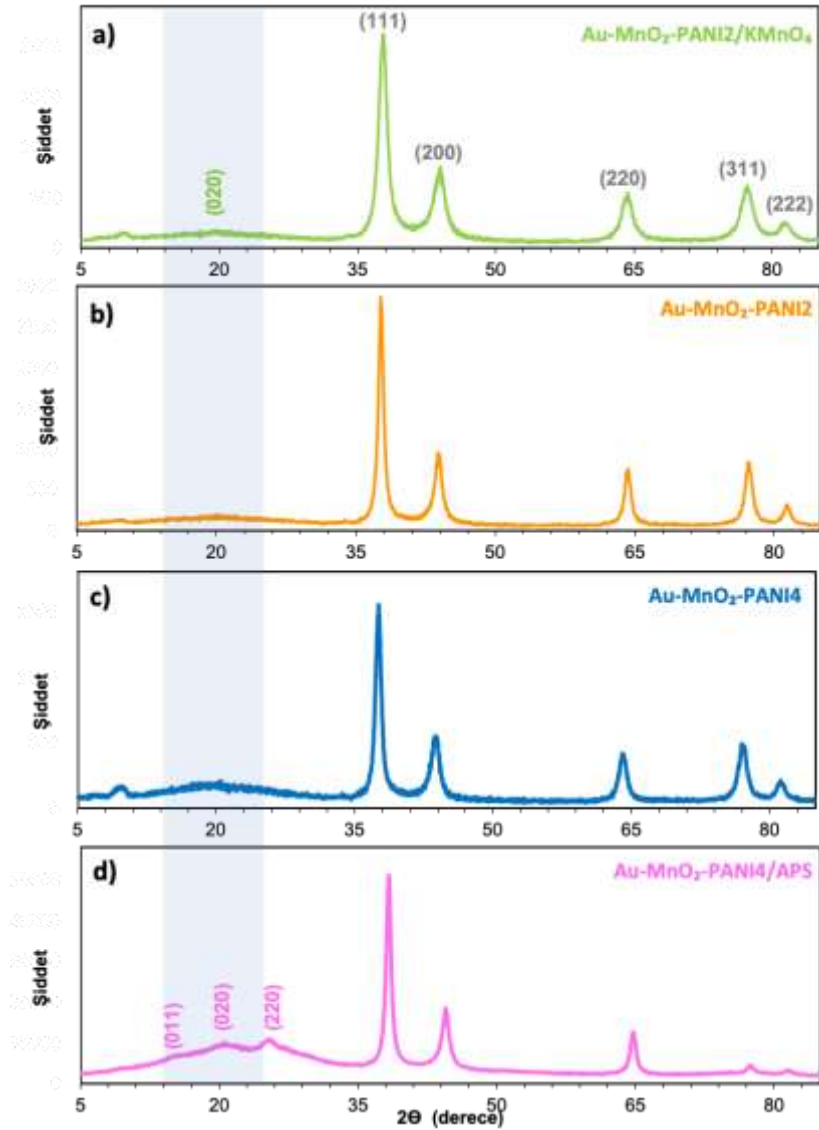
Şekil 4.44’de birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış Au-MnO<sub>2</sub> örneğine ait XRD spektrumu gösterilmektedir. XRD deseninde görülen kırınım tepe noktalarının, MnO<sub>2</sub>’e ait standart JCPDS kartı (MnO<sub>2</sub>’e ait JCPDS No. 44-0141) ile iyi bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir (Alfaruqi vd. 2016 Sannasi ve Subbian, 2020). Özellikle,  $2\theta = 37.27^\circ$ ,  $42.12^\circ$ ,  $56.41^\circ$  ve  $67.12^\circ$ ’de gözlenen tepe noktaları sırasıyla  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>’nin (211), (301), (521) ve (002) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir.  $2\theta$  açıları ve kristal düzlemleri arasındaki bu uyum, sentezlenen kompozitin  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> fazını belirgin bir şekilde içerdiğini ve yapısal olarak doğru şekilde hazırlandığını doğrulamaktadır. Bu bulgu, UV-görünür bölge spektrumunda MnO<sub>2</sub>’e ait SPR bandının görünmeyişinden dolayı elde edilen malzemenin alaşım olduğuna dair bir yoruma yönlendirse de XRD sonucunda hem Au hem  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ait kırınım piklerinin bulunması elde edilen malzemenin alaşım olmadığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.44 Au-MnO<sub>2</sub> örneğine ait XRD kırınım desenleri

Şekil 4.45’de Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneklerine ait XRD kırınım desenleri sunulmaktadır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitinin XRD kırınım deseninde, Au nanotaneciklerine ait karakteristik piklerin 37.7°, 43.8°, 64.5°, 77.1° ve 81.7°’de sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık geldiği belirlenmiştir (JCPDS dosyası: 04-0784) (Ren vd. 2015). Ayrıca, her üç örnekte DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında sentezlenen PANI’ye ait 20.1° merkezli (020) kristal düzlemine karşılık gelen pikin varlığı gözlemlenmiştir (Gul vd. 2019, Shen vd. 2020, Getiren vd. 2023). Bu sonuçlar, polimerik yapıda Au nanotaneciklerinin başarılı bir şekilde yer aldığını açıkça göstermektedir.

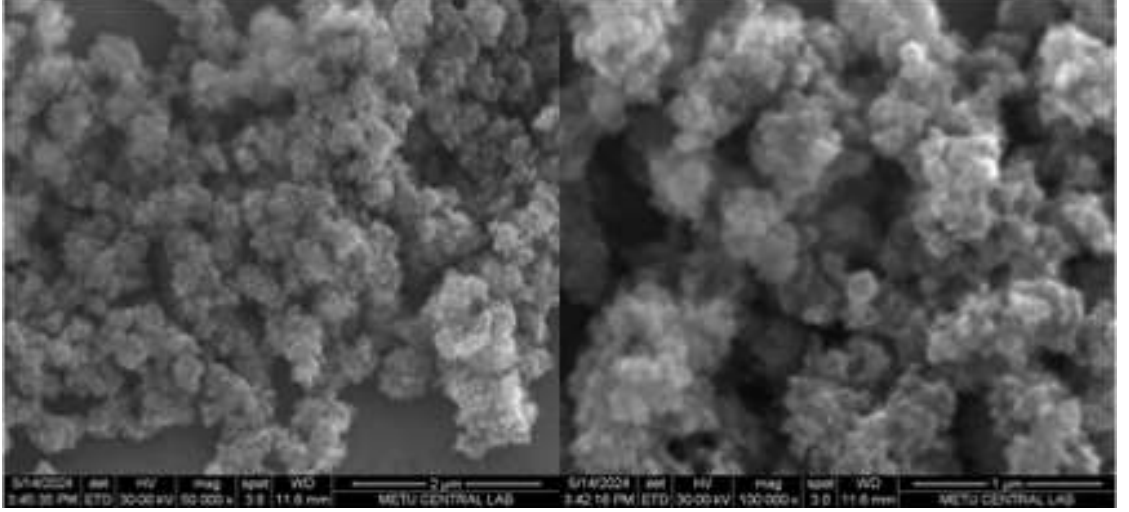
Bu örnekler arasından yalnızca Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneği sentezlenirken oksidasyon ajanı olarak APS kullanılmıştır. XRD spektrumu incelendiğinde, bu örnekte  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>’nin (220) kristal düzlemine ait bir kırınım deseninin belirgin olduğu gözlemlenmiştir. KMnO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>’ün yanı sıra APS’nin kullanılması, anilin monomerinin oksidasyonu sırasında oluşan MnO<sub>2</sub> yapıların tekrar MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonlarına dönüşmesini azaltmış; bunun sonucunda polimerizasyonun APS üzerinden ilerlemesi ile yapı içerisinde diğer örneklere kıyasla daha fazla MnO<sub>2</sub> varlığının sağlandığı düşünülmüştür. Bu sonuçlar, APS'nin polimerizasyon sürecinde oksidasyon ajanı olarak rol almasıyla PANI'nin kristal yapısında belirgin değişimler meydana geldiğini göstermektedir. APS'nin varlığı, PANI oluşumu sırasında MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kararlı bir şekilde yapıda kalmasını sağlamış ve böylece diğer örneklere kıyasla daha yüksek MnO<sub>2</sub> miktarının korunmasına katkı sağlamıştır. Bu etki, XRD spektrumunda PANI’ye ait 15.08° merkezli (011) kristal düzleminin APS içeren örnekte gözlemlenmesiyle desteklenmektedir. Böylece APS’nin, polimerik yapıda yalnızca oksidasyon sürecini desteklemekle kalmayıp, aynı zamanda MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kararlılığına da olumlu katkı sağladığı; PANI’nin kristal yapısında, polimerizasyon sonrası meydana gelen düzenlemelerin APS'nin rolüyle kuvvetlendiği anlaşılmaktadır. Bu durum, sentez koşullarında APS kullanımının yalnızca oksidasyon düzeyinde değil, aynı zamanda kristal yapının kararlılığında da etkin bir unsur olarak değerlendirilebileceğini işaret etmektedir (Sumboja vd. 2012, Bhaiswar vd. 2015, Simukaitis vd. 2024).



Şekil 4.45 a) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2, c) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve d) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneklerine ait XRD kırınım desenleri

Şekil 4.46’da verilen SEM görüntüleri, Au- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> örneğinin morfolojik özelliklerini ortaya koymaktadır. Elektrot malzemelerinin yüzey morfolojisinin, geliştirilen süperkapasitör uygulamalarında elektrokimyasal performansı üzerinde büyük bir etkisi olduğu, yapılan araştırmalarla belirlenmiştir (Yang vd. 2017, Huang vd. 2018, Patil vd. 2022). Bu nedenle, hazırlanan Au- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> malzemesinin morfolojik özelliklerinin detaylı incelenmesi önem arz etmektedir. SEM analiz sonuçlarına göre, nano boyutlu Au- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapılarının iç içe geçmiş halde başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlemlenmiştir. Au-MnO<sub>2</sub> yapısına ait bu yapıların kristallliği yüksek olup, SEM görüntüleri XRD verileriyle uyum içinde, iyi kristalli bir yapıyı işaret etmektedir. Bu veriler, Au- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

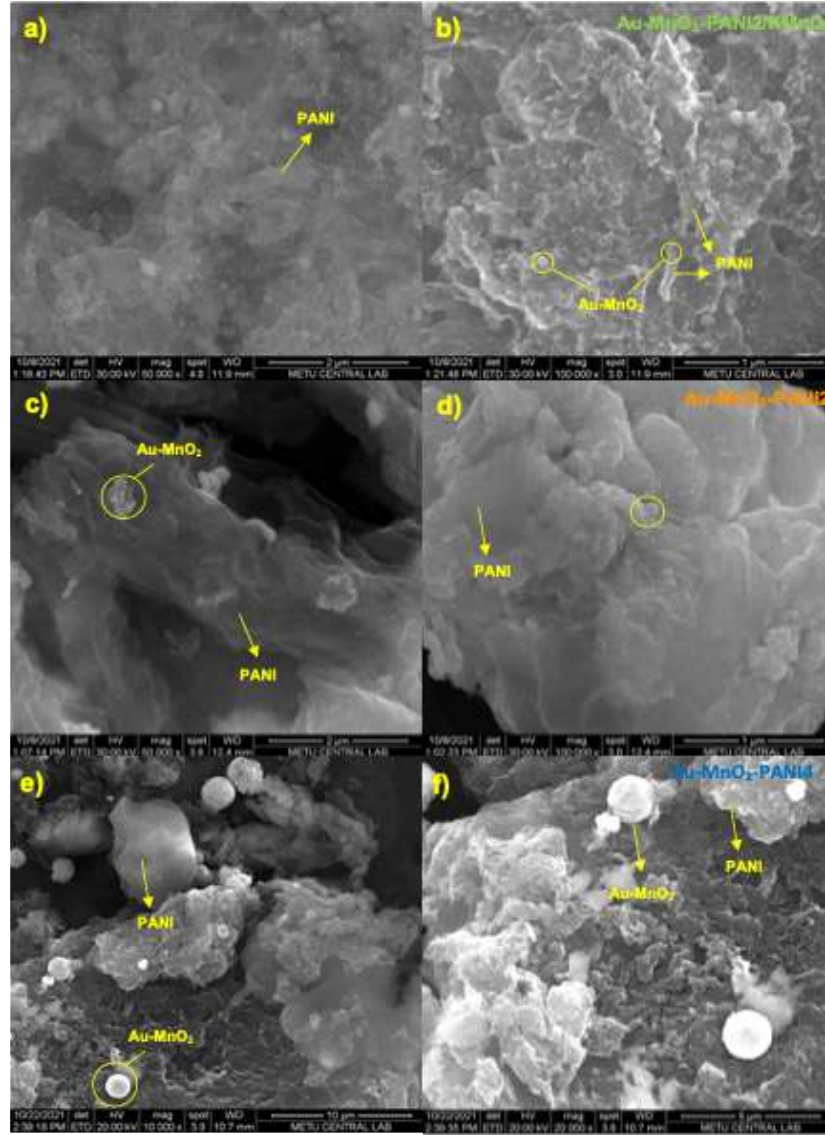
malzemesinin başarılı bir sentezle elde edildiğini göstermektedir. Yüzeydeki nano yapılar, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI dörtlü ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üçlü yapılar içerisinde yüksek yüzey alanı sağlayarak elektrokimyasal tepkimeleri artırabileceği; bu da malzemenin süperkapasitör olarak verimliliğine katkı sağlayacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.46 Au-MnO<sub>2</sub> örneğine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.47’de, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerine ait SEM görüntüleri sunulmuştur. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 örneklerinde aynı molar oranlarda (2:1) anilin:KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır. SEM analizine göre, polimer matrisi üzerinde ve içinde gömülü halde nano boyutlarda Au ve MnO<sub>2</sub> içeren taneciklerin başarılı bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Asidik sentez koşullarında KMnO<sub>4</sub> ve HAuCl<sub>4</sub>, anilin monomerinin PANI yapısına dönüşümünde oksidasyon ajanı olarak görev yapmıştır. MnCl<sub>2</sub>’nin MnO<sub>2</sub> yapı taşı olarak kullanıldığı örneğin SEM görüntüsü (Şekil 4.47c,d), polimer matrisi üzerinde daha büyük ve kümelenmiş taneciklerin oluştuğunu göstermektedir. Buna karşılık, Şekil 4.47a ve Şekil 4.47b’de sunulan görüntülerde taneciklerin polimer matrisi üzerinde daha homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Bu farklılık, kullanılan Mn kaynağının, oluşan taneciklerin büyüklüğü ve dağılımı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 4.47c,d ve Şekil 4.47e,f’de verilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerinde kullanılan anilin miktarının artışı ile birlikte Au-MnO<sub>2</sub> yapısına ait tanecik boyutlarının belirgin şekilde büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu her iki örnek, APS gibi oksidan kullanılmadan sentezlenmiş olup,

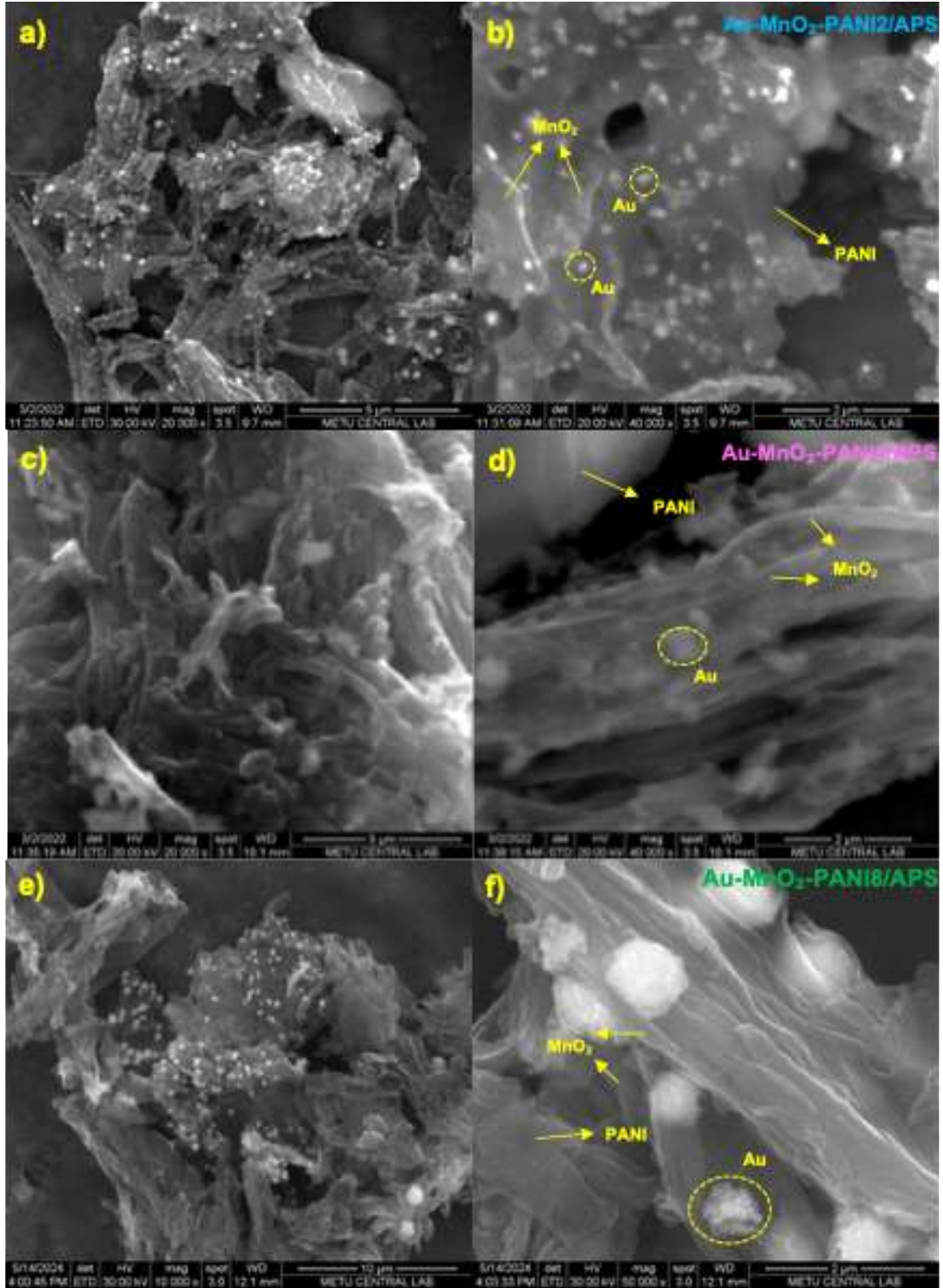
hem  $\text{HAuCl}_4$ 'ten Au partiküllerinin hem de  $\text{KMnO}_4$ 'ten  $\text{MnO}_2$  oluşumunun gerçekleştirilmesinde anilin monomerinin indirgeyici ajan olarak görev almıştır. Sentez sırasında kullanılan anilin miktarının artırılması, tepkime ortamındaki indirgeme kapasitesini yükselterek, oluşan metal/metal oksit partiküllerinin daha büyük boyutlarda oluşmasına neden olmuştur. Bu durum, anilinın hem çekirdeklenme hem de büyüme aşamalarında rol oynadığını ve artan monomer derişiminin çekirdeklenme sayısını sınırlayıp büyümeyi teşvik ederek tanecik boyutunda artışa yol açtığını göstermektedir. Dolayısıyla, anilin miktarındaki değişimin, elde edilen hibrit nanoyapıların morfolojik kontrolü üzerinde önemli bir parametre olduğu söylenebilir.



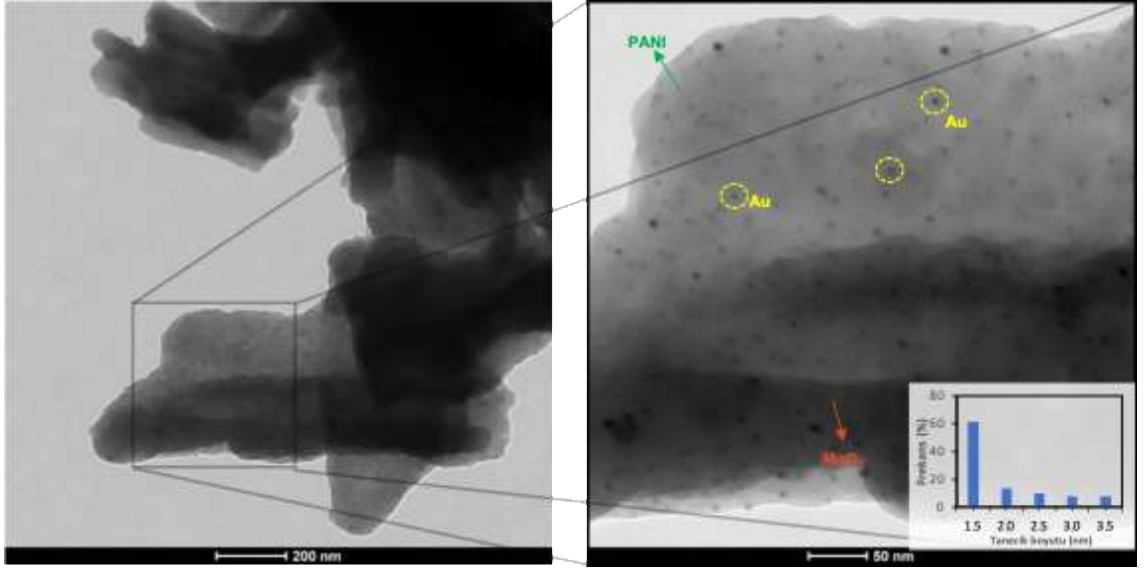
Şekil 4.47 a,b)  $\text{Au-MnO}_2\text{-PANI2/KMnO}_4$ , c,d)  $\text{Au-MnO}_2\text{-PANI2}$  ve e,f)  $\text{Au-MnO}_2\text{-PANI4}$  örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 4.48’de, asidik ortamda eş zamanlı sentezlenen Au, MnO<sub>2</sub> ve PANI yapılarına ait SEM görüntüleri sunulmaktadır; bu sentezlerde APS, temel oksidasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Anilin ve KMnO<sub>4</sub> molar oranlarının sırasıyla 2:1, 4:1 ve 8:1 olduğu örnekler için elde edilen SEM görüntüleri, sırasıyla Şekil 4.48a-b, Şekil 4.48c-d ve Şekil 4.48e-f’de gösterilmiştir. UV-görünür bölge spektrumundaki bulgularla uyumlu olarak, sentez sırasında artan anilin monomer miktarının, elde edilen PANI miktarını artırdığı SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. SEM analizlerinden elde edilen bulgular, yapıdaki taneciklerin homojen bir dağılım gösterdiğini ve başarılı bir şekilde sentezlenmiş nanokompozit yapılar elde edildiğini doğrulamaktadır. Eş zamanlı sentez sırasında, PANI oluşumu esnasında H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>’den kaynaklanan Au taneciklerinin, KMnO<sub>4</sub> ve MnCl<sub>2</sub> ile oluşan MnO<sub>2</sub> tanecikleriyle birlikte başarıyla oluşturulduğu anlaşılmaktadır. Görüntülerde, nanotaneciklerin polimer matrisi içerisine iyi bir şekilde gömülü olduğu ve PANI yapısı ile uyumlu bir morfoloji sergilediği gözlenmiştir.

Şekil 4.48c-d’de SEM görüntüleri verilen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğine ait TEM görüntüleri ve tanecik boyut dağılıma ait histogram ise Şekil 4.49’da sunulmuştur. Yapı içerisinde çubuksu halde MnO<sub>2</sub> yapılarının varlığı belirlenmiştir. Ayrıca Au NPs tanecikleri küresel formunda olup ortalama tanecik boyut dağılımı  $2.02 \pm 0.97$  nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, Au nanoparçacıklarının homojen ve kontrollü bir şekilde dağıldığını, ayrıca yaklaşık 1.5–2 nm çaplarında yoğunlaştığını göstermektedir. Ayrıca yapının yüzeyinin ise bir film halinde PANI ile kaplandığı görülmüştür. Bu tür ince ve homojen dağılım, elektrokimyasal aktif alanı artırarak süperkapasitör performansına önemli katkılar sağlar. SEM ve TEM analizleri XRD sonuçlarını uyumlu olarak APS’nin oksidasyon ajanı olarak kullanılmasının MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kararlılığına de olumlu katkı sağladığını, Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneciklerinin PANI polimerik matrisi içerisinde etkin ve homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır. SEM ve TEM analizleri XRD sonuçlarını uyumlu olarak APS’nin oksidasyon ajanı olarak kullanılmasının MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kararlılığına de olumlu katkı sağladığını, Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneciklerinin PANI polimerik matrisi içerisinde etkin ve homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.48 a,b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, c,d) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve e,f) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS örneklerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.49 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğine ait TEM görüntüleri

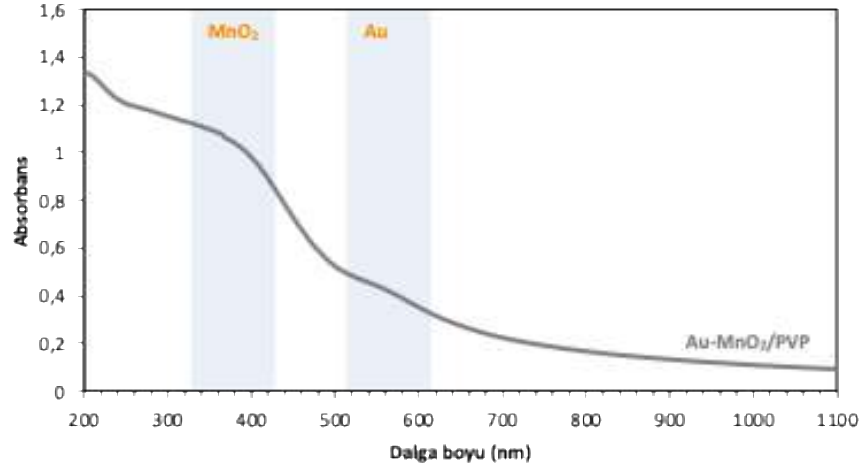
#### Yöntem II: İki basamaklı yaklaşım

Bu yöntemin ilk basamağı, Yöntem I'de uygulanan prosedürden tamamen farklı bir yaklaşım sunar. Polimerik stabilizatör olarak bilinen polivinil pirolidon (PVP) kullanılarak, hidrotermal koşullarda Au-MnO<sub>2</sub> sentezi yapılmış ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP olarak adlandırılmıştır. PVP, sentez ortamında yüzey aktif ajan görevi üstlenir; bu ajan, özellikle metal ve metal oksit nanotaneçiklerinin yüzeyi ile etkileşerek taneciklerin bir araya toplanmasını engeller. Bu stabilizasyon, Au-MnO<sub>2</sub> yapısının nano boyutlarda korunmasına ve taneciklerin homojen bir şekilde dağılmasına olanak tanıyarak sentez sonucu elde edilen örnekte daha kontrollü, iyi dağılmış ve kararlı bir yapı elde edilmesini sağlar.

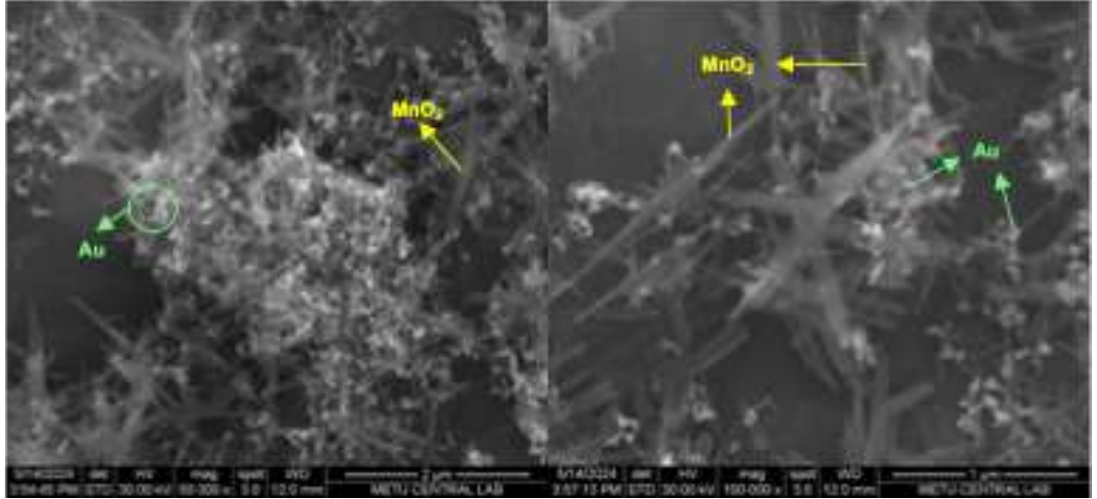
Şekil 4.50'de Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait UV-görünür bölge spektrumu sunulmuştur. Au nanotaneçiklerine özgü SPR bandı tipik olarak 540-550 nm aralığında, MnO<sub>2</sub> yapısına ait Mn<sup>4+</sup>←O<sup>2-</sup> geçişini gösteren karakteristik pik ise yaklaşık 375 nm civarında gözlenmektedir (Alfaruqi vd. 2016, Xie vd. 2017, Zhang vd. 2019). Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğinde, spektrumda MnO<sub>2</sub> yapısına atfedilen omuz şeklinde bir pik 380 nm civarında bulunurken, Au nanotaneçiklerine ait yaklaşık 550 nm merkezli bir pik gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen yapının ayrı ayrı SPR bantları ile metal ve metal oksit bileşenlerinin iyi bir ayırım gösterdiğini, böylece her iki fazın da kendi belirgin optik özelliklerini koruyarak spektrumda ayırt edilebildiğini göstermektedir (Liao vd. 2019).

Au nanotaneçiklerine ait SPR bandının kırmızıya kayması ve spektrumda  $MnO_2$  ait karakteristik pikin varlığını koruması Au çekirdek ve  $MnO_2$  kabuk formunun oluştuğunu (Robb 1967, Ta vd. 2015) ya da Au ve  $MnO_2$  yapılarının farklı fazlar halinde elde edildiğinin bir göstergesidir. Ancak bu durumun belirlenmesi için diğer analiz yöntemleriyle yapının daha ayrıntılı incelenmesi gerekir. Bu, yöntem I ile elde edilen Au- $MnO_2$  spektrumu (Şekil 4.38b) ile kıyaslandığında oldukça çarpıcı bir farklılık olarak öne çıkmaktadır.

Şekil 4.51’de Au- $MnO_2$ /PVP örneğine ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM incelemeleri sonucunda, 1-2  $\mu m$  uzunluğunda çubuk benzeri  $MnO_2$  yapılarının başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Çubuk yapılar üzerinde homojen bir dağılım gösteren nano ölçekli Au taneciklerinin varlığı dikkat çekmektedir. PVP’nin stabilizatör olarak kullanılması, bu homojen dağılımı sağlarken nano boyutlu Au taneciklerinin  $MnO_2$  çubukları üzerinde etkin şekilde dağılmasına da olanak sağlamıştır. Bu morfolojik düzenleme, yapı içerisinde her iki fazın da kendi karakteristik özelliklerini koruyarak yer aldığı anlamına gelmektedir. Yöntem I ile hazırlanan Au- $MnO_2$  yapısına ait SEM görüntüsünün (Şekil 4.46) aksine Au- $MnO_2$ /PVP SEM görüntülerindeki ayrışma, UV-görünür bölge spektrumunda gözlenen ayrık SPR bantları ile uyum göstermektedir. SEM görüntüleri küçük tanecik boyutlarında Au nanotaneçiklerinin  $MnO_2$  nanoçubukları ile birlikte oluşmasıyla elektrot yüzey alanını artırarak yüzey tepkimeleri için uygun bir yapı oluşturmakta ve dolayısıyla elektrokimyasal performansı artırma potansiyeli sunmaktadır. Ayrıca, bu yöntemle elde edilen Au- $MnO_2$ /PVP yapısında Au nanotaneçiklerinin ve  $MnO_2$  çubuklarının ayrışık fakat homojen dağılımı, PVP’nin sentez sürecinde stabilizör olarak etkili bir rol oynadığını doğrulamaktadır. Bu özelliklerin bir arada bulunması, nanoyapıların etkinliği ve performansı açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.



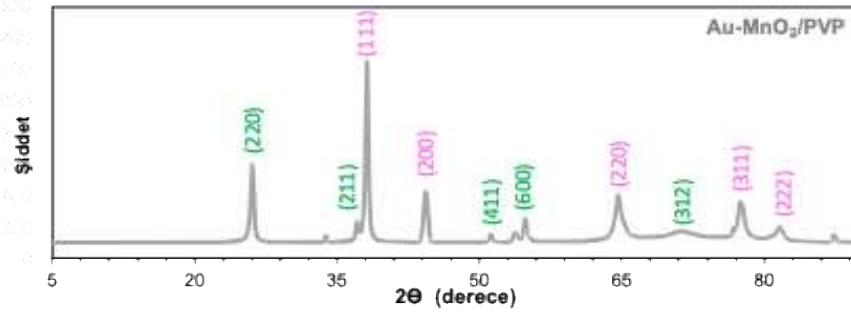
Şekil 4.50 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait UV-görünür bölge spektrumu



Şekil 4.51 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.52’te Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait XRD kırınım deseni sunulmuştur. XRD spektrumu incelendiğinde,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının karakteristik kristal fazlarını temsil eden belirgin pikler sırasıyla 26.08°, 37.26°, 51.08°, 54.96° ve 71.24° açılarında gözlemlenmiştir; bu açılar, JCPDS No. 44-0141 kartına göre sırasıyla (220), (211), (411), (600) ve (312) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Alfaruqi vd. 2016 Sannasi ve Subbian, 2020). Aynı spektrumda, Au nanotaneçiklerinin kristal fazını temsil eden tipik kırınım pikleri de 38.22°, 44.44°, 64.68°, 77.6° ve 81.7° açılarında bulunmuştur. Bu açılar, JCPDS No. 04-0784 veritabanına göre sırasıyla Au’nun (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine işaret etmektedir (Ren vd. 2015). Bu sonuçlar, sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısının hem  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> hem de Au fazlarının başarılı bir şekilde

oluşturduğunu ve yapının her iki bileşeni de ayrı fazlar olarak içerdiğini göstermektedir. Özellikle  $\alpha$ - $MnO_2$ 'ye ait kristal piklerinin, hidrotermal sentez koşullarında stabil olan iyi kristallenmiş bir yapı oluşturduğunu doğrulamakta ve PVP stabilizatörünün bu yapı üzerindeki etkisini gözler önüne sermektedir. Ayrıca, Au nanotaneçiklerinin belirgin (111) düzlemine ait  $38.22^\circ$  piki, bu fazın başarılı bir şekilde sentezlenip yapı içerisinde yer aldığını vurgulamaktadır. XRD sonuçları, SEM analizleriyle de uyumlu olarak, Au nanotaneçikleri ve  $MnO_2$  yapılarının başarılı bir şekilde bir araya geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.52 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait XRD kırınım deseni

Sentezin ikinci aşaması için, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP çözeltisi asidik bir ortamda (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.025 M DBSA) hazırlanmış, ardından anilin monomeri buz banyosunda çözeltisine eklenerek 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sürenin ardından, anilin çözeltisi damla damla eklenmiştir. Sentez boyunca kullanılan Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarı 30 veya 60 mg olarak belirlenmiştir; anilin miktarı ise (15, 30, 60 ve 120 mg) değişken olarak kullanılmıştır. Bu nedenle örnekler, kullanılan anilin miktarına göre "30-X veya 60-X" şeklinde adlandırılmıştır; burada X, kullanılan anilin monomer miktarını temsil etmektedir. Anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak sentezin son basamağında APS (ani:APS 1:1 n/n) eklenerek hazırlanan örnekler ise "30-X/APS veya 60-X/APS" şeklinde adlandırılmıştır.

Şekil 4.53a'da, Yöntem II uygulanarak hazırlanan 60-30 (Au-MnO<sub>2</sub>-PANI) örneğinin sentezine ait UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Anilin monomerinin eklenmesinden sonra, buz banyosundaki karışımın UV-görünür bölge spektrumu 'sentez başlangıcı' adıyla sunulmuştur. Anilin monomerinin eklenmesiyle birlikte PANI'ye özgü

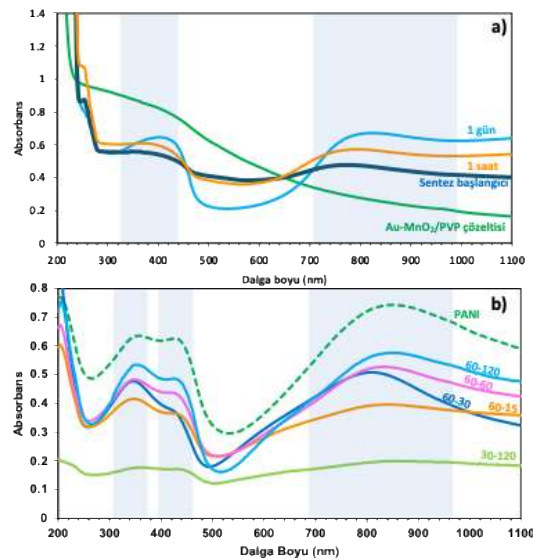
karakteristik piklerin oluşmaya başladığı görülmüştür. Bu durum, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP varlığında asidik ortamın anilin monomerini okside ederek PANI dönüşümünü başlattığını göstermektedir. Bu gözlem, literatürde MnO<sub>2</sub>'nin oksidasyon sürecine katkı sağladığına dair bilgilerle uyumludur. Anilin monomerinin oksidasyonu sırasında MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> formuna dönüşmektedir; bu da sentezlenen MnO<sub>2</sub> yapılarının bozulmasına neden olurken, aynı zamanda MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonları, yeniden anilin monomeri ile oksitlenerek MnO<sub>2</sub> yapısının yeniden oluşmasını sağlamaktadır (Sapurina vd. 2022). Bu süreç, yöntem I'de sunulan durum ile aynı şekilde işlemektedir. 1 saat ve 1 gün sonrasında alınan UV-görünür spektrumları, PANI'ye özgü karakteristik bantların giderek belirginleştiğini ve absorbans değerinin arttığını göstermiştir; bu durum, PANI oluşumunun başarılı bir şekilde ilerlediğini doğrulamaktadır.

Şekil 4.53b'de, yöntem II ile APS kullanılmadan hazırlanan örneklerin saflaştırma sonrası UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Spektrum, PANI'nin üç karakteristik absorpsiyon bandını içermektedir: 340-360 nm aralığındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektron geçişlerinden kaynaklanan omuz şeklinde pik, yalnızca pH < 7 ortamında bulunan 400-440 nm aralığındaki protonlanma ile ilişkili omuz şeklinde pik, ve protonlanma sürecinde oluşan polaronların varlığına işaret eden 780-850 nm aralığındaki yayvan pik. Hazırlanan üçlü Au-MnO<sub>2</sub>-PANI örneklerinin UV spektrumlarında bu karakteristik PANI bantlarının tümünün açıkça gözlenmesi, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkısı ile iletken PANI polimer yapısının Au-MnO<sub>2</sub>/PVP ortamında başarıyla sentezlendiğini ve elde edilen kompozitin hedeflenen yapısal özellikleri içerdiğini doğrulamaktadır.

Bu sentez yöntemi, APS kullanılmaksızın gerçekleştirilmiş olup, anilin monomerinin oksidasyon ajanı olarak doğrudan hidrotermal olarak hazırlanmış Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısı kullanılmıştır. Ancak Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısı, APS gibi güçlü bir oksidasyon ajanı olmadığından, PANI oluşumu sınırlı kalabilmektedir. Şekil 4.53b'de sunulan UV-spektrumlarında, PANI'ye özgü 400-440 nm aralığındaki protonlanma bandı, tüm örneklerde gözlemlense de, bu bandın şiddeti APS kullanılarak sentezlenen PANI'ye kıyasla daha düşüktür. Bu durum, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısının anilini oksitleyebilme kapasitesinin sınırlı olduğunu, dolayısıyla PANI polimerizasyonunun tam verimle gerçekleşmediğini göstermektedir. Ayrıca, 60 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP kullanılarak

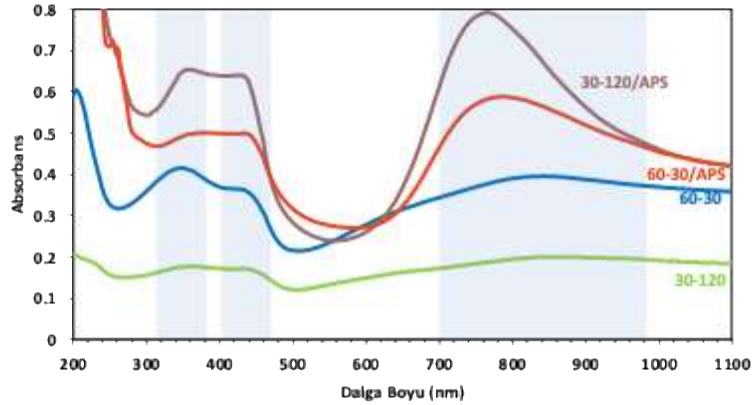
sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneklerinde, polaron geçişlerine ait 780–850 nm aralığındaki geniş absorpsiyon bandı tüm örneklerde varlığını korumuş, bu da iletken emeraldin tuzu formunun oluştuğunu göstermiştir. Bununla birlikte, 400–440 nm aralığındaki omuz şeklindeki pik, özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneklerinde daha düşük şiddet göstermiştir; bu durum, düşük anilin miktarının sınırlı protonlanmış PANI oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.

Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneklerinin karşılaştırmalı spektrum analizinde, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneğinde tüm karakteristik piklerin şiddetinin belirgin şekilde düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, aynı miktarda anilin kullanılmış olmasına rağmen, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarının yetersizliği nedeniyle anilin oksidasyonunun daha düşük seviyede gerçekleştiğini ve üretilen PANI miktarının daha az olduğunu düşündürmektedir. Bu çıkarım, sentez sonunda elde edilen ürün miktarlarıyla da doğrudan uyum göstermektedir. Görsel analizle birlikte değerlendirildiğinde, bu sonuçlar, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarının yeterliliğinin, elde edilen iletken PANI miktarı ve yapısal kalitesi açısından kritik bir parametre olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.53 a) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneğinin sentez ortamına ait UV-görünür bölge spektrumu; b) PANI ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120, 60-15, 60-30, 60-60 ve 60-120) örneklerinin saflaştırma sonrası sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.54'te, Yöntem II kullanılarak sentezlenen aynı derişimdeki Au-MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitlerinin sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları sunulmuştur. APS içermeyen Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örnekleri ile APS eklenmiş Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/ASP örnekleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Spektrumlarda, PANI'ye özgü karakteristik bantlar olan 340–360 nm ( $\pi \rightarrow \pi$  geçişi), 400–440 nm (protonlanma bandı) ve 780–850 nm (polaron bandı) net bir şekilde gözlemlenmiştir. Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS örnekleri, özellikle 780–850 nm aralığındaki polaron geçişi açısından yüksek absorbands sergilemiştir ve APS ilavesinin etkisi açıkça görülmektedir. Bu durum, APS'nin oksidatif polimerizasyonu önemli ölçüde hızlandırdığını ve iletken form olan emeraldin tuzunun oluşumunu kolaylaştırdığını göstermektedir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS örneği, tüm dalga boyu aralığında en yüksek absorbanda ulaşarak, hem PANI miktarının hem de iletken formdaki polimerin en yoğun şekilde oluştuğunu ortaya koymuştur. Genel olarak, APS'nin varlığı, PANI polimerizasyonunun verimliliğini artırmış, UV-spektrumunda daha yoğun ve net PANI bantlarının oluşmasına neden olmuştur.

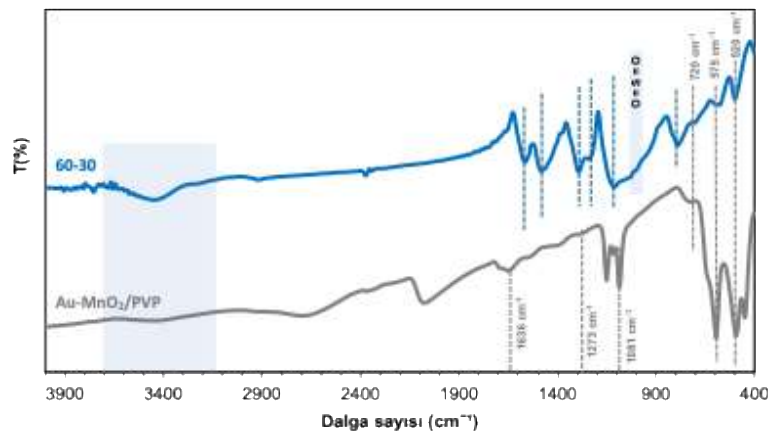


Şekil 4.54 Yöntem II uygulanarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI yapılarına (30-120, 30-120/APS ve 60-30 ve 60-30/APS) ait UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 4.55'te, yöntem II kullanılarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>/PVP ve 60-30 örneklerine ait FTIR spektrumu verilmiştir. Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, yöntem I ile hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub> yapısına ait FTIR spektrumuna (Şekil 4.41) benzer olarak  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> kristal yapısının karakteristik oktahedral Mn-O gerilme titreşimlerine karşılık gelen 520 cm<sup>-1</sup>, 575 cm<sup>-1</sup> ve 720 cm<sup>-1</sup> dalga sayılarındaki piklerin varlığı

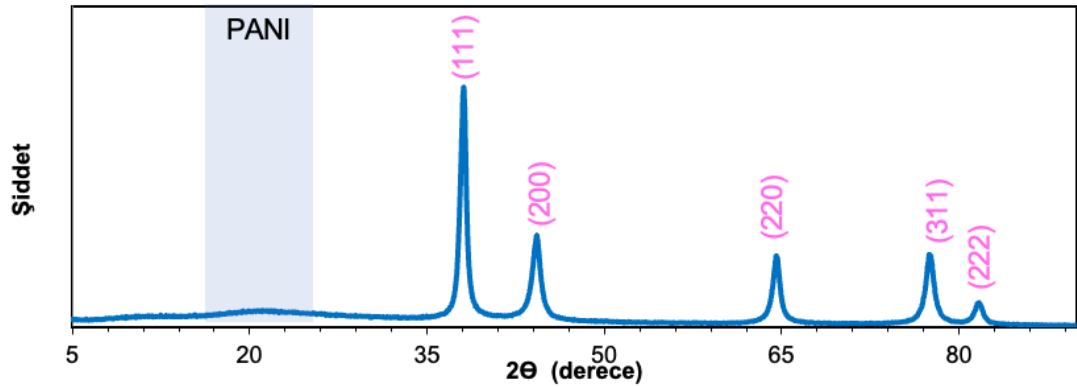
belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısının temel yapı taşlarını oluşturan MnO<sub>2</sub> yapısının  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> formunda olduğunu doğrulamaktadır. Au-MnO<sub>2</sub> sentezinde saflaştırma sonrasında hâlâ PVP kalıp kalmadığını belirlemek için FTIR spektrumunda PVP'ye özgü karakteristik titreşim bantlarını incelemeniz gerekir. Bu kapsamda en belirleyici özellik, genellikle 1650–1662 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenen pirolidon halkasına ait karbonil (C=O) gerilme titreşimidir. Karbonil bandına ek olarak, PVP'ye özgü diğer ikincil titreşim yaklaşık 1270 cm<sup>-1</sup> ve 1080 cm<sup>-1</sup> civarında görülen C–N gerilme titreşimi ve son olarak 2850–2950 cm<sup>-1</sup> aralığında yer alan CH<sub>2</sub> gerilme titreşimleri önemlidir. Au-MnO<sub>2</sub>/PVP örneğine ait FTIR spektrumunda PVP'ye özgü 1636 cm<sup>-1</sup> merkezli C=O gerilme titreşimi ve 1273 ve 1081 cm<sup>-1</sup> merkezli C-N gerilme titreşimi görülmektedir. Bu durum saflaştırma sonrası bir miktar PVP'nin yapı içerisinde kaldığını göstermektedir (Abdelghany vd. 2015, Koczur vd. 2015).

Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 nanokompozite ait FTIR spektrumu incelendiğinde ise PANI yapısının varlığını gösteren altı karakteristik pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.13). Ayrıca, nanokompozitte bulunan DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı asidik ortamdan kaynaklanan sülfonik asit grubuna ait O=S=O titreşimlerinin spektrumda omuz şeklinde belirgin bir pik oluşturduğu görülmektedir. Buna ek olarak,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısına özgü oktahedral Mn-O titreşimlerine ait karakteristik piklerin de kompozit spektrumunda var olması, PANI'nin oluşumu sırasında MnO<sub>2</sub> yapısının stabil kaldığını ve üçlü nanokompozitteki yapısal bütünlüğün korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.55 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 (60-30) örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 4.56'da, Yöntem II ile sentezlenen 60-30 örneğine ait XRD kırınım deseni verilmiştir. Kırınım deseninde,  $38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.6^\circ$ ,  $77.5^\circ$  ve  $81.7^\circ$  konumlarında sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelen karakteristik pikler tespit edilmiştir. Bu kırınım pikleri, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip altın ( $\text{Au}^0$ ) nanotaneçiklerin varlığını doğrulamaktadır ve literatürde raporlanan JCPDS kart numarası 04-0784 ile uyumludur. Bu sonuçlar, sentez ortamında  $\text{HAuCl}_4$  indirgenmesi sonucu metalik altın taneçiklerinin başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca,  $2\theta = 15^\circ\text{--}25^\circ$  aralığında geniş ve düşük şiddetli bir bandın varlığı dikkat çekicidir. Bu bölgedeki genlik, PANI amorf yapısına işaret etmektedir. XRD deseninde belirgin bir  $\text{MnO}_2$  fazına ait kırınım zirvesi gözlenmemiştir; bu durum, PANI matrisi içerisinde düşük miktarda dağılmış halde bulunmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, XRD analizi, Au nanotaneçiklerinin kristalin olarak sentezlendiğini, PANI'nin ise amorf bir fazda bulunduğunu ve bu iki fazın Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI30 örneğinde başarıyla kompozit hale getirildiğini göstermektedir.



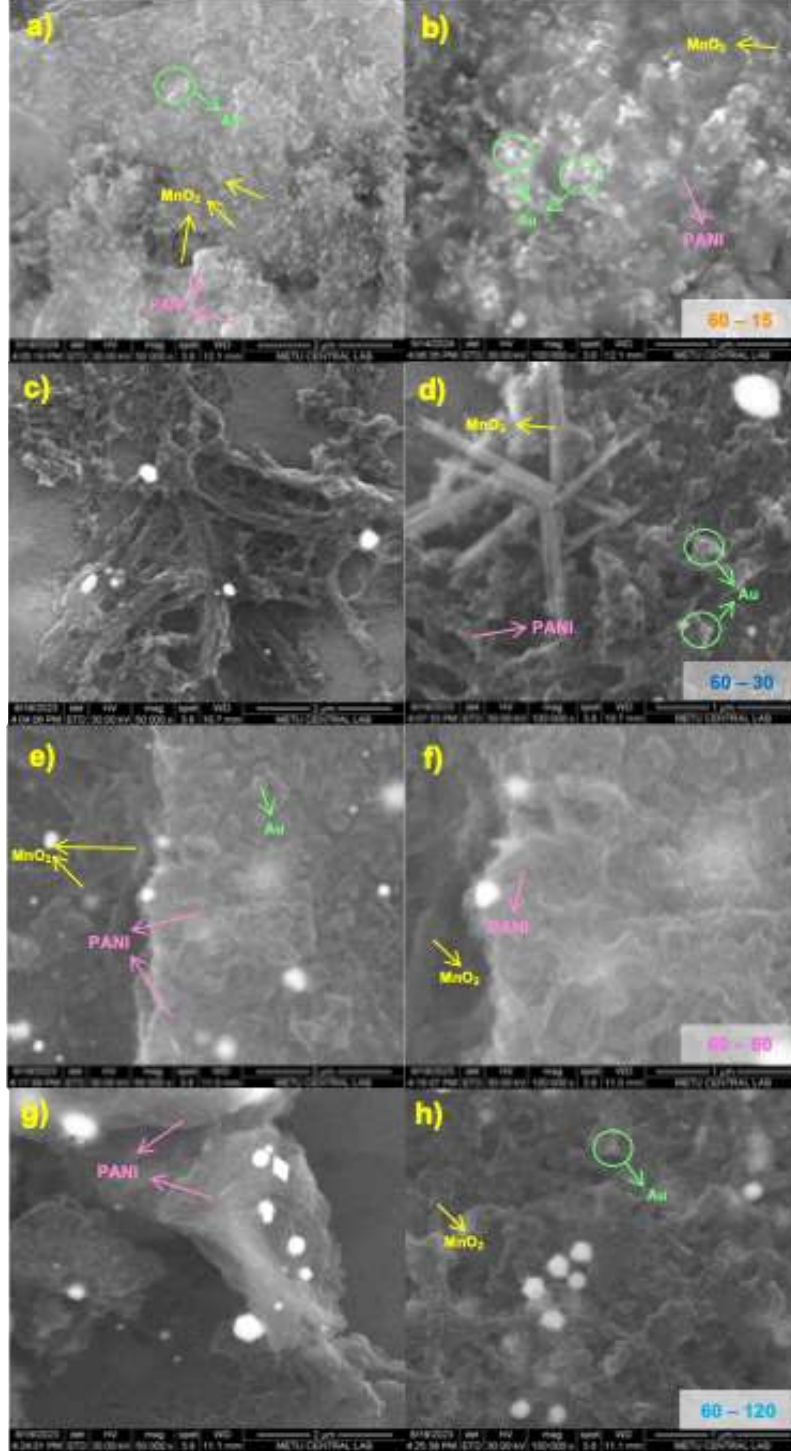
Şekil 4.56 Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI30 örneklerine ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de Yöntem II ile hazırlanan Au- $\text{MnO}_2$ -PANI üçlü nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan Au- $\text{MnO}_2$ -PANI üçlü nanokompozitlerinin morfolojik yapısını detaylı olarak ortaya koymaktadır. Bu görseller, sentezde kullanılan anilin miktarının ve APS varlığının nanokompozitlerin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini karşılaştırmalı olarak değerlendirmeye olanak sağlamaktadır. Şekil 4.57'deki SEM görüntüleri, APS kullanılmadan hazırlanan Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI15, Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI30, Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI60 ve Au- $\text{MnO}_2$ 60-PANI120 örneklerine aittir. Görsellerde, düşük anilin miktarı kullanılan Au- $\text{MnO}_2$ 60-

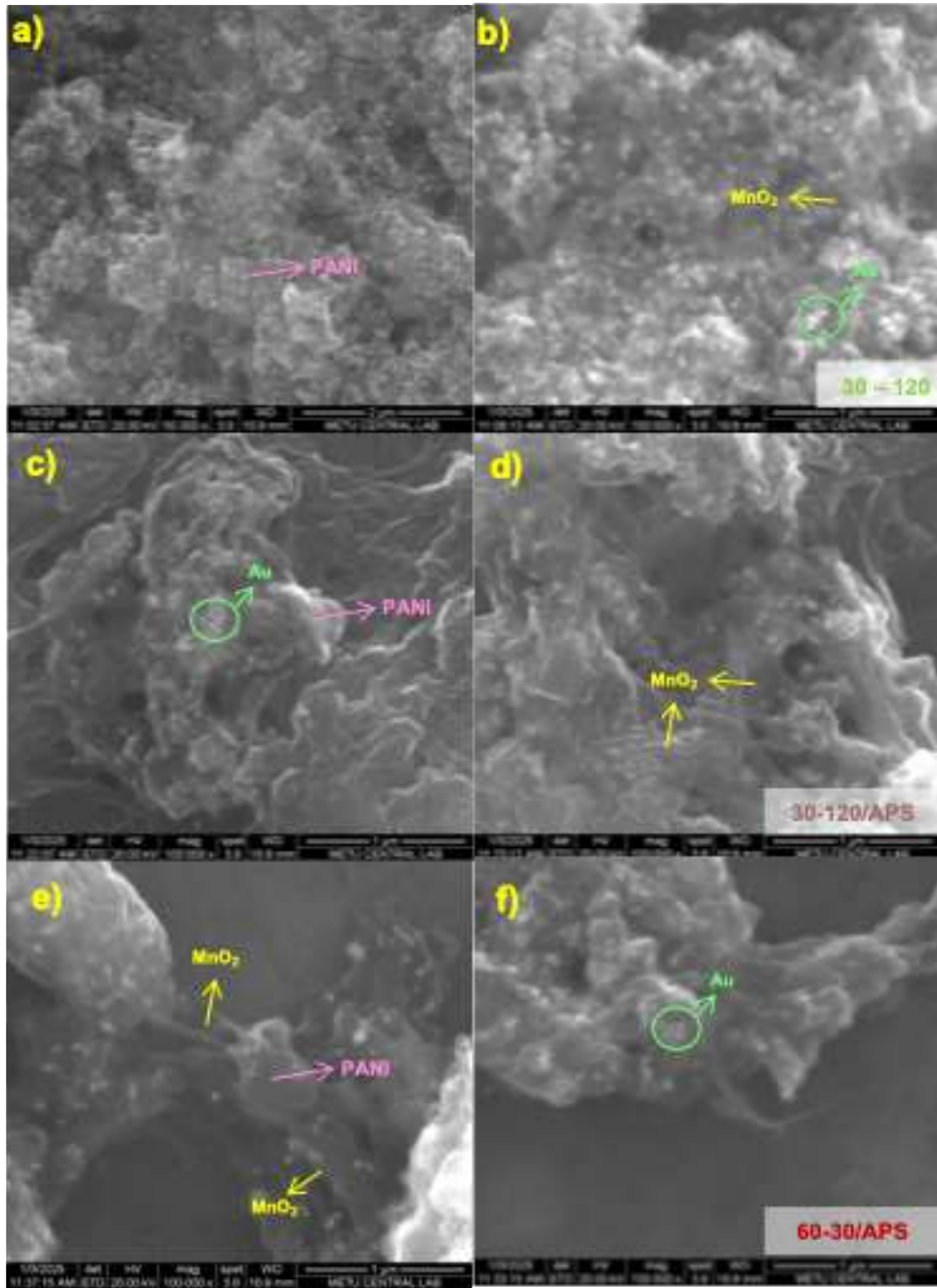
PANI15 (a,b) ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 (c,d) örneklerinde çubuksu MnO<sub>2</sub> yapıların belirginliğini koruduğu ve PANI'nın bu yapıları ince bir şekilde kapladığı dikkat çekmektedir. Bu yapı korunumu, MnO<sub>2</sub>'nin sentez sürecinde bozulmadan kalabildiğini göstermektedir. Öte yandan, daha yüksek anilin içeren Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 (e,f) ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 (g,h) örneklerinde ise MnO<sub>2</sub> yapılarının üzerinin daha kalın bir PANI tabakasıyla kaplandığı ve yapıdaki gözenekliliğin azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, tüm örneklerde Au nanotaneçiklerinin küresel formda ve homojen şekilde dağıldığı, görsellerden açıkça anlaşılmaktadır. Bu dağılım, elektrot yüzeyinde etkin yük aktarımı sağlayabilecek düzeyde iyi bir şekilde oluştuğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.58'deki SEM görüntüleri, APS kullanılarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS ve karşılaştırma açısından Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneklerine aittir. APS ilavesiyle sentezlenen örneklerde (c-f), PANI'nın yüzeye daha yoğun ve düzgün şekilde kaplandığı, daha kompakt bir morfolojiye ulaşıldığı gözlemlenmektedir. Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS örneğinde (c,d) PANI yapısının MnO<sub>2</sub> çubuklarını kısmen örttüğü, ancak yapının gözenekli formunu koruduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca, Au nanoparçacıkları bu örneklerde de homojen olarak dağılmış ve kümelenme eğilimi göstermemiştir. Bu durum, APS'nin polimerizasyon hızını artırarak daha düzgün bir polimer matrisi oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Yöntem I ile hazırlanan örneklere ait SEM görüntüleri (Şekil 4.48) ile karşılaştırıldığında, Yöntem II'nin uygulandığı örneklerde Au ve MnO<sub>2</sub> taneçiklerinin boyutlarının daha küçük ve yüzey üzerinde daha homojen bir şekilde dağıldığı açıkça gözlemlenmiştir. Yöntem I'de elde edilen örneklerde Au taneçikleri çoğunlukla kümelenmiş yapılar sergilerken, MnO<sub>2</sub> yapılarında morfolojik düzensizlikler daha belirgindir. Buna karşılık, Yöntem II ile hazırlanan kompozitlerde Au nanotaneçikleri küresel yapıda ve gömülü biçimde dağılmış, MnO<sub>2</sub> nanoçubukları ise PANI matrisi içerisinde daha kontrollü ve düzgün bir şekilde korunmuştur. Bu fark, Yöntem II'nin iki basamaklı kontrollü sentez yaklaşımının nanoyapıların morfolojisi üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymakta ve özellikle elektrot yüzeyinde yüksek aktif alan, iyi iletkenlik ve mekanik bütünlük açısından daha avantajlı bir yapı sunduğunu göstermektedir. Bu nedenle, Yöntem II ile elde edilen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitleri, morfolojik

bütünlük ve tanecik kontrolü açısından Yöntem I'e kıyasla daha üstün performans potansiyeline sahiptir.



Şekil 4.57 a,b) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15 (60-15), c,d) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 (60-30), e,f) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 (60-60) ve g,h) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 4.58 a,b) Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 (30-120), c,d) Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS (30-120/APS) ve e,f) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS (60-30/APS) örneklerine ait SEM görüntüleri

#### 4.4.2 Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitlerinin elektrokimyasal performansının incelenmesi

Tez çalışması kapsamında, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üçlü nanokompozitinin elektrokimyasal performansının incelenmesi ve iyileştirilmesi amacıyla farklı sentez stratejileri geliştirilmiştir. Bu bölümde, Yöntem I (birlikte çöktürme yöntemi) ve Yöntem II ile sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI örneklerinin karşılaştırmalı elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir.

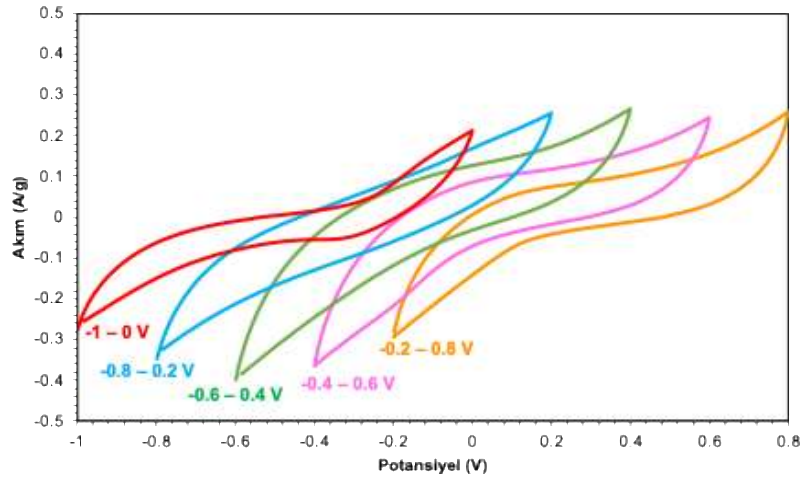
Yöntem I: Tek basamaklı birlikte çöktürme yaklaşımı

Literatürde, Au-MnO<sub>2</sub> kompozit elektrotları için çoğunlukla alkali veya nötr elektrolitlerin kullanılması önerilmektedir. Buna karşılık, PANI içeren kompozitlerde, polimerin iletken formunu koruyabilmesi için asidik elektrolitler tercih edilmektedir. Bu tez kapsamında nihai hedef yapı olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI dörtlü kompozitinin sentezine geçmeden önce, Au-MnO<sub>2</sub> elektrotlarının hem nötr (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hem de asidik (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ortamda kararlılığının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

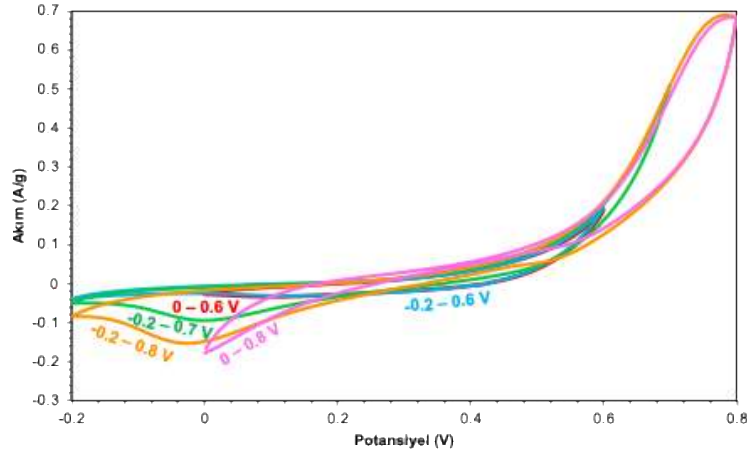
Şekil 4.59'da, Au-MnO<sub>2</sub> elektrodunun 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde 10 mV/s tarama hızında farklı potansiyel aralıklarında elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, hesaplanan özgül kapasitans değerleri sırasıyla -0.2 – 0.8 V aralığında 23.5 F/g, -0.4 – 0.6 V aralığında 28.6 F/g, -0.6 – 0.4 V aralığında 30.6 F/g, -0.8 – 0.2 V aralığında 8.6 F/g ve -1 – 0 V aralığında 14.9 F/g olarak bulunmuştur.

Şekil 4.60'da ise aynı elektrot için 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde gerçekleştirilen CV ölçümleri sunulmaktadır. Bu ortamda elde edilen özgül kapasitanslar sırasıyla -0.2 – 0.6 V aralığında 3.35 F/g, -0.2 – 0.7 V aralığında 11.8 F/g, -0.2 – 0.8 V aralığında 28.5 F/g, 0 – 0.6 V aralığında 3.15 F/g ve 0 – 0.8 V aralığında 28.1 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu iki elektrolit ortamı karşılaştırıldığında, 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Au-MnO<sub>2</sub> elektrodu daha simetrik CV eğrileri ve daha kararlı redoks davranışı sergilemiş, bu da nötr ortamda MnO<sub>2</sub>'nin kararlılığını koruduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında elde edilen CV eğrileri incelendiğinde, potansiyel penceresi 0.6 V'un üzerine çıktığında CV eğrilerinde belirgin bir simetri kaybı ve eğri formunun bozulduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.60). Bu durum, elektrot yüzeyinde psödokapasitif mekanizmanın bozulmaya başladığını ve muhtemelen Au-MnO<sub>2</sub> yapısında elektrokimyasal kararsızlıkların geliştiğini göstermektedir. Özellikle 0.6–0.8 V aralığında eğrilerin asimetrik hale gelmesi, redoks çiftlerinin tersinirliğinin azaldığını ve elektrotun sürekli yük boşaltma döngüsüne direnç gösteremediğini işaret etmektedir. Bu sonuç, asidik ortamda H<sup>+</sup> iyonlarının katkısıyla belirli bir noktaya kadar kapasitans artışı sağlansa da daha yüksek potansiyel uygulamalarında elektrot yapısında bozulma riskinin arttığını göstermektedir. Dolayısıyla, Au-MnO<sub>2</sub> elektrotları için 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanıldığında optimum çalışma potansiyel penceresinin –0.2 – 0.8 V aralığında sınırlanması, hem yüksek kapasitans değerleri elde edilmesi hem de yapısal kararlılığın korunması açısından önem arz etmektedir.



Şekil 4.59 Au-MnO<sub>2</sub> elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri

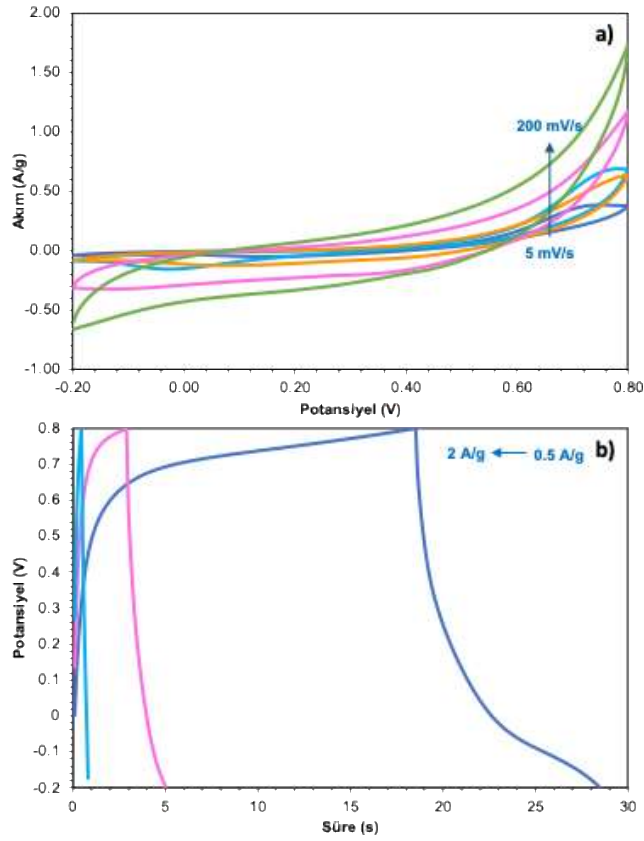


Şekil 4.60 Au-MnO<sub>2</sub> elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralığındaki CV eğrileri

Au-MnO<sub>2</sub> elektrodunun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı tarama hızlarındaki (5 - 200 mV/s) CV profilleri Şekil 4.61a'da verilmiştir. 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s hızlarda elde edilen özgül kapasitans değerleri sırasıyla 37.4 F/g, 28.5 F/g, 10.6 F/g, 6.92 F/g, 4.9 F/g ve 3.74 F/g olarak kaydedilmiştir. Au-MnO<sub>2</sub> elektrot, yüksek tarama hızlarında teorik kapasitansının yaklaşık %10'unu korumuştur; bu durum, elektrotun düşük hız kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, daha yüksek tarama hızlarında elektrolit iyonlarının elektrotun iç bölgelerine ulaşamaması nedeniyle yük aktarımının sınırlanmasıyla açıklanabilir. Yüksek tarama hızlarında özgül kapasitans değerlerindeki düşüş, elektrotun yalnızca yüzeyine yakın bölgelere sınırlı yük aktarımı olabileceğine işaret etmektedir. Örneğe ait SEM görüntüsü (Şekil 4.46) incelendiğinde, asidik ortamda ve herhangi bir stabilizör ajan kullanılmadığı durumda Au ve MnO<sub>2</sub> yapısının eş anlı sentezi sırasında aglomere bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. Elde edilen aglomere yapının, yük aktarımının sadece yüzey bölgesine sınırlı kalmasına neden olduğu düşünülmüştür.

Au-MnO<sub>2</sub> elektrodunun farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 - 2 A/g) GŞD eğrileri Şekil 4.61b'de gösterilmiştir. Bu analizde, elde edilen elektrota ait kapasitans değerleri sırasıyla 11.27 F/g, 5.07 F/g ve 1.82 F/g olarak hesaplanmıştır. Kapasitans değerlerindeki bu azalma, yüksek akım yoğunluğunda iyonların yalnızca elektrot yüzeyinde aktif olarak şarj-deşarj sürecine katılmasından kaynaklanmaktadır; bu durum,

yüksek akımda enerji yoğunluğunun sınırlı kalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, deşarj sırasında kaydedilen 120.7 mV, 207.9 mV ve 421.4 mV'lik IR düşüşleri, Au-MnO<sub>2</sub> elektrotunun iç direncini ve yük aktarım direncini yansıtmaktadır. Bu direnç bileşenleri, özellikle yüksek akım yoğunluklarında artan IR düşüşüne yol açarak, enerji kaybını artırmaktadır. GŞD analizlerinde, redoks kapasitansı gösteren Au-MnO<sub>2</sub> elektrodunun 0.5 A/g akım yoğunluğundaki eğrisinde gözlemlenen belirgin sapsmalar, redoks süreçlerinin etkisini net bir şekilde ortaya koymaktadır (Şekil 4.61b). Hem şarj hem de deşarj eğrilerinde gözlenen üçgen şekilden sapsmalar, elektrotun şarj ve deşarj sırasında redoks kapasitansına katkıda bulunan dinamik özelliklere sahip olduğunu ve redoks tepkimelerinin kapasitans değerini artırdığına işaret etmektedir.

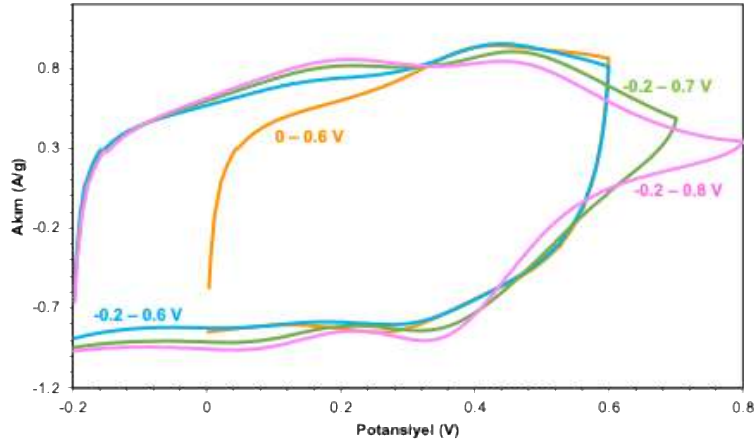


Şekil 4.61 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO<sub>2</sub> elektrotunun a) farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri ve b) farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri

Süperkapasitörlerin verimli çalışabilmesi için çeşitli özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler arasında yüksek özgül kapasitans, geniş bir potansiyel

aralığında çalışma ve kimyasal kararlılık, hızlı elektron ve iyon taşınımı sağlayan yüksek geçirgenlik, iyon adsorpsiyonu ve redoks tepkimeleri için geniş bir yüzey alanı yer almaktadır. Ayrıca, yüzey ve yüzeye yakın redoks süreçlerinde yüksek tersinirlik, hızlı performans yeteneği, yüksek döngü kararlılığı, kararlı elektrot yapısı ve etkin elektrot/elektrolit teması, süperkapasitörlerin performanslarını artıran başlıca faktörlerdir (Meena vd. 2024). Bu kapsamda tez çalışmasında, yüksek özgül kapasitans sergileyen PANI'e için 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile -0.2 – 0.8 V çalışma potansiyel aralığı seçilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan diğer örneklerin bu potansiyel aralığında kararlı kalması ve yüksek özgül kapasitans sergilemesi oldukça önemlidir. Bir elektrot malzemesi, yüzey ve yakın yüzey redoks süreçlerinin geri dönüşlülüğünü koruyarak, mümkün olan en geniş potansiyel aralıkta çalışmalıdır. Bu nedenle, kararlılık ve kapasitans değerleri, süperkapasitör performansının değerlendirilmesi için kilit parametreler olarak öne çıkmaktadır.

Yöntem I ile hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI<sub>4</sub> örneğine ait elektrokimyasal karakterizasyon, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde simetrik sistemde iki elektrotlu hücrede farklı potansiyel aralıklarında CV analizi ile gerçekleştirilmiştir. 0 – 0.6, -0.2 – 0.6, -0.2 – 0.7 ve -0.2 – 0.8 V potansiyel aralıklarında elde edilen CV eğrileri Şekil 4.62'de gösterilmiştir. Bu potansiyel aralıklarında belirlenen özgül kapasitans değerleri sırasıyla 253.2, 273.4, 257.6 ve 234.6 F/g olarak kaydedilmiştir. Tez çalışmasında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile tercih edilen çalışma potansiyel aralığı -0.2 – 0.8 V olup, elektrot bu aralıkta diğer potansiyel aralıklarına kıyasla biraz daha düşük kapasitans değerleri sergilese de kararlılığını korumuştur. Ayrıca -0.2 – 0.8 V potansiyel aralığının çalışma voltaj aralığı olarak uygulanması potansiyel penceresini genişlettiği için hücrenin enerji yoğunluğunu daha dar potansiyel aralıklara göre artırmaktadır (Eşitlik 3.4). Ek olarak, bu potansiyel aralığındaki CV eğrisi incelendiğinde, PANI'ye özgü olan 0.2 V civarındaki lökoemeraldin/emeraldin dönüşümü ile yaklaşık 0.5 V civarındaki emeraldin/peknigranilin dönüşümüne karşılık gelen karakteristik iki çift pik gözlemlenmiştir. Bu karakteristik dönüşümler, PANI'nin elektrokimyasal süreçlerde aktif rol oynadığını ve redoks tepkimelerine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Yöntem I kullanılarak sentezlenen diğer örneklerin de elektrokimyasal ölçümleri -0.2 – 0.8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



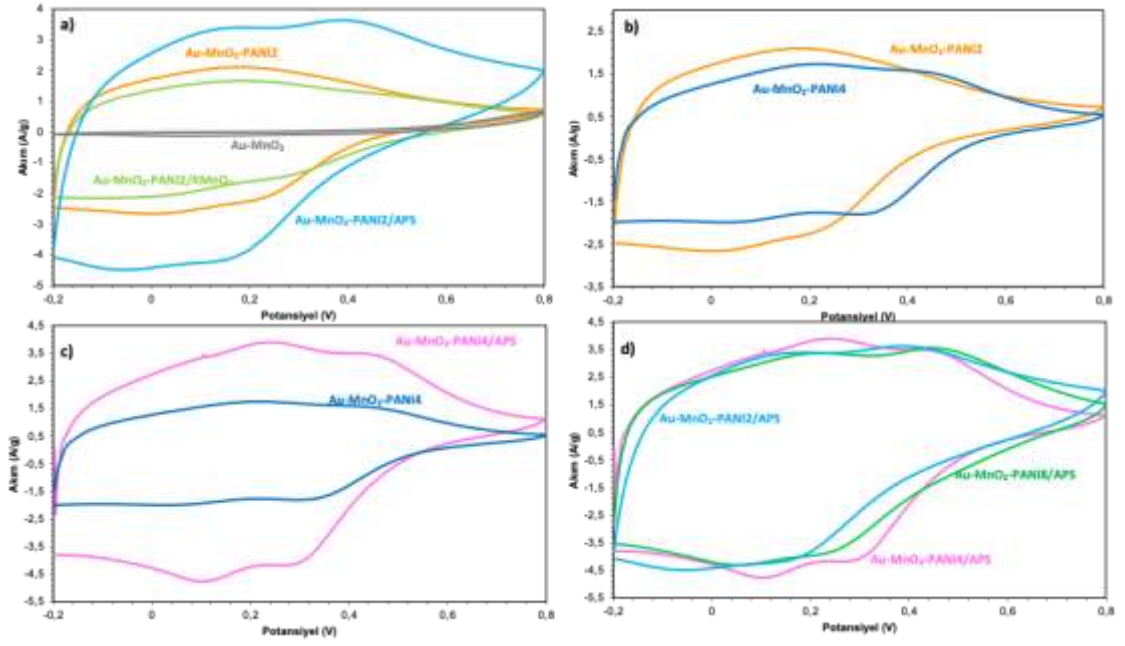
Şekil 4.62 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun 10 mV/s tarama hızında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralığındaki CV eğrileri

Şekil 4.63a'da, Au-MnO<sub>2</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS elektrotlarına ait, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içerisinde 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Bu elektrotlara ait özgül kapasitans değerleri sırasıyla 10.6, 222.9, 265.4 ve 434.1 F/g olarak belirlenmiştir. Tüm örneklerde anilin monomer miktarı sabit tutulmuş, ancak Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS örneği dışında diğer iki kompozitte oksidasyon ajanı olarak APS kullanılmamıştır. Üçlü yapılar karşılaştırıldığında, en yüksek özgül kapasitans değerine Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS elektrodu ulaşmıştır. Bu üstün performansın nedeni, UV-görünür bölge spektrumları ve SEM görüntüleriyle desteklenmiş, bu analizler, APS kullanımıyla sentezlenen yapının diğerlerine kıyasla daha yüksek oranda PANI içerdiğini ortaya koymuştur. PANI'nin iyi bilinen yüksek özgül kapasitans özelliği sayesinde, bu artan içerik elektrotun enerji depolama kapasitesini önemli ölçüde yükseltmiş ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 elektroduna göre daha yüksek bir elektroaktif yüzey alanı ve iletkenlik sağlamıştır. Bu sonuçlar, APS'nin oksidatif polimerizasyon sürecini daha verimli bir şekilde yönlendirerek elektrot performansını artırmada kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 örneğinde kullanılan anilin monomer miktarı iki katına çıkarılarak Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 nanokompoziti elde edilmiştir. Şekil 4.63b'de, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 örneklerinin 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Anilin monomer miktarı artırılmasına rağmen, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrodunun özgül kapasitans değeri 234.8 F/g olarak düşüş göstermiştir. Bu sentezlerde anilin monomerinin oksidasyonunda H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> rol

oyunmaktadır. Anilin ile tepkimeye giren  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  oluşumuna katkıda bulunurken,  $\text{MnCl}_2$  ile tepkimeye girdiğinde de  $\text{MnO}_2$  yapısı oluşmaktadır. Ancak, bu süreçte oluşan  $\text{MnO}_2$  parçacıkları, APS gibi güçlü bir oksidasyon ajanı bulunmadığında anilin ile tekrar tepkimeye girerek stabil kalamayıp  $\text{MnO}_4^-$  tuzlarına geri dönüşmektedir.  $\text{MnO}_2$ , elektrot malzemesinde ek redoks kapasitansı sağlayarak ve yüzey alanını genişleterek elektrot-elektrolit temasını güçlendirmesi istenen bir bileşendir. Ancak, anilin miktarının artması nedeniyle  $\text{MnO}_2$  taneciklerinin yüzey kısmının tuz haline dönüşmesi, özgül kapasitans değerinde azalmaya neden olmuştur. Her ne kadar UV-görünür bölge spektrumu ve SEM görselleri, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4 örneğinin PANI miktarının Au- $\text{MnO}_2$ -PANI2 örneğine göre daha fazla olduğunu gösterse de bu artış özgül kapasitans üzerinde yeterince etkili olmamıştır.

Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4 elektrot malzemesinin sentezinde APS'nin eklenmesiyle elde edilen Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS örneğine ait CV eğrisi Şekil 4.63c'de sunulmuştur. Özgül kapasitans değerleri, CV eğrisi altında kalan alanla doğru orantılı olarak belirlenir (Eşitlik 3.2). Şekil 4.63c'de, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4 ve Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS elektrotlarının kapasitif davranışları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS örneğinin, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4 elektroduna kıyasla daha yüksek özgül kapasitans değerine sahip olduğu belirgin şekilde görülmektedir. Eşitlik 3.2 kullanılarak yapılan hesaplamada, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS örneğinin özgül kapasitans değeri 511 F/g olarak belirlenmiştir. Bu, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4 elektrodunun kapasitans değerinin yaklaşık 2.17 katıdır.

Şekil 4.63d, APS kullanılarak sentezlenen ve anilin: $\text{KMnO}_4$  molar oranları sırasıyla 1:2, 1:4 ve 1:8 olarak ayarlanmış Au- $\text{MnO}_2$ -PANI2/APS, Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS ve Au- $\text{MnO}_2$ -PANI8/APS örneklerinin 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV analiz sonuçlarını göstermektedir. Bu elektrotların özgül kapasitans değerleri sırasıyla 434.1, 511 ve 492.9 F/g olarak belirlenmiştir. En yüksek özgül kapasitans değerine sahip elektrotun Au- $\text{MnO}_2$ -PANI4/APS olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, PANI miktarı ve APS'nin varlığının kapasitans performansını önemli ölçüde artırdığını ve APS ile stabilize edilen  $\text{MnO}_2$  yapılarının kapasitif özellikleri iyileştirdiğini göstermektedir. Özellikle, APS katkısı ve anilin miktarının optimize edilmesi, elektrot malzemesinin performansında belirgin bir artış sağlamaktadır.

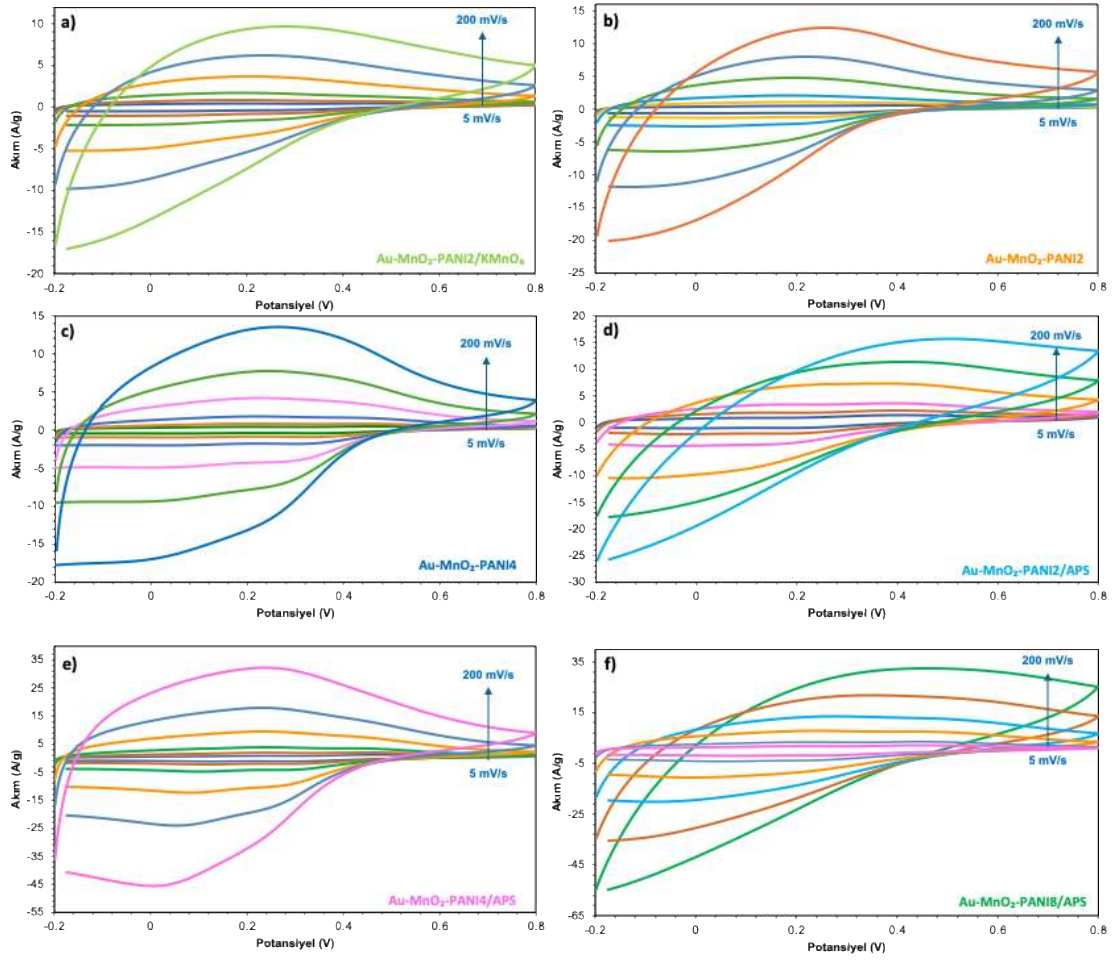


Şekil 4.63 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde 20 mV/s tarama hızında a) Au-MnO<sub>2</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS elektrotları, b) farklı Au:ani molar oranlarına sahip Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotları, c) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarına ait CV eğrileri ve d) farklı Au:ani molar oranlarına sahip Au-MnO<sub>2</sub>-PANI/APS elektrotları

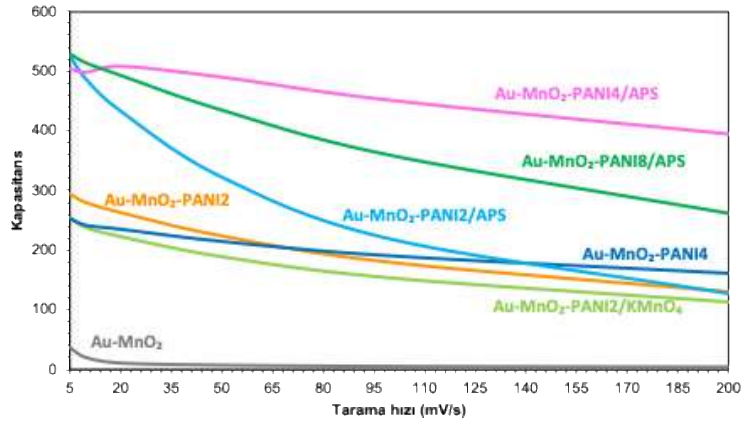
Süperkapasitör uygulamaları için elektrotların sadece yüksek kapasitans değeri sağlaması yeterli değildir; performans değerlendirmesinde, yüksek tarama hızlarında da kapasitans değerinin korunması önemli bir faktördür. Bu kapsamda, yöntem I ile sentezlenen tüm üçlü kompozitlerin, 5 – 200 mV/s tarama hızları arasındaki CV eğrileri Şekil 4.64'te verilmiştir. Tarama hızı 5 mV/s'den 200 mV/s'ye çıkarıldığında elektrotların özgül kapasitans değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bu azalmalar sırasıyla; Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> için 254.8 F/g'dan 112.9 F/g'a (Şekil 4.64a), Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 için 304.2 F/g'dan 131.9 F/g'a (Şekil 4.64b), Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 için 252.8 F/g'dan 160.8 F/g'a (Şekil 4.64c), Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS için 536.8 F/g'dan 129.4 F/g'a (Şekil 4.64d), Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS için 503 F/g'dan 395 F/g'a (Şekil 4.64e) ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS için 528.8 F/g'dan 261.3 F/g'a (Şekil 4.64f) düşmüştür. Bu sonuçlara göre, elektrotlar sırasıyla kapasitanslarının %44.3, %43.4, %63.6, %24.1, %78.5 ve %49.4'ünü korumuştur (Şekil 4.65). Au-MnO<sub>2</sub> ikili yapısı kapasitansının %10'unu korurken, yapıya PANI eklenmesiyle kapasitans kararlılığının belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu, 20 mV/s

tarama hızında en yüksek kapasitansa sahip elektrot olarak öne çıkmış ve 5 – 200 mV/s tarama hızları arasında kapasitansının oldukça büyük bir kısmını korumuştur. Bu durum, yapının hızlı tarama hızlarında bile yüksek enerji depolama kapasitesini koruyabildiğini, yüksek tarama hızının oluşturduğu difüzyon kısıtlamalarına rağmen üstün hız performansı ortaya koyduğunu ve pratik uygulamalarda avantaj sağlayacağını göstermektedir.

Ayrıca, Şekil 4.64e'deki Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun CV eğrisi incelendiğinde, yüksek tarama hızlarında bile PANI yapısına özgü 0.2 V civarındaki lökoemeraldin/emeraldin ve yaklaşık 0.5 V civarındaki emeraldin/permanganilin geçişlerine karşılık gelen iki karakteristik pik, diğer elektrot malzemelerine göre daha belirgin olarak gözlemlenmiştir. Bu durum, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun yüksek elektrokimyasal kararlılığa, hızlı redoks geçişleri için uygun bir yapıya sahip olduğunu ve elektrot yüzeyinde etkin redoks süreçlerinin devam ettiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, PANI'nın varlığının ve APS kullanılarak sentezlenmesinin süperkapasitör performansını optimize ettiğini ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS kompozitinin yüksek kapasitans ile kararlılığı bir arada sunarak gelişmiş bir elektrot materyali olarak öne çıktığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.64 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2, c) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4, d) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, e) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve f) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotların farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri

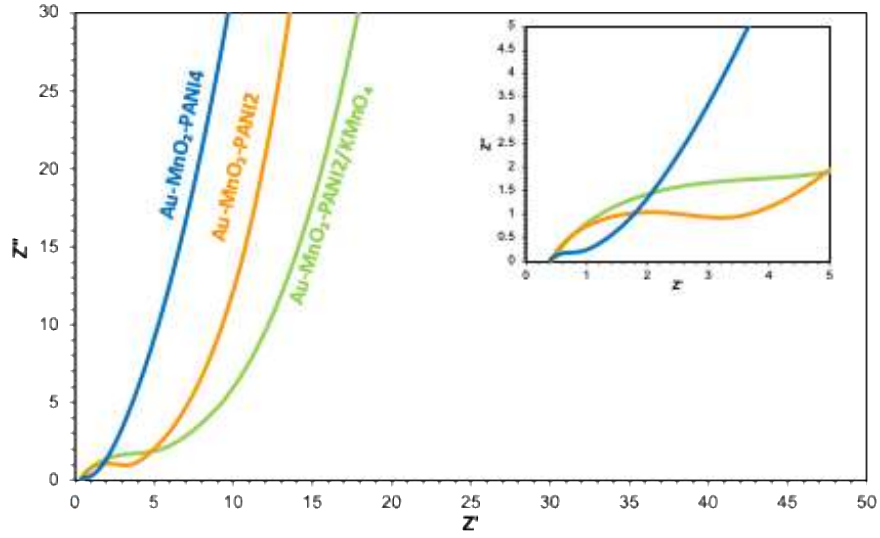


Şekil 4.65 Au-MnO<sub>2</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarının kapasitans değerlerinin tarama hızına göre değişimi

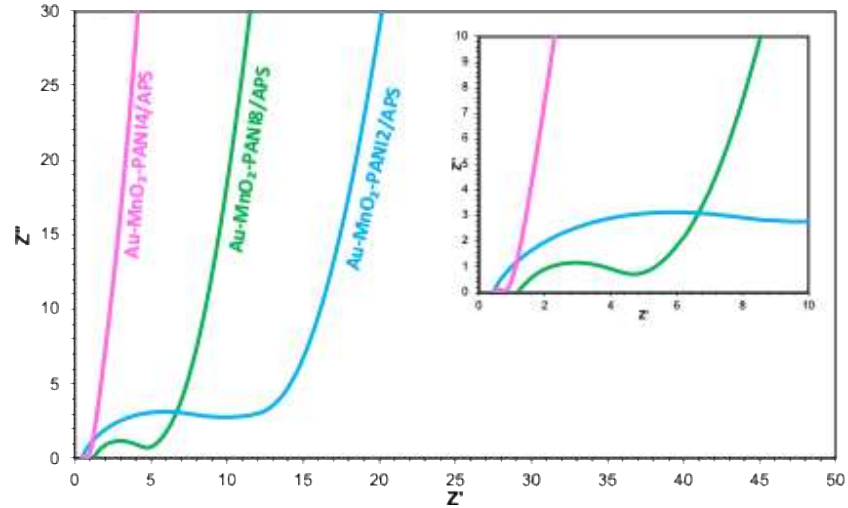
1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak iki elektrotlu sistemde yapılan EIS analizinde, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotlarının Nyquist grafikleri Şekil 4.66'da, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarının Nyquist grafikleri ise Şekil 4.67'de sunulmuştur. Yüksek frekans bölgesinde, impedans spektrumunun gerçek eksenini kesiştiği nokta olan ESR değerleri sırasıyla Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotları için 0.483 Ω, 0.476 Ω ve 0.429 Ω olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotları için ESR değerleri sırasıyla 0.545 Ω, 0.502 Ω ve 1.393 Ω'dur. Elektrolitin iyonik direnci, elektroaktif malzemenin kendi direnci ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci bu ESR değerlerine katkı sağlamaktadır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS örneği dışında, tüm elektrotlar 1 Ω'dan düşük ESR değerlerine sahip olup, bu durum elektrotların elektrolit ile düşük dirençli bir etkileşime sahip olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde R<sub>ct</sub>'yi temsil eden yarım dairelerden elde edilen değerler, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 için sırasıyla 3.33 Ω, 2.4 Ω ve 0.42 Ω olarak ölçülmüştür. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS için ise R<sub>ct</sub> değerleri sırasıyla 7.03 Ω, 0.25 Ω ve 2.91 Ω'dur. Bu sonuçlar Çizelge 4.9'de özetlenmiştir.

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının oldukça düşük R<sub>ct</sub> değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu düşük R<sub>ct</sub> değeri, filmin yüzey morfolojisinin homojen bir yapı, ince film morfolojisinden ileri gelen düşük iyon aktarım göç uzaklığı ve gözenekli küresel tanelerden oluştuğunu göstermekte ve bu sayede elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yük aktarımını kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda yüksek elektriksel iletkenlik ve daha hızlı anodik tepkime gerçekleştiğinin de bir göstergesidir. Bir elektrotun enerji depolama kapasitesi, elektroaktif yüzey alanına bağlıdır ve bu alan R<sub>ct</sub> ile ters orantılıdır (Hong vd. 2019, Majumdar 2020, Wu vd. 2020). Au ve α-MnO<sub>2</sub> yapılarının PANI ile birlikte kullanımı, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının elektroaktif yüzey alanını artırdığı yorumu yapılabilir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu, en büyük elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir.

Nyquist grafiğinin düşük frekans bölgesinde gözlemlenen doğru, elektrotun kapasitif davranışını yansıtmaktadır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlarının düşük frekanslardaki eğrilerinin eğimi, ideal bir kapasitör davranışına daha yakın olduğunu göstermektedir. Diğer elektrotlara kıyasla Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotlar, kapasitans performansı açısından daha üstün bir yapı sergilemiştir.



Şekil 4.66 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotlarının 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri



Şekil 4.67 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarının 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri

Bu tez çalışması kapsamında Au-MnO<sub>2</sub>-PANI yapısına paralel olarak MnO<sub>2</sub>-PANI sentezi de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, en iyi elektrokimyasal performansı MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun gösterdiği belirlenmiştir. MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun 20 mV/s tarama hızındaki özgül kapasitansı 473 F/g olarak ölçülmüş ve 5 – 200 mV/s tarama hızları arasında kapasitansının %43.4'ünü koruduğu saptanmıştır. Ayrıca, Nyquist analizi sonuçları, elektrotun ESR değerinin 0.81  $\Omega$  ve R<sub>ct</sub> değerinin 2.2  $\Omega$  olduğunu ortaya koymuştur (Çizelge 4.8). Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun incelenmesi sonucunda, yapıya Au nanotaniciklerinin eklenmesinin elektrokimyasal performans üzerinde belirgin bir iyileştirme sağladığı görülmüştür (Çizelge 4.10). Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun 20 mV/s tarama hızındaki özgül kapasitansı 511 F/g'a yükselmiş ve kapasitansını 5 – 200 mV/s tarama hızları arasında %78.5 oranında koruduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Nyquist analizine göre ESR değeri 0.502  $\Omega$ , R<sub>ct</sub> değeri ise 0.25  $\Omega$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler, Au nanotaniciklerinin yapıya eklenmesinin, ESR ve R<sub>ct</sub> değerlerinin düşmesine ve dolayısıyla daha yüksek iletkenlik ile daha verimli bir yük aktarımı sağladığını göstermektedir.

Au nanotaniciklerinin yapıya dahil edilmesi, kompozit iletkenliğinin artırılmasına, polimer yapılarının ince film olarak üretilmesine dolayısıyla daha fazla elektroaktif alanın kullanılmasına yol açarak, elektrokimyasal tepkimeleri hızlandırdığı düşünülmüştür. Özellikle R<sub>ct</sub>'nin çok düşük olması, yüzey morfolojisinin elektrokimyasal süreç için daha uygun hale getirildiğini ve gözenekli yapının yük aktarımını kolaylaştırdığını göstermektedir. Bu da elektrotun hem yüksek özgül kapasitans hem de hız kararlılığı açısından daha üstün performans sergilemesine neden olmuştur. ESR'nin azalması ise elektrot malzemesi ile elektrolit arasında daha iyi bir iyon aktarımı sağladığını ve düşük temas direncinin olduğunu doğrulamaktadır. Sonuç olarak, Au nanotaniciklerinin eklenmesiyle, MnO<sub>2</sub>-PANI yapılarında gözlemlenen kapasitans ve hız kararlılığındaki artışın, süperkapasitör uygulamaları için büyük bir avantaj sağladığı söylenebilir.

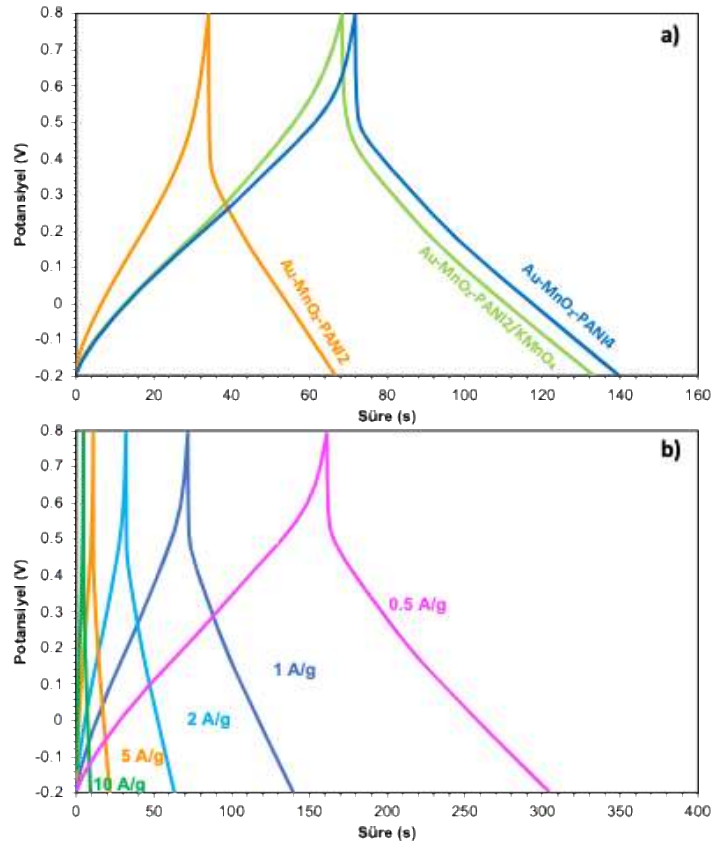
Çizelge 4.9 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait CV ve EIS analiz sonuçları

Elektrot	ESR (Ω)	R <sub>et</sub> (Ω)	Kapasitans (Fg <sup>-1</sup> )	Hız kararlılığı (5-200 mV/s)
			@ 20 mVs <sup>-1</sup>	
Au-MnO <sub>2</sub>	-	-	28.5	% 10
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub>	0.483	3.33	222.9	% 44.3
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2	0.476	2.4	265.4	% 43.4
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI4	0.429	0.42	234.8	% 63.6
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS	0.545	7.03	434.1	% 24.1
<b>Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS</b>	<b>0.502</b>	<b>0.25</b>	<b>511.0</b>	<b>% 78.5</b>
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS	1.393	2.91	492.9	% 49.4

Doktora çalışmasının bu bölümünde, sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğunda -0.2 ile 0.8 V arasında çalışma voltajında elde edilen GŞD eğrileri Şekil 4.68a'da sunulmuştur. Bu eğriler kullanılarak, elektrotların özgül kapasitans değerleri sırasıyla 138.2 F/g, 170.7 F/g ve 155.2 F/g olarak bulunmuştur. 1 A/g akım yoğunluğunda IR düşüş değerleri ise Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub> elektrotu için 115 mV, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 için 161.7 mV ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 için 125 mV olarak belirlenmiştir. Bu IR drop değerlerinin birbirine yakın olması, elektrotların benzer ESR değerlerine sahip olduğunu ve aynı derecede iyonik direnç göstermeleridir.

En yüksek özgül kapasitansı sergileyen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotu için, 0.5 – 10 A/g aralığındaki akım yoğunluklarında elde edilen GŞD eğrileri Şekil 4.68b'de sunulmuştur. Bu elektrotun özgül kapasitans değerleri sırasıyla 0.5 A/g için 155.6 F/g, 1 A/g için 155.2 F/g, 2 A/g için 157.9 F/g, 5 A/g için 158.1 F/g ve 10 A/g için 149.9 F/g olarak hesaplanmıştır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun, akım yoğunluğu 20 kat artırıldığında (0.5 A/g'den 10 A/g'e) kapasitansının %96.3'ünü koruduğu tespit edilmiştir. Bu, elektrotun yüksek hız kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, akım yoğunluğu daha da artırılarak 100 A/g seviyesine çıkarıldığında, özgül kapasitansın 77.9 F/g'ye kadar düştüğü gözlemlenmiş olup, bu durumda elektrotun hız kararlılığı %50 seviyesinde kalmıştır. Bu sonuçlar, elektrotun çok yüksek akım yoğunluklarında dahi kapasitesini koruma potansiyeli olduğunu, ancak belirli bir noktada hız kararlılığında önemli bir düşüş yaşandığını göstermektedir.

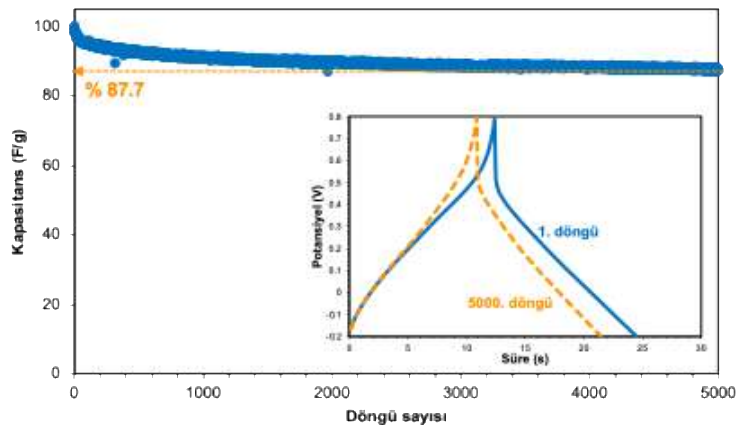
Yapıya dahil edilen Au nanotaneçikleri, elektrotun hız kararlılığını ve özgül kapasitansını önemli ölçüde artırmıştır. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun, 10 A/g akım yoğunluğunda bile %96.3 kapasitans koruma oranına ulaşması, bu nanotaneçiklerin malzeme yapısına kattığı iletkenliğin ve daha etkin bir yük aktarımının doğrudan göstergesidir. Düşük ESR ve IR drop değerleri, iyon aktarımını kolaylaştıran daha iyi bir temas yüzeyi sağlandığını ortaya koymaktadır. Ancak 100 A/g gibi aşırı yüksek akım yoğunluklarında kapasitenin %50'ye kadar düşmesi, yapıdaki hız kararlılığının belirli limitler altında yüksek performans gösterdiğini, fakat çok yüksek akımlarda dirençli bir davranış sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu durum, yapının yüksek güç yoğunluğu gerektiren uygulamalarda etkin olabileceğini, ancak belirli sınırların üzerinde, difüzyon kısıtlamalarının daha belirgin olmasına yol açtığı ve hız performansının sınırlı kalabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.68 a) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/KMnO<sub>4</sub>, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri; b) Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki (0.5 – 10 A/g) GŞD eğrileri

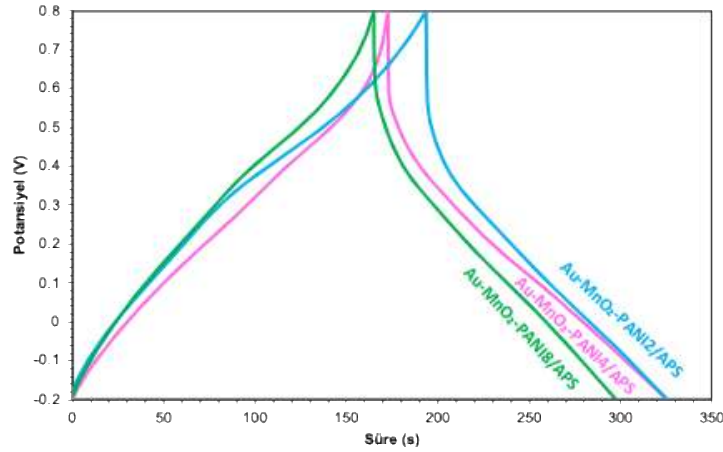
Süperkapasitör olarak uygulanabilirliğin önemli bir parametresi de elektrotların uzun döngü ömrüne sahip olmasıdır. Bu bağlamda, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrodunun döngü sayısına göre kapasitansındaki değişim, Şekil 4.69’da gösterilmiştir. Elektrot, 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 5000 tekrarlı döngü sonunda kapasitansının %87.7’sini korumuştur. Ayrıca, Şekil 4.69’da ilk ve 5000. döngülere ait GŞD eğrileri de sunulmuştur. Eğrilerin benzer eğilimde seyretmesi, elektrot malzemesinin kararlılığını koruduğunu ve uzun döngüler boyunca stabil kaldığını göstermektedir.

Elektrot malzemesinin, geniş yüzey alanına ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahip bir karbon malzemesi içermemesine rağmen, yüksek döngü kararlılığı sergilediği belirlenmiştir. Bu üstün döngü kararlılığının arkasındaki temel nedenlerden birinin, polimer matrisi içerisinde bulunan Au ve MnO<sub>2</sub> nanoyapılarının tekrarlı şarj-deşarj döngüleri sırasında polimerik yapının şişme ve büzülmesini sınırlaması olduğu düşünülmektedir (Li vd. 2009, Ibanez vd. 2018) Özellikle, KMnO<sub>4</sub>’ün anilinin oksidasyon ajanı olarak kullanıldığı eşzamanlı yöntemle hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrodu, Au ve MnO<sub>2</sub> yapılarının genellikle düşük iletkenlik ve kararlılık gibi sahip olduğu dezavantajların üstesinden gelinmesini sağlamıştır. Bu yöntemin, nanotaneçiklerin polimer matrisi içerisinde daha stabil bir yapı oluşturmasına olanak tanıyarak elektrotun döngü ömrünü ve kararlılığını artırdığı görülmektedir. Bu durum süperkapasitörlerde uzun ömürlü enerji depolama için umut vaat eden bir gelişmedir.



Şekil 4.69 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrodunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı

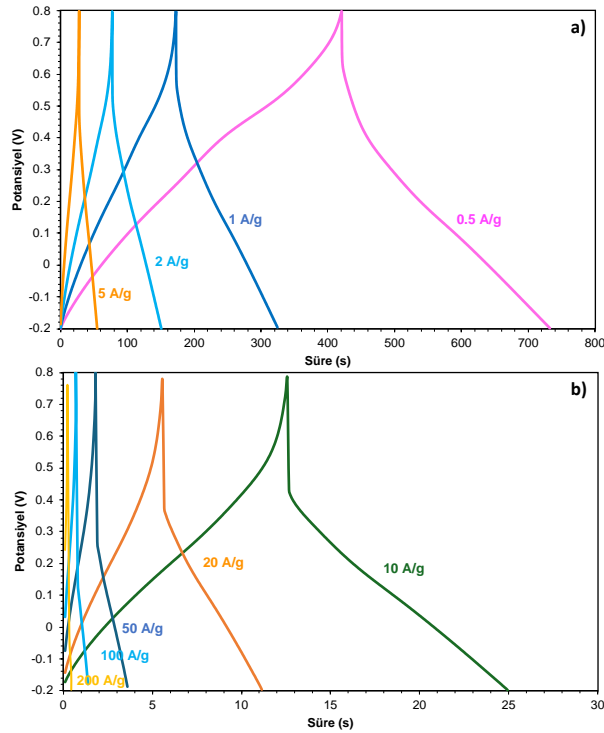
Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarına ait 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD eğrileri Şekil 4.70'de verilmiştir. Elektrotların kapasitans değerleri sırasıyla 291.4 F/g, 347.5 F/g ve 292.8 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, özellikle Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrodunun en yüksek özgül kapasitansı sunduğunu göstermektedir. Ayrıca, IR drop değerleri incelendiğinde, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarının sırasıyla 139.2 mV, 117.3 mV ve 187.8 mV değerlerine sahip olduğu görülmektedir. IR drop, elektrotun iç direncini ve şarj-deşarj sırasında kaybedilen enerjiyi yansıttığı için, düşük IR drop değerleri yüksek verimlilik anlamına gelir. Bu kapsamda, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu en düşük IR drop (117.3 mV) ve buna paralel olarak düşük ESR değerine sahiptir, bu da elektrotun daha iyi bir iletkenlik ve düşük enerji kaybı sunduğunu gösterir. Yüksek kapasitans ve düşük IR drop değerine sahip olan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun performansı, nanoyapıların düzenli bir morfolojiye sahip olması ve iyi bir elektrot-elektrolit ara yüzey etkileşimi sağlanması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.70 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI2/APS, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI8/APS elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun GŞD eğrileri, elektrotun farklı akım yoğunluklarında sergilediği performansı net bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b'de görüldüğü gibi, elektrotun 0.5 A/g'dan başlayarak 5 A/g ve 10 A/g'dan 200 A/g'a kadar geniş bir akım yoğunluğu aralığında şarj-deşarj özellikleri incelenmiştir. Özellikle akım yoğunluğu 0.5 A/g'dan 200 A/g'a kadar 400 kat artırıldığında, özgül

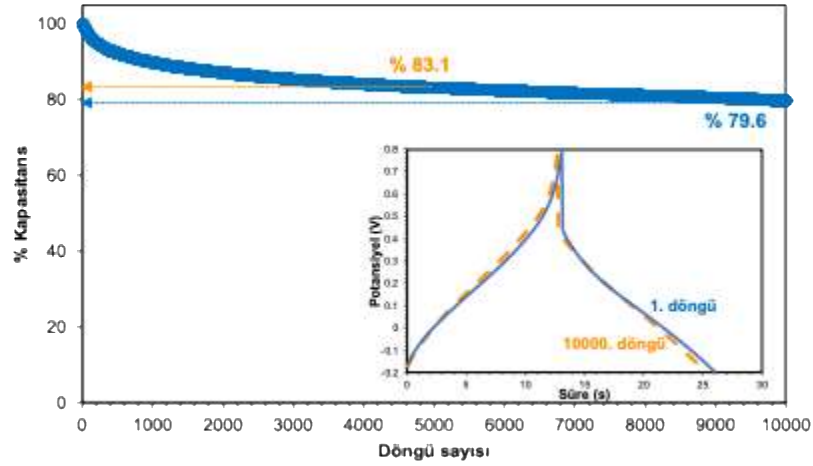
kapasitansın % 80.5'ini ve 200 kat artırıldığında kapasitansın % 81.5'ini koruması, bu elektrotun yüksek hız kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum, elektrotun hızlı şarj-deşarj koşullarında bile oldukça etkin olduğunu ve kapasitesinden çok az kayıp yaşadığını ifade eder. Yüksek akım yoğunluklarında bile özgül kapasitansın büyük bir kısmının korunabilmesi, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun mükemmel iyon iletkenliğine ve düşük iç dirence sahip olduğunu işaret eder. Bu da elektrotun yapısındaki nanoyapıların morfolojik özelliklerine ve homojen dağılımına bağlanabilir.



Şekil 4.71 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun a) 0.5 – 5 A/g ve b) 10 – 200 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun döngü kararlılığı, yüksek kapasitans değerlerini tekrarlı şarj-deşarj süreci boyunca koruma kapasitesini göstererek, bu malzemenin süperkapasitör uygulamaları için potansiyelini ortaya koymaktadır. Şekil 4.72'de verilen sonuçlar, elektrotun 10 A/g akım yoğunluğunda 5000 döngü sonunda kapasitansının %83.1'ini ve 10000 döngü sonunda %79.6'sını koruduğunu göstermektedir. Bu veriler, elektrotun uzun süreli kullanımda dahi istikrarlı performans sergilediğini ve malzemenin yapısal bütünlüğünü büyük ölçüde koruduğunu işaret etmektedir. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu, 5000 döngü sonunda %87.7 kapasitansını koruyan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 elektrotu

ile kıyaslandığında benzer bir döngü performansı sergilemiştir. Sonuç olarak, yöntem I ile hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotları, üstün döngü kararlılıkları ve yüksek özgül kapasitans değerleri sayesinde uzun ömürlü enerji depolama sistemleri için önemli bir potansiyele sahiptir. Bu elektrotlar, yalnızca başlangıçta yüksek kapasitans sunmakla kalmayıp, uzun süreli kullanımda da kararlı bir performans sergilemektedir. Dolayısıyla, bu özellikler, elektrotların uzun vadeli ve güvenilir enerji depolama uygulamaları için ideal olduğunu göstermektedir.



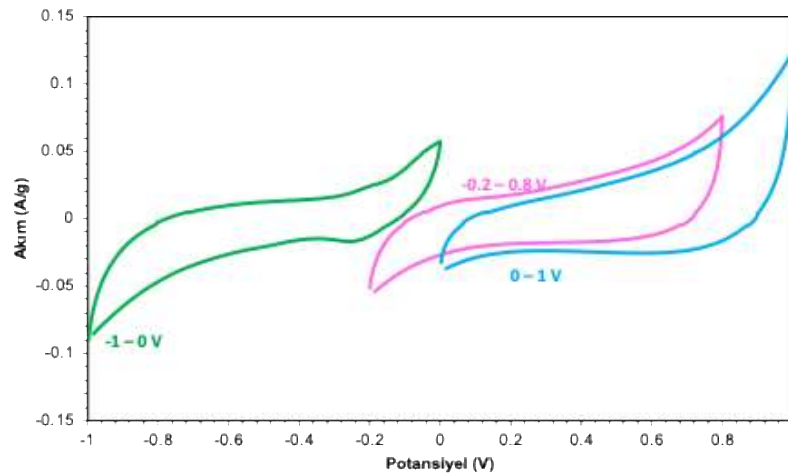
Şekil 4.72 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı

#### Yöntem II: İki basamaklı yaklaşım

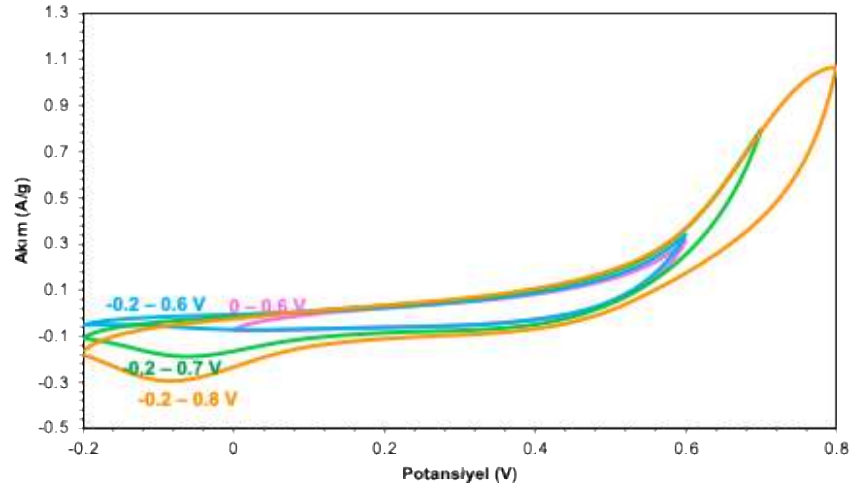
Yöntem II kapsamında, üçlü kompozit yapı iki aşamalı bir sentez stratejisiyle hazırlanmıştır. İlk aşamada, hidrotermal koşullar altında Au-MnO<sub>2</sub>/PVP nanokompoziti elde edilmiştir. Bu yapı, Au nanotaneçiklerinin ve MnO<sub>2</sub>'nin morfolojik bütünlüğünü korumasını sağlarken, ikinci aşamada anilin monomeri ve APS oksidanı ilavesiyle asidik ortamda gerçekleştirilen polimerizasyon ile Au-MnO<sub>2</sub>/PVP nanokompoziti yüzeyinde PANI sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kontrollü yaklaşım, metal oksit ve metal nanoparçacıkların kararlılığını korurken, iletken polimerin homojen kaplanmasına olanak tanımıştır. Bu bölümde, PANI öncesi ara ürün olarak kabul edilen Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotlarının elektrokimyasal performansı farklı elektrolit ortamlarında incelenmiştir.

Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotlarının 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, iki elektrotlu sistemde 10 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri Şekil 4.73'te sunulmuştur. Elde edilen veriler doğrultusunda, özgül kapasitans değerleri sırasıyla -0.2 – 0.8 V aralığında 8.6 F/g, 0 – 1 V aralığında 10.6 F/g ve -1 – 0 V aralığında 6.9 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, nötr ortamda Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotunun sınırlı kapasitif davranış sergilediğini ve elektrot yapısının, stabilizör ajan rolündeki kompozit yüzeyinde yer alan PVP'nin yalıtkanlığının da etkisiyle (Şekil 4.55) MnO<sub>2</sub>'nin psödokapasitif özelliklerini yeterince ortaya koyamadığını göstermektedir.

Şekil 4.74'te ise, aynı elektrot için 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında elde edilen CV eğrileri yer almaktadır. Asidik ortamda ölçülen özgül kapasitans değerleri, -0.2 – 0.6 V aralığında 9.86 F/g, -0.2 – 0.7 V aralığında 19.84 F/g, -0.2 – 0.8 V aralığında 39.2 F/g ve 0 – 0.6 V aralığında 5.97 F/g olarak belirlenmiştir. Bu veriler, çalışma potansiyel aralığı genişledikçe elektrotun kapasitif performansının önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Özellikle -0.2 – 0.8 V aralığında kaydedilen belirgin kapasitans artışı, H<sup>+</sup> iyonlarının katkısıyla MnO<sub>2</sub>'nin redoks tepkimelerinin daha etkin hale geldiğini ortaya koymaktadır. Ancak, eğrilerin şekli dikkatle incelendiğinde, 0.6 – 0.8 V aralığında CV eğrilerinde gözlenen belirgin sapsmalar elektrotun geri dönüşsüz yapısal bozulmalar yaşadığını göstermektedir.



Şekil 4.73 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotunun 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralıktaki CV eğrileri

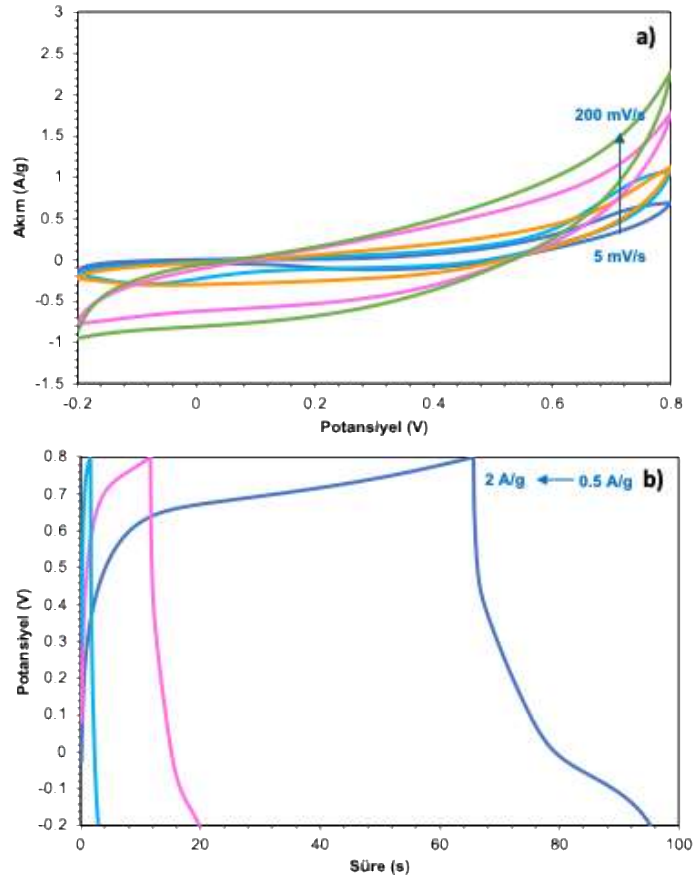


Şekil 4.74 Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotunun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte farklı potansiyel aralığındaki CV eğrileri

Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrodunun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte -0.2 – 0.8 V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarındaki (5-200 mV/s) CV profilleri incelendiğinde, özgül kapasitans değerlerinin hızla düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.75a). Düşük tarama hızlarında, özellikle 5 mV/s hızında, elektrot yüksek bir kapasitans değeri (58.37 F/g) sergilemiştir. Ancak tarama hızı arttıkça kapasitans değerleri önemli ölçüde azalmıştır: 200 mV/s hızında yalnızca 7.16 F/g kapasitans kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrodunun, yüksek hızlarda teorik kapasitansının yalnızca %12.3'ünü koruyabildiğini göstermektedir. Bu da elektrotun hız kararlılığının düşük olduğunu, yani yüksek tarama hızlarında iyonların elektrot yüzeyine ve iç gözeneklerine etkili bir şekilde ulaşamadığını ortaya koymaktadır.

Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrodunun farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen GŞD analizinde de benzer bir performans düşüşü gözlemlenmiştir (Şekil 4.75b). 0.5 A/g, 1 A/g ve 2 A/g akım yoğunluklarında elde edilen özgül kapasitans değerleri sırasıyla 33.88 F/g, 20.48 F/g ve 7.07 F/g olarak kaydedilmiştir. Kapasitans değerlerindeki bu azalma, elektrotun yüksek akım yoğunluklarında yeterli performansa sahip olmadığı göstermektedir. 0.5 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrisinin ideal üçgen yapısındaki bozulmanın, Au-MnO<sub>2</sub> yapısının redoks kapasitans özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

IR düşüşleri ise sırasıyla 123.7 mV, 206.3 mV ve 352.6 mV olarak ölçülmüştür. Bu değerler, özellikle yüksek akım yoğunluklarında IR düşüşünün dramatik bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu bulgular, PVP stabilizasyonunun elektrokimyasal performansı artırmasına rağmen, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrodunun iç direnç probleminin, yüksek akım yoğunluklarında kapasite kaybına ve verimsiz enerji depolamaya yol açtığını göstermektedir.



Şekil 4.75 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotunun a) farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri ve b) farklı akım yoğunluklarındaki (0.5 – 2 A/g) GŞD eğrileri

Çizelge 4.10'de sunulan sonuçlar ve literatürdeki bulgular göz önüne alındığında, ikili Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının sınırlı olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, metal ve metal oksit elektrotların yapısal kısıtlamalarından kaynaklanmakta olup, literatürde de bu tür materyallerin genellikle düşük hız kararlılığı ve sınırlı kapasitans değerleri gösterdiği belirtilmektedir. Bu çalışma

kapsamında, üçlü kompozit yapıların sentezine geçilmeden önce, iki elektrotlu sistemde 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içerisinde belirli bir kapasitansa ulaşım ulaşmadığının kontrol edilmesi önemli bir adımdı. Ayrıca, çalışma potansiyel aralıklarında redoks kapasitans mekanizmasının bozulmadığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, üçlü bileşenli elektrotların geliştirilmesi öncesinde kritik bir temel oluşturmuştur.

Metal ve metal oksitlerin doğal sınırlamaları, elektron iletkenliği ve yapısal dayanıklılık açısından çeşitli zorluklar yaratmaktadır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, literatürde yaygın olarak iletken polimerler, özellikle PANI gibi materyallerin eklenmesi ya da EÇTK mekanizmasına sahip grafen temelli yapıların kullanılması önerilmektedir (Huang vd. 2015, Wang vd. 2016, Majumdar 2020, Swan vd. 2020, Wu vd. 2020). PANI gibi iletken polimerlerin, yüksek iletkenlik sağlamanın yanı sıra, elektrot yapısının kararlılığını artırdığı ve yüksek hız kararlılığı sunduğu bilinmektedir. Tez çalışmasının bu aşamasında, Au ve MnO<sub>2</sub> gibi metal ve metal oksit nanoyapılarının PANI ile birleştirilerek bu sınırlamaların üstesinden gelinmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, ilerleyen bölümde sentezlenen üçlü kompozit elektrotların performansı incelenecektir.

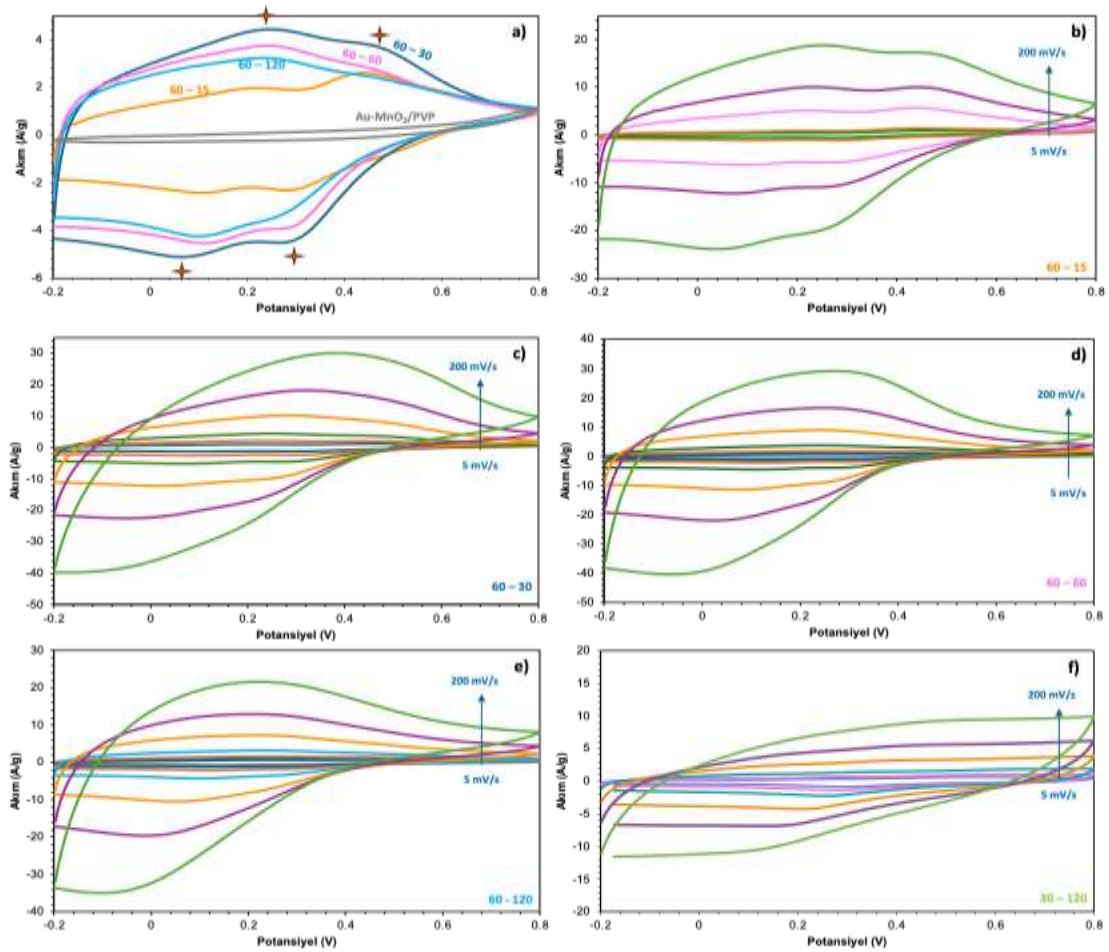
Çizelge 4.10 Au-MnO<sub>2</sub> ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elektrotlarına ait CV ve GŞD analiz sonuçları

Au-MnO <sub>2</sub> (Yöntem I) - Elektrolit: 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
CV analizi (10 mV/s)		CV analizi (-0.2 – 0.8V)		GŞD analizi		
Potansiyel aralık (V)	Kapasitans (F/g)	Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	Akım yoğunluğu (A/g)	Kapasitans (F/g)	IR drop (mV)
-0.2 – 0.8	28.5	5	37.35	0,5	11.27	120.7
-0.2 – 0.7	11.75	10	28.5	1	5.07	207.9
-0.2 – 0.6	3.35	20	10.6	2	0.82	421.4
0 – 0.6	3,15	50	6.94			
0 – 0.8	28.1	100	4.9			
		200	3.74			
Au-MnO <sub>2</sub> /PVP (Yöntem II) - Elektrolit: 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
CV analizi (10 mV/s)		CV analizi (-0.2 – 0.8V)		GŞD analizi		
Potansiyel aralık (V)	Kapasitans (F/g)	Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)	Akım yoğunluğu (A/g)	Kapasitans (F/g)	IR drop (mV)
-0.2 – 0.8	39.15	5	58.37	0,5	33.88	123.7
-0.2 – 0.7	19.84	10	39.15	1	20.48	206.3
-0.2 – 0.6	9.86	20	27.01	2	7.37	352.6
0 – 0.6	5.97	50	15.93			
		100	10.84			
		200	7.16			

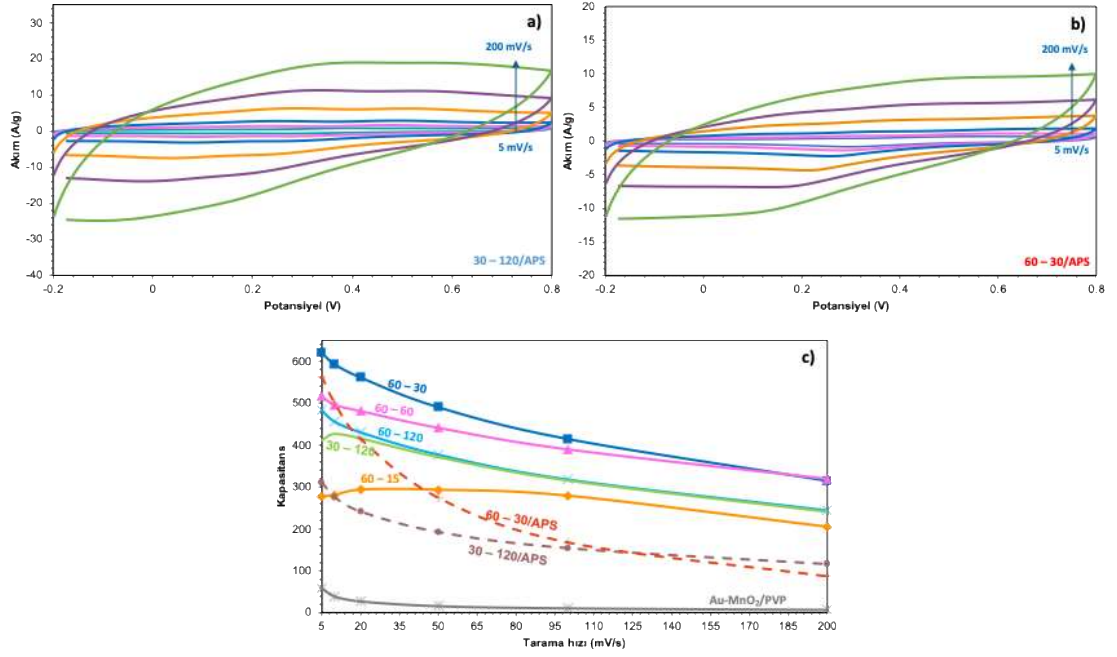
Şekil 4.76a'da, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP ve farklı oranlarda anilin monomeri içeren Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotlarına ait CV eğrileri karşılaştırılmıştır. 20 mV/s tarama hızında ve -0.2 – 0.8 V potansiyel aralığında elde edilen özgül kapasitans değerleri Au-MnO<sub>2</sub>/PVP, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 ve Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotlarının sırasıyla 27, 292.2, 561.7, 481.3, 430.5 ve 241.1 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, artan anilin monomer miktarının başlangıçta kapasitans üzerinde belirgin bir artış sağladığını, ancak belli bir eşik sonrasında azalma eğilimine döndüğünü göstermektedir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneği, en uygun PANI içeriğiyle hem yüksek özgül kapasitans hem de yapı kararlılığı açısından en iyi performansı sergilemiştir. Buna karşılık, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 ve Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 gibi yüksek anilin oranları ile hazırlanan örneklerde aşırı polimerleşmenin yol açtığı aglomerasyon ve kütle aktarımına olan difüzyon direncinin artması, kapasitansın düşmesine neden olmuştur. Bu durum, SEM görüntüleriyle de desteklenmiş ve yüzeyde gözlenen kalın, düzensiz PANI katmanlarının iyon geçişini engellediği belirlenmiştir.

Şekil 4.76-f ve Şekil 4.77a–b, ilgili elektrotların 5–200 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrilerini sunmaktadır. Tüm örneklerde, tarama hızı arttıkça eğrilerin dikey ekseninde simetrik yapısından uzaklaştığı gözlenmiştir. Bu durum, yüksek tarama hızlarında iyonların özellikle iç gözeneklerdeki aktif bölgeleri yeterince dolduramamasıyla açıklanmaktadır. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 örneklerinde geniş alanlı CV eğrileri ve iyi tanımlanmış redoks davranışı korunurken, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15 ve Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 gibi uç oranlarda hazırlanan elektrotlarda bu simetri bozulmuş, direncin daha belirgin olduğu eğriler ortaya çıkmıştır. Şekil 4.77c'de, tüm elektrotların tarama hızına bağlı olarak kapasitanslarının değişimi gösterilmiştir. Bu veriler, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15 örneğinde hız kararlılığının %74 gibi yüksek bir düzeyde korunduğunu; buna karşılık, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 /APS örneklerinde bu oranın sırasıyla %15.5 ve %58.3 gibi daha düşük kaldığını ortaya koymuştur. Özellikle APS kullanılan örneklerde gözlenen düşük hız kararlılığı, polimerizasyonun daha hızlı ve yoğun gerçekleşmesine bağlı olarak oluşan yoğun PANI yapılarının iyon taşınımını sınırlandırmasından kaynaklanmaktadır. Bu yapıların,

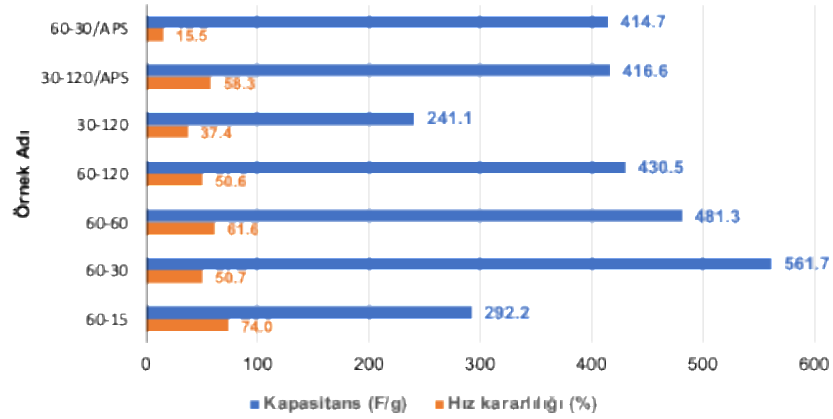
iyonların elektrot boyunca difüze olmasını engelleyerek kapasite kaybına neden olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar, SEM görüntüleriyle uyumlu olup, yoğun PANI kaplamalarının morfolojideki geçirgenliği azalttığı ve yapıdaki aktif yüzey alanını etkin olarak sınırladığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.78'te, elektrotların 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ve 5–200 mV/s arasında hesaplanan hız kararlılıkları özetlenmiştir. En yüksek özgül kapasitans 561.7 F/g ile Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneğine aittir. Bu örnekte hız kararlılığı %50.7 düzeyinde olup, literatürde PANI bazlı elektrotlar için kabul edilebilir sınırlar içindedir.



Şekil 4.76 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO<sub>2</sub>/PVP, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15 (60-15), Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 (60-30), Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 (60-60), ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 (60-120) elektrotların CV eğrileri; b) MnO<sub>2</sub>60-PANI15, c) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, d) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, e) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 ve f) Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri



Şekil 4.77 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI100/APS (30-120/APS) ve b) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS (60-30/APS) elektrotlarının farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri; c) Hazırlanan elektrotların kapasitansların tarama hızına bağlı değişimi



Şekil 4.78 Yöntem II ile hazırlanan tüm Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üç elektrotlarının 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ve 5 – 200 mV/s tarama hızları arasındaki yüzde hız kararlılık değerleri

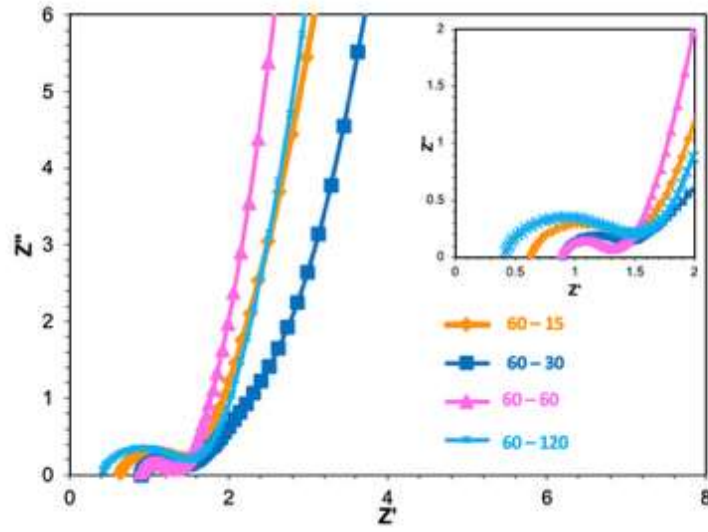
Şekil 4.79’da sunulan Nyquist grafiği, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotların 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitindeki elektrokimyasal empedans davranışlarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Elektrotlara ait ESR değerleri sırasıyla 0.664 Ω, 0.86 Ω, 0.918 Ω ve 0.47 Ω olarak

hesaplanmıştır. ESR değerinin düşük olması, sistemin daha iyi iletkenliğe sahip olduğunu ve iyon geçişlerinin daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bağlamda, en düşük ESR değerine sahip Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrodu, elektrolit ile hızlı iyon alışverişine olanak sağlayan yapısıyla öne çıkmaktadır.

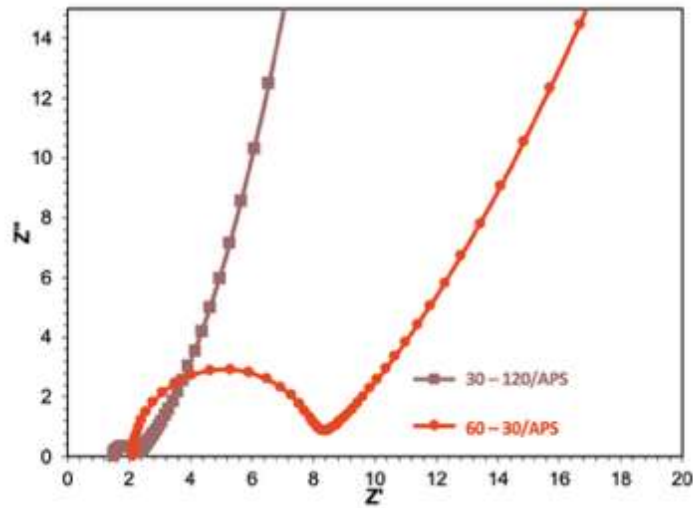
Aynı grafik üzerinde gözlemlenen yarım daireler, elektrot-elektrolit arayüzeyindeki yük aktarım direncine karşılık gelen  $R_{ct}$  bileşenini ifade etmektedir. Bu kapsamda, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrodu, 0.498  $\Omega$  ile en düşük  $R_{ct}$  değerine sahiptir. Bu düşük  $R_{ct}$  değeri, elektrot yüzeyinde redoks tepkimelerinin daha hızlı ve verimli gerçekleştiğini, böylece elektrotun yüksek elektroaktif alan sunduğunu göstermektedir. Bu durum, daha önce CV analizlerinde elde edilen yüksek kapasitans değerleriyle de uyumludur. Diğer yandan, PANI içeriği artırılmış olan Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ( $R_{ct} = 0.609 \Omega$ ) ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 ( $R_{ct} = 0.799 \Omega$ ) elektrotlarında gözlenen daha büyük yarım daireler, artan polimer oranının iyon taşınımını ve yük aktarımını sınırladığına işaret etmektedir. Bu durum, PANI'nın elektrot yapısında fazla miktarda birikmesiyle porozitenin azalmasına ve aktif yüzeyin kısmen kapanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Şekil 4.80'de ise APS kullanılarak sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS elektrotlarına ait Nyquist grafikleri sunulmuştur. Elde edilen ESR değerleri sırasıyla 1.5  $\Omega$  (Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS) ve 2.13  $\Omega$  (Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS) olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde,  $R_{ct}$  değerleri ise 0.701 $\Omega$  ve 5.76 $\Omega$  şeklindedir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS elektrodunda gözlenen yüksek  $R_{ct}$  değeri, elektrot-elektrolit arayüzeyinde yük aktarımının oldukça zorlaştığını ve redoks süreçlerinin kısıtlandığını göstermektedir. Bu yüksek direnç değerleri, bu örneğe ait düşük hız kararlılığı (%15.5) ile doğrudan ilişkilidir.

APS kullanılmayan Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneği ile kıyaslandığında, APS ilavesiyle hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS örneğinin daha yüksek ESR ve  $R_{ct}$  değerleri sergilemesi, APS'nin aşırı polimerizasyonu tetiklemesi sonucu yapının geçirgenliğini azaltabileceğini düşündürmektedir. Dolayısıyla, her ne kadar APS kullanımı PANI kaplamasının homojenliğini artırsa da yüksek miktarda ve kontrolsüz polimer büyümesi, elektrokimyasal performans açısından olumsuz etkilere yol açabilmektedir.



Şekil 4.79 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60–15, 60–30, 60–60 ve 60–120) elektrotlarının 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri



Şekil 4.80 Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS elektrotlarının 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitindeki Nyquist grafikleri

Tez çalışmasının bu bölümünde hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait -0.2 – 0.8V potansiyel aralığında gerçekleştirilen GŞD analizi gerçekleştirilmiş olup 1 A/g akım yoğununda elektrotlara ait GŞD Şekil 4.81a’da verilmiştir. GŞD analizi sonucunda bu akım yoğunluğu değerinde elektrotların özgül kapasitans değerleri Şekil 4.82’de verilmiştir.

1 A/g akım yoğunluğunda yapılan ölçümlerde, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotların özgül kapasitans

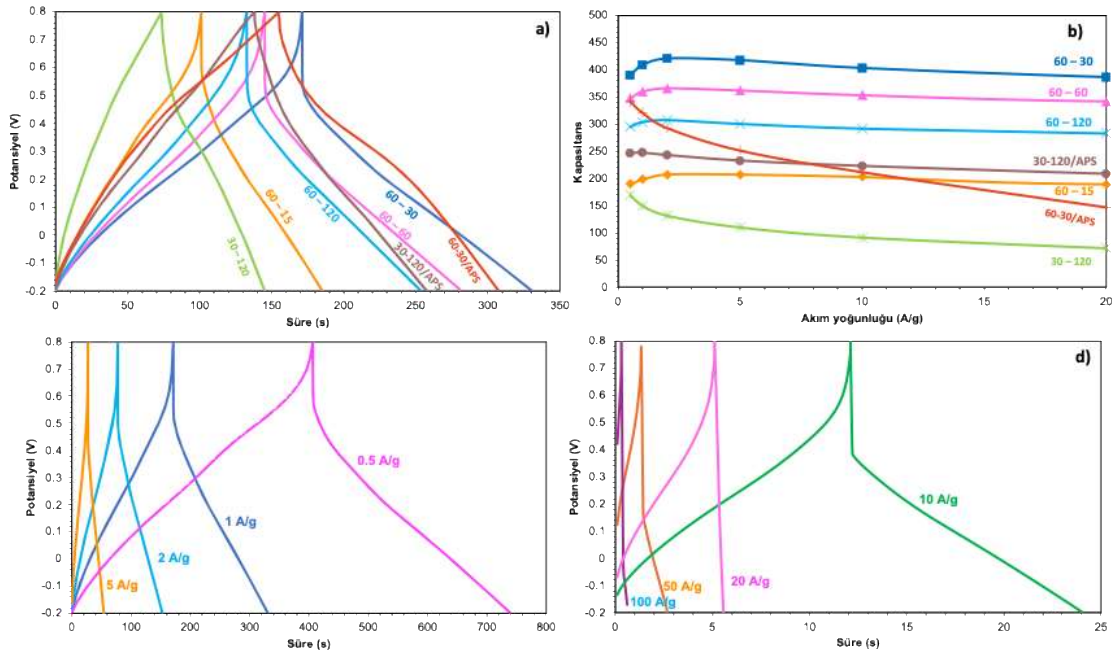
değerleri sırasıyla 198.5 F/g, 409.2 F/g, 360.4 F/g ve 304.4 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, CV analiziyle paralel olarak PANI miktarının artırılmasıyla kapasitansın arttığını, ancak belirli bir noktadan sonra bu artışın duraksayarak yeniden azalmaya başladığını göstermektedir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu, en uygun PANI miktarı ile en yüksek kapasitans değerine ulaşmıştır.

Elektrotların GŞD analizinde kaydedilen IR drop değerleri de kapasitans performansı açısından önemli bir gösterge olup, 1 A/g akım yoğunluğunda Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI15, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 için sırasıyla 146.9 mV, 217.2 mV, 237.9 mV ve 251.3 mV olarak ölçülmüştür. IR drop değerlerindeki bu artış, PANI miktarının artmasıyla birlikte iç dirençlerin de arttığını göstermektedir. Özellikle Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrodu, görece yüksek bir IR drop değerine sahip olmasına rağmen, yüksek kapasitans performansını korumuştur.

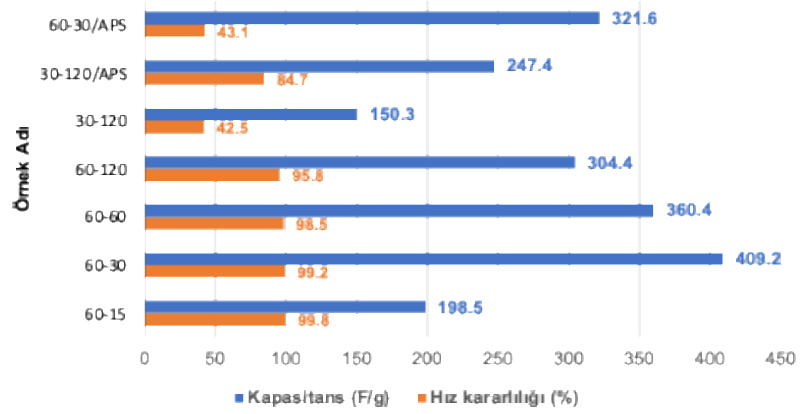
En yüksek kapasitansı Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 elektrotları sergilemiştir. Bu akım yoğunluğu değerinde elektrotlara ait deşarj eğrileri incelendiğinde, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS örneklerinde ideal üçgen yapıdan sapma net olarak gözlemlenmektedir. Redoks kapasitansından kaynaklanan bu sapsmalar, elektrotların Faradaik katkılarını yansıtarak psödokapasitans mekanizması ile ekstra kapasitans sağlamıştır. Ayrıca, APS kullanılarak hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS ve Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS elektrotlarının deşarj eğrilerindeki IR düşüş değerleri (sırasıyla 32.1 mV ve 52.2 mV), APS kullanılmayan örneklere kıyasla oldukça düşüktür.

Süperkapasitör uygulamalarında önemli bir başka konu ise, elektrotların yüksek akım yoğunluklarında kapasitanslarını koruyabilme yetenekleridir. Bu bölümde Yönte II uygulanarak hazırlanan elektrotların özgül kapasitans değerlerinin akım yoğunluğuna (0.5 - 20 A/g) bağlı değişimi Şekil 4.81b'de verilmiştir. Ayrıca, yüzde kararlılık değerleri hesaplanarak Şekil 4.82'de sunulmuştur. Yüksek hız kararlılığı ile dikkat çeken Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu, 0.5 A/g'den 100 A/g'ye kadar olan geniş bir aralıkta kapasitansının %74'ünü koruyarak, üstün bir performans sergilemiştir (Şekil 4.81c-d). Bu sonuç, yüksek güç yoğunluğu gerektiren enerji depolama sistemlerinde 60–30

elektrotunun potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır. Hem yüksek özgül kapasitans hem de güçlü hız kararlılığı sunan bu elektrot, hızlı şarj-deşarj döngülerinde uzun ömürlü ve güvenilir bir performans vaat etmektedir. Öte yandan, APS kullanılarak hazırlanan elektrotlar, daha homojen morfolojiye ve düşük IR düşüşü gibi avantajlar sunmasına rağmen, yüksek akım yoğunluklarında kapasitanslarını yeterince koruyamamış ve bu nedenle hız kararlılığı açısından APS içermeyen elektrotlara göre daha düşük performans sergilemiştir.



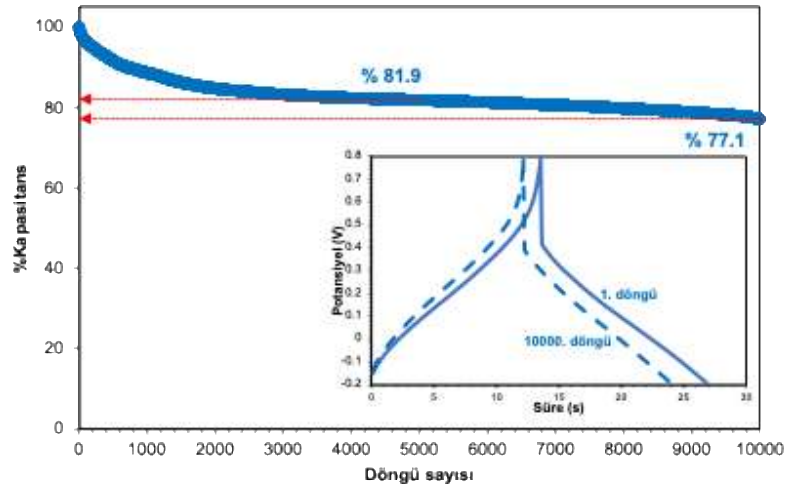
Şekil 4.81 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte a) 1 A/g akım yoğunluğunda Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-15, 60-30, 60-60, 60-120, 30-120) ve Au-MnO<sub>2</sub>-PANI/APS (30-120/APS ve 60-30/APS) elektrotların GŞD eğrileri; b) Hazırlanan elektrotların kapasitans değerlerinin akım yoğunluğuna (0.5 – 32 A/g) bağlı değişimi; 60-30 elektrotunun c) 0.5 – 5 A/g ile d) 10 – 100 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri



Şekil 4.82 Yöntem II ile hazırlanan tüm Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üç elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğunda kapasitans değerleri ve 0.5 – 20 A/g mV/s akım yoğunluğu arasındaki yüzde hız kararlılık değerleri

60 - 30 üç bileşenli elektrotunun döngü sayısına bağlı olarak kapasitansındaki değişim Şekil 4.83’de verilmiştir. 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 5000 tekrarlı döngü sonunda, elektrotun kapasitansının %81.9’unu koruduğu, 10000 döngü sonunda ise bu değer %77.9’a düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca, Şekil 4.83’de sunulan 1. ve 10000. döngülere ait GŞD eğrileri incelendiğinde, eğrilerin benzer eğilimi koruduğu, dolayısıyla elektrot malzemesinin uzun döngü süreleri boyunca kararlılığını sürdürdüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, Yöntem II ile sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60 – 30) elektrotunun, döngü performansı açısından oldukça iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının döngü kararlılığı, malzemenin uzun ömürlü süperkapasitör uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir. Yöntem I ve Yöntem II ile sentezlenen malzemeler karşılaştırıldığında (Çizelge 4.11), her iki yöntemin de yüksek kapasitans ve döngü ömrü sunduğu görülmektedir. Yöntem II ile hazırlanan 60-30 elektrotu, % 81.9 kapasitans koruma oranı ile 5000 döngü sonunda, % 77.9 ile de 10000 döngü sonunda etkileyici bir performans sergilemiştir. Yöntem I ile hazırlanan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu da benzer şekilde %83.1 (5000 döngüde) ve %79.6 (10000 döngüde) oranlarında kapasitansını korumuştur.



Şekil 4.83 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitte Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğundaki döngü kararlılığı

Her iki yöntemle üretilen elektrotların kapasitans ve döngü kararlılığı açısından karşılaştırılması, farklı sentez yöntemlerinin malzemenin yapısal bütünlüğü ve elektrokimyasal performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle Yöntem II ile elde edilen Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu, daha yüksek özgül kapasitans (561.7 F/g; 20 mV/s) ve hız kararlılığı (%74) göstermesi nedeniyle öne çıkmaktadır. Bu durum, Yöntem II'nin kapasitans ve hız kararlılığı bakımından daha verimli bir yapı sağladığını göstermektedir. Bununla birlikte, Yöntem I ile elde edilen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu ise daha düşük R<sub>ct</sub> (0.25 Ω) ve daha yüksek döngü kararlılığı ile uzun vadeli uygulamalarda avantaj sağlayabilir.

Yöntem II ile hazırlanan elektrotların ESR değerleri, Yöntem I'e kıyasla genel olarak artış gösterirken, özgül kapasitans değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmiş, ancak hız ve döngü kararlılığında düşüşler kaydedilmiştir. Bunun yanı sıra, Yöntem II ile sentezlenen örneklerin çoğunun düşük ve birbirine yakın R<sub>ct</sub> değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu düşük R<sub>ct</sub> değerleri, enerji depolama sırasında redoks kapasitansının yalnızca yüzeyde değil, iç gözeneklerde de gerçekleştiğini ve bu durumun, Yöntem II ile hazırlanan örneklere ek kapasitans sağladığını göstermektedir. Ancak, enerji yükleme ve boşaltma esnasında polimerin şişme ve büzülme hareketleri nedeniyle yapısal dayanıklılığının azalması, hız ve döngü kararlılığını olumsuz etkilemiş olabilir. Ayrıca, Yöntem II'de Yöntem I'e göre ESR değerlerinde gözlemlenen artış, elektrot ile elektrolit arasındaki

etkileşimden kaynaklanan bir direnç artışına işaret etmektedir. Bu artışın, sentez sırasında stabilizör olarak kullanılan PVP'nin yapı içinde kalmış olan az miktarına bağlı olabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 4.11 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait CV, GŞD ve EIS analiz sonuçları

Elektrot	ESR (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	Kapasitans (Fg <sup>-1</sup> )		IR drop (mV) 1 Ag <sup>-1</sup>	Hız kararlılığı (%)		Döngü kararlılığı (5000 döngü)
			20 mVs <sup>-1</sup>	1 Ag <sup>-1</sup>		5-200 mV/s	0.5-20 A/g	
Au-MnO <sub>2</sub>	-	-	10.6	5.07	207.9	%10	-	-
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/KMnO <sub>4</sub>	0.483	3.33	222.9	138.2	115	%44.3	-	-
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2	0.476	2.4	265.4	170.7	161.7	%43.4	-	-
<b>Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4</b>	<b>0.429</b>	<b>0.42</b>	<b>234.8</b>	<b>155.2</b>	<b>125</b>	<b>%63.6</b>	<b>%87</b>	<b>% 87.7</b>
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI2/APS	0.545	7.03	434.1	291.4	139.2	% 24.1	-	-
<b>Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS</b>	<b>0.502</b>	<b>0.25</b>	<b>511.0</b>	<b>347.5</b>	<b>117.3</b>	<b>%78.5</b>	<b>%89.2</b>	<b>% 83.1</b>
Au-MnO <sub>2</sub> -PANI8/APS	1.393	2.91	492.9	292.8	187.8	% 49.4	-	-
Au-MnO <sub>2</sub> /PVP	-	-	27	20.48	206.3	%12.3	-	-
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI15	0.664	0.673	292.2	198.5	146.9	%74	%99.8	-
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30	<b>0.86</b>	<b>0.498</b>	<b>561.7</b>	<b>409.2</b>	<b>217.2</b>	<b>%50.7</b>	<b>%99.2</b>	<b>%81.9</b>
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI60	0.918	0.381	481.3	360.4	237.9	% 61.6	%98.5	-
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI120	0.47	0.525	430.5	304.4	251.3	%50.6	%95.8	-
Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120	1.108	1.127	241.1	150.3	37.4	%37.4	%42.5	-
Au-MnO <sub>2</sub> 30-PANI120/APS	1.5	0.701	416.6	247.4	32.1	%58.3	%84.7	-
Au-MnO <sub>2</sub> 60-PANI30/APS	2.13	5.76	414.7	321.6	52.2	%15.5	%43.1	-

#### 4.5 N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

##### 4.5.1 N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI sentezi ve yapısal karakterizasyonu

N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitinin sentezi, bu tez kapsamında daha önce Au–MnO<sub>2</sub> ve Au–MnO<sub>2</sub>–PANI yapıları için uygulanan yöntemlere paralel biçimde, iki farklı sentez yaklaşımıyla gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, sırasıyla Yöntem I ve Yöntem II kullanılarak elde edilen N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitlerinin yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenecektir.

### Yöntem I: Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntemde, öncelikle N-GKN malzemesi hidrotermal ortamda hazırlanmış, ardından aynı ortamda Au, MnO<sub>2</sub> ve PANI bileşenleri tek basamaklı bir yöntemle eş zamanlı olarak sentezlenmiştir. Sentez sürecinde Au ve MnO<sub>2</sub> taneciklerinin kaynağı olarak HAuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> kullanılmış; bu maddeler aynı zamanda anilin monomerinin oksidasyonunda da görev almıştır. Böylece hem Au ve MnO<sub>2</sub> taneciklerinin oluşumu hem de PANI'nin polimerleşmesi aynı anda gerçekleşmiştir. Bu yöntem, N-GKN yüzeyi üzerinde anilin monomerinin polimerleşmesinin, eş zamanlı olarak HAuCl<sub>4</sub>'ün indirgenmesiyle altın taneciklerinin ve KMnO<sub>4</sub> ile MnCl<sub>2</sub>'nin yükseltgenmesiyle MnO<sub>2</sub> yapılarının oluşumunu içeren bütünleşik bir sentez süreci olarak uygulanmıştır.

Sentezde anilin:KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> mol oranı yerine yalnızca anilin:KMnO<sub>4</sub> oranı belirtilmiştir; çünkü KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> oranı her zaman 1:1 olacak şekilde sabitlenmiştir. Bu kapsamda, tez çalışmasında öncelikle Au-MnO<sub>2</sub>-PANI yapısı için en yüksek elektrokimyasal performansın elde edildiği anilin:KMnO<sub>4</sub> 4:1 oranı kullanılmıştır.

Sentez çalışmasında dikkate alınan önemli bir diğer parametre ise sentez ortamındaki N-GKN miktarıdır. Bu çalışma kapsamında, N-GKN miktarı bir değişken olarak ele alınmış ve kütleli olarak HAuCl<sub>4</sub> miktarına bağlı şekilde incelenmiştir. İlk adımda, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sentezinde kullanılan HAuCl<sub>4</sub> miktarı esas alınarak dört bileşenli yapı için başlangıçta N-GKN miktarı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> 1:1 (kütleli oran) olacak şekilde belirlenmiştir. Daha sonrasında, N-GKN:Au kütleli oranının yapısal ve elektrokimyasal performansa etkisini değerlendirmek üzere 0.17, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 gibi farklı oranlar denenmiş ve sistematik sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, PANI sentezinde belirlenen 0.025 M DBSA ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit sulu çözeltisi koşulları ile N-GKN:PANI sentezinde belirlenen N-GKN:anilin kütleli oranı 1:6 olarak sabit tutulmuştur. N-GKN sentezi ise daha önce belirlenen ve en uygun tanecik boyut dağılımını sağlayan koşullara (üre:SA 1:1 m/m ve 4 saat) göre gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda hazırlanan tüm N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI yapılarına ait kütleli N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> ve molar anilin:KMnO<sub>4</sub> oranları ile örneklerin adlandırılma

yöntemi Çizelge 3.5’de özetlenmiştir. Tez boyunca tekrarların önüne geçmek amacıyla, dört bileşenli nanokompozitler N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> (kütlesel) ve anilin:KMnO<sub>4</sub> (molar) oranları belirtilerek kısaltılmış biçimde ifade edilmiştir.

Tez çalışmasının devamında hazırlanan örneklerin elektrokimyasal performansları incelenerek farklı oranlarda toplam 14 farklı sentez gerçekleştirilmiştir. İlk olarak hazırlanan örneklerin yapısal karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrumu analizi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.84’te, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI yapılarının sulu çözeltilerine ait UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir. Şekil 4.84a’da, Yöntem I kullanılarak elde edilen üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneği ile bu yapıyla eş oran ve koşullarda hazırlanmış olan dört bileşenli N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0-4.0 örneğinin spektrumları yer almaktadır. Yerinde polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PANI’ye ait karakteristik geçişler, N-GKN yüzeyinde sentezlenen dört bileşenli örnekte de gözlenmektedir. Özellikle, PANI'nin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen 340-360 nm bandı, protonlanma basamağına karşılık gelen 400-440 nm bandı ve katkılanmış yapıya özgü polaron geçişlerine karşılık gelen 780-850 nm aralığındaki absorbans pikleri belirgin şekilde ortaya çıkmaktadır. N-GKN yüzeyinin anilin monomerinin polimerizasyonu yoluyla tamamen PANI ile kaplandığı dikkate alındığında, dört bileşenli nanokompozite ait spektrumda N-GKN’ye özgü karakteristik geçiş bantlarının gözlenmemesi beklenen bir durumdur. Aynı zamanda, Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneçiklerinin eş zamanlı sentezi sırasında bu yapıların PANI matrisi içerisine gömülmesi nedeniyle, spektrumda metal ve metal oksitlere özgü karakteristik bantların yer almadığı tespit edilmiştir. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS ile N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0-4.0 örnekleri karşılaştırıldığında, her iki yapıda da polimerizasyonun başarıyla gerçekleştiği gözlenmektedir.

Literatürde, GKN’lerin anilinin polimerizasyonu sırasında yönlendirici bir şablon görevi üstlendiği, elektron aktarımını kolaylaştırdığı ve polimer zincirlerinin daha düzenli bir yapıda oluşmasına katkı sağladığı bildirilmektedir (Lai vd. 2015, Maity vd. 2015). Bu bağlamda, UV-görünür bölge spektrumlarında PANI’ye ait karakteristik geçiş bantlarının, üç bileşenli örneğe kıyasla dört bileşenli sistemlerde daha net ve yeniden

organize bir şekilde gözlenmesi, tez kapsamında kullanılan N-GKN'lerin polimer zinciri boyunca konjugasyonu artırarak daha homojen ve iletken bir yapı oluşumuna katkı sunduğunu göstermektedir. Ayrıca,  $\pi \rightarrow$  polaron geçişine karşılık gelen absorbands bandının Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğinde ~850 nm civarındayken, dört bileşenli N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0-4.0 örneklerinde bu bandın ~840 nm civarına kayması, N-GKN varlığında polimer zincirlerinin daha kompakt ve kısa konjugasyon bölgeleri ile oluştuğuna işaret etmektedir. Bu gözlem, literatürde tanımlanan maviye kayma olgusu ile tutarlıdır ve N-GKN katkısının PANI'nin elektronik yapısında anlamlı bir değişim yarattığını ortaya koymaktadır (Maity vd. 2015).

Şekil 4.84b'de ani:KMnO<sub>4</sub> oranı (4.0) sabit tutularak farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranlarında hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17-4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0-4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0-4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0-4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5-4.0 nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumu verilmiştir. Burada N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17-4.0 örneği Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneğinin sentezinde eklenen aynı miktarda HAuCl<sub>4</sub> miktarı eklenerek hazırlanmıştır. Bu koşulda N-GKN:anilin kütleli olarak miktarı 1:6 şekilde olacak şekilde ayarladığından N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranı 0.17 olarak belirlenmiştir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17 - 4.0 sentezinde ortamda çok az N-GKN bulunması sebebiyle UV-görünür bölge spektrumu neredeyse Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS örneği ile benzer bir spektrum elde edilmiştir. Ancak N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17 - 4.0 örneği haricindeki tüm örneklerin UV-görünür bölge spektrumunda PANI ait karakteristik piklerinin pozisyonlarının ve konumlarının benzer olduğu belirlenmiştir. Ancak, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17 - 4.0 örneğinin  $\pi \rightarrow$  polaron geçişine karşılık gelen absorbands bandının merkezi 880 nm civarındayken N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0 - 4.0 örneğinin  $\pi \rightarrow$  polaron geçişine karşılık gelen absorbands bandının merkezi 840 nm'e kaydığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal performans incelendiğinde ise N-GKN miktarının artırılması gerektiği düşüldüğü için N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranı 2, 2.5, 3 ve 4.5 olacak şekilde sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 - 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 - 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 - 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5 - 4.0 örneklerinin ise  $\pi \rightarrow$  polaron geçişine karşılık gelen absorbands bandının N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0 - 4.0 örneğine kıyasla bir miktar

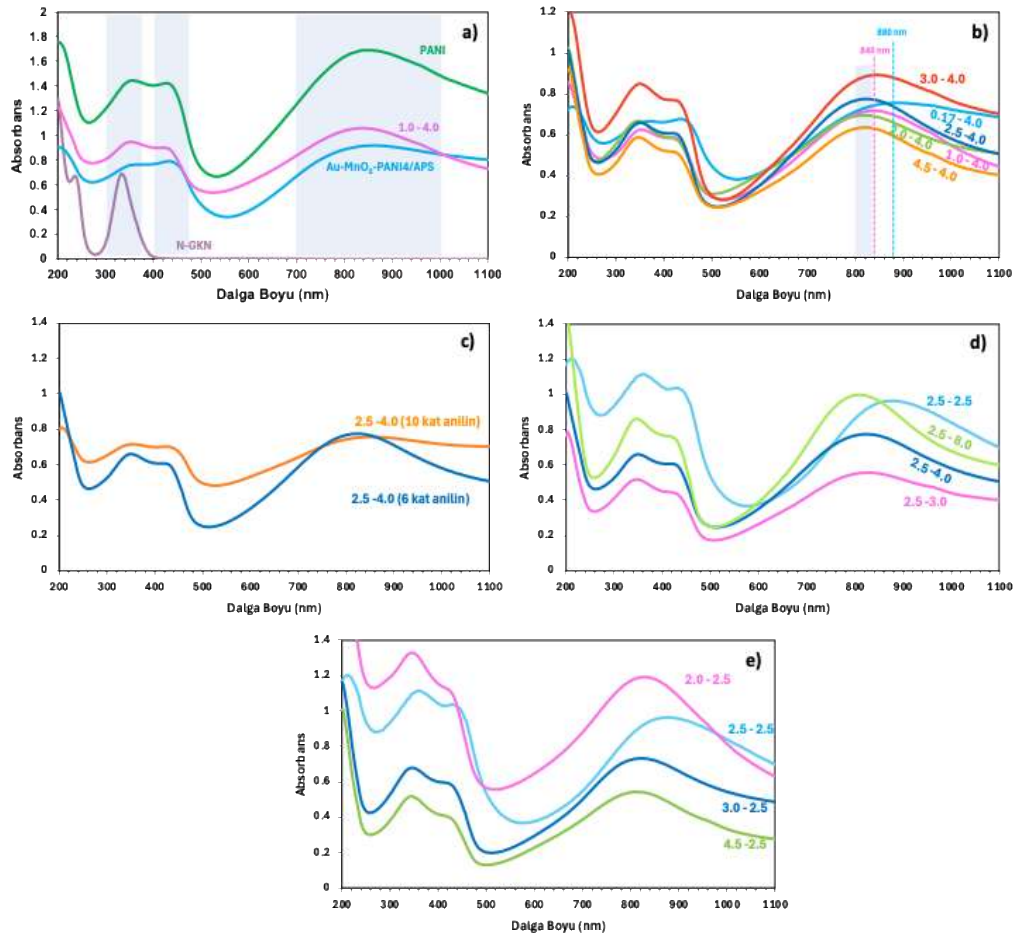
daha maviye kaydığı belirlenmiştir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1.0 - 4.0 örneği sonrasında artan N-GKN miktarı ile neredeyse tüm örnekler için PANI ya ait piklerin konumları ve yapıları benzer elde edilmiştir.

Şekil 4.84c'de, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 numaralı örneğin farklı anilin miktarları kullanılarak (N-GKN:anilin oranı 1:6 ve 1:10) hazırlanmış örneklere ait UV–görünür bölge spektrumları verilmiştir. Bu çalışma kapsamında, N-GKN–PANI sentezinde daha önce en iyi elektrokimyasal performansın elde edildiği 1:6 ve 1:10 oranları referans alınarak, aynı oranlar dört bileşenli yapıya uygulanmış ve artan anilin miktarının yapısal özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. UV–görünür spektroskopisi sonuçlarına göre, her iki örnekte de PANI'ye ait karakteristik bantlar korunmuş olmakla birlikte, 1:10 oranında hazırlanan örnekte PANI'a ait absorpsiyon bandının şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu durum, daha yüksek düzeyde polimerizasyon gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, artan anilin miktarına bağlı olarak UV-vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon artışı her zaman doğrudan elektrokimyasal performans artışı ile ilişkili değildir. Aksine, literatürde de belirtildiği üzere, anilin fazlalığı polimer zincirinde düzensizlik yaratabilir, kompozit yüzeyindeki polimerik fazın kalınlığını artırarak difüzyon kısıtlamalarını belirginleştirir ve bu durum iyon taşınımı veya iletkenlik üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Bu nedenle, bu gözlemler sadece yapısal bir ön değerlendirme olarak ele alınmalı, elde edilen sonuçlar elektrokimyasal karakterizasyon verileri ile birlikte kapsamlı şekilde yorumlanmalıdır.

Şekil 4.84d'de, N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranı sabit (2.5) tutulurken, anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranları sırasıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–3.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–8.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 olarak ayarlanarak hazırlanan dört bileşenli nanokompozitlere ait UV–görünür bölge spektrumları verilmiştir. Bu deneysel düzenlemede, N-GKN ve anilin miktarları sabit tutulmuş (N-GKN:ani 1:6 m/m); KMnO<sub>4</sub> miktarı ise değişken olarak kullanılmıştır. Böylece polimerizasyon ortamındaki oksidatif gücün yapısal özellikler üzerindeki etkisi izlenebilmiştir. UV-vis spektrumları incelendiğinde, KMnO<sub>4</sub> miktarındaki değişimin özellikle PANI'ye özgü karakteristik geçişler olan 320–360 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), 420–440 nm (polaron– $\pi^*$ ) ve 780–850 nm ( $\pi \rightarrow$  polaron) bölgelerinde anlamlı etkiler yarattığı

görülmektedir. Ayrıca,  $\text{KMnO}_4$ 'ün APS ile birlikte kullanılması ortamın genel oksidatif karakterini ve polimerizasyon kinetiğini etkileyerek polimer zinciri uzunluğu, düzeni ve katılama derecesi üzerinde belirleyici rol oynamaktadır (Barbero ve Acevedo, 2023). Bu parametrelerin her biri, UV-vis spektrumlarında absorpsiyon bantlarının konum ve şiddetindeki değişikliklerle doğrudan ilişkilidir.

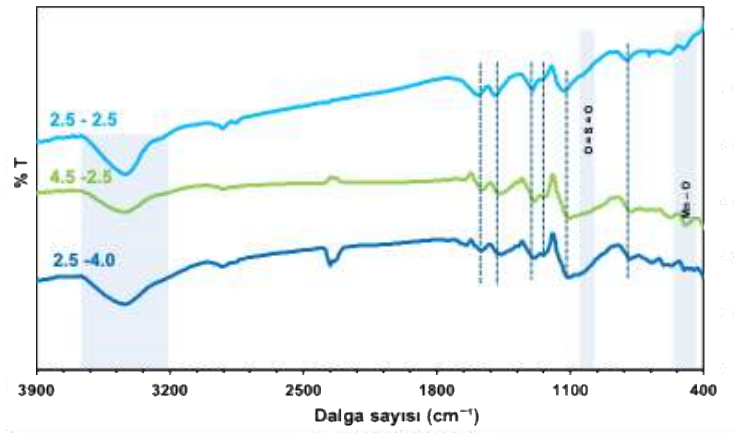
Elektrokimyasal performans testleri sonucunda, anilin: $\text{KMnO}_4$  molar oranının 2.5 olduğu örneklerin umut vadeden özellikler sergilediği belirlenmiştir. Bu bulgu doğrultusunda, daha önce anilin: $\text{KMnO}_4$  oranı 4.0 olacak şekilde hazırlanan dört bileşenli yapılarla paralel olarak, anilin: $\text{KMnO}_4$  oranı 2.5'e sabitlenmiş ve  $\text{HAuCl}_4$  miktarı değiştirilerek N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0–2.5, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0–2.5 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5–2.5 nanokompozit örnekleri sentezlenmiştir. Bu örnekler için UV-görünür bölge spektrumları Şekil 4.84e'de sunulmaktadır. Sentezlerde kullanılan N-GKN, anilin,  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{MnCl}_2$  miktarları sabit tutulurken,  $\text{HAuCl}_4$  miktarı kademeli olarak azaltılmıştır. Literatürde bildirildiği üzere,  $\text{HAuCl}_4$  yalnızca Au nanoparçacıklarının oluşumuna aracılık etmekle kalmaz, aynı zamanda anilinin oksidatif polimerizasyonunda da oksidan olarak görev yapar (Liu vd. 2004, Abdulla vd. 2015, Faria-Tischer vd. 2016). Artan  $\text{HAuCl}_4$  miktarı, PANI zincirlerinin daha verimli polimerizasyonunu teşvik ederek konjugasyonun artmasına ve UV-vis spektrumunda görünür bölgede daha güçlü ve geniş absorpsiyon bantlarının oluşmasına neden olur. Buna karşılık, azalan  $\text{HAuCl}_4$  miktarı polimerizasyon verimini düşürmekte, AuNP oluşumunu sınırlandırmakta ve bu durum spektrumda PANI'ye ait karakteristik bantların şiddetinde azalmaya yol açmaktadır. Bu gözlemler, kompozit malzemedeki bileşen oranlarının, özellikle de  $\text{HAuCl}_4$  miktarının, sadece yapısal değil, aynı zamanda fiziksel özellikler ve nihai elektrokimyasal performans üzerinde de belirleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.  $\text{HAuCl}_4$ 'ün katkısı ile elde edilen kontrollü polimerizasyon, daha iletken, homojen ve fonksiyonel bir PANI-AuNP matrisi oluşumuna katkı sağlayarak kompozitin genel performansını optimize edebilmektedir



Şekil 4.84 a) N-GKN, PANI, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4 (Ani:KMnO<sub>4</sub>:MnCl<sub>2</sub> = 4:1:1), N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> = 1:1 m/m, ani:KMnO<sub>4</sub> = 4:1 n/n) örneklerin; b) ani:KMnO<sub>4</sub> oranı sabit tutularak (4.0) farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin; c) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 ve 10 kat anilin kullanılarak hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 (10 kat ani) örneklerinin; d) ani:KMnO<sub>4</sub> oranı sabit tutularak (2.5) farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranlarında hazırlanan nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları

Şekil 4.85'te verilen FTIR spektrumları, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin farklı bileşen oranlarında hazırlanmış örneklerine (2.5-2.5, 4.5-2.5 ve 2.5-4.0) aittir. Bu örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde, özellikle PANI'ye ait karakteristik bantlarda belirgin kaymalar gözlemlenmiştir. Kinon halka deformasyonuna karşılık gelen pik 1573 cm<sup>-1</sup>'den 1589.4 cm<sup>-1</sup>'e, benzoid halka deformasyon pikleri 1496 cm<sup>-1</sup>'den 1470 cm<sup>-1</sup>'e; C-N gerilme titreşimleri 1303 cm<sup>-1</sup>'den 1298 cm<sup>-1</sup>'e, C-N<sup>+</sup> titreşimleri 1242 cm<sup>-1</sup>'den 1235 cm<sup>-1</sup>'e; -NH<sup>+</sup> gerilme titreşimi 1125 cm<sup>-1</sup>'den 1141 cm<sup>-1</sup>'e ve C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 802 cm<sup>-1</sup>'den 800 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Bu kaymalar,

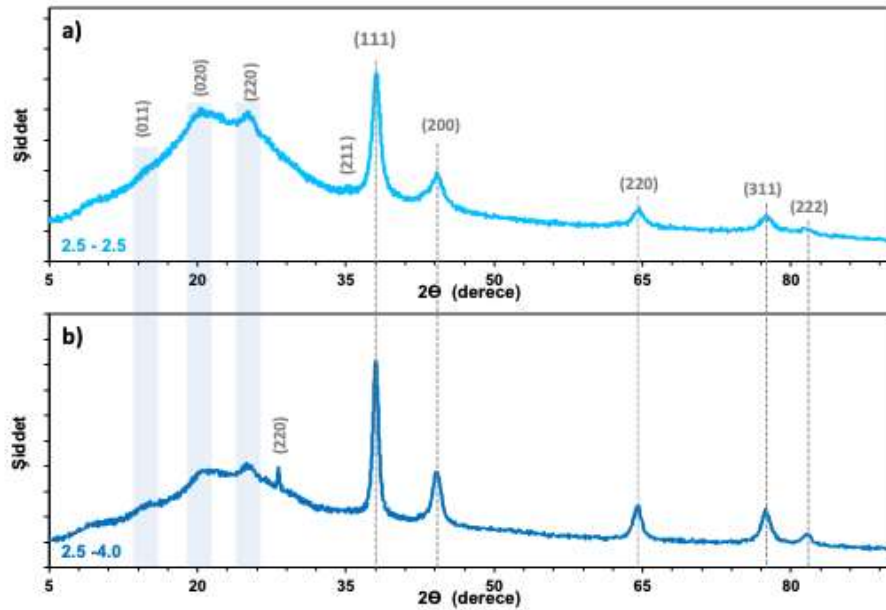
PANI'nin kimyasal yapısında bileşen oranlarına bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri yansıtmaktadır. Ayrıca, tüm örneklerde  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısına özgü oktahedral Mn-O titreşimlerine ait karakteristik piklerin (509 cm<sup>-1</sup>, 576 cm<sup>-1</sup> ve 720 cm<sup>-1</sup>) var olması, PANI'nin oluşumu sırasında MnO<sub>2</sub> yapısının stabil kaldığını ve dörtlü nanokompozitteki yapısal bütünlüğün korunduğunu göstermektedir. Kompozit yapısında N-GKN ve MnO<sub>2</sub> yüzeylerine ait O-H gerilme titreşimleri de (yaklaşık 3200–3600 cm<sup>-1</sup> aralığında) gözlemlenmiştir. Ayrıca, nanokompozitte bulunan DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katkılı asidik ortamdan kaynaklanan 1000–1200 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen sülfonik asit grubuna ait O=S=O titreşimlerinin spektrumunda omuz şeklinde belirgin bir pik oluşturduğu görülmektedir. Bu veriler, hem metal/metal oksit (Au ve MnO<sub>2</sub>) nanoparçacıklarının hem de PANI'nin N-GKN yüzeyinde eş zamanlı ve başarılı şekilde sentezlendiğini ortaya koymaktadır. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerinin farklı oranlarla sentezlenmesine rağmen tüm örneklerde yapısal entegrasyonun başarılı bir şekilde sağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.85 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI örneklerine (2.5-2.5, 4.5-2.5 ve 2.5-4.0) ait FTIR spektrumu

Şekil 4.86'da N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerine ait N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 (a) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 (b) oranlarında hazırlanmış örneklerin XRD kırınım desenleri sunulmuştur. Her iki örnekte de, Au nanotaneçiklerine karşılık gelen karakteristik kırınım pikleri 37.8°, 43.9°, 64.3°, 77.3° ve 81.6°'de gözlenmiş olup, bu değerler sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS kart no: 04-0784). Bu bulgular, nanokompozit yapıda Au

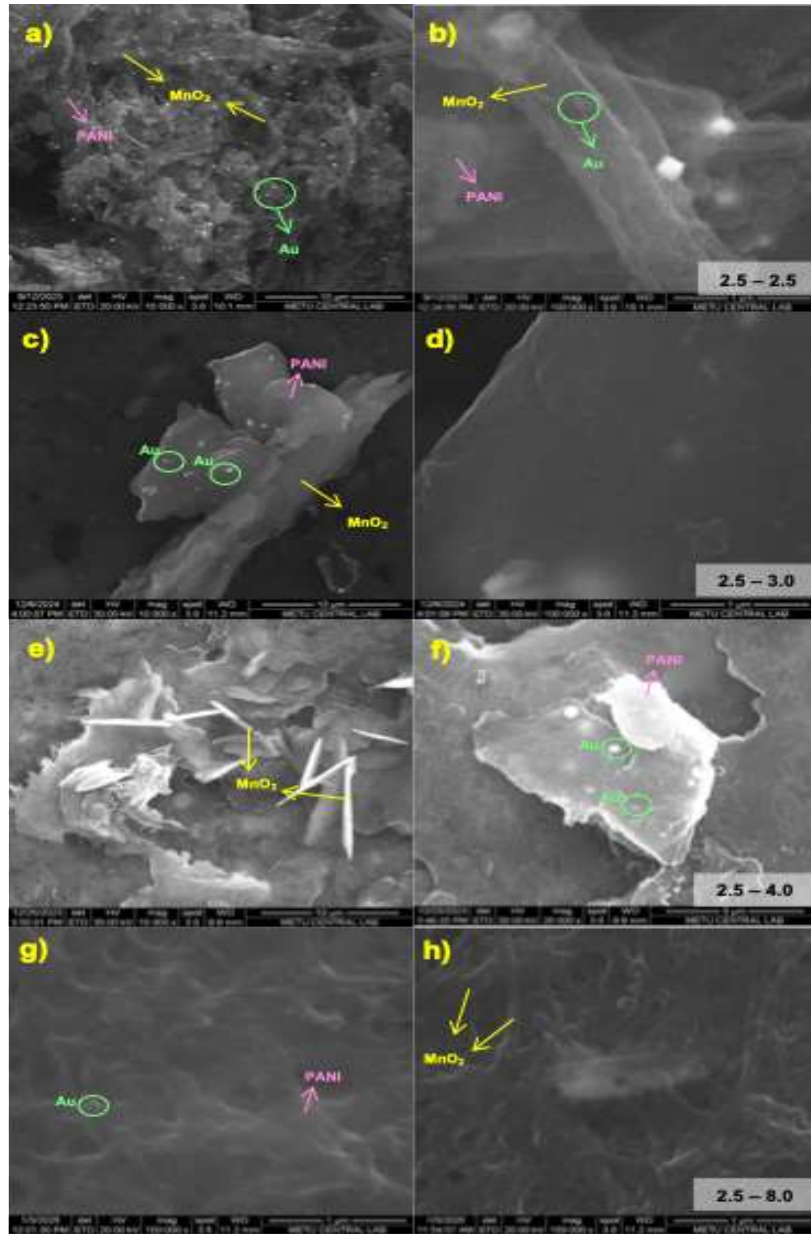
nanotaneceklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini açıkça göstermektedir. Ayrıca, hem N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 hem de N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneklerinde, DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak sentezlenen PANI yapısına ait karakteristik kırınım pikleri 15.1°, 20.3° ve 25.1° değerlerinde tespit edilmiş ve bunlar sırasıyla (01), (020) ve (220) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu veriler, PANI'nin kristalin yapısının korunduğunu ve nanokompozit içinde belirgin şekilde yer aldığını göstermektedir. Buna ek olarak,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> fazına ait kristal yapının varlığı da her iki örnekte tespit edilmiştir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneğinde 35.3°'de gözlenen (211) düzlemine ait kırınım piki, 2.5–4.0 örneğinde ise 28.9°'de ortaya çıkan (220) düzlemine ait pik  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> yapısının varlığını doğrulamaktadır. Bu bulgular, MnO<sub>2</sub>'nin kristal yapısının bileşen oranlarına bağlı olarak farklılık gösterdiğini ve kompozit içindeki yapısal düzenin buna göre şekillendiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.86 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI a) 2.5-2.5 ve 2.5-4.0 örneklerine ait XRD kırınım deseni

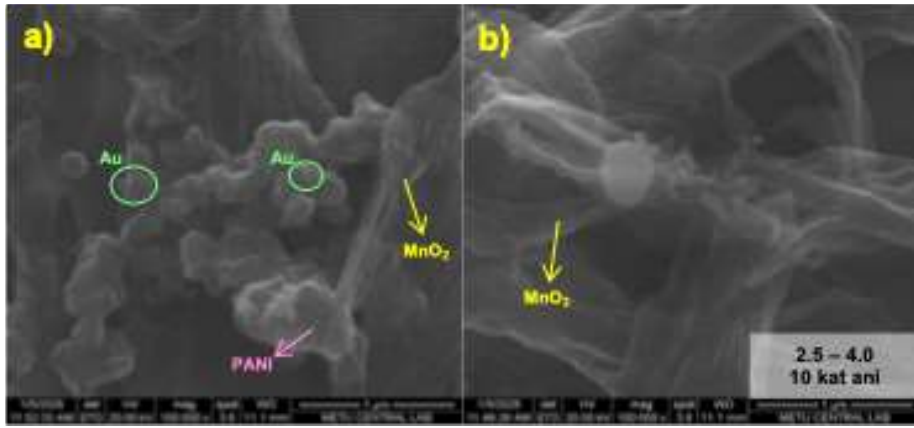
Şekil 4.87'de N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> kütle oranı 2.5 olarak sabitlenmiş ve farklı oranlarda anilin:KMnO<sub>4</sub> içeren örneklere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu örneklerde sentez esnasında kullanılan N-GKN, HAuCl<sub>4</sub> ve anilin monomer miktarı eşit olup sırasıyla KMnO<sub>4</sub> miktarının azaldığı şekilde N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-2.5 (a,b), N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-3.0 (c,d), N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 (e,f) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-

PANI 2.5-8.0 (g,h) sunulmuştur. SEM görselleri incelendiğinde sentez ortamına eklenen  $\text{KMnO}_4$  miktarının azalmasıyla birlikte çubuk şeklindeki  $\text{MnO}_2$  yapılarının N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-2.5 ve N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-3.0 örneğine kıyasla N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-4.0 örneğinde küçüldüğü görülmektedir. Sentez ortamında en az  $\text{KMnO}_4$  kullanılarak hazırlanan N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-8.0 örneğinde ise daha küçük  $\text{MnO}_2$  yapılarının oluştuğu ve oluşan bu yapıların üstünün PANI ile kaplı olduğu belirlenmiştir.



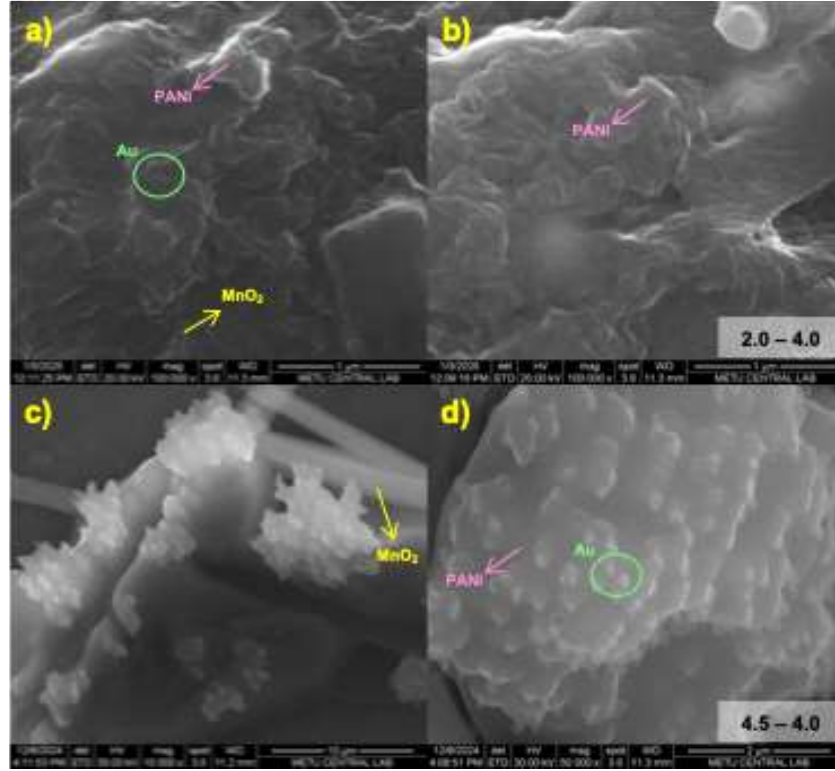
Şekil 4.87 a,b) N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-2.5, c,d) N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-3.0, e,f) N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-4.0 ve g,h) N-GKN-Au- $\text{MnO}_2$ -PANI 2.5-8.0 örneklerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.88’de ise Şekil 4.87e-d’de sunulan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 örneğinin N-GKN:anilin kütleli oranının 1:10 olduğu durumda sentezlenen örneğe ait SEM görüntüleri verilmiştir. Kullanılan anilin miktarının artmasıyla birlikte yüzeyde bulunan MnO<sub>2</sub> çubuksu yapılarının üzerinin PANI ile kaplandığı görülmüştür. Ayrıca, Şekil 4.87e-d’de yüzey üzerinde Au nanotanecekleri görünür durumdayken gene Şekil 4.88’de Au taneciklerinin de PANI ile kaplandığı net olarak belirlenmiştir.



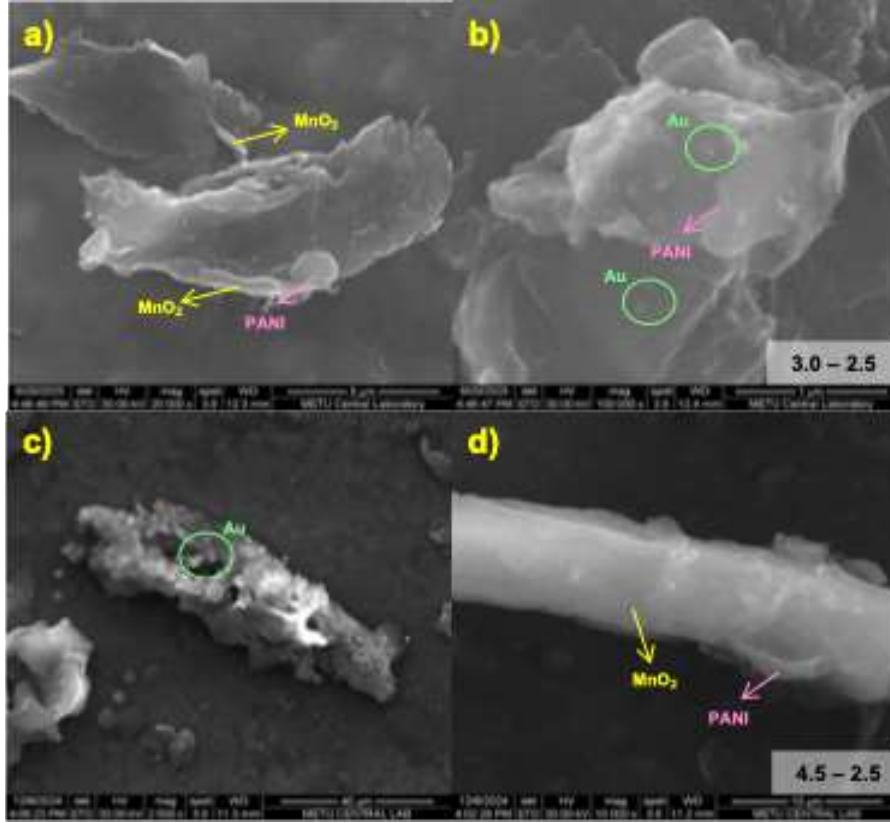
Şekil 4.88 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 10 kat anilin örneğine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.89’da anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 4.0 olarak sabitlenmiş ve farklı oranlarda N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> içeren örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu örneklerde sentez esnasında kullanılan N-GKN, KMnO<sub>4</sub> ve anilin monomer miktarı eşit olup sırasıyla HAuCl<sub>4</sub> miktarının azaldığı şekilde (N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0-4.0 (a-b) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5-4.0 (c-d)) verilmiştir. SEM görselleri incelendiğinde sentez ortamına eklenen HAuCl<sub>4</sub> miktarının azalmasıyla birlikte Au nanotaneceklerinin yüzeyde ve daha küçük boyutlu olduğu görülmüştür. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0-4.0 örneğinde ise HAuCl<sub>4</sub> çekirdeklenmesi ve çekirdek büyümesi sonrasında yüzeyi eş anlı olarak PANI ile kaplandığı görülmektedir. Bu sentez yönteminde HAuCl<sub>4</sub>, APS’nin yanında yardımcı oksidasyon ajanı görevi görmektedir. Bu kapsamda anilin monomerinin PANI dönüşmesi esnasında eş anlı Au tanecikleri de oluşmuştur.



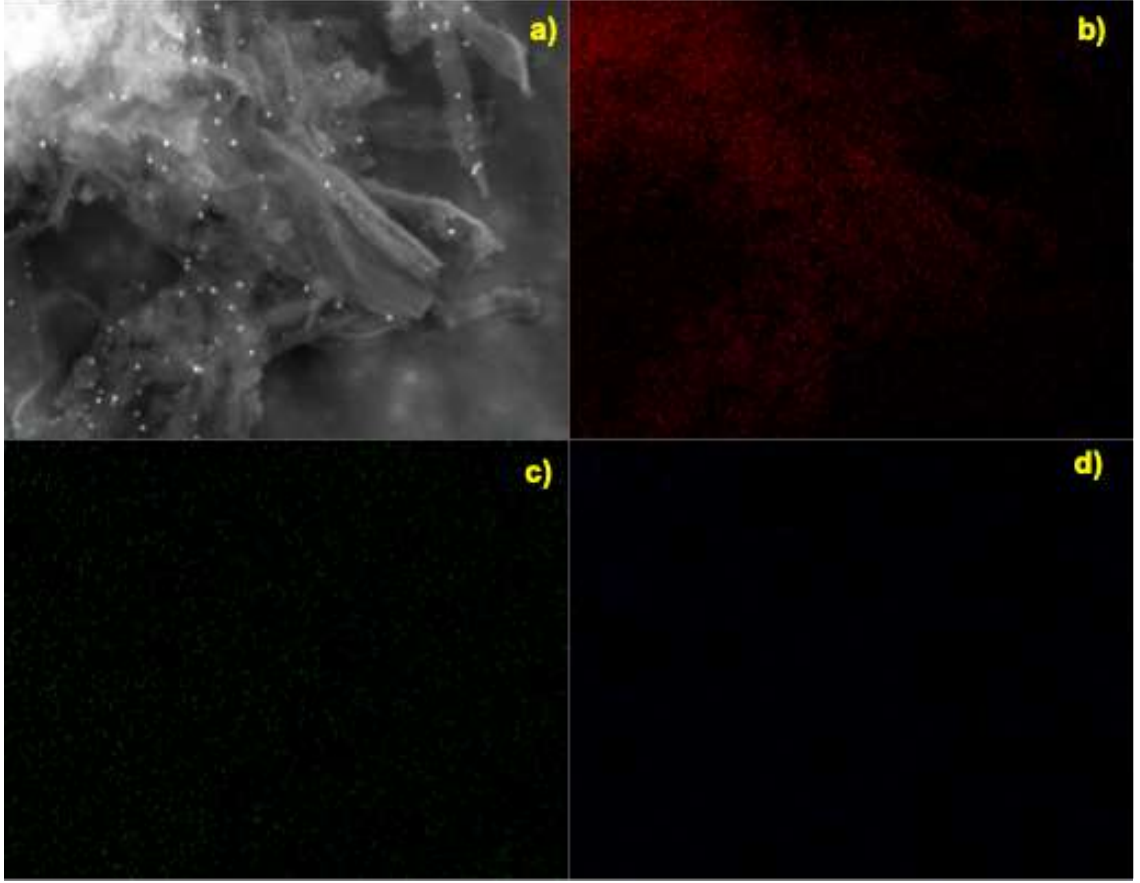
Şekil 4.89 a,b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0-4.0 ve c,d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5-4.0 örneklerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.90'da anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 olarak sabitlenmiş ve farklı oranlarda N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> içeren örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu örneklerde Şekil 4.89'da olduğu gibi sentez esnasında kullanılan N-GKN, KMnO<sub>4</sub> ve anilin monomer miktarı eşit olup sırasıyla HAuCl<sub>4</sub> miktarının azaldığı şekilde (N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0-2.5 (a,b) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5-2.5 (c,d)) verilmiştir. Şekil 4.89'daki gözlemlerle tutarlı şekilde, HAuCl<sub>4</sub> miktarı azaldıkça Au nanoparçacıklarının yüzeyde daha belirgin hale geldiği ve partikül boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Özellikle N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0-2.5 örneğinde MnO<sub>2</sub> çubuk yapılarının homojen olarak PANI ile kaplandığı, Au taneciklerinin ise yüzeyde dağılmış halde bulunduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.90 a,b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0-4.5 ve c,d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5-2.5 örneklerine ait SEM görüntüleri

Elektrokimyasal performansı bir sonraki başlıkta detaylı olarak incelenecek olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.5-2.5) örneği, en yüksek kapasitif özellikleri sergilediği için detaylı elementel analizle karakterize edilmiştir. Şekil 4.91’de bu örneğe ait SEM görüntüsü ve EDS element haritalandırmaları verilmiştir. Görsellerde C, Mn ve Au elementlerinin homojen dağılım gösterdiği gözlemlenmiş, MnO<sub>2</sub>’nin çubuksu morfolojisi, Au nanoparçacıklarının ise matris boyunca düzgün şekilde dağılmış olduğu doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, sentez sürecinde KMnO<sub>4</sub> ve HAuCl<sub>4</sub>’ün oksidatif katkılarıyla hem MnO<sub>2</sub> hem de Au nanotanecek oluşumunun eş zamanlı gerçekleştiğini, APS’nin bu süreçte temel oksidasyon ajanı olarak işlev gördüğünü ve anilin monomerinin başarıyla PANI zincirlerine dönüştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.91 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-2.5 örneğinin a) elementel haritalandırma için kullanılan SEM görüntüsü, b-d) sırasıyla C, Mn ve Au elementlerinin dağılımını gösteren haritalanma sonuçları

#### Yöntem II: İki basamaklı yaklaşım

Tez çalışmasının bu bölümünde, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sentezinde uygulanan Yöntem II yaklaşımı, bu kez N-GKN ortamında gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, N-GKN ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP öncül yapıları hidrotermal koşullarda ayrı ayrı hazırlanmıştır. Ardından, N-GKN çözeltisine anilin monomerinin polimerizasyonu için 0.025 M DBSA ve 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sentezinde optimize edilen parametrelere dayanarak, sentez ortamına eklenen Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarı 15, 30 ve 60 mg olacak şekilde sınırlandırılmıştır. Bu yöntemde elektrokimyasal performans açısından en kritik parametre, sentez ortamına ilave edilen anilin monomerinin miktarıdır. Önceki N-GKN-PANI sentez çalışmalarında elde edilen bulgular doğrultusunda, N-GKN:anilin kütleli oranı 4:1-10:1 aralığında olacak şekilde sınırlandırılmış ve bu aralıkta toplam 11 farklı sentez gerçekleştirilmiştir. Yöntem I'de olduğu gibi, örnek adlarının gereksiz yere uzamasını önlemek amacıyla, sentezlenen nanokompozitler N-GKN miktarı – Au–

MnO<sub>2</sub>/PVP miktarı – anilin monomer miktarı şeklinde adlandırılmıştır. İlgili örnek isimlendirmeleri Çizelge 3.6’da detaylı biçimde sunulmaktadır.

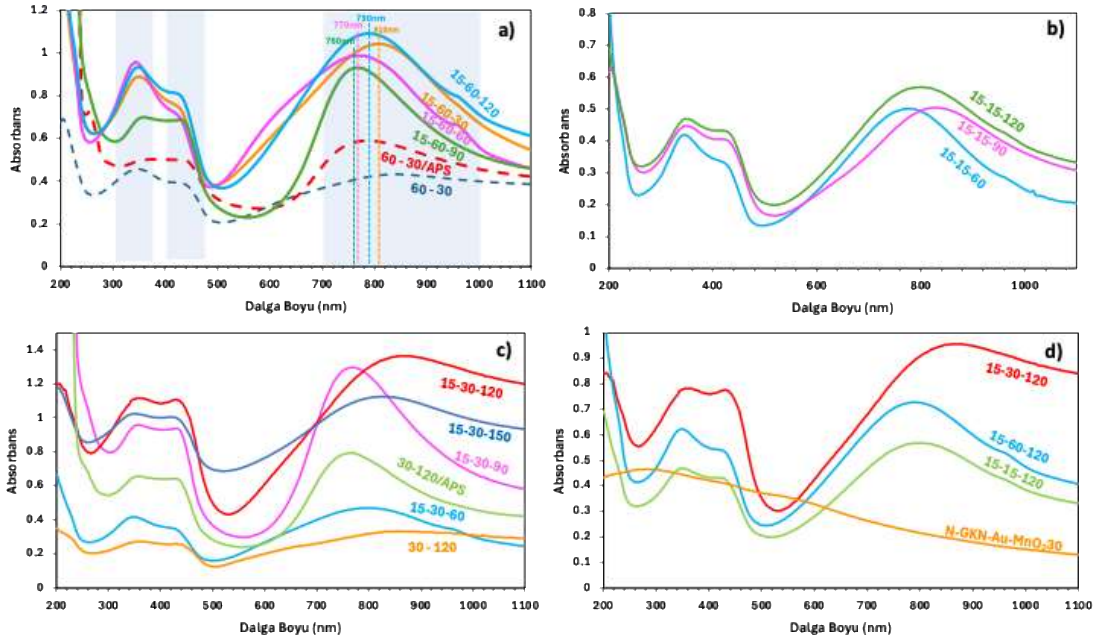
Yöntem II kapsamında hazırlanan N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI dört bileşenli nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonuna yönelik UV–görünür bölge spektrumları Şekil 4.92’de verilmiştir. Şekil 4.92a’da ise N-GKN içermeyen ve N-GKN içeren ortamlarda, 60 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP sabit tutularak farklı anilin monomer miktarlarında hazırlanan örneklerle ait UV-görünür bölge spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon çıktıları dikkate alındığında, Au–MnO<sub>2</sub>–PANI örnekleri içinde 60 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP ve 30 mg anilin monomeri içeren 60–30 örneği en iyi performansı göstermiştir. Ancak bu örnekte anilin monomerinin oksidasyonu için sadece H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Alternatif olarak, APS kullanılarak sentezlenen örnek “60–30/APS” olarak adlandırılmıştır. Bu kapsamda, tez çalışmasının bu bölümünde yalnızca APS kullanılarak gerçekleştirilen sentezler dikkate alınmış; 60 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP sabit tutularak N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI150 örnekleri hazırlanmıştır. Bu örneklerle ait UV–görünür bölge spektrumları Şekil 4.92a’da sunulmuştur. Spektrum incelendiğinde, dört bileşenli N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI örneklerinin, yalnızca Au–MnO<sub>2</sub>–PANI içeren Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS örneğine kıyasla, özellikle PANI’ye ait 320–350 nm, 420–450 nm ve 750–850 nm bölgelerindeki karakteristik üç absorpsiyon pikinde belirgin şiddet artışları sergilediği görülmektedir. Bu durum, sentez ortamına N-GKN’nin eklenmesiyle yüzey alanının arttığını ve bu sayede anilin monomerlerinin daha verimli şekilde polimerleştiğini göstermektedir. Ayrıca,  $\pi$ -polaran bandı N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneğinde maksimum absorpsiyon 810 nm’de gözlenirken, anilin miktarı arttıkça bu maksimum değer sırasıyla 770, 760 ve 790 nm’ye kaymıştır. Bu durum, artan anilin miktarının PANI zincirlerinin morfolojisini ve konjugasyon derecesini etkileyerek elektronik geçişleri farklı dalga boylarına kaydırıldığını ve böylece yapısal düzenliliğin optimize edilebileceğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.92b’de, Yöntem II kapsamında 15 mg N-GKN ve 15 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP kullanılarak sentezlenen ve farklı anilin monomer miktarları (60, 90 ve 120 mg) içeren

dört bileşenli örneklere ait UV–görünür bölge spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Spektrum incelendiğinde, tüm örneklerde PANI'ye ait karakteristik  $\pi$ – $\pi^*$  geçişine karşılık gelen ~330 nm civarındaki pik ile benzenin kuinoid yapıya dönüşümünü yansıtan 420–450 nm ve 750–850 nm bölgelerinde absorpsiyon gözlenmiştir. Özellikle anilin miktarının artmasıyla birlikte bu karakteristik piklerin şiddetinde belirgin bir artış görülmekte; bu durum polimerizasyonun daha etkin gerçekleştiğini ve kompozit yapıdaki PANI içeriğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca,  $\pi$ –polaron bandının maksimum absorpsiyon dalga boyu N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 örneğinde yaklaşık 790 nm'de gözlenirken, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneklerinde bu maksimumun sırasıyla 820 nm ve 810 nm'ye kaydığı belirlenmiştir.

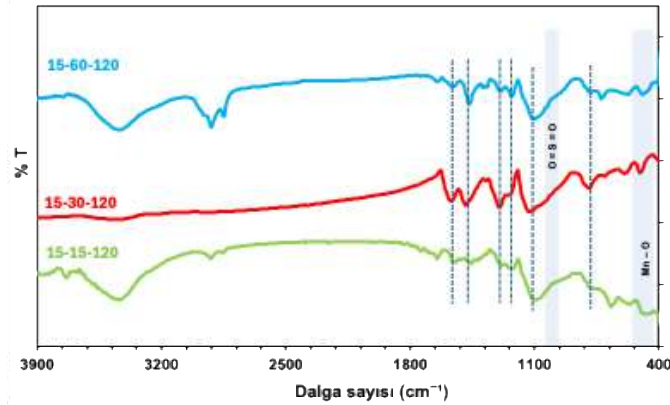
Şekil 4.92c'de, Yöntem II kapsamında hazırlanan ve 30 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP içeren dört bileşenli nanokompozit örneklere ait UV–görünür bölge spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 örnekleri, N-GKN destekli olarak ve APS kullanılarak sentezlenmişken; Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneği N-GKN içermeyen ve APS kullanılmayan ortamda hazırlanmıştır. Ayrıca, Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS örneği APS kullanılan ve N-GKN içermeyen karşılaştırmalı bir referans örnek olarak değerlendirilmiştir. Spektrumlar detaylı incelendiğinde, tüm N-GKN içeren örneklerin, Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS örneklerine kıyasla PANI'ye özgü 320–350 nm ( $\pi$ – $\pi^*$  geçişi), 420–450 nm (benzen–kuinoid geçişi) ve 750–850 nm ( $\pi$ –polaron geçişi) bölgelerinde daha yüksek absorbans değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinde absorpsiyonun 850 nm'ye kadar genişlediği ve bu örneğin  $\pi$ –polaron bandında en yüksek yoğunluğu sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca,  $\pi$ –polaron geçişine karşılık gelen maksimum dalga boyunun N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60 örneğinde 760 nm, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 örneklerinde sırasıyla 770 ve 800 nm'ye kaydığı; N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinde ise bu değerlerin 840 nm'ye kadar ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu bant kaymaları, PANI zincir uzunluğundaki artışı ve katkılanma derecesindeki farklılıkları ortaya koymaktadır. Yüksek absorbans ve kırmızıya kayma, örneklerin konjugasyon derecesinin arttığını ve fiziksel özelliklerinin iyileştiğini desteklemektedir.

Şekil 4.92d’de, PANI içermeyen referans bir örnek olarak N-GKN ortamında 30 mg Au–MnO<sub>2</sub>/PVP karışımı ile hazırlanan nanokompozitin (N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>30) UV–görünür bölge spektrumu ile PANI içeren N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 dört bileşenli nanokompozit örneklerine ait spektrumlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>30 örneğinde PANI bulunmamasına bağlı olarak spektrumda PANI’ye özgü karakteristik absorpsiyon bantlarının gözlenmediği belirlenmiştir. Buna karşın, PANI içeren N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneklerinde bu üç karakteristik bant net şekilde gözlenmekte olup, özellikle N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneğinde absorpsiyon şiddeti maksimum düzeye ulaşmıştır. Bu durum, artan anilin ve Au–MnO<sub>2</sub> içeriğinin sinerjik etkisiyle birlikte daha uzun ve yoğun polimer zincirlerinin oluştuğunu ve buna bağlı olarak  $\pi$ -polaron geçişlerinin güçlendiğini göstermektedir. Bu veriler, PANI katkısının nanokompozitlerin optik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini açık biçimde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.92 a) Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30/APS, ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI örneklerinin, b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) örneklerinin, c) Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120, Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS, ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) örneklerinin, d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>30, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-120, 15-30-120, 15-60-120) örneklerine ait UV-görünür bölge spektrumu

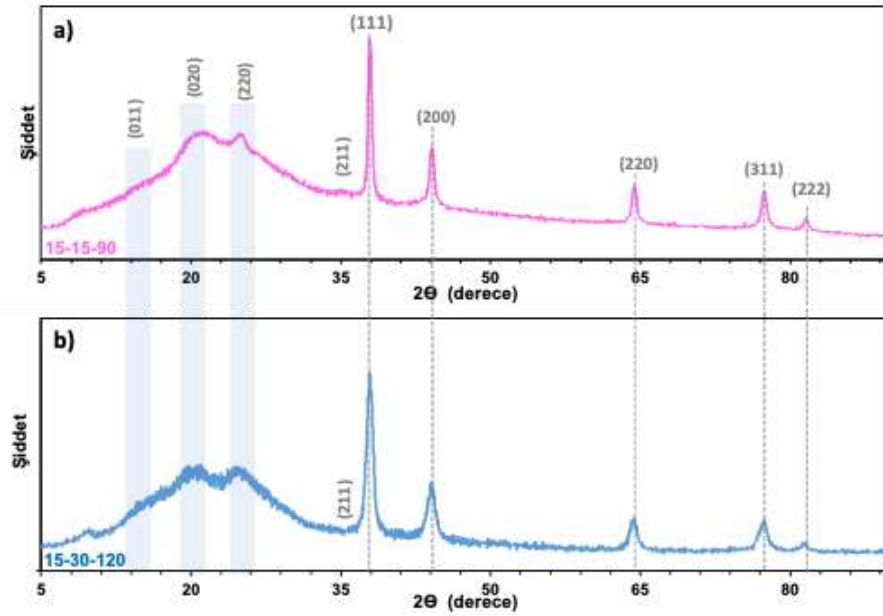
Şekil 4.93'te, Yöntem II yaklaşımıyla sentezlenen N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 dört bileşenli nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları sunulmuştur. Tüm örneklerde, yaklaşık 3200–3600 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlemlenen geniş bant, N-GKN yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarına (O–H) karşılık gelmektedir. Spektrumda, 1000–1200 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen omuz şeklindeki pikler, sentez ortamında kullanılan DBSA ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaynaklı sülfonik asit gruplarına (O=S=O) işaret etmektedir. PANI'ye özgü karakteristik titreşim bantları tüm örneklerde gözlemlenmiş olup, bu bantların konum ve şiddetlerindeki farklılıklar anilin ve Au–MnO<sub>2</sub> miktarındaki değişimlere bağlı olarak polimer zincir yapısında oluşan varyasyonlara işaret etmektedir. Özellikle benzen ve kinon halkalarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1580–1500 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler ile C–N<sup>+</sup> ve –NH<sup>+</sup> gruplarına ait 1240–1120 cm<sup>-1</sup> aralığındaki titreşimler, poliaromatik yapıdaki PANI'nın nanokompozit matrisi içerisinde başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca 600–400 cm<sup>-1</sup> aralığında belirgin şekilde gözlenen Mn–O titreşimleri, MnO<sub>2</sub> yapısının yapısal kararlılığını koruduğunu ve PANI ile etkileşim halinde olsa dahi bozulmadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.93 N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneklerine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.94'te, Yöntem II kapsamında hazırlanan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 (a) ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 (b) dört bileşenli nanokompozitlerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Her iki örnekte de, yaklaşık 13.5°, 20.3° ve 25.1°'de gözlenen kırınım pikleri, PANI'nin (011), (020) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen karakteristik kristal yapısını göstermektedir. Bu bantların varlığı, PANI'nin nanokompozit matrisinde

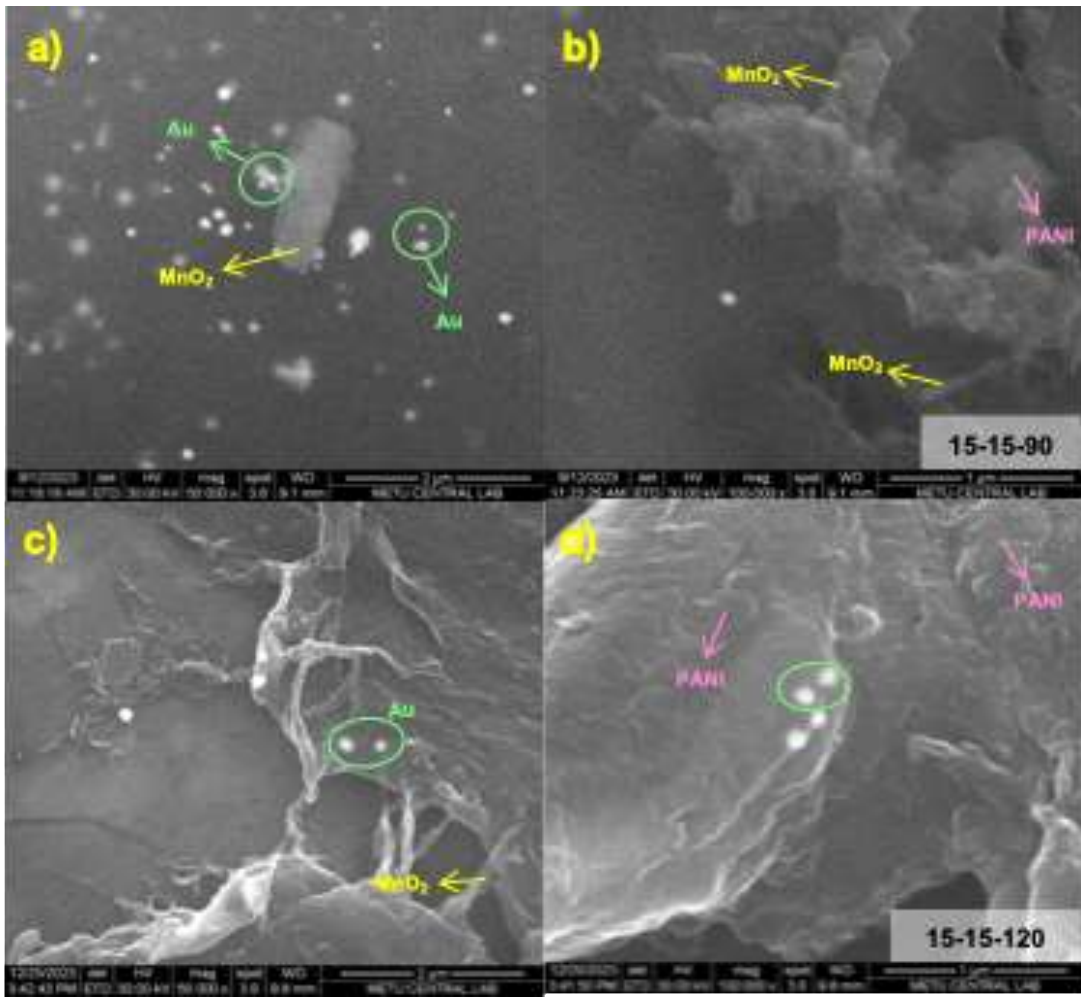
kristalin özeliğini koruyarak başarıyla entegre edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinde özellikle 37.9°, 44.1°, 64.3°, 77.3° ve 81.5° açılarında yer alan keskin ve belirgin pikler, sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, Au nanotaneçiklerinin karakteristik kırınım desenlerini yansıtmaktadır (JCPDS kart no: 04-0784). Bu durum, metalik altın fazının kristalin doğasının korunduğunu ve yapıya başarıyla dâhil edildiğini ortaya koymaktadır. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 örneğinde daha belirgin olan 35.5° zayıf pikin varlığı, α-MnO<sub>2</sub>'ye ait (211) düzlemini işaret etmekte olup, MnO<sub>2</sub> yapısının da sentez sonrası kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir. Bu sonuçlar, Yöntem II ile sentezlenen dört bileşenli nanokompozitlerin hem metalik hem de polimerik bileşenlerinin yapısal bütünlüğünü koruyarak bir arada kristalize olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.94 a) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneklerine ait XRD kırınım desenleri

Şekil 4.95'te, 15 mg N-GKN ve 15 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısına sırasıyla 90 mg (a, b) ve 120 mg (c, d) anilin eklenerek Yöntem II ile hazırlanan dört bileşenli N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 4.95a-b'de N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 örneği incelendiğinde, yüzeyde çubuksu yapıda MnO<sub>2</sub> parçacıkları ve küresel morfolojiye sahip Au nanoparçacıkları belirgin şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca, PANI'ye ait yapılar kısmen oluşmuş olup, yüzeye dağılmış

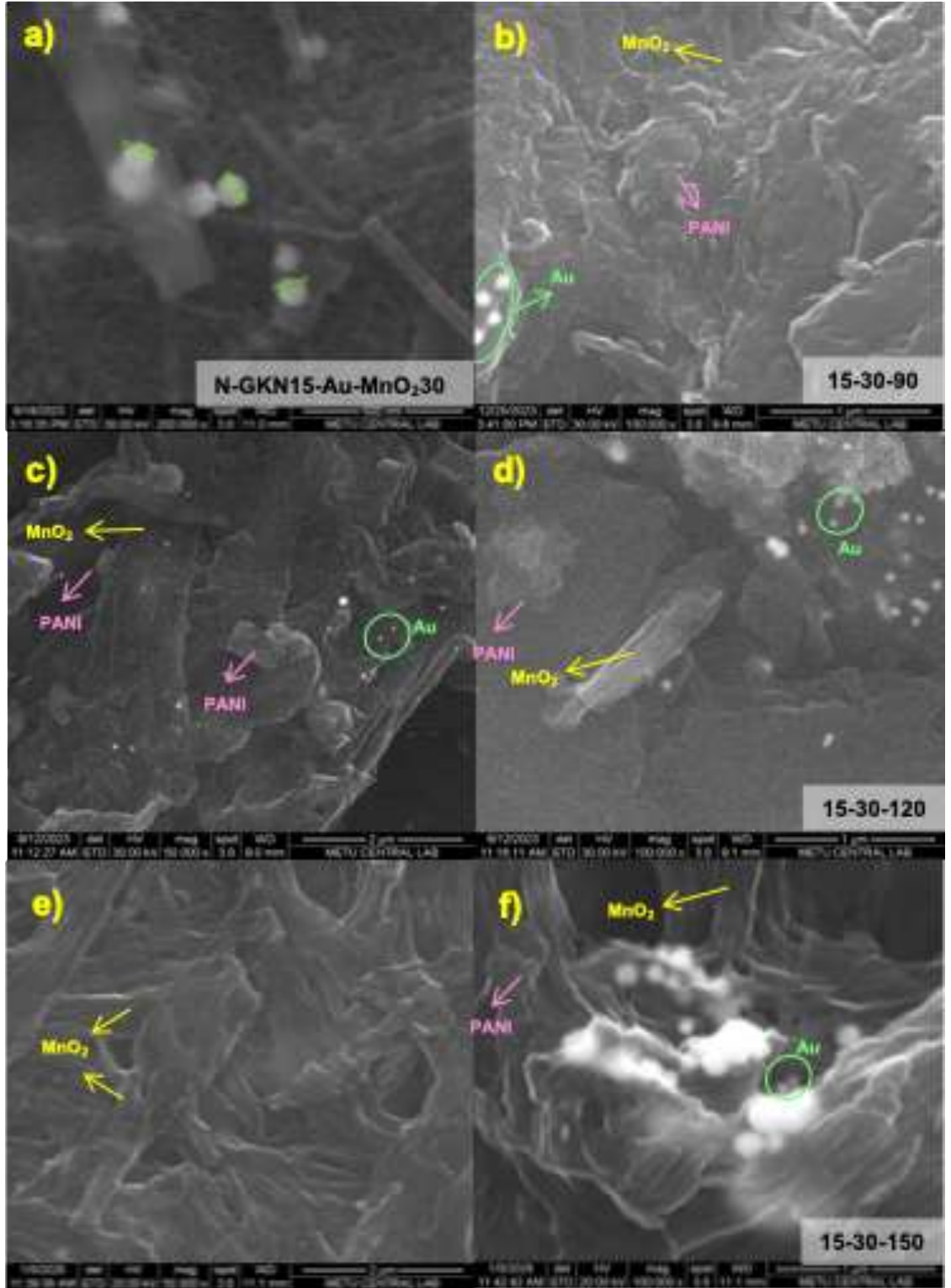
durumdadır. Bu durum, 90 mg anilin miktarının PANI'nın oluşumu için yeterli ancak sınırlı bir yüzey kaplama sağladığını göstermektedir. Şekil 4.95c-d'de sunulan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneğinde ise anilin miktarındaki artışla birlikte PANI yapısının daha homojen bir şekilde yüzeyi kapladığı, lifsi morfolojinin yoğunlaştığı ve PANI matrisi içine gömülü Au ve MnO<sub>2</sub> parçacıklarının daha iyi bütünleştiği görülmektedir. Bu bulgular, Au- MnO<sub>2</sub> yapısının korunup polimerik yapı ile etkin olarak kaplandığını ve artan anilin miktarının PANI oluşumunu ve nanokompozit yapının bütünleşmesini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.



Şekil 4.95 a,b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve c,d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneklerinin SEM görüntüleri

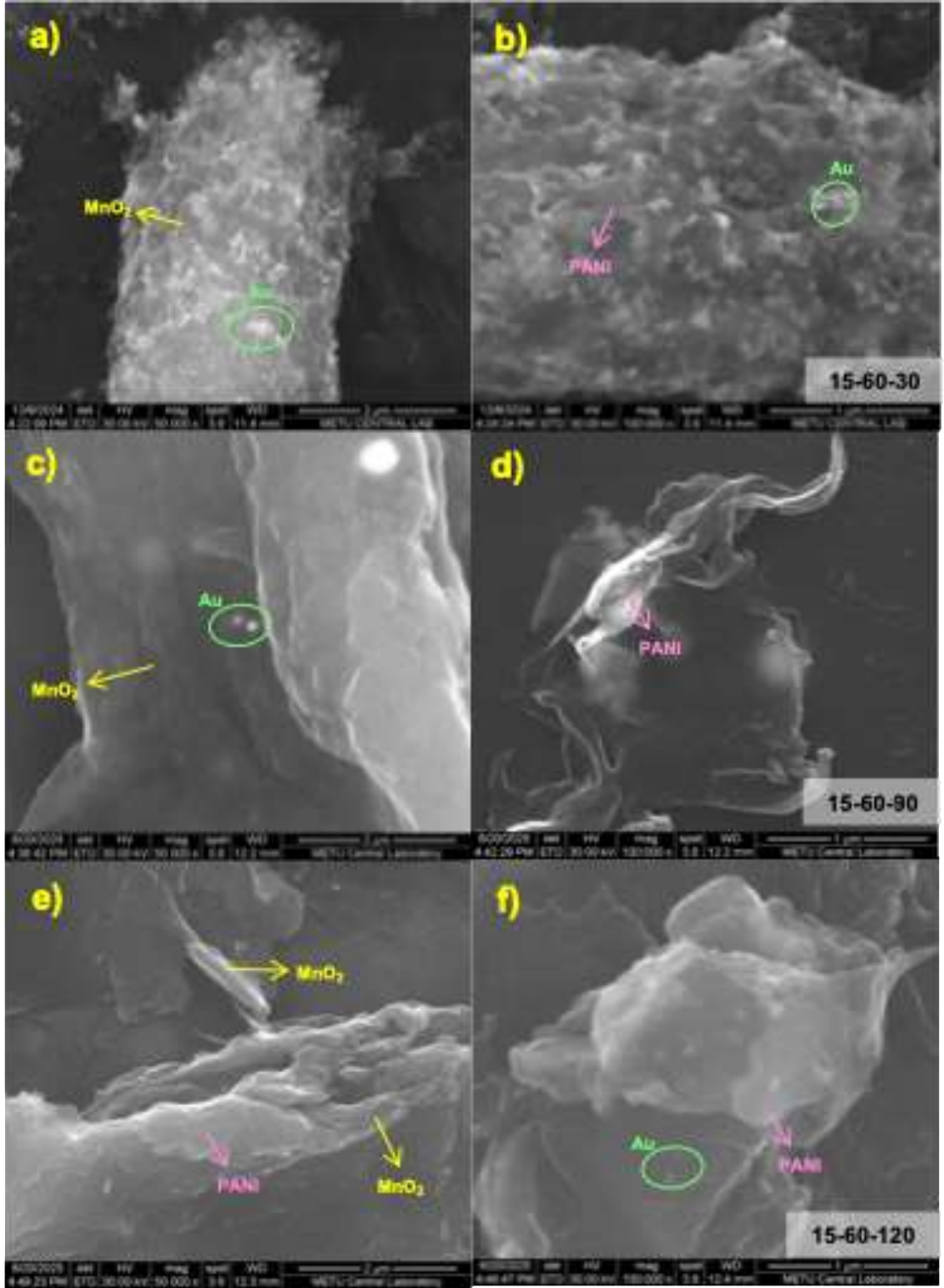
Şekil 4.96'da, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30 (a) numunesi ile sırasıyla N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 (b), N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 (c, d) ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-

PANI150 (e, f) örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.96a'da, polimer içermeyen N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30 yapısına ait görüntüde, Au ve MnO<sub>2</sub> nanotaneçiklerinin yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı ve yapı üzerinde iyi tutunduğu gözlemlenmiştir. Görselde ayrıca Au taneçiklerinin boyutları ölçülmüş ve yaklaşık olarak 79.7 nm, 81.7 nm ve 94.4 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, sentezlenen altın nanotaneçiklerinin boyut aralığının 80–95 nm civarında olduğunu ve morfolojik bütünlük açısından tutarlı şekilde oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.96b–d'de yer alan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örnekleri, 15 mg N-GKN ve 30 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP yapısına sırasıyla 90 mg ve 120 mg anilin monomerinin eklenmesiyle elde edilmiştir. SEM görüntülerinde, PANI'nin yüzeyde lifsi ve ağ benzeri bir yapı oluşturduğu ve MnO<sub>2</sub> taneçiklerinin bu polimer matrisi içerisine gömülü ya da yüzeyine dağılmış halde bulunduğu görülmektedir. Ayrıca Au taneçiklerinin kompozit yapıya homojen şekilde dağıldığı net bir şekilde seçilebilmektedir. Bu durum, tüm bileşenlerin sentez sürecinde bir arada stabilize bir yapı oluşturduğunu, kompozit bileşenleri arasındaki iyi etkileşimi ve PANI'nin morfolojiyi güçlendirici bir rol üstlendiğini göstermektedir. Şekil 4.96e–f'de gösterilen N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 numunesi ise 150 mg anilin kullanılarak sentezlenmiştir. Bu örnekte PANI yapısının daha kalın, düzensiz ve katmanlı bir morfoloji oluşturduğu dikkat çekmektedir. MnO<sub>2</sub> taneçiklerinin daha belirgin yüzey çıkıntıları oluşturduğu, Au taneçiklerinin ise polimer matrisi içinde yaygın biçimde dağıldığı görülmektedir. Artan anilin miktarının polimer morfolojisinde önemli yapısal değişikliklere yol açtığı ve kompozitin genel yüzey dokusunu etkilediği bu görsellerle desteklenmektedir.



Şekil 4.96 a) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30, b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90, c,d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve e,f) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneklerinin SEM görüntüleri

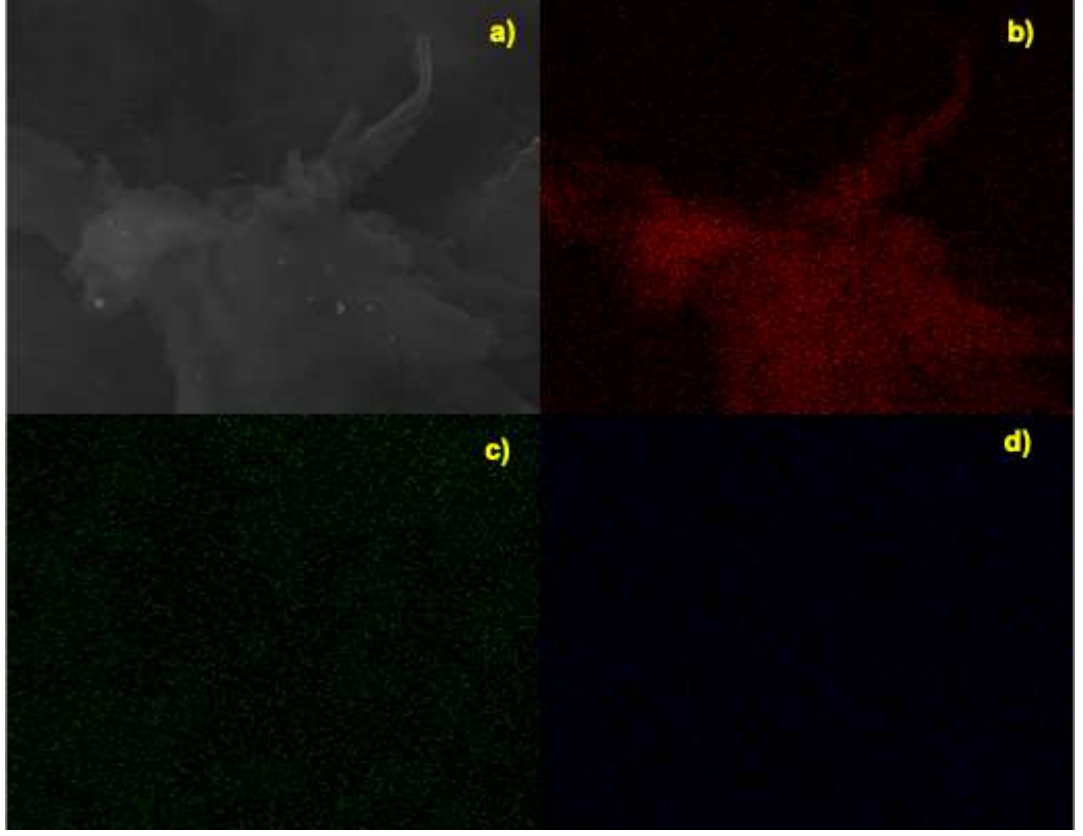
Sabit anilin içeriğine sahip N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 numaralı örneklerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarındaki artışın nanokompozit morfolojisi üzerindeki etkisi belirgin şekilde gözlemlenmektedir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneğine ait Şekil 4.95c ve d'de, PANI yapısının yüzeyi yoğun biçimde sardığı ve oldukça kıvrımlı, lifsi bir yapı sergilediği görülmektedir. Bu örnekte, nispeten düşük Au-MnO<sub>2</sub>/PVP içeriği nedeniyle metal ve metal oksit taneciklerinin dağılımı sınırlı olup, yapının baskın fazı PANI'dır. MnO<sub>2</sub> çubukları ve Au nanotanecikleri yalnızca sınırlı bölgelerde yüzeyde seçilebilmektedir. Bu durum, düşük dolgu oranının morfolojide polimer fazını ön plana çıkardığını göstermektedir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğine ait Şekil 4.96c ve d görüntülerinde ise artan Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarının, kompozit yüzeyinde daha belirgin bir heterojenlik sağladığı gözlemlenmektedir. PANI yapısı yine baskın olsa da, MnO<sub>2</sub> nanoyapıları ve Au tanecikleri daha homojen ve yaygın biçimde kompozit yapısında yer almakta, böylece çok fazlı yapının daha bütünleşik bir şekilde oluştuğu izlenimi edinilmektedir. Bu durum, polimer ve inorganik bileşenler arasındaki dengenin daha optimize bir kompozit yapı sağladığını düşündürmektedir. 15-60-120 örneğinde (Şekil 4.97e ve f) ise Au-MnO<sub>2</sub>/PVP içeriğinin daha da artırılmasıyla, metal ve metal oksit fazlarının yapıda daha yoğun, kümelenmiş ve belirgin şekilde gözlemlenebilir hale geldiği dikkat çekmektedir. Bu örnekte PANI yine yapının büyük kısmını oluştursa da, inorganik fazın etkisi daha net olarak yüzeye yansımış, özellikle Au tanecikleri kümeler halinde PANI matrisi üzerinde konumlanmıştır. Bununla birlikte MnO<sub>2</sub> çubukları da yapının daha derin bölgelerine gömülmüş veya polimer ağı içerisinde kısmen entegre olmuş şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 4.97 a,b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, c,d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve e,f) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneklerine ait SEM görüntüleri

Tüm SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, özellikle PANI'nın sentezi sırasında kullanılan  $MnO_2$  yapılarının morfolojik olarak korunmuş olması dikkat çekicidir. Anilin monomerinin oksidasyonu sırasında  $MnO_2$ 'nin indirgenerek çözünmesi olasılığı, bu yapının polimerizasyon sürecinde aynı zamanda oksidasyon ajanı gibi davranabileceği yönünde bir şüphe doğurmuştur. Bu nedenle,  $MnO_2$ 'nin yapısal bütünlüğünü koruyarak kompozitte aktif bileşen olarak kalabilmesi amacıyla, güçlü bir dış oksitleyici olan APS kullanılmıştır. APS'nin kullanımı sayesinde, anilin oksidasyonu sağlanmış ve  $MnO_2$ 'nin indirgenerek pasif forma dönüşmesi büyük oranda önlenmiştir. Nitekim, farklı sentez koşullarıyla elde edilen tüm örneklerde, SEM görüntülerinde  $MnO_2$  yapılarının karakteristik çubuk morfolojisinin korunduğu açıkça gözlemlenmektedir. Bu sonuç, APS'nin uygun bir oksidasyon ajanı seçimi olduğunu doğrulamakta ve  $MnO_2$ 'nin yapısal bütünlüğünün, elektrokimyasal işlevselliğin sürdürülmesi açısından başarıyla muhafaza edildiğini göstermektedir.

Şekil 4.98'de, N-GKN15-Au- $MnO_2$ 30-PANI120 numunesine ait elementel haritalama sonuçları verilmiştir. Görselin (a) kısmında yer alan SEM görüntüsü üzerine yapılan EDS haritalama çalışmasında; (b) C elementine (kırmızı), (c) Mn elementine (yeşil) ve (d) Au elementine (mavi) ait dağılım yer almaktadır. C elementinin tüm yüzeye homojen biçimde dağılması, PANI ve karbon destekli yapıların örnek genelinde iyi entegre olduğunu göstermektedir. Mn dağılımı,  $MnO_2$  nanoyapılarının yapıda varlığını koruyarak geniş yüzeylere eşit biçimde yayıldığını doğrulamaktadır. Au elementinin ise belirli bölgelerde yoğunlaştığı görülmekte olup, bu durum Au nanoparçacıklarının ayrık ve kümelenmiş biçimde kompozit yapı içerisine yerleştiğini göstermektedir. Bu veriler, sentezlenen kompozitin çok bileşenli yapısının hedeflendiği şekilde korunduğunu ve elementel bileşenlerin morfolojik bütünlük içerisinde dağıldığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.98 N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinin a) Elementel haritalandırma için kullanılan SEM görüntüsü, b-d) sırasıyla C, Mn ve Au elementlerinin dağılımını gösteren haritalanma sonuçları

#### 4.5.2 N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI elektrotlarının elektrokimyasal performanslarının incelenmesi

Yöntem I: Birlikte çöktürme yöntemi

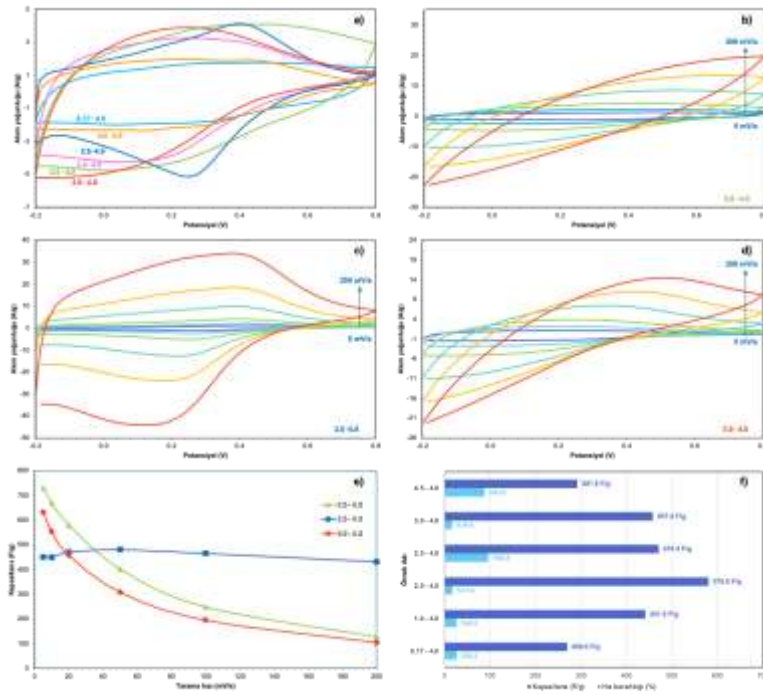
Bu bölümde, Yöntem I yaklaşımıyla sentezlenen N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamaları açısından uygunluğunu belirlemek amacıyla, özgül kapasitansları ve redoks davranışları CV yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu analizler, farklı bileşen oranlarının elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisini ortaya koymak ve en verimli kompozisyonu belirlemek açısından kritik öneme sahiptir.

Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 4:1 (4.0) sabit tutularak hazırlanan örneklerde, farklı N-GKN: Au kütle oranlarının elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir. N-GKN: Au oranı 0.17, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 olan elektrotlarına ait CV sonuçları

Şekil 4.99'da verilmiştir. Bu elektrotlar sırasıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 0.17 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 1 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5 – 4.0 olarak adlandırılmıştır. Elektrotların 20 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri Şekil 4.99a'da verilmiştir. Bu eğriler kullanılarak Eşitlik 3.2 aracılığıyla hesaplanan özgül kapasitans değerleri sırasıyla 269.5, 441.5, 579.8, 470.4, 457.8 ve 291.8 F/g olarak belirlenmiştir. Literatürde, saf PANI örneğinin CV eğrisinde iki redoks çifti bulunduğu belirtilmektedir. Bu redoks çiftlerinden ilki yaklaşık 0.2 V civarındaki lokoemeraldin/emeraldin (tam indirgenmiş/yarı yükseltgenmiş polimer) geçişine, ikincisi ise yaklaşık 0.5 V civarındaki emeraldin/permigranilin (yarı yükseltgenmiş/tam yükseltgenmiş polimer) geçişine karşılık gelmektedir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 örneğinin CV eğrisinde, yaklaşık 0.5 V bölgesindeki redoks çifti belirgin şekilde gözlenmiştir. Bu durum, yapının PANI katkısı sayesinde güçlü bir Faradaik kapasite sunduğunu göstermektedir. Bu örnek, en yüksek özgül kapasitans değeriyle elektrokimyasal açıdan en verimli yapı olarak öne çıkmıştır.

20 mV/s tarama hızında en yüksek kapasitansa sahip üç örnek olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0'a ait CV eğrileri, farklı tarama hızlarındaki davranışlarını değerlendirmek amacıyla 5–200 mV/s aralığında sırasıyla Şekil 4.99b-d'de sunulmuştur. Bu grafikler, tarama hızı arttıkça elektrotların kapasitif davranışlarının nasıl değiştiğini analiz etmek için önemlidir. Süperkapasitör uygulamalarında, yüksek özgül kapasitansın yanı sıra yüksek hız kararlılığı da istenen bir özelliktir. Bu nedenle, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 4.0, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0 örneklerinin 5–200 mV/s aralığında gösterdikleri kapasitans değişimleri Şekil 4.99e'de grafik halinde sunulmuştur. Tarama hızı arttıkça, iyonların aktif yüzeye ulaşma süresi azaldığı, difüzyon kısıtlamaları nedeniyle elektrot malzemesinin iç gözenek ve yapısının elektrokimyasal sürece katılımı azaldığı için kapasitans değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 4.0 örneği 20 mV/s tarama hızında yüksek bir kapasitif performans sergilemiş olsa da, 5–200 mV/s aralığında kapasitesinin yalnızca %17.4'ünü koruyabilmiştir. Öte yandan, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 örnekleri 20

mV/s'de benzer kapasitans değerleri göstermiş olsa da, 3.0–4.0 örneği kapasitesinin %16.6'sını korurken, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği bu değerini %95.8'ini korumuştur. Bu durum, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 örneğinde iyon ve elektron taşınımının daha etkili gerçekleştiğini ve yapının yüksek hız kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm örnekler için özgül kapasitans ve hız kararlılığı verileri Şekil 4.99'de özetlenmiştir. Sabit anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı (4.0) altında yapılan CV analizleri, N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> kütle oranının artırılmasının elektrot performansı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. N-GKN miktarının 2.5 değerine kadar artırılması, özgül kapasitansın yükselmesine katkı sağlamış; ancak bu değer üzerinde, kapasitans değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Grafiksel karşılaştırma sonucunda, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği hem yüksek özgül kapasitans hem de yüksek hız kararlılığı açısından en dengeli ve üstün performansı sergileyen yapı olarak öne çıkmıştır.



Şekil 4.99 Farklı N-GKN: Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçlar

a) N-GKN: Au oranı sırasıyla 0.17, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 olan örneklerin 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri; b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 4.0, c) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 ve d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0 örneklerinin 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri, e) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 4.0, 2.5 – 4.0 ve 3.0 – 4.0) örneklerine kapasitans değerinin tarama hızına (5-200 mV/s) bağlı olarak değişimi, f) Farklı N-GKN: Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI örneklerinin kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

EIS, elektrokimyasal sistemlerdeki yük ve kütle taşınım mekanizmalarının, arayüzey özelliklerinin ve kinetik süreçlerin detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlayan güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem, geniş bir frekans aralığında (genellikle mHz–kHz) uygulanan küçük genlikli alternatif gerilim veya akım sinyalleriyle sistemin empedans yanıtını ölçerek çalışır. Böylece, hem hızlı (yüksek frekans) hem de yavaş (düşük frekans) süreçler birbirinden ayrıştırılabilir ve farklı zaman sabitleri tanımlanabilir. EIS tekniği, geleneksel elektrokimyasal yöntemlerin (örneğin, kronoamperometri, kronopotansiyometri) aksine, sistemin frekansa bağlı davranışını değerlendirme yeteneği sayesinde çok daha kapsamlı bilgiler sunar. Özellikle elektrot–elektrolit arayüzeylerinde meydana gelen yük aktarımı, adsorpsiyon/desorpsiyon olayları, yüzey pürüzlülüğü değişimleri gibi fizikokimyasal süreçler hakkında ayrıntılı veriler elde edilebilir. Süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemlerinde EIS analizi, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal davranışlarını, iletkenliklerini ve kapasite özelliklerini anlamada kilit bir rol oynar. Süperkapasitörlerin karakterizasyonunda, seri direnç ( $R_s$ ), yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ), çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ), psödokapasitans ( $C_{pc}$ ) ve Warburg difüzyon elemanı ( $Z_w$ ) gibi parametreler sıklıkla kullanılan eşdeğer devre modelleriyle analiz edilir. Bu parametreler sayesinde, cihazın iç dirençleri, yüzey tepkimeleri ve iyon difüzyonu gibi önemli dinamikler açıklanabilir. EIS verileri genellikle iki temel grafiksel gösterimle sunulur: Nyquist ve Bode grafikleri. Süperkapasitörlerde Nyquist grafiği genellikle üç temel bölgeye ayrılır: yüksek, orta ve düşük frekans bölgeleri. Yüksek frekans bölgesi, elektrolit çözeltisinin iç direncini ve elektrot ile elektrolit arasındaki temas direncini yansıtır. Grafiğin x eksenine ilk kesişim noktası elektroaktif malzemenin kendi direnci ve elektrot malzemesi ile akım toplayıcı arasındaki temas direncini olan eş değer seri direnç (ESR ya da  $R_s$ ) verir. Bu direnç, iyonların elektrotlara ulaşma sürecindeki zorlukları ve iletkenlik kayıplarını gösterir. Orta frekans bölgesinde genellikle bir yarım daire gözlemlenir ve bu yarım dairenin çapı, yük aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) ile ilişkilidir. Bu bölgedeki davranış elektrot yüzeyinde yük aktarımının gerçekleştiği kinetik süreçlerle ilgilidir. Yarım dairenin çapı ne kadar büyükse, yük aktarımı o kadar zayıf olup kapasitans o kadar düşüktür. Düşük frekans bölgesi, iyonların gözenekli yapıya tamamen nüfuz edebildiği, dolayısıyla sistemin daha kapasitif davrandığı bölgedir. Bu bölgede, Nyquist grafiğinde genellikle 45°'lik eğime sahip bir

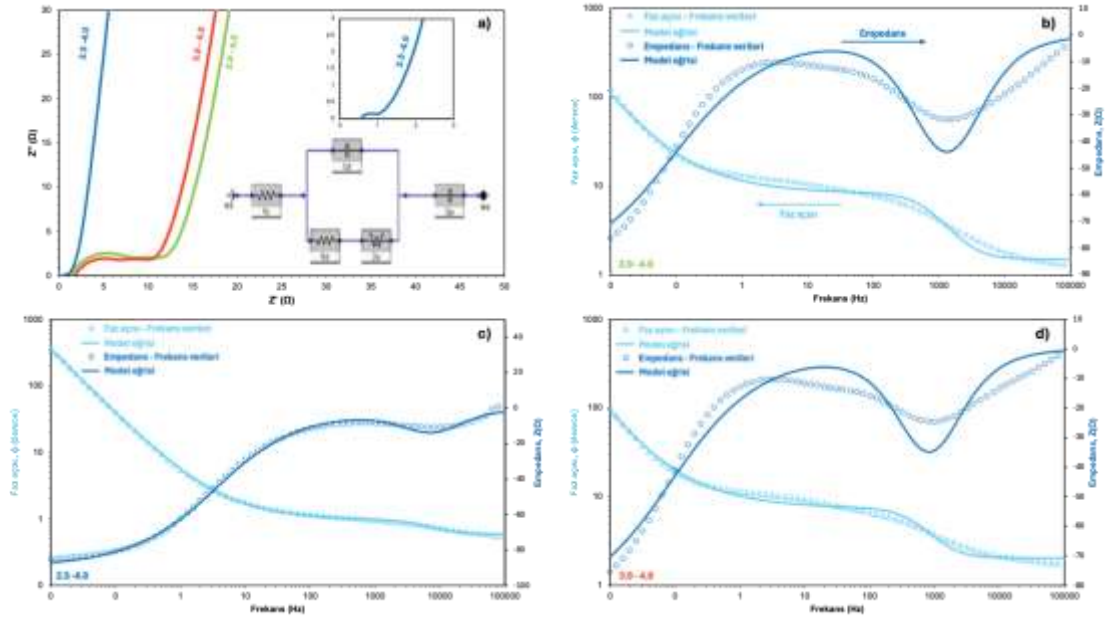
doğru (Warburg doğrusu) gözlemlenir. Bu eğim, iyonların difüzyonuna bağlı empedans bileşenini ve frekansa bağlı difüzyon sınırlamalarını gösterir.

Bode grafiği ise mutlak empedans değeri ( $|Z|$ ) ve faz açısının ( $\theta$ ) frekansa bağlı olarak gösterildiği bir grafikdir. Bu grafik, farklı frekans aralıklarında sistemin kapasitif ya da dirençli davranışlarını daha ayrıntılı bir biçimde analiz etmeye olanak tanır. Empedansın büyüklüğüne göre Bode grafiği ( $|Z| - \log f$ ) yüksek frekanslarda düşük empedans davranışı ve düşük frekanslarda yükselen empedans eğilimiyle karakterizedir. Eğrinin eğimi ve geçiş bölgesindeki karakteristik, sistemdeki zaman sabitlerini ve direnç-kapasitans (RC) davranışlarını belirlemek için kullanılır. Gerçek ve sanal empedans bileşenleri ile birlikte değerlendirildiğinde, sistemde birden fazla süreç (örneğin birden fazla RC devresi) varsa, her bir sürece karşılık gelen frekanslarda  $Z''$  (sanal empedans) maksimum yaparak tanımlanabilir hale gelir. Faz açısına göre Bode grafiği ( $\phi - \log f$ ) süperkapasitörün enerji depolama mekanizmasının doğası hakkında önemli bilgiler sunar. İdeal bir çift tabaka kapasitöründe, faz açısı yaklaşık  $-90^\circ$ 'dir ve bu, tam kapasitif bir davranışı temsil eder. Faz açısının  $-45^\circ$ 'e doğru kayması ise sistemde psödokapasitif bileşenlerin etkili olduğunu ve yük aktarım tepkimelerinin devreye girdiğini gösterir. Elektrot modifikasyonları veya elektrolit değişiklikleri sonucunda faz açısındaki değişimler, yük depolama mekanizmasındaki farklılıkları yansıtır. Örneğin, nötr elektrolitlerde  $90^\circ$ 'ye yakın faz açıları gözlenirken, asidik ortamlarda bu açılar  $45^\circ$ 'ye yaklaşarak psödokapasitif özellikleri ortaya çıkarır (Fu vd. 2019, Krishnan vd. 2024 , Santa-Cruz vd. 2024).

Şekil 4.100'de N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 4.0, 2.5 – 4.0 ve 3.0 – 4.0) elektrotlarına ait EIS analizi sonucu elde edilen analizler verilmiştir. Şekil 4.100a'da N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 4.0, 2.5 – 4.0 ve 3.0 – 4.0) elektrotlarının Nyquist grafiği ve sistemin elektrokimyasal davranışını temsil eden eşdeğer devre modeli verilmiştir. Şekil 2.2b, c ve d'de ise N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 4.0, 2.5 – 4.0 ve 3.0 – 4.0) elektrotlarının sırasıyla Bode faz açısı ve empedans eğrileri yer almaktadır. EIS analizlerinden elde edilen veriler, eşdeğer devre modellemesiyle değerlendirilmiş ve CV analizi sonuçlarıyla birlikte Çizelge 4.12'te özetlenmiştir.

Nyquist diyagramı (Şekil 4.100a), özellikle yük aktarım direncini değerlendirmek açısından önemlidir. 2.5–4.0 elektrotu, en düşük  $R_{ct}$  ve ESR değerlerine sahiptir. Bu, hem hızlı yük aktarımını hem de çözeltideki düşük ohmik kayıpları işaret eder. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0–4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0–4.0 örnekleri ise daha yüksek iç dirençler göstermiştir ve bu durum, elektron iletiminin daha sınırlı gerçekleştiğini düşündürmektedir.

Şekil 4.100b–d’de yer alan Bode faz açısı diyagramları, frekansa bağlı olarak ölçülen faz kaymalarını göstermektedir. Literatürde ideal bir kapasitif davranışta düşük frekanslarda gözlenen faz açısı değeri  $-90^\circ$  olup, bu durum akım ile gerilim arasında maksimum faz kaymasına ve dolayısıyla saf çift tabaka kapasitansına işaret eder. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarında gözlemlenen faz açısı, özellikle N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneğinde  $-80^\circ$ 'ye yakın değerlere ulaşmakta ve bu yapıdaki elektrotun yüksek kapasitif davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca faz açısının  $-45^\circ$  seviyelerine kayması, sistemde psödokapasitif davranışın etkin olduğunu işaret eder ki bu da PANI'nin yapıya kattığı katkı ile uyumludur. Bu analiz, yalnızca empedans büyüklüğünü değil, aynı zamanda faz açısı değişimini de inceleyerek elektrotun depolama mekanizmasını açığa çıkarır. Nitekim literatürde de belirtildiği gibi, faz açısının  $-90^\circ$ 'den daha yüksek değerlere sapması, iyonların yüzey ile etkileşime girerek yük depoladığı bir psödokapasitif davranışı işaret eder. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneğinde faz açısı bu bağlamda güçlü bir psödokapasitif karaktere işaret etmektedir. Bu durum, örneğin hem özgül kapasitans hem de yüksek hız kararlılığı göstermesiyle örtüşmektedir. Sonuç olarak, EIS verilerinin faz açısı üzerinden yapılan yorumları, yalnızca iletkenlik ve direnç değil, aynı zamanda yük depolama mekanizması hakkında da güçlü çıkarımlar yapılmasına olanak tanımaktadır. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği, bu analizler sonucunda en dengeli ve üstün elektrokimyasal özellikleri sergileyen yapı olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 4.100 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI EIS analiz sonuçları, a) Nyquist diyagramları ve eşdeğer devre modeli, b–d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0–4.0, 2.5–4.0 ve 3.0–4.0) elektrotlarına ait Bode faz açısı ve empedans eğrileri

Çizelge 4.12 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri ve CV analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı

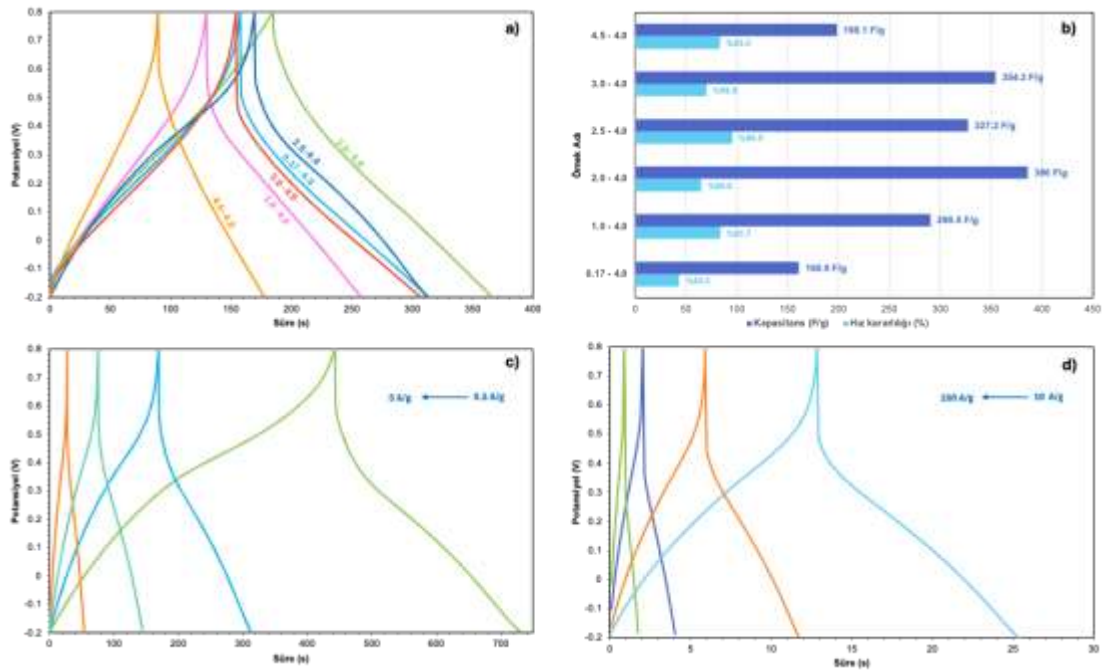
Elektrot	ESR, R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	C <sub>dl</sub> (μF)	Z <sub>w</sub> (mS·s <sup>1/2</sup> )	C <sub>pc</sub> (mF)	Kapasitans (F/g)*	Hız kararlılığı**
2.0 – 4.0	1.498	6.681	41.70	101.6	212.8	579.8	17.4
2.5 – 4.0	0.5935	0.3556	72.58	168.5	47.29	470.4	95.8
3.0 – 4.0	2.039	5.347	67.79	119.2	251.9	457.8	16.6

\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

Elektrokimyasal analizlerden biri olan GŞD analizi sonuçları Şekil 4.101’de verilmiştir. 1 A/g akım yoğunluğu değerinde N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (0.17 – 4.0, 1.0 – 4.0, 2.0 – 4.0, 2.5 – 4.0, 3.0 – 4.0 ve 4.5 – 4.0) elektrotlarına ait özgül kapasitans değeri Eşitlik 3.3 yardımıyla sırasıyla 160.9, 290.5, 386, 327.2, 364.3 ve 198.1 F/g olarak belirlenmiştir. Bu elektrotlar ise 0.5 – 20 A/g arasında kapasitanslarının sırasıyla yüzde 83.7, 43.2, 65, 95.5, 69.9 ve 83’ünü koruduğu belirlenmiştir (Şekil 4.101b). CV analizinde en yüksek özgül kapasitans sergileyen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 elektrotunun 0.5 – 100 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri ise Şekil 4.101c ve Şekil 4.101d’de verilmiştir. Akım yoğunluğu değeri 20 kat artmasına rağmen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotu kapasitansının % 92.3’ünü koruduğu belirlenmiştir. N-GKN-Au-

MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotu kararlılık açısından daha yüksek olsa da kapasitif davranış açısından N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0 – 4.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 4.0 elektrotlarına göre daha düşük bir özellik sergilediği belirlenmiştir. Bu açıdan tez çalışması kapsamında hız kararlılığı performansını koruyarak özellikle GŞD analizi sonucunda daha yüksek özgül kapasitansa sahip elektrot malzemesinin hazırlanması planlanmıştır. Bu açıdan sentez ortamında kullanılan anilin miktarının etkisi, farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> ve N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranları denenmiştir.



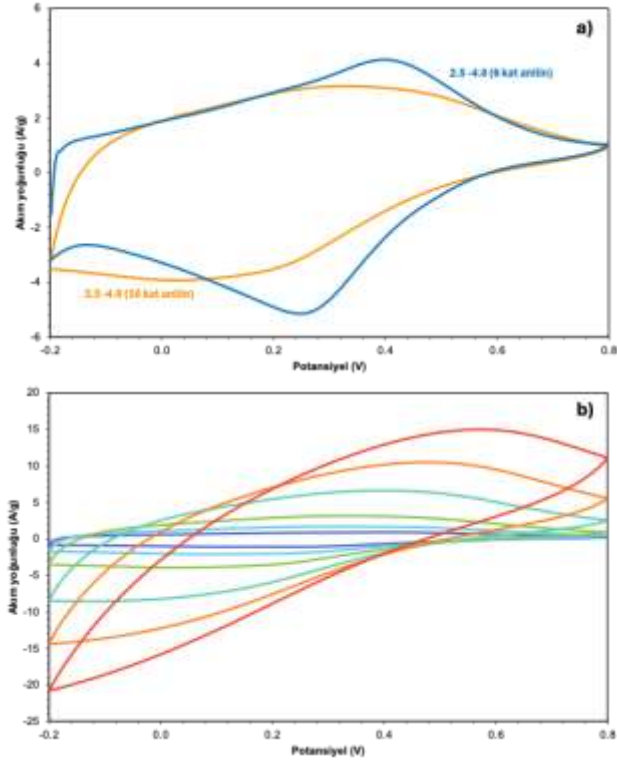
Şekil 4.101 Farklı N-GKN:Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının GŞD analizine ait sonuçlar

a) N-GKN:Au oranı sırasıyla 0.17, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 olan elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GŞD eğrileri; b) Farklı N-GKN:Au kütle oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotların 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans ile hız kararlılığı (0.5-20 A/g) değerleri; N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotunun c) 0.5 – 5 A/g ve d) 10 – 100 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri

Bu açıdan, N-GKN-PANI ikili nanokompozit sentezinde, N-GKN:anilin kütle oranının elektrokimyasal performansa etkisi detaylı olarak incelenmiş ve en uygun sonuçlar 1:6 ve 1:10 oranları için elde edilmiştir. Tezin devamında, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sisteminde 1:6 oranı ile çalışmalar sürdürülmüş olsa da, kapasitif davranışın daha da iyileştirilebilmesi amacıyla 10 kat anilin içeren bir örnek de ayrıca sentezlenmiştir. Bu örnekler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.102a'da

verilmiştir. 20 mV/s tarama hızındaki CV analizlerine göre, 6 kat anilin kullanılan örneğin özgül kapasitans değeri 470.4 F/g, 10 kat anilin içeren örneğin ise 408.9 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu durum, anilin miktarındaki artışın özgül kapasitans üzerinde olumsuz bir etkisi olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.102b’de 5–200 mV/s tarama hızlarında kaydedilen CV eğrileri incelendiğinde, 6 kat anilin kullanılan elektrot %95.8 hız kararlılığı sergilerken, 10 kat anilin ile hazırlanan elektrotun hız kararlılığı yalnızca %23.2 olarak belirlenmiştir. Bu farklılık, anilin miktarının, elektrot yüzeyindeki kaplama kalınlığının artması, iyon aktarım göç uzaklığı ve difüzyon kısıtlamalarının etkisinin yükselmesine yol açıp sadece kapasitansı değil, aynı zamanda elektrotun hızlı şarj-deşarj koşullarındaki performansını da ciddi şekilde etkilediğini ortaya koymaktadır.

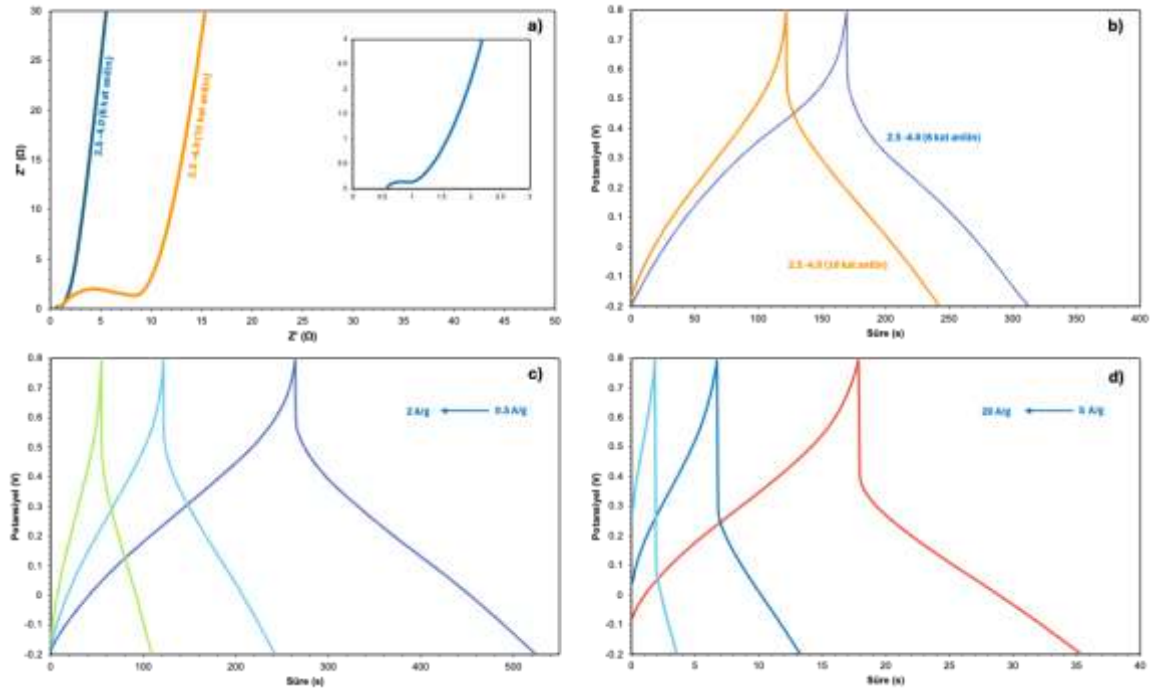
Bu sonuçlar doğrultusunda, anilin miktarının artırılmasının ile N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 örneğine kıyasla (Şekil 4.87e,f), N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-4.0 10 kat anilin (Şekil 4.88) yüzeyinde PANI yapısının daha fazla olduğu belirlenmiştir. SEM görsellerinde ayrıca açıkça 2.5-4.0 örneğinde daha küçük Au yapılarının ve çubuk morfolojisinde MnO<sub>2</sub> yapılarının olduğu görülmüştür. Daha az anilin kullanıldığı durumda PANI daha ince bir film şeklinde oluşması aglomerasyona sebep olmaması elektrolite ait iyonların aktarımı için uygun bir gözenek yapı oluşmasını sağlamıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda, anilin miktarının artırılmasıyla birlikte 2.5–4.0 örneğine (Şekil 4.87e,f) kıyasla, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 10 kat anilin içeren örneğin (Şekil 4.88) yüzeyinde PANI yapısının çok daha yoğun şekilde oluştuğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinde ayrıca, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneğinde daha küçük boyutlu Au nanotaneçiklerinin ve belirgin çubuk morfolojisindeki MnO<sub>2</sub> yapıların bulunduğu açıkça gözlemlenmiştir. Daha düşük anilin miktarının kullanıldığı durumda, PANI tabakasının daha ince bir film formunda oluştuğu ve bu durumun agregasyonu önleyerek elektrolit iyonlarının aktarımına uygun gözenekli bir yapı sağladığı düşünülmektedir. Bu morfolojik özelliklerin, özellikle hızlı şarj-deşarj koşulları altında elektrokimyasal performansa olumlu katkı sunduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.102 a) Farklı N-GKN:anilin (1:6 ve 1:10 m/m) oranına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotunun 20 mV/s tarama hızındaki CV eğrileri, b) N-GKN:anilin 1:10 elektrotunun farklı tarama hızlarındaki (5 – 200 mV/s) CV eğrileri

Farklı N-GKN:anilin oranlarına (1:6 ve 1:10, m/m) sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 elektrotlarına ait elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları Şekil 4.103'te gösterilmiştir. Şekil 4.103a'da da verilen Nyquist grafiğine göre, 10 kat anilin içeren elektrot malzemesi 1.136  $\Omega$ 'luk ESR ve 5.228  $\Omega$ 'luk  $R_{ct}$  değerleriyle, 6 kat anilin içeren elektrota kıyasla daha yüksek iç dirençler göstermiştir. Bu artış, yüzeyde meydana gelen yığın PANI oluşumunun iyon ve elektron iletim yollarını kısıtlamasıyla ilişkilendirilebilir. Bu durum, Şekil 4.103b'de verilen 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD analiz sonuçlarıyla da uyumludur. 10 kat anilin içeren elektrotun özgül kapasitansı 285 F/g olarak belirlenmiş olup, bu değer 6 kat anilin içeren elektrota ait 372.2 F/g kapasitans değerinin altında kalmıştır. Bu düşüş, CV analizlerinde de gözlemlenmiş olup, yüksek anilin miktarının MnO<sub>2</sub> oluşumunu baskılaması ve yüzeyde homojen olmayan iletken polimer dağılımı oluşturması ile açıklanabilir (Şekil 4.103a). Şekil 4.103c ve Şekil 4.103d'de, 1:10 oranında anilin içeren elektrotun 0.5–20 A/g aralığında elde edilen GŞD eğrileri gösterilmiştir. Bu elektrot, artan akım yoğunluğu karşısında kapasitansının

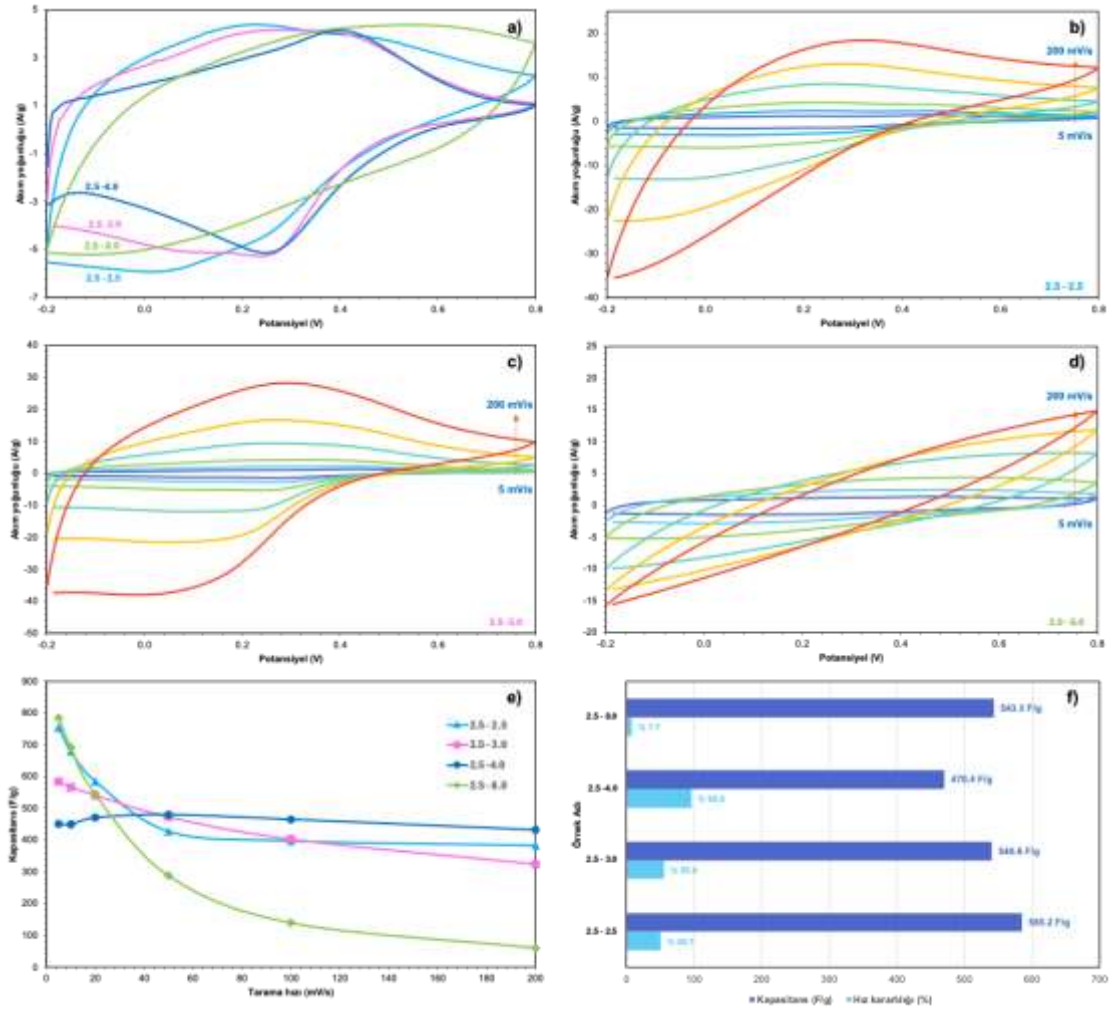
%77.2'sini koruyarak göreceli olarak tatmin edici bir hız kararlılığı sergilemiştir. Ancak aynı elektrotun CV analizinde gösterdiği düşük hız kararlılığı (%23.2, Şekil 4.103b) göz önüne alındığında, bu sonuç GŞD ve CV tekniklerinin farklı akım/gerilim uygulama modlarına bağlı ölçüm farklarından kaynaklanıyor olabilir. Genel olarak değerlendirildiğinde, yüksek anilin oranı PANI oluşumunu teşvik etse de, bu fazın yığılması sonucu yüzeyin aktif alanı azalmakta ve bu durum hem iç dirençlerde artışa hem de özgül kapasitansın düşmesine neden olmaktadır. Bu kapsamda, 6 kat anilin içeren N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 elektrotu hem daha düşük iç direnç hem de daha yüksek özgül kapasitans ile üstün performans sergilemiştir.



Şekil 4.103 Farklı N-GKN:anilin (1:6 ve 1:10 m/m) oranına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotunun a) Nyquist grafiği ve b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri; c,d) N-GKN:anilin 1:10 elektrotunun farklı akım yoğunluğundaki (0.5 – 20 A/g) GŞD eğrileri

N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 elektrotunun elektrokimyasal performansını daha da iyileştirebilmek amacıyla, sentez ortamındaki anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranının etkisi değerlendirilmiştir. Bu parametre, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI sisteminde incelenmiş ve optimum sonuç veren 4.0 oranı bu çalışmada referans olarak alınmıştır. Ancak, düşük oranlarda pH dengesizliğinden kaynaklanabilecek polimerizasyon sorunlarını önlemek amacıyla bu

çalışmada 2.5, 3.0 ve 8.0 molar oranları tercih edilmiştir. Her dört örnekte de N-GKN:H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> kütle oranı, daha önce en yüksek performans sergileyen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 elektrotuna (2.5:4.0 m/m) göre sabit tutulmuştur. Bu şekilde sentezlenen örnekler sırasıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.5–2.5, 2.5–3.0, 2.5–4.0 ve 2.5–8.0) olarak adlandırılmıştır. CV sonuçları Şekil 4.104’da verilmiştir. Şekil 4.104a’da, 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri yer almaktadır. Eğrilerin şekli ve alanı, elektrotların kapasitif davranışları hakkında ilk değerlendirmeleri sunmaktadır. Şekil 4.104b-d’de ise sırasıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–3.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneklerinin 5–200 mV/s tarama hızlarında gösterdiği elektrokimyasal tepkiler verilmiştir. Buradan elde edilen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri Şekil 4.104f ve ilgili Çizelge 4.13 ile özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği 20 mV/s’de 585.2 F/g ile en yüksek kapasitans değerini göstermiş, ancak tarama hızı arttıkça bu kapasitenin yalnızca %50.7’sini koruyabilmiştir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–3.0 örneği ise 540.6 F/g kapasitans değerine ulaşırken %55.6 hız kararlılığı sergilemiştir. Öte yandan, daha önce en iyi hız kararlılığı ve dengeli performansı ile öne çıkan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği, 470.4 F/g kapasitans değerine karşın %95.8 gibi oldukça yüksek bir hız kararlılığına sahiptir. Bu durum, yapının hem hızlı şarj-deşarj döngülerine hem de uzun süreli kullanım koşullarına daha uygun olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–8.0 örneği 543.3 F/g gibi yüksek bir kapasitans değeri göstermiş olmasına rağmen, yalnızca %7.7 oranında hız kararlılığı sergilemiştir. Bu düşük kararlılık, yüksek anilin miktarının PANI oluşumunu artırırken yapısal dengesizliklere ve iletkenlik kayıplarına neden olduğunu düşündürmektedir. Şekil 4.102 ve Şekil 4.103’teki analizlerle de uyumlu şekilde, yüksek anilin oranlarının MnO<sub>2</sub> oluşumunu olumsuz etkileyerek kapasitif özellikleri zayıflattığı ve elektrokimyasal dengenin bozulmasına yol açtığı görülmektedir.



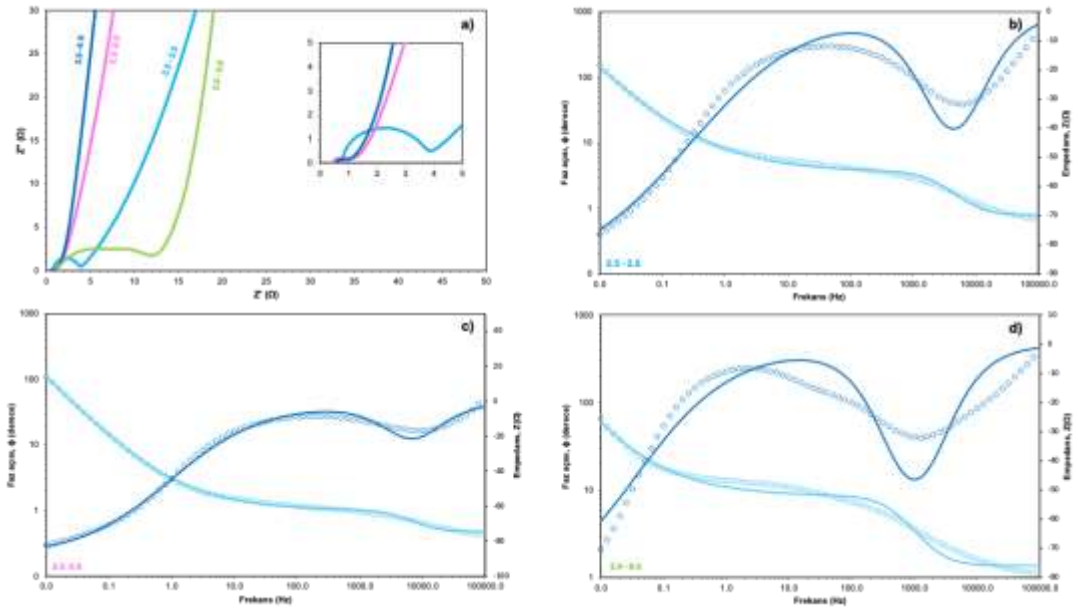
Şekil 4.104 Farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçlar

a) anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı sırasıyla 2.5, 3.0, 4.0 ve 8.0 olan örneklerin 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri; b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5, c) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 3.0 ve d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 8.0 örneklerinin 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri, e) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.5 – 2.5, 2.5 – 3.0, 2.5 – 4.0 ve 2.5 – 8.0) elektrotlarının kapasitans değerinin tarama hızına (5-200 mV/s) bağlı olarak değişimi, f) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotların kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarının N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının elektrokimyasal davranışlarına etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan EIS analiz sonuçları Şekil 4.105’de verilmiştir. Nyquist grafiği (Şekil 4.105a) ve Bode grafikleri (Şekil 4.105b-d) kullanılarak sistemin iç direnci, yük aktarım kinetiği ve frekansa bağlı empedans tepkisi detaylı şekilde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.13’te özetlenmiştir.

Nyquist diyagramları incelendiğinde anilin:KMnO<sub>4</sub> oranı 3.0 olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–3.0 örneği en düşük ESR (0.4755  $\Omega$ ) ve R<sub>ct</sub> (0.5323  $\Omega$ ) değerlerini göstermiştir. Bu düşük direnç değerleri, elektron ve iyon iletiminin daha verimli gerçekleştiğini göstermektedir. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği ise ESR değeri açısından yakın (0.5935  $\Omega$ ) bir performans sergilerken, daha düşük R<sub>ct</sub> (0.3556  $\Omega$ ) değeri ile dikkat çekmektedir. Bu durum yük aktarım tepkimelerinin ve elektrot-elektrolit arayüzey iyon aktarımının daha etkin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği görece yüksek ESR (0.789  $\Omega$ ) ve R<sub>ct</sub> (2.826  $\Omega$ ) değerleriyle daha düşük iletkenlik ve yük aktarım hızı ortaya koyarken, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–8.0 örneği hem ESR (1.368  $\Omega$ ) hem de R<sub>ct</sub> (7.115  $\Omega$ ) değerleriyle sistemdeki toplam iç direncin en yüksek olduğu örnek olarak öne çıkmıştır (Çizelge 4.13).

Bode faz açısı diyagramları (Şekil 4.105b-d) ise sistemin enerji depolama mekanizması hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Düşük frekans bölgesinde faz açısının  $-90^\circ$ 'a yakın olması, çift tabaka kapasitansının etkin olduğunu;  $-45^\circ$  civarındaki değerler ise psödokapasitif davranışın baskın olduğunu gösterir. Bu kapsamda, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği  $-80^\circ$ 'ye yaklaşan faz açısıyla belirgin bir kapasitif davranış ortaya koyarken, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–8.0 örneğinde bu değerler oldukça düşük olması, yüzeyde aşırı PANI oluşumunun iyon difüzyonunu sınırladığına ve dolayısıyla enerji depolama kapasitesini olumsuz etkilediğine işaret etmektedir. Elde edilen devre parametreleri ile CV analiz sonuçları karşılaştırıldığında (Çizelge 4.13), en yüksek özgül kapasitans değeri 585.2 F/g ile N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneğine ait olmakla birlikte, bu örneğin hız kararlılığı %50.7 ile sınırlı kalmıştır. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örneği ise daha düşük kapasitans (470.4 F/g) göstermesine rağmen %95.8'lik hız kararlılığı ve yüksek tarama hızlarında dahi CV eğrisinin şeklini koruması ve redoks geçişlerinin belirginliği ile en dengeli yapı olarak öne çıkmaktadır. 2.5–8.0 örneği ise yüksek kapasitans (543.3 F/g) değerine rağmen yalnızca %7.7 hız kararlılığı göstermiş, bu da yapının yüksek tarama hızı değerlerinde kapasitesini koruyamadığını ortaya koymuştur. Bu sonuç, Şekil 4.104f'de gözlemlenen hız kararlılığı değerleriyle uyumlu olup, sentez ortamında kullanılan aşırı anilin miktarının malzeme performansını olumsuz yönde etkilediğini desteklemektedir.



Şekil 4.105 Farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI EIS analiz sonuçları

a) anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı sırasıyla 2.5, 3.0, 4.0 ve 8.0 olan 2.5 – 2.5, 2.5 – 3.0, 2.5 – 4.0 ve 2.5 – 8.0 elektrotlarının Nyquist diyagramları, b-d) 2.5 – 2.5, 2.5 – 3.0 ve 2.5 – 8.0 elektrotlarına ait Bode faz açısı ve empedans eğrileri

Çizelge 4.13 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri ve CV analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Elektrot	ESR, R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	C <sub>dl</sub> (μF)	Z <sub>w</sub> (mS·s <sup>1/2</sup> )	C <sub>pc</sub> (mF)	Kapasitans (F/g)*	Hız kararlılığı**
2.5 – 2.5	0.789	2.826	26.74	85.06	155.6	585.2	50.7
2.5 – 3.0	0.4755	0.5323	61.30	235.5	164.3	540.6	55.6
2.5 – 4.0	0.5935	0.3556	72.58	168.5	47.29	470.4	95.8
2.5 – 8.0	1.368	7.115	54.94	134.5	507.2	543.3	7.7

\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

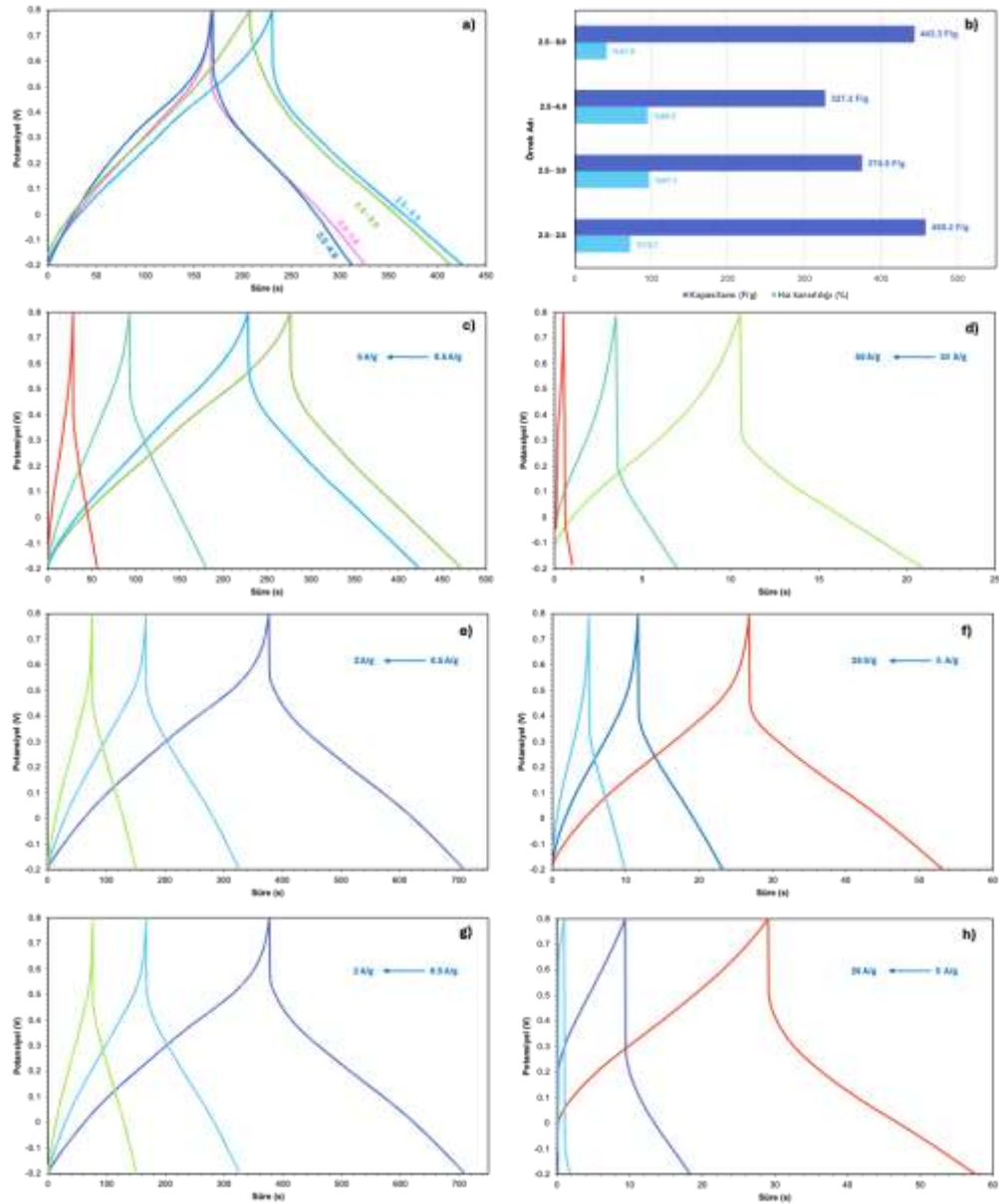
Şekil 4.106, farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının GŞD analizine ait grafikler verilmiştir. Bu analiz kapsamında, N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranı sabit 2.5 olacak şekilde, anilin:KMnO<sub>4</sub> oranı sırasıyla 2.5, 3.0, 4.0 ve 8.0 olarak belirlenen dört örnek değerlendirilmiştir. Şekil 4.106a'da bu elektrotların 1 A/g akım yoğunluğunda kaydedilen GŞD eğrileri verilmiştir. Eğriler genel olarak düzgün üçgen şekline yakın psödokapasitif etkiyi de yansıtan simetrik yapılarıyla tipik kapasitif davranışı yansıtmaktadır. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrotu, bu analizler kapsamında 458.2 F/g ile en yüksek özgül kapasitans değerine ulaşmıştır.

Şekil 4.106c,d'e N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-2.5 elektrotu için 0.5 – 50 A/g akım yoğunluğu aralığında GŞD eğrileri verilirken, Şekil 4.106e,f ve Şekil 4.106e,f'de ise sırasıyla N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 3.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 8.0 elektrotlarına ait GŞD eğrileri verilmiştir. Elektrotlara ait 1 A/g akım yoğunluğundaki özgül kapasitans değerleri ile 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğu değerleri arasındaki kapasitansın yüzde koruduğu değer ise Şekil 4.106b'de özetlenmiştir.

N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5 elektrotu 1 A/g akım yoğunluğunda diğer elektrotlara kıyasla daha yüksek özgül kapasitans sergilemesinin yanında %72.7 oranında hız kararlılığı sergileyerek, yalnızca yüksek kapasitans değil, aynı zamanda kararlı bir hız performansı göstermiştir. Bu yönüyle N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği, enerji depolama sistemlerinde yüksek kapasite ve kabul edilebilir hız kararlılığı arayışında olan uygulamalar için önemli bir aday olarak öne çıkmaktadır. Diğer taraftan, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–3.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–4.0 örnekleri sırasıyla %97.1 ve %95.5 ile çok daha yüksek hız kararlılığı göstermiştir. Ancak bu örneklerin 1 A/g'daki kapasitans değerleri 374.8 F/g ve 327.2 F/g ile N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneğinden daha düşüktür. Bu durum, hız kararlılığı ile kapasite arasında bir denge kurulması gerektiğini göstermektedir. Buna karşın, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–8.0 örneği 443.3 F/g gibi yüksek bir başlangıç kapasitansı sergilemesine rağmen, hız kararlılığı yalnızca %41.9 olarak ölçülmüş, yani yüksek akım yoğunluklarında ciddi kapasite kaybı yaşanmıştır. Bu durum, fazla miktarda anilin sistemde iletkenliği azaltan fazlar oluşturabileceğini ve iyon iletkenliğini olumsuz etkileyebileceğini Şekil 4.106c-h'de örneklere ait 0.5–20 A/g akım yoğunluklarındaki GŞD eğrileri sunulmuştur.

N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği, 0.5 A/g'de 459.7 F/g'den 20 A/g'de 334.4 F/g'ye düşerek yüksek kapasitesini büyük ölçüde korumuştur. Ayrıca, akım yoğunluğu değeri 10 kat artırıldığında 50 A/g değerinde kapasitansın % 52.7'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu, yüksek enerji yoğunluğuna ek olarak güç yoğunluğu açısından da avantaj sunduğunu göstermektedir. Bu yönüyle N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği, Şekil 4.104 ve Çizelge 4.13'de değerlendirilen elektrotlarla karşılaştırıldığında hem başlangıç kapasitesi hem de hız kararlılığı bakımından genel olarak dengeli bir performans sunmuştur.

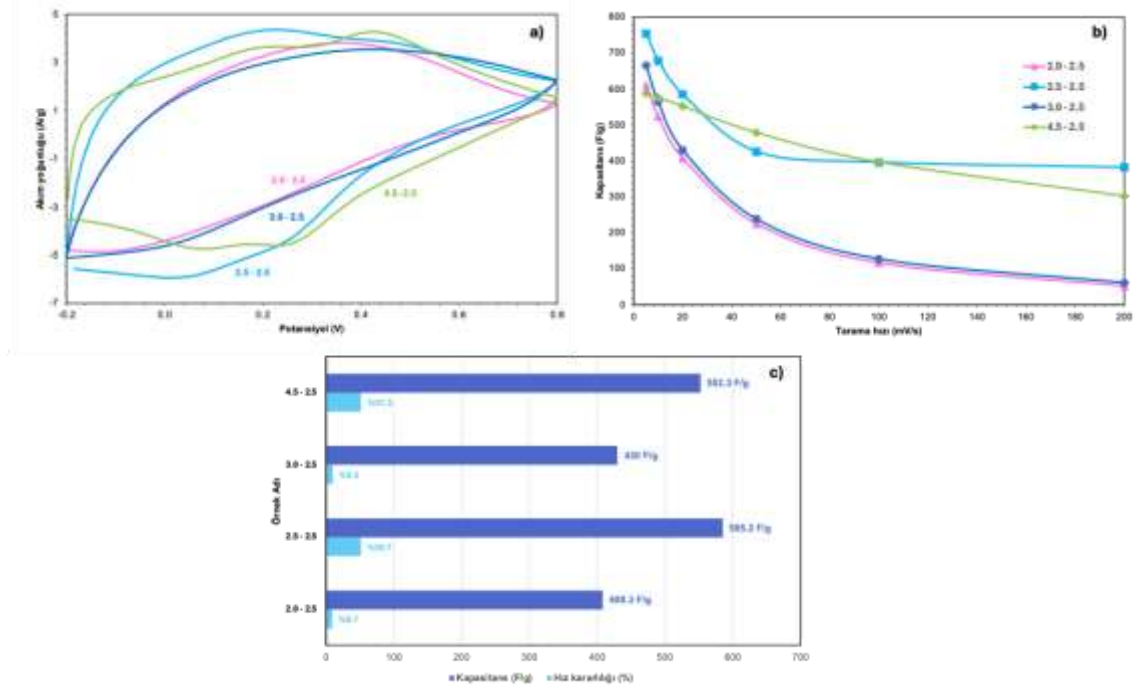
Sonuç olarak, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği, yüksek özgül kapasitans ve iyi düzeyde hız kararlılığı özelliklerini bir arada sunarak öne çıkmaktadır. Bu durum, süperkapasitör elektrotları geliştirilmesinde anilin:KMnO<sub>4</sub> oranının dikkatle ayarlanmasının kritik olduğunu bir kez daha göstermektedir.



Şekil 4.106 Farklı anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranlarına sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI GŞD analizine ait sonuçlar

a) anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı sırasıyla 2.5, 3.0, 4.0 ve 8.0 olan örneklerin 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GŞD eğrileri; b) Elektrotların 1 A/g akım yoğunluğundaki kapasitans değeri ve 0.5 – 20 A/g akım yoğunluklarındaki hız kararlılıkları; c,d) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5, e,f) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 3.0 ve g,h) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 8.0 elektrotlarının farklı akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri

Tez çalışmasının bu bölümünde ise, anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 olarak sabitlenmiş ve bu sabit oran altında N-GKN:Au oranının performans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.107a'da N-GKN:Au oranı 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 2.5, 2.5 – 2.5, 3.0 – 2.5 ve 4.5 – 3.5) elektrotlarının CV grafikleri verilmiştir. Bu elektrotların kapasitanslarının tarama hızına bağlı kapasitans değerleri Şekil 4.107b'de verilirken Şekil 4.107c'de ise 20 mV/s tarama hızındaki kapasitans değerleri ve hız kararlılık performansları özetlenmiştir. Özellikle N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5 örneği geniş eğri alanı ile dikkat çekmiş, 20 mV/s tarama hızında elde edilen 585.2 F/g'lık özgül kapasitans değeri ile en yüksek performansı göstermiştir (Şekil 4.107c). Bu sonuç, aynı örneğin anilin:KMnO<sub>4</sub> 4.0 koşulundaki performansı ile de uyumludur ve N-GKN:Au oranının 2.5 olduğu yapının farklı sentez parametreleri altında da yüksek kapasitans sağladığını göstermektedir. Tarama hızı 5–200 mV/s aralığında artırıldığında, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 3.0 ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 4.0 elektrotları sırasıyla %63.2 ve %95.8 oranlarında kapasitanslarını koruyarak yüksek hız kararlılığı sergilemiştir. Buna karşılık, en yüksek özgül kapasitansa sahip N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5 elektrotu %50.7 oranında kapasitesini koruyarak orta düzeyde hız kararlılığı sunmuştur. Bu durum, söz konusu yapının enerji yoğunluğu açısından avantajlı olmasına rağmen, güç yoğunluğu uygulamalarında sınırlayıcı olabileceğini göstermektedir. Öte yandan, N-GKN:Au oranı 2.0 olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0 – 2.5 elektrotu hem düşük özgül kapasitans (408.3 F/g) hem de yalnızca %8.7'lik hız kararlılığı ile sistemin performans açısından oldukça yetersiz olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 olan sistemde en yüksek spesifik kapasitans N-GKN:Au oranı 2.5 olan yapıda gözlenmiş olup, hız kararlılığı açısından en başarılı performans ise N-GKN:Au oranı 4.0 olan örnekte elde edilmiştir. Bu veriler, optimum performans için yalnızca bir parametrenin değil, tüm sentez bileşenlerinin birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

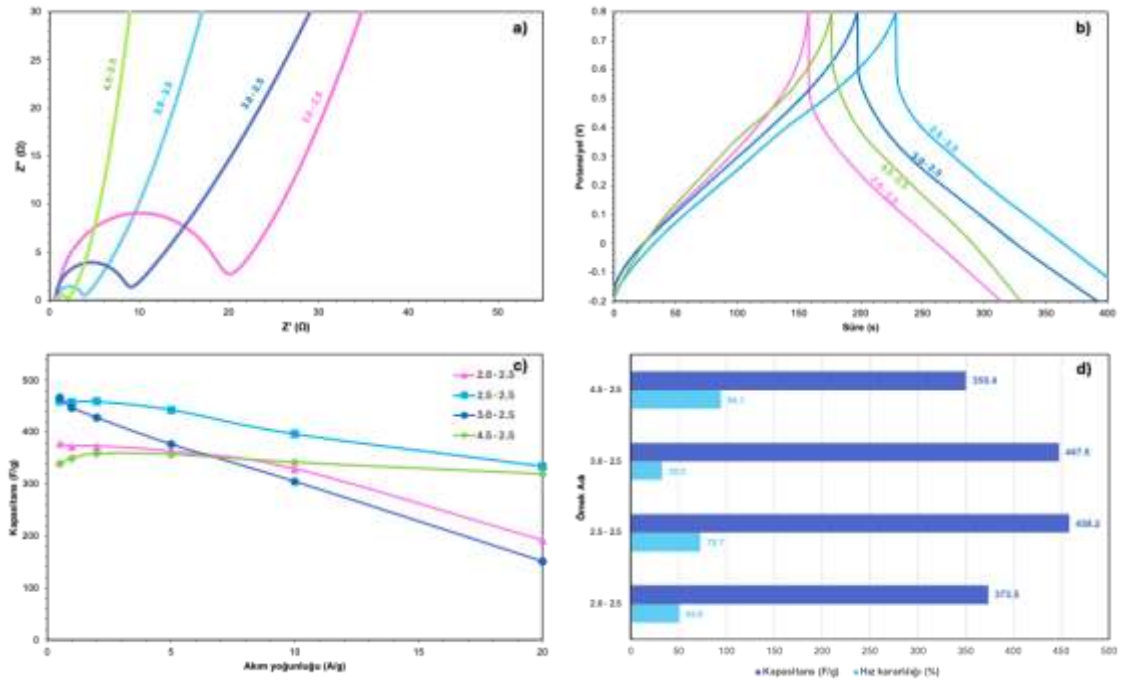


Şekil 4.107 Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 sabitlenerek farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> (m/m) oranlarında sentezlenen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının CV analizine ait sonuçlar

a) N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranları sırasıyla 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.5 olan örneklerin 20 mV/s tarama hızında elde edilen CV eğrileri; b) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (2.0 – 2.5, 2.5 – 2.5, 3.0 – 2.5 ve 4.5 – 3.5) elektrotlarının kapasitans değerlerinin tarama hızına bağlı değişimi; c) elektrotların 20 mV/s tarama hızındaki özgül kapasitans ve 5 – 200 mV/s tarama hızları arasındaki hız kararlılığı değerleri

Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 sabitlenerek farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> (m/m) oranlarında sentezlenen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının EIS ve GŞD analiz sonuçları Şekil 4.108’de verilmiştir. Şekil 4.108a’da elektrotlara ait Nyquist diyagramları verilmiş olup, iç dirençler ve yük aktarım kinetikleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.108b’de 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen GŞD eğrileri yer almakta, Şekil 4.108c’de farklı akım yoğunluklarında ölçülen kapasitans değerlerinin değişimi sunulmuştur. Şekil 4.108d’de ise 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen özgül kapasitans değerleri ile 0.5–20 A/g aralığındaki hız kararlılıkları özetlenmiştir. EIS analizlerinden elde edilen eşdeğer devre parametreleri ise Çizelge 4.14’de sunulmuştur. Tüm elektrotlar arasında N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneği en yüksek özgül kapasitans (458.2 F/g) ve oldukça iyi bir hız kararlılığı (%72.7) sergileyerek öne çıkmıştır. Bu değer, örneğin yalnızca düşük akım yoğunluklarında değil, geniş bir aralıkta yüksek performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Örneğin 0.5, 2, 5, 10 ve 20 A/g akım yoğunluklarındaki kapasitans değerleri sırasıyla 459.7, 459.4, 443.2, 396.8 ve 334.4 F/g olarak ölçülmüş ve bu sonuçlar, N-GKN-

Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrodunun yüksek enerji ve güç yoğunluğunu bir arada sağlayabildiğini göstermiştir. EIS analizi sonuçlarına göre (Çizelge 4.14), N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrotu ESR (0.789 Ω) ve R<sub>ct</sub> (2.826 Ω) değerleri bakımından düşük direnç göstererek, sistemin hem çözeltide hem de elektrot-elektrolit ara yüzeyinde hızlı iyon ve yük taşınımına olanak sağladığını göstermektedir. Aynı zamanda bu elektrotun Nyquist eğrisinde gözlemlenen daha kısa yarı çaplı yarım daire yapısı, yük aktarım kinetiğinin daha avantajlı olduğunu doğrulamaktadır. Buna karşın, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 3.0–2.5 elektrodu 447.6 F/g başlangıç kapasitansı ile dikkat çekmiş, ancak yüksek R<sub>ct</sub> değeri (7.665 Ω) ve düşük hız kararlılığı (%32.5) nedeniyle bu kapasitesini koruyamamıştır. N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 4.5–2.5 örneği ise nispeten daha düşük kapasitans göstermiş (350.4 F/g), ancak %94.1 gibi oldukça yüksek bir hız kararlılığı ile güç yoğunluğu açısından önemli avantaj sunmuştur. Öte yandan, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.0–2.5 örneği ise yüksek R<sub>ct</sub> (17.78 Ω) ve ESR (0.941 Ω) değerleri nedeniyle en düşük performansı göstermiştir. Sonuç olarak, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrotu gerek yüksek başlangıç kapasitansı gerekse iyi düzeyde hız kararlılığı ile bu grup içinde en dengeli ve üstün performansı sergileyen yapı olmuştur. Bu durum, N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> oranının 2.5 olarak belirlenmesinin anilin:KMnO<sub>4</sub> 2.5 koşulları altında optimum elektrokimyasal özelliklerin elde edilmesine katkı sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.108 Anilin:KMnO<sub>4</sub> molar oranı 2.5 sabitlenerek farklı N-GKN:HAuCl<sub>4</sub> (m/m) oranlarında sentezlenen N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait a) Nyquist grafiği, b) 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri, c) Kapasitansın akım yoğunluğuna bağlı değişimi, d) 1 A/g akım yoğunluğu değerindeki kapasitans değerleri ve hız kararlılığı

Çizelge 4.14 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri

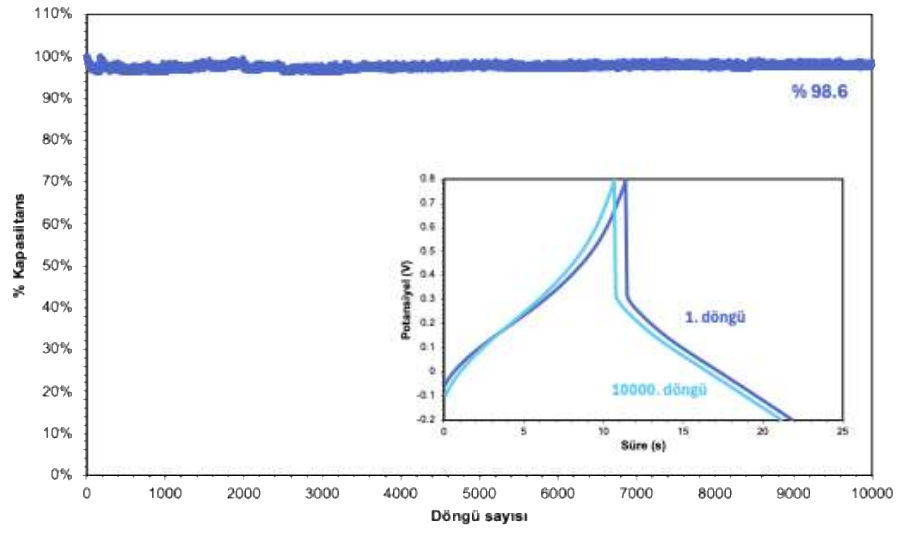
Elektrot	ESR, (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	C <sub>dl</sub> (μF)	Z <sub>w</sub> (mS·s <sup>1/2</sup> )	C <sub>pc</sub> (mF)
2.0 – 2.5	0.941	17.78	94.02	81.95	252.6
2.5 – 2.5	0.789	2.826	26.74	85.06	155.6
3.0 – 2.5	0.681	7.665	60.25	75.18	520.2
4.5 – 2.5	0.753	1.113	31.54	186.3	151.5

Elektrot malzemelerinin pratik süperkapasitör uygulamaları için uygunluğunun belirlenmesinde uzun döngü ömrü ve yüksek döngü kararlılığı temel performans kriterlerindedir. Bu kapsamda, Şekil 4.109'da N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI 2.5–2.5 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğu altında 10000 döngülük GŞD testi süresince gösterdiği kapasitans koruma performansı sunulmuştur. Elektrot, test sonunda başlangıç kapasitansının %98.6'sını koruyarak oldukça üstün bir döngü kararlılığı sergilemiştir. GŞD eğrilerinin ilk ve 10000. döngüye ait karşılaştırmalı gösterimi de oldukça benzer ve simetrik profiller sergileyerek Coulombic verimin yüksekliğini ve redoks tepkimelerinin

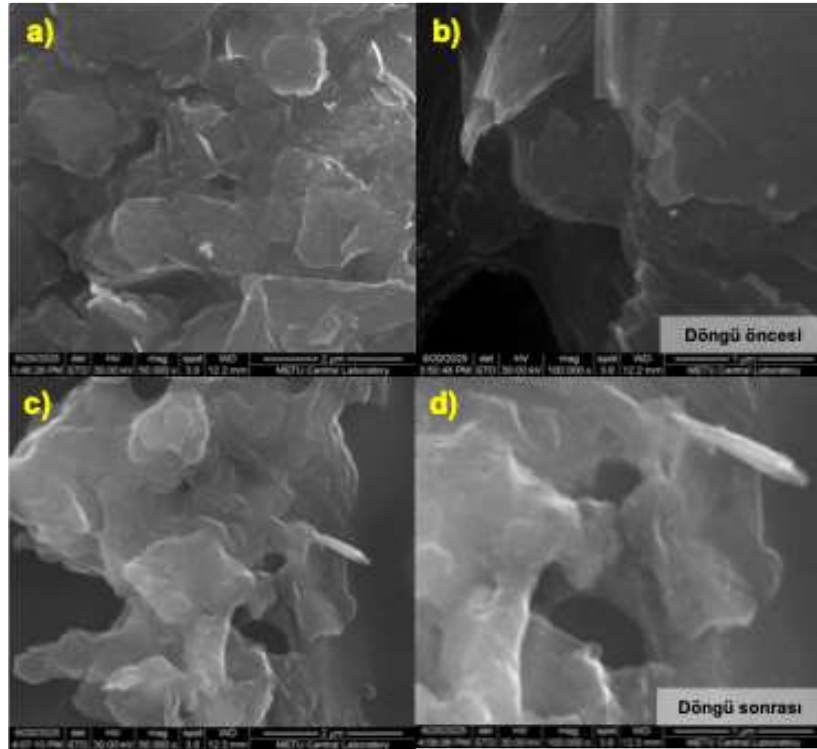
tersinirliği desteklemektedir. Bu yüksek kararlılık, 2.5–2.5 elektrodunun sadece kısa vadede değil, uzun süreli kullanım koşullarında da güvenilir olduğunu göstermektedir.

Yüksek döngü kararlılığına paralel olarak, Şekil 4.110’da döngü öncesi (a,b) ve 10000 döngü sonrası (c,d) elde edilen SEM görüntüleri değerlendirilmiştir. Döngü öncesinde gözlenen tabakalı ve homojen morfolojik yapı, döngü sonrasında büyük ölçüde korunmuştur. Ayrıca, MnO<sub>2</sub> çubuksu yapıların varlığını sürdürdüğü, yapının dağılmadığı ve parçalanmadığı görölmektedir. Bu durum, kompozit yapının mekanik olarak stabil kaldığını ve şarj-deşarj sırasında oluşabilecek yapısal bozulmaların en aza indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Yüzey morfolojisinin korunduğuna dair bu bulgular, elektrokimyasal verilerle uyumlu şekilde, yüksek döngü ömrünün temel nedenlerinden biri olarak değerlendirilebilir.

Bu bulgular, Çizelge 4.16’da sunulan genel elektrokimyasal performans verileriyle de tutarlıdır. Söz konusu elektrot 1 A/g akım yoğunluğunda hem CV (585.2 F/g) hem de GşD (458.2 F/g) analizlerinde en yüksek özgül kapasitans değerlerine ulaşmıştır. Ayrıca %72.7’lik GşD hız kararlılığı ile yüksek akım yoğunluklarında da kapasitesini büyük oranda koruyabilmektedir. Enerji yoğunluğu (15.91 Wh/kg) ve güç yoğunluğu (291.9 W/kg) değerleri açasından da 2.5–2.5 elektrodu, performans dengesini sağlayan en öne çıkan örneklerden biri olarak değerlendirilmiştir. Bu yönüyle, N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI 2.5–2.5 elektrotu hem enerji yoğunluğu hem de döngü dayanıklılığı açasından ideal süperkapasitör adayları arasında yer almakta; Şekil 4.109, Şekil 4.110 ve Çizelge 4.16 verileri birlikte ele alındığında ise, yapılandırılmış nanokompozit yapısının enerji depolama uygulamaları için oldukça umut verici bir malzeme olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.109 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5 – 2.5 elektrotunun 10 A/g akım yoğununda 10000 tekrarlı döngü kararlılığı ve ilk-son döngüye ait GŞD eğrileri



Şekil 4.110 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5-2.5 elektrot çözeltisinin a) döngü öncesi ve b) 10000 döngü sonrasındaki SEM görüntüleri

Çizelge 4.15 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait EIS, CV ve GŞD analizleri ile elde edilen elektrokimyasal parametreler: direnç bileşenleri (ESR, R<sub>ct</sub>), özgül kapasitans (F/g), hız kararlılığı (%), enerji (Wh/kg) ve güç yoğunluğu (W/kg) değerleri

Elektrot	EIS		CV		GŞD		1 A/g'da	
	ESR, (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	Kapasitans (F/g)*	Hız kararlılığı**	Kapasitans (F/g)***	Hız kararlılığı****	E ***** (Wh/kg)	P***** (W/kg)
<b>0.17-4.0</b>	1.276	7.141	269.5	26.2	160.9	43.2	5/6	115.8
<b>1.0 – 2.5</b>	1.802	7.184	441.5	26	290.5	83.7	10.09	282.2
<b>2.0 – 2.5</b>	0.941	17.78	408.3	8.7	373.5	50.8	12.97	403.2
<b>2.0 – 4.0</b>	1.498	6.681	579.8	17.4	386	65	13.4	265.1
<b>2.5 – 2.5</b>	<b>0.789</b>	<b>2.826</b>	<b>585.2</b>	<b>50.7</b>	<b>458.2</b>	<b>72.7</b>	<b>15.91</b>	<b>291.9</b>
<b>2.5 – 3.0</b>	0.4755	0.5323	540.6	55.6	374.8	97.1	13.01	293.3
<b>2.5 – 4.0</b>	0.5935	0.3556	470.4	95.8	372.2	95.5	11.36	284.6
<b>2.5 – 8.0</b>	1.368	7.115	543.3	7.7	443.3	41.9	15.39	268.7
<b>3.0 – 2.5</b>	0.681	7.665	430	9.2	447.6	32.5	15.54	287.5
<b>3.0 – 4.0</b>	2.039	5.347	457.8	16.6	354.3	69.9	12.30	289.3
<b>4.5 – 2.5</b>	0.687	1.113	552.3	51.3	350.4	94.1	12.17	285.5
<b>4.5 – 4.0</b>	0.543	0.54	291.8	87.6	198.1	83	6.88	280.4

\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\*\*\* 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

\*\*\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğundaki enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P)

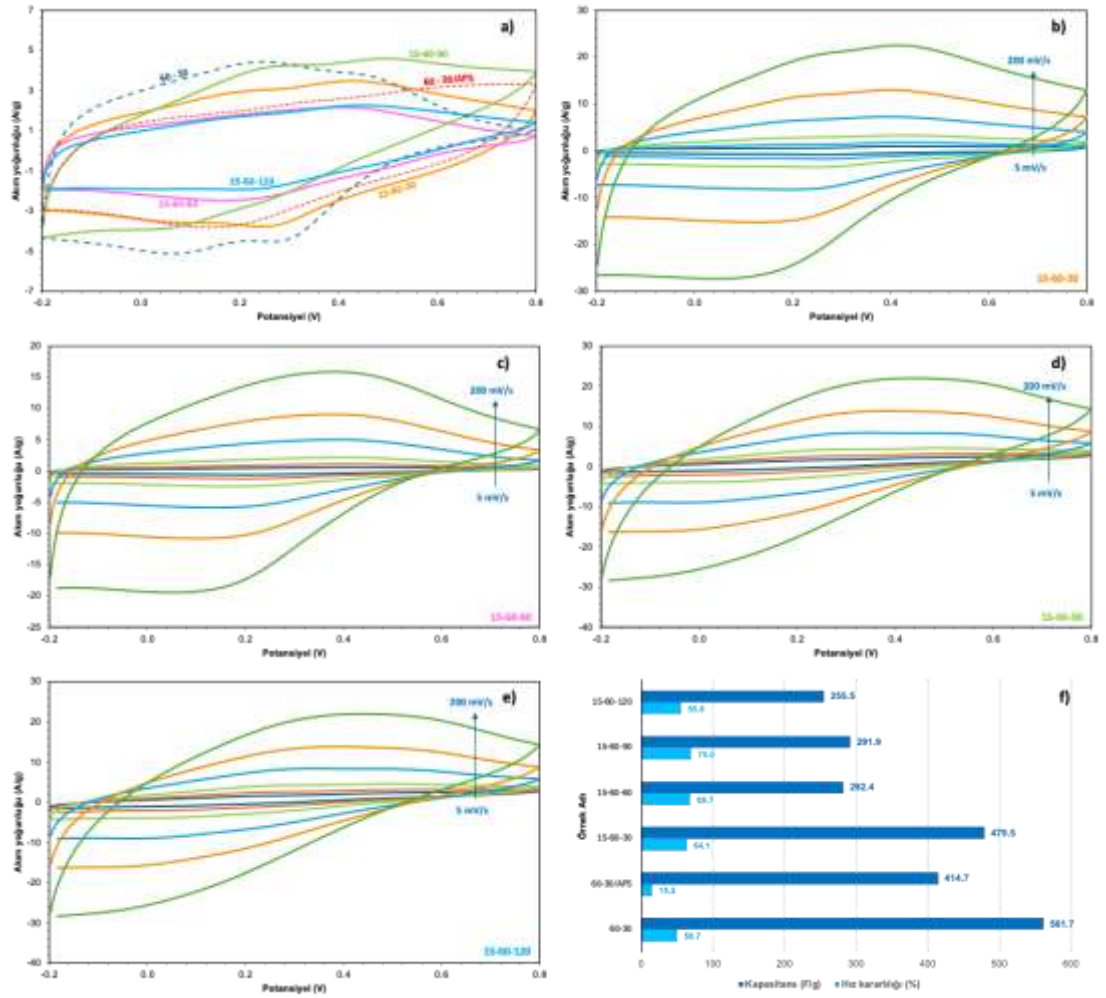
## Yöntem II: İki basamaklı yaklaşım

Tez çalışmasının bu bölümünde hidrotermal koşullarda N-GKN ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP elde edildikten sonra N-GKN ve Au-MnO<sub>2</sub>/PVP içeren asidik çözelti içerisinde anilin monomerinin polimerizasyonu içeren iki basamaklı yaklaşım ile hazırlanan N-GKN–Au–MnO<sub>2</sub>–PANI nanokompozitlerinin elektrokimyasal performansları değerlendirilmiştir. Bu aşamalı yaklaşım, Au nanotaneçiklerinin ve MnO<sub>2</sub> çubuk yapılarının korunmasına olanak tanırken, PANI'nin yüzeye homojen olarak tutunmasını sağlamaktadır. Bu yöntemle elde edilen elektrotların elektrokimyasal performans etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

Elektrot malzemelerinin süperkapasitör uygulamaları açısından uygunluğunu belirlemek amacıyla, özgül kapasitansları ve redoks davranışları ilk olarak CV yöntemi ile analiz edilmiştir. Yöntem II kapsamında iki basamaklı sentez stratejisiyle elde edilen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) yapılarının elektrokimyasal davranışları, tarama hızı ve elektrot bileşimi dikkate alınarak ayrıntılı şekilde incelenmiştir (Şekil 4.111). 20 mV/s tarama hızında bu elektrotların CV eğrileri Şekil 4.111a verilmiş olup,

Eşitlik 3.2 yardımıyla elektrotların kapasitans bu tarama hızında hesaplanmış olup değer Şekil 4.111f’de verilmiştir. En yüksek kapasitans değeri 561.7 F/g ile Au-MnO<sub>2</sub>-PANI başlığı altında incelenen Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotuna ait olup, bu değer PANI’nın başarılı şekilde elektroaktif yüzeye entegre edildiğini ve redoks sürecine maksimum katkı sağladığını göstermektedir. Ancak bu örnek %50.7 hız kararlılığıyla sınırlı kalmıştır. Bu durum, PANI yapısının yüksek oranda yüzeye bağlanmasının, yüksek tarama hızlarında iyon difüzyonunu kısıtladığını ve bu nedenle kapasitif performansın düşebileceğini göstermektedir (Şekil 4.111f). N-GKN ilavesiyle sentezlenen dörtlü nanokompozitlerde ise belirgin yapısal farklılıklar gözlenmiştir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrodu, 479.5 F/g kapasitans ve %64.1 hız kararlılığı ile güçlü bir performans sergilemiştir. Bu durum, N-GKN katkısının iletken matrisi zenginleştirerek hem yük aktarımını hem de redoks aktif merkezlerin etkinliğini artırdığını göstermektedir. Özellikle Şekil 4.111c’de düşük ve yüksek tarama hızlarında CV eğrilerinin simetrikliği ve genişliği, yüksek elektroaktif alanın sürekliliğini doğrulamaktadır. Buna karşılık, anilin miktarının artırıldığı N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotlarında ise kapasitans değerlerinin sırasıyla 282.4, 291.9 ve 255.5 F/g’ye düştüğü gözlemlenmiştir. Buna karşın hız kararlılıklarının sırasıyla %68.7, %70.0 ve %55.8 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, sentez esnasında 60 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP kullanıldığında en uygun anilin miktarının aşılması durumunda yapıda fazladan oluşan PANI’nın homojen olmayan dağılım göstererek gözenekleri tıkayabileceğini, bu durumun da iyon iletimini engelleyerek kapasiteyi düşürdüğünü ortaya koymaktadır. Öte yandan, düşük kapasitanslara rağmen hız kararlılıklarının görece yüksek oluşu, bu yapıların yüzey kararlılığı açısından avantajlı olabileceğine işaret etmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, Şekil 4.111a–f’deki sonuçlar iki temel eğilimi ortaya koymaktadır: i) yüksek PANI içeriği kapasitansı artırsa da iyon taşınımı açısından sınırlayıcı olabilmekte, ii) N-GKN katkısı hem elektriksel iletkenliği artırmakta hem de elektroaktif alanın homojenliğini sağlayarak daha dengeli bir performans sunmaktadır. Bu bağlamda, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 örneği hem yüksek kapasitans hem de tatmin edici hız kararlılığı sunarak bu yöntemle elde edilen elektrotlar arasında öne çıkmaktadır.

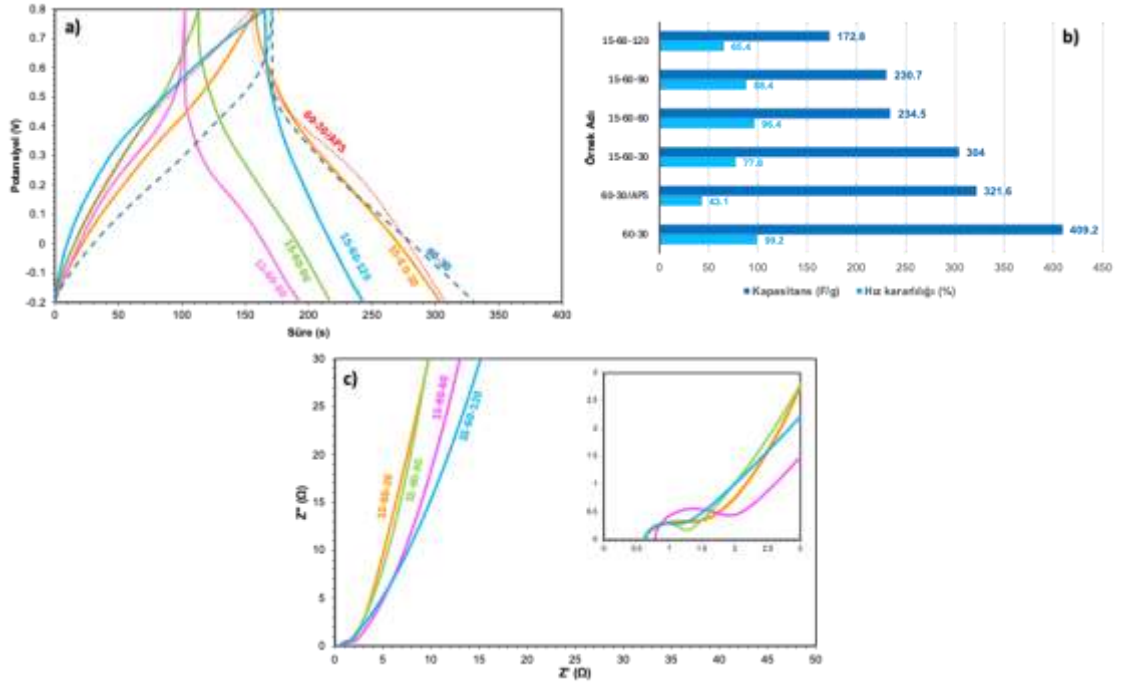


Şekil 4.111 a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30, c) N GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve e) N GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; f) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Şekil 4.112, Yöntem II ile sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) elektrotlarının süperkapasitör uygulamalarındaki potansiyellerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen GŞD, kapasitans-hız kararlılığı ve EIS analizlerine ait sonuçları verilmiştir. Şekil 4.112a'da gösterilen GŞD eğrileri, 1 A/g akım yoğunluğu altında ölçülen özgül kapasitansların değerlendirilmesine olanak tanımaktadır. En yüksek özgül kapasitans 409.2 F/g değeriyle 60-30 elektrotuna ait olup, bu örnek ayrıca %99.2 gibi son derece yüksek bir hız kararlılığı da sergilemiştir (Şekil 4.112b). Bu durum, üçlü kompozitte elde

edilen iyi yapılandırılmış PANI kaplamasının hem iyon taşınımına hem de redoks süreçlerine katkı sağladığını göstermektedir. Dörtlü nanokompozite geçildiğinde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu 304 F/g kapasitans değeriyle en yüksek performansa sahip olmuştur. Bu örnek aynı zamanda %77.8 hız kararlılığı ve düşük IR drop (40.6 mV) değeriyle dengeli bir yapı sergilemiştir. Özellikle düşük ESR (0.634  $\Omega$ ) ve R<sub>ct</sub> (0.672  $\Omega$ ) değerleri, N-GKN katkısının iletkenlik ve yük aktarımı açısından yapıya pozitif katkı sağladığını ortaya koymaktadır. Bu durum, Şekil 4.112c'deki Nyquist grafiğinde de düşük yarı daire çapı ile desteklenmektedir.

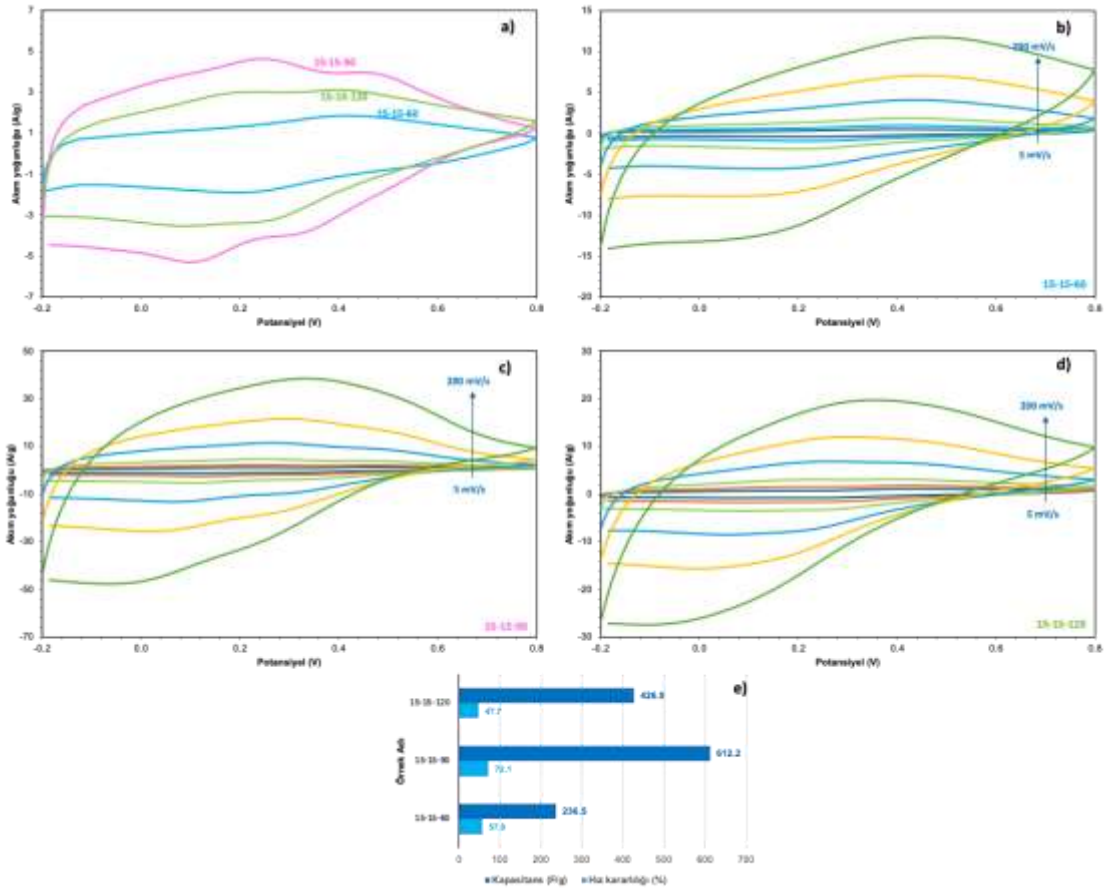
Anilin miktarının artırıldığı örneklerde ise (N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120), özgül kapasitans değerlerinin sırasıyla 234.5, 230.7 ve 172.8 F/g'ye gerilediği gözlenmiştir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 elektrotlarında hız kararlılığı oldukça yüksek (%96.4 ve %88.4) olmasına rağmen, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 örneğinde bu değer %65.4'e düşmüştür. Bu durum, anilin miktarının aşırı artmasının yüzeyde homojen olmayan ve iyon iletimine engel olan bir PANI yığınına neden olabileceğini düşündürmektedir. İlginç bir şekilde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 örneği en düşük ESR (0.432  $\Omega$ ) ve düşük R<sub>ct</sub> (0.617  $\Omega$ ) değerleriyle öne çıkarken, özgül kapasitans değeri beklenenden düşüktür. Bu durum, yalnızca içsel dirençlerin değil, aynı zamanda elektroaktif alan dağılımının da performansı belirlemede kritik rol oynadığını göstermektedir. Genel olarak, Şekil 4.112'deki veriler, N-GKN katkısının elektriksel iletkenliği artırarak yük aktarım süreçlerine olumlu etkide bulunduğunu ve anilin miktarının dikkatli optimize edilmesinin önemli olduğunu göstermektedir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu, gerek GŞD profili, gerekse EIS verileri açısından en dengeli dörtlü kompozit yapısı olarak öne çıkarken; Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrodu ise maksimum kapasitans ve hız kararlılığıyla üçlü yapılar arasında en başarılı örnek olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.112 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (60-30 ve 60-30/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-60-30, 15-60-60, 15-60-90 ve 15-60-120) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri, c) Nyquist grafiği

Şekil 4.113'te, Yöntem II ile sentezlenen ve sabit N-GKN (15 mg) miktarıyla hazırlanmış olan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) elektrotlarının elektrokimyasal davranışları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu çalışmada tek değişken anilin miktarı olup, artan anilin içeriğinin özgül kapasitans ve hız kararlılığı üzerindeki etkileri CV analizleri ile detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Şekil 4.113a'da 20 mV/s tarama hızında kaydedilen CV eğrilerine göre, en yüksek özgül kapasitans değeri N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrotu için 612.2 F/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, söz konusu örnekte en uygun şekilde PANI dağılımı ve etkili redoks katkısı sağlandığını göstermektedir. Benzer şekilde bu elektrot, %72.1'lik hız kararlılığı ile de hem yüksek enerji depolama kapasitesine hem de iyi iyon taşınım kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.113e). Anilin miktarının daha düşük olduğu N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 elektrotu ise 236.5 F/g kapasitans ve %57 hız kararlılığı sergilemiş; bu da sınırlı PANI içeriğinin redoks katkısını azaltarak kapasiteyi sınırlandırdığını göstermektedir. Bu durum Şekil 4.113b-c'deki CV eğrilerinde gözlemlenen daha dar alanlarla da desteklenmektedir. Buna karşılık, anilin miktarının daha da artırıldığı N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrotu 426.9 F/g kapasitans değeri ile ilk örneğe göre

gelişmiş bir performans sunsa da %47.7 gibi görece düşük hız kararlılığı göstermiştir. Şekil 4.113d’de bu elektrota ait CV eğrilerinin yüksek tarama hızlarında ciddi deformasyon göstermesi, iyon difüzyonunun kısıtlandığını ve bu durumun hızlı şarj-deşarj koşullarında performansı sınırladığını ortaya koymaktadır.



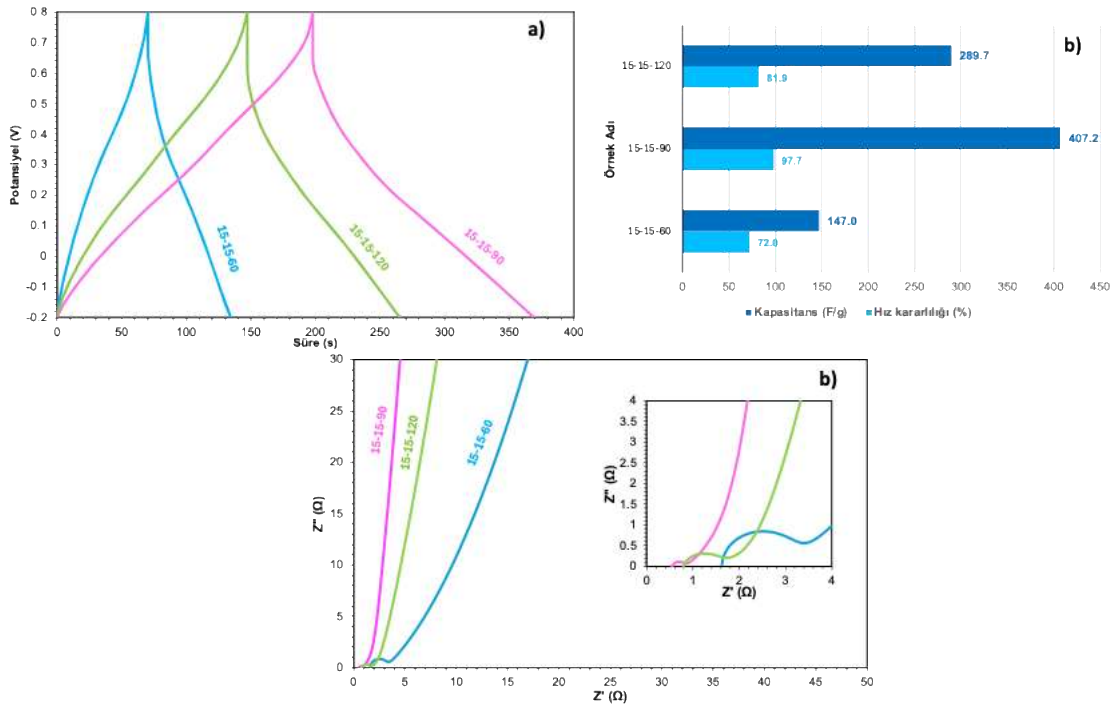
Şekil 4.113 a) 20 mV/s tarama hızında N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; e) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Şekil 4.114’te, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrotlarının elektrokimyasal performansına ilişkin GŞD eğrileri, kapasitans–hız kararlılığı ve EIS verileri verilmiştir. Şekil 4.114a’daki GŞD eğrileri, 1 A/g akım yoğunluğunda örnekler arası enerji depolama davranışını karşılaştırmak adına önemli veriler sağlamaktadır. GŞD eğrilerinden hesaplanan kapasitans değerlerine göre en yüksek özgül kapasitans, 407.2 F/g ile N-GKN15-Au-

MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrotuna aittir. Bu örnek aynı zamanda %97.7'lik son derece yüksek bir hız kararlılığı sergileyerek hem yüksek enerji kapasitesi hem de mükemmel yük-boşaltım dayanımı ortaya koymuştur (Şekil 4.114c). Elde edilen düşük ESR (0.585 Ω) ve Rct (0.276 Ω) değerleri, bu örneğin iletkenliğinin ve yük aktarım etkinliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Ancak, IR drop değeri 158.8 mV ile diğer örneklerle kıyasla yüksek çıkmıştır; bu durum, redoks sürecinde daha fazla aktif bölgenin yer almasının bir sonucu olabilir. Anilin miktarının daha düşük olduğu N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 elektrodu ise yalnızca 147.0 F/g kapasitans değeri sunmuş ve %72.0 hız kararlılığı göstermiştir. Bu yapı, yüksek ESR (1.625 Ω) ve Rct (1.156 Ω) değerleriyle de uyumlu biçimde, iyon taşınımının daha sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, IR drop değeri 123.7 mV olarak ölçülmüştür. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrodu, 289.7 F/g kapasitans ve %81.9 hız kararlılığıyla dengeli bir performans sergilemiş olup, ESR (0.634 Ω) ve Rct (0.672 Ω) değerleri bu yapının elektriksel performansını orta seviyede konumlandırmaktadır. Ancak IR drop değerinin 184 mV gibi görece yüksek bir seviyeye ulaşması, yüksek anilin miktarının difüzyon süreçlerinde kısıtlama oluşturduğunu düşündürmektedir. Bu sonuçlar, Şekil 4.114b'de sunulan Nyquist grafiği ile de desteklenmekte olup, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrodu en küçük yarıçaplı yarı daireyi sergileyerek minimum yük aktarım direncini göstermiştir.

Sonuçların daha geniş perspektifte değerlendirilmesi açısından, Şekil 4.112'de sunulan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120 elektrotları ile Şekil 4.114'teki sırasıyla N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 elektrotları karşılaştırıldığında, anilin miktarındaki değişim dışında sabit tutulan N-GKN içeriğinin elektrokimyasal davranış üzerindeki etkisi açıkça gözlenmektedir. Örneğin, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 elektrodu, daha düşük kapasitans (147.0 F/g) ve daha yüksek içsel direnç (ESR = 1.625 Ω) sergileyerek N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI60 örneğine kıyasla (234.5 F/g, ESR = 0.782 Ω) belirgin şekilde zayıf performans göstermiştir. Benzer şekilde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örneği de N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI120'ye kıyasla daha düşük hız kararlılığı (%81.9 vs. %65.4) dışında performans açısından benzer trendler ortaya koymuştur. En dikkat çekici fark, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 elektrotlarının

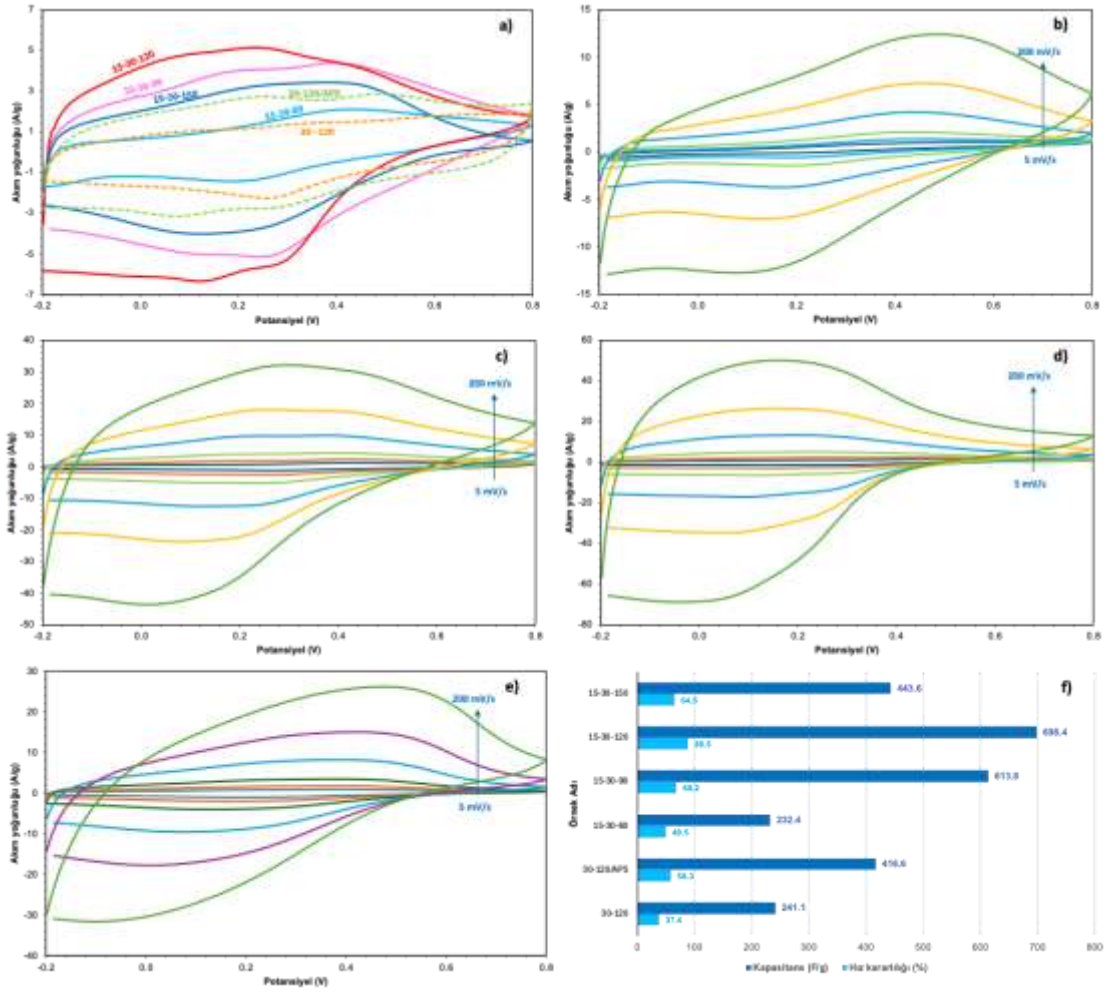
karşılaştırılmasında gözlenmektedir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrodu 15 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP içerirken, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrodu 60 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP içermektedir. Daha düşük Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarına sahip N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 elektrodu, 407.2 F/g gibi yüksek bir kapasitans ve %97.7 oranında olağanüstü hız kararlılığı sergilemiştir. Buna karşılık, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarının dört kat fazla olduğu N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI90 elektrodu, yalnızca 230.7 F/gkapasitans ve %88.4 hız kararlılığı göstermiştir. Bu durum, Au-MnO<sub>2</sub>/PVP miktarının aşırı artırılmasının, PANI'nın homojen dağılımını olumsuz etkileyerek N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 kompozitne (Şekil 4.95a,b) kıyasla yüzeyde düzensiz bir yapı oluşturduğunu (Şekil 4.97c,d) ve bunun da iyon taşınımını kısıtlayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, fazla miktarda metal oksit varlığı gözenekli yapının tıkanmasına neden olarak etkin yüzey alanını azaltmakta, bu da redoks katkısının düşmesine yol açmaktadır.



Şekil 4.114 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-15-60, 15-15-90 ve 15-15-120) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) Nyquist grafiği, c) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Şekil 4.115'te, Yöntem II kapsamında sentezlenen Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-120/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-

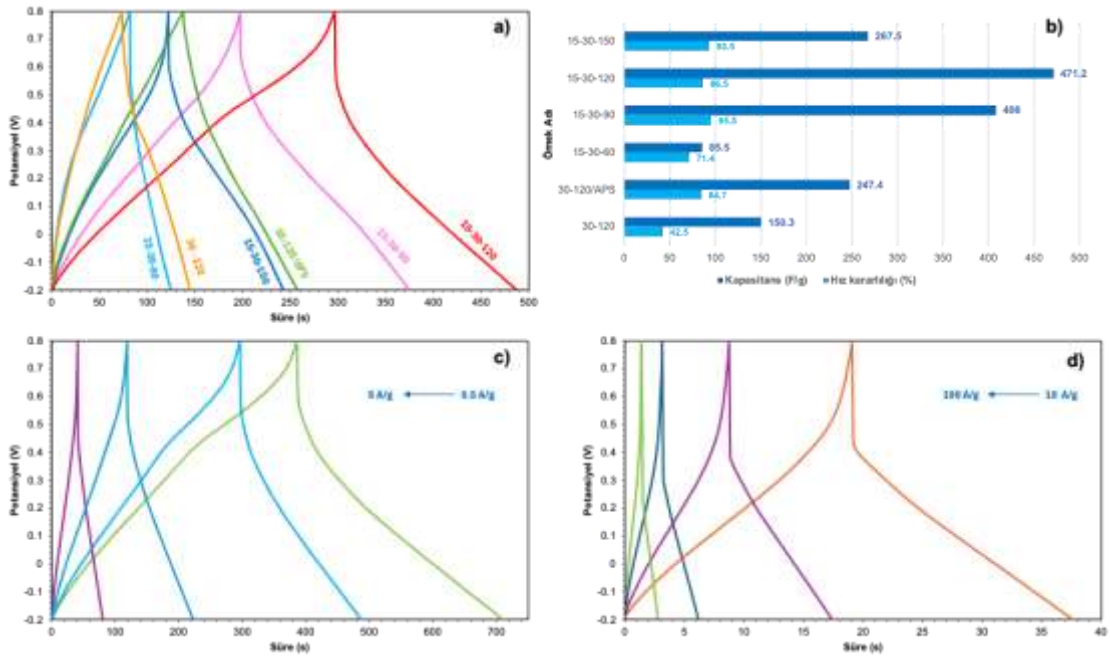
150) elektrotlarının CV analizleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. 20 mV/s tarama hızında kaydedilen CV eğrilerine göre (Şekil 4.115a), N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrodu 698.4 F/g gibi yüksek bir kapasitans değeri ile tüm örnekler arasında en yüksek performansı sergilemiştir. Aynı elektrotun hız kararlılığı ise %88.5 olup, bu durum hem geniş bir redoks aktivitesi hem de iyon taşınımı açısından verimli bir yapı elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.115f). Bunu takiben, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 elektrodu da 613.8F/g kapasitans ve %68.2 hız kararlılığı ile güçlü bir performans sunmuştur. Bu iki örnek, 30 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP kullanıldığı durum için en uygun anilin miktarı aralığında çalışıldığında PANI'nın yüzeye homojen olarak dağılıp etkili redoks katkısı sağladığını ortaya koymaktadır. Buna karşılık, anilin miktarının daha da artırıldığı N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 örneğinde kapasitans değeri 443.6 F/g'ye düşmüş, ancak hız kararlılığı %64.5 seviyesinde kalmıştır. Bu durum, aşırı anilin miktarının yüzey polimerik yapısının kalınlığının artması ve gözenekli yapıyı tıkayarak iyon taşınımını zorlaştırabileceğine işaret etmektedir. Öte yandan, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60 elektrodu, sınırlı PANI içeriği nedeniyle düşük kapasitans (232.4 F/g) ve %49.6 hız kararlılığı göstermiştir. Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrodu, yalnızca 241.1 F/g kapasitans ve %37.4 gibi düşük bir hız kararlılığı sergilemiştir. Bu değerler, anilin monomerinin oksidasyonunda H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> ve KMnO<sub>4</sub>'ün kullanıldığı bu örnekte redoks etkinliğinin sınırlı kaldığını düşündürmektedir. Aynı sistemde, anilin monomerinin oksidasyonu için APS'nin doğrudan kullanıldığı Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS örneği ise 416.6 F/g kapasitans ve %58.3 hız kararlılığı ile önemli bir iyileşme göstermiştir. Bu artış, APS'nin güçlü bir oksidasyon ajanı olarak PANI oluşumunu daha etkin biçimde gerçekleştirdiğini göstermektedir. Ayrıca, hem Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120/APS hem de N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneklerinde 30 mg Au-MnO<sub>2</sub>/PVP ve 120 mg anilin kullanılmış ve her ikisinde de APS yer almıştır. Bu iki örnek arasındaki temel fark, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrodunda ek olarak 15 mg N-GKN bulunmasıdır. Bu fark doğrultusunda, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinin daha yüksek kapasitans (698.4 F/g) ve hız kararlılığı (%88.5) göstermesi, N-GKN katkısının elektriksel iletkenlik ve redoks alan homojenliği açısından önemli katkılar sunduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.115b-e'de, bu örneğe ait CV eğrilerinin genişliği ve tarama hızı değişimlerine olan stabil tepkisi bu yorumla tutarlıdır.



Şekil 4.115 a) 20 mV/s tarama hızında Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-1200/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının CV eğrileri; b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90, d) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 ve e) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 elektrotlarının 5–200 mV/s aralığında kaydedilen CV eğrileri; f) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Şekil 4.116’da, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-120/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının 1 A/g akım yoğunluğundaki GŞD eğrileri (a), elde edilen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri (b) ile N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotuna ait farklı akım yoğunluklarında kaydedilen GŞD eğrileri (c, d) sunulmaktadır. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu, 471.2 F/g kapasitans ve %86.5 hız kararlılığı ile en üstün performansı göstermiştir. Akım yoğunluğu 0.5–5 A/g ve 10–100 A/g aralığına çıkarıldığında dahi, bu elektrot %81.3 gibi yüksek bir hız kararlılığı sergileyerek yapısal kararlılığını

korumuştur. Buna karşılık, Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneği sadece 150.3 F/g kapasitans ve %42.5 hız kararlılığı göstermiştir. Aynı örneğin APS ile sentezlenmiş olan 30-120/APS elektrotu ise APS'nin katkısı ile kapasitansını 247.4 F/g'ye yükseltirken hız kararlılığını da %84.7'ye çıkarmıştır. Bu durum, APS'nin anilinin daha verimli polimerleşmesini sağladığını ve bunun da elektrokimyasal performansa doğrudan yansıdığını göstermektedir. Dörtlü yapılar içinde N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 elektrotları da dikkat çekicidir. Özellikle N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 elektrotu 408 F/g kapasitans ve %95.5 hız kararlılığı ile yüksek bir performans sergilerken, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 örneği ise en yüksek hız kararlılığı (%93.5) ile dikkat çekmiştir. Bu örneklerin tümü, farklı anilin oranlarının elektrokimyasal davranışlar üzerindeki doğrudan etkisini ortaya koymaktadır. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60 elektrotunun ise en düşük kapasitansa (85.5 F/g) sahip olduğu görülmektedir; bu durum yetersiz PANI katkısı ile ilişkilendirilebilir.

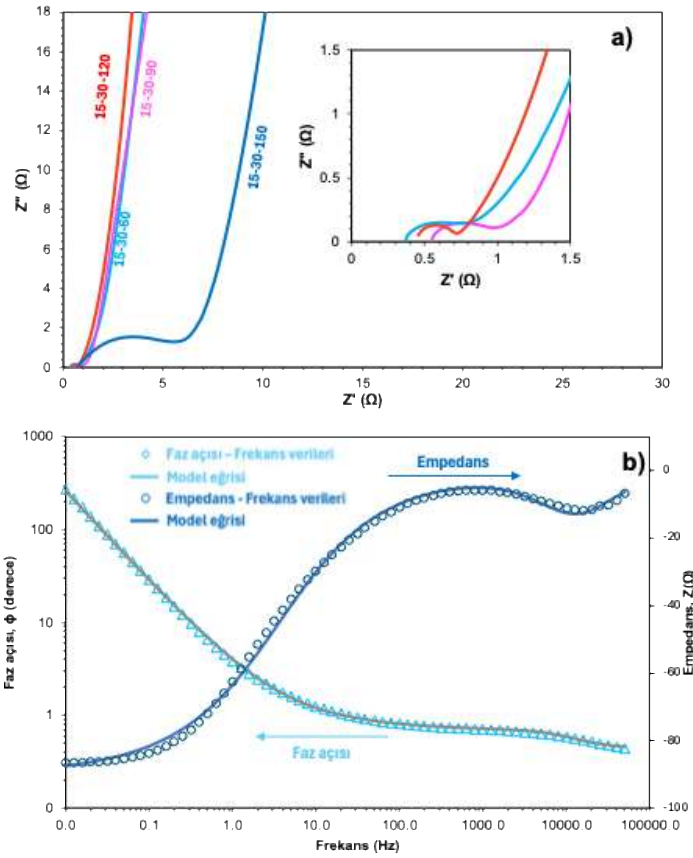


Şekil 4.116 Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (30-120 ve 30-120/APS) ve N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının a) 1 A/g akım yoğunluğu değerinde GŞD eğrileri, b) elektrotlara ait kapasitans ve hız kararlılığı değerleri, c) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun 0.5 – 5 ve 10 – 100 A/g akım yoğunluğu değerlerindeki GŞD eğrileri

Elektrotların iç direnç davranışlarını değerlendirmek amacıyla, Şekil 4.117’de verilen Nyquist (a) ve Bode (b) grafikleri incelenmiştir. Nyquist eğrilerine göre, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu en düşük ESR değerine (0.447  $\Omega$ ) ve en düşük Rct (0.246  $\Omega$ ) değerine sahiptir. Ayrıca, bu elektrotun 1 A/g akım yoğunluğundaki IR drop değeri 93.9 mV olarak belirlenmiştir. Bu düşük direnç ve ohmik kayıp değerleri, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde daha hızlı iyon difüzyonu ve etkin yük aktarımı sağladığını göstermektedir. Bode faz açısı eğrisinde ise yaklaşık -80°’ye ulaşan değerler, bu elektrotun ideal bir kapasitif davranış sergilediğini ve frekans bağımlılığının düşük olduğunu ortaya koymaktadır.

N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI60 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 örneklerinde gözlemlenen ESR ve Rct değerleri sırasıyla 0.374–0.542  $\Omega$  ve 0.572–0.372  $\Omega$  iken, 15-30-150 örneğinde bu değerler 0.907  $\Omega$  (ESR) ve 3.545  $\Omega$  (Rct)’ye kadar çıkmaktadır. İlgili örneklerin IR drop değerleri ise sırasıyla 153.2 mV (15-30-60), 128.7 mV (15-30-90) ve 201.2 mV (15-30-150) olarak ölçülmüştür. Bu durum, artan PANI miktarının bazı örneklerde iletkenlikten ziyade difüzyon direncini artırabildiğini göstermektedir. N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 örneği her ne kadar yüksek hız kararlılığı sergilese de içsel dirençlerinin yüksekliği, uzun vadede performans düşüşlerine neden olabilir.

Çizelge 4.16’de yer alan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotuna ait devre elemanı parametreleri, Nyquist verileri üzerinden eşdeğer devre modeliyle elde edilmiştir. Bu parametreler, elektrotun hem hızlı yüzey tepkimeleri hem de yüksek iyon iletkenliği sağladığını desteklemektedir. Ayrıca, hem CV (20 mV/s) hem GŞD (1 A/g) analizlerinden elde edilen özgül kapasitans değerleri sırasıyla 698.4 ve 471.2 F/g olup, her iki durumda da oldukça yüksek seviyelerdedir. Hız kararlılığı ise her üç test koşulunda da (20 mV/s, 0.5–20 A/g ve 0.5–100 A/g) sırasıyla %88.5, %86.5 ve %81.3 seviyelerinde olup yüksek performanslı süperkapasitör davranışına işaret etmektedir.



Şekil 4.117 a) N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (15-30-60, 15-30-90, 15-30-120 ve 15-30-150) elektrotlarının Nyquist diyagramları, b) N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotlarına ait Bode faz açısı ve empedans eğrileri

Çizelge 4.16 15-30-120 elektrotunun ait EIS analizinden elde edilen devre parametreleri, CV ve GŞD analizi ile belirlenen özgül kapasitans ve hız kararlılığı değerleri

Elektrot	ESR, R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	C <sub>dl</sub> (μF)	Z <sub>w</sub> (mS·s <sup>1/2</sup> )	C <sub>pc</sub> (mF)	Kapasitans (F/g)	Hız kararlılığı**
15-30-120	0.447	0.246	58.89	252.6	63.52	698.4	%88.5*
						(20mV/s)	%86.5**
						471.2	%81.3***
						(1 A/g)	

\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

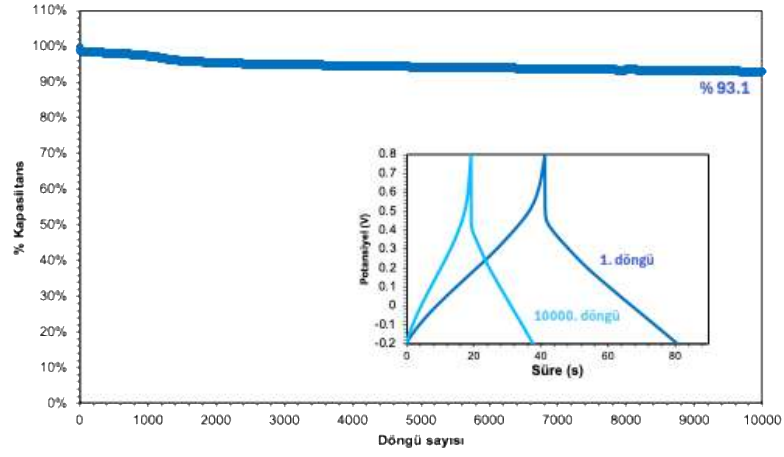
\*\* 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

\*\*\* 0.5 – 100 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

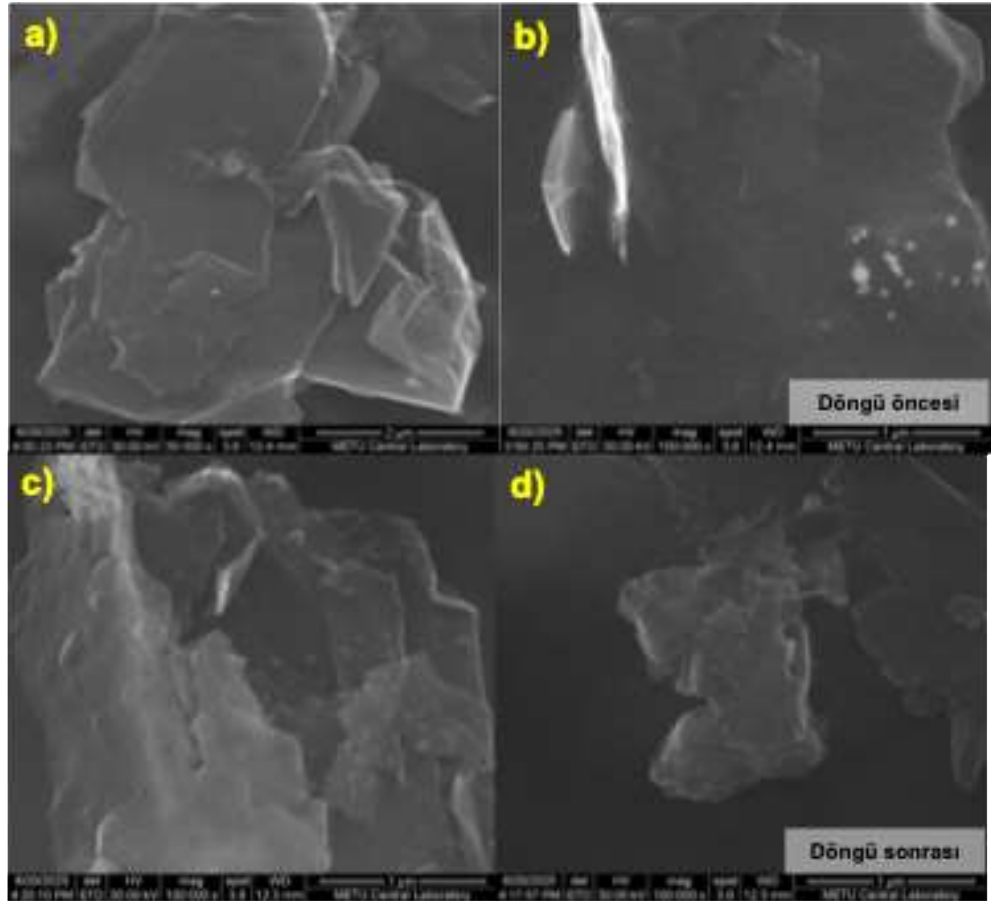
Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun 10 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 10000 döngü sonrasındaki döngü kararlılığı sonuçları sunulmaktadır. İlk döngüye göre kapasitesinin %93.1'ini koruyan bu elektrot, uzun süreli çalışmalarda dahi yüksek yapısal bütünlüğünü ve elektrokimyasal kararlılığını sürdürmüştür. Şekilde ayrıca, ilk ve 10000. döngüye ait GŞD eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. GŞD eğrilerindeki biçimsel

benzerlik, elektrotun zamanla belirgin bir performans kaybı yaşamadığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, özellikle yüksek akım yoğunluklarında çalışan süperkapasitör uygulamaları için N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun güçlü bir aday olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.119'da, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotuna ait döngü öncesi ve 10000 döngü sonrası SEM görüntüleri sunulmaktadır. Döngü öncesi SEM görüntülerinde (Şekil 4.119a-b), elektrot yüzeyinin iyi tanımlanmış tabakalı yapıda olduğu, keskin kenarlı ve yoğun istiflenmiş parçacıkların yer aldığı gözlemlenmektedir. Bu yapı, yüksek yüzey alanı ve iletken ağ sağlayarak elektrokimyasal tepkimeler için elverişli bir ortam oluşturur. 10000 döngü sonrasında elde edilen SEM görüntüleri (Şekil 4.119c-d) incelendiğinde ise elektrot yüzeyinde belirli düzeyde bozulmalar ve kenar erimeleri gözlemlenmekle birlikte, genel morfolojik bütünlüğün büyük oranda korunduğu anlaşılmaktadır. Parçacıklar hâlâ birbirleriyle temas hâlinde olup, yapısal çökme veya ciddi aglomerasyon belirtileri görülmemektedir. Bu durum, uzun döngü süresince elektrot yapısının mekanik kararlılığını koruduğunu ve elektroaktif yüzeyin büyük ölçüde işlevsel kaldığını göstermektedir. SEM analizleri, Şekil 4.118'de sunulan yüksek döngü kararlılığı (%93.1) ile tutarlılık göstermekte olup, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun yalnızca elektrokimyasal analiz verileriyle değil, aynı zamanda morfolojik dayanıklılık açısından da üstün bir performans sergilediğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.118 N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun 10 A/g akım yoğununda 10000 tekrarlı döngü kararlılığı ve ilk-son döngüye ait GŞD eğrileri



Şekil 4.119 N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrot çözeltisinin a) döngü öncesi ve b) 10000 döngü sonrasındaki SEM görüntüleri

Şekil 4.118 ve Şekil 4.119’da verilen döngü kararlılığı analizleriyle birlikte, Çizelge 4.17’de Yöntem II ile hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarına ait elektrokimyasal parametreler bir arada verilmiştir. Çizelge; EIS, CV ve GŞD analizleriyle elde edilen direnç bileşenlerini (ESR, R<sub>ct</sub>), kapasitans değerlerini, hız kararlılığını, ayrıca enerji (E) ve güç (P) yoğunluklarını kapsamaktadır. Bu kapsamda, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu en yüksek kapasitans (698.4 F/g – CV, 471.2 F/g – GŞD), enerji yoğunluğu (16.4 Wh/kg) ve yüksek hız kararlılığı (%88.5 – CV, %86.5 – GŞD) ile öne çıkmaktadır. Bu yüksek performans, Şekil 4.96c,d ve Şekil 4.98 sunulan SEM görüntülerinde gözlemlenen homojen, katmanlı ve iletkenlik açısından elverişli yapılarla da doğrudan ilişkilendirilebilir. Ayrıca, direnç bileşenlerine bakıldığında, en düşük ESR ve yük aktarım direnci sırasıyla N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunda 0.447 Ω ve 0.246 Ω olarak ölçülmüştür. Bu düşük direnç değerleri, elektrotun hem iyon iletkenliğinin hem de yük aktarımının oldukça verimli olduğunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI90 elektrotu da yüksek kapasitans (613.8 F/g – CV, 408 F/g – GŞD), %95.5 hız kararlılığı ve 14.2 Wh/kg enerji yoğunluğu ile dikkate değerdir. Şekil 4.96b sunulan SEM görüntülerinde bu örneğe ait daha kompakt ve iyi dağılmış yüzey morfolojisi, yüksek elektrokimyasal performansı desteklemektedir.

N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI150 elektrotu ise 443.6 F/g (CV) ve 267.5 F/g (GŞD) kapasitans değerleri ile orta seviyede performans göstermiştir. Şekil 4.96e,f’da görülen daha yoğun ve aglomere olmuş morfoloji, yüksek R<sub>ct</sub> değeri (3.545 Ω) ile paralellik göstererek iyon aktarımında engellerin oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, hız kararlılığı %93.5 gibi yüksek olsa da, uzun vadeli enerji ve güç performansını sınırlayabilir. Ek olarak, literatürde ilk kez raporlanan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI90 ve N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI120 örnekleri de sırasıyla 612.2 ve 426.9 F/g (CV) kapasitans değerleri ile dikkat çekmektedir. Ancak N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>15-PANI60 örneğinde (236.5 F/g – CV), hem yüksek ESR (1.625 Ω) hem de düşük hız kararlılığı (%57 – CV) görülmüştür. Bu sonuçlar, Şekil 4.95’deki görüntüyle uyumlu olarak PANI, Au ve MnO<sub>2</sub> yapılarının düzensiz ve parçalı bir yapı oluşumunu işaret etmektedir.

Genel olarak, yapısal karakterizasyon bulguları (Şekil 4.95 – Şekil 4.98) ile elektrokimyasal performans verileri (Çizelge 4.17) arasında güçlü bir korelasyon

gözlenmiştir. Homojen, iyi dağılmış ve sürekli iletken yapıların yüksek kapasitans ve düşük direnç değerlerine katkı sağladığı; buna karşılık parçalı, aglomere ve düzensiz yüzeylerin performansı sınırladığı açıkça görülmektedir. Bu bağlamda, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu hem yapısal hem de elektrokimyasal olarak en dengeli ve başarılı kompozit yapı olarak öne çıkmaktadır.

Çizelge 4.17 N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI (Yöntem II) elektrotlarına ait EIS, CV ve GŞD analizleri ile elde edilen elektrokimyasal parametreler: direnç bileşenleri (ESR, R<sub>ct</sub>), özgül kapasitans (F/g), hız kararlılığı (%), enerji (Wh/kg) ve güç yoğunluğu (W/kg) değerleri

Elektrot	EIS		CV		GŞD		1 A/g'da	
	ESR, (Ω)	R <sub>ct</sub> (Ω)	Kapasitans (F/g)*	Hız kararlılığı**	Kapasitans (F/g)***	Hız kararlılığı****	E ***** (Wh/kg)	P***** (W/kg)
15-15-60	1.625	1.156	236.5	57	147	72	5.1	285.3
15-15-90	0.585	0.276	612.2	72.1	407.2	97.7	15.4	299.8
15-15-120	0.634	0.672	426.9	47.7	289.7	81.9	10.4	315.9
15-30-60	0.374	0.542	232.4	49.6	85.5	71.4	3.5	294.8
15-30-90	0.572	0.372	613.8	68.2	408.0	95.5	14.2	287.3
15-30-120	<b>0.447</b>	<b>0.246</b>	<b>698.4</b>	<b>88.5</b>	<b>471.2</b>	<b>86.5</b>	<b>16.4</b>	<b>277.7</b>
15-30-150	0.907	3.545	443.6	64.5	267.5	93.5	9.3	277.3
15-60-30	0.634	0.672	479.5	64.1	304	77.8	10.6	261
15-60-60	0.782	1.003	282.4	68.7	234.5	96.4	8.1	324.6
15-60-90	0.432	0.617	291.9	70	230.7	88.4	8	277
15-60-120	0.556	1.156	255.5	55.8	177.8	65.4	6	280.2

\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\*\*\* 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

\*\*\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğundaki enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P)

Çizelge 4.18'da, Yöntem I (2.5–2.5) ve Yöntem II (15-30-120) kapsamında hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrotlarının elektrokimyasal performans karşılaştırması verilmiştir. CV analizi her ölçüm serisinde altı tekrar ile gerçekleştirilmiş olup, Çizelge 4.19'da 20 mV/s tarama hızında elde edilen spesifik kapasitans değerleri, ortalama ± standart sapma biçiminde sunulmuştur. EIS sonuçlarına göre, Yöntem II ile hazırlanan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneği, daha düşük ESR (0.447 Ω) ve R<sub>ct</sub> (0.246 Ω) değerleri sergileyerek elektrotun iç ve ara yüzey dirençlerinin azaldığını göstermiştir. Bu düşük direnç değerleri, elektrotun elektron ve iyon iletimindeki avantajını işaret etmektedir. Döngü kararlılığı açısından da N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneği %93.1 kapasite korunumu ile (Şekil 4.118), Yöntem I ile hazırlanan N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 örneğine (%98.6, Şekil 4.109) göre daha düşük bir döngü kararlılığı sergilese de her iki elektrot da 10000 döngü sonunda oldukça iyi kararlılık göstermiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.110 ve Şekil 4.119), her iki elektrot örneğinin döngü öncesi ve sonrası morfolojileri yapısal bütünlük açısından değerlendirilebilir. Şekil 4.110’da görüldüğü üzere, N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrotu döngü öncesinde yoğun, plaka benzeri yapılar içerirken (a–b), 10000 döngü sonrasında da (c–d) bu morfolojik yapı büyük oranda korunmuştur ve herhangi bir çatlama, parçalanma ya da yapısal bozulma gözlenmemiştir. Bu durum, %98.6 gibi yüksek kapasite korunumu ile de desteklenmektedir. Benzer şekilde, Şekil 4.119’da yer alan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotuna ait SEM görüntülerinde de (a–d) döngü sonrası yapının büyük ölçüde korunduğu, sadece kenarlarda bazı küçük yuvarlaşmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Bu morfolojik kararlılık, %93.1’lik kapasite korunumu ile uyumludur. Ayrıca, her iki elektrota ait elementel haritalama analizinde Şekil 4.91 (N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI 2.5–2.5 elektrotu) ve Şekil 4.98 (N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120elektrotu) görüntülerinde, C, Mn ve Au elementlerinin homojen dağılımı, malzeme içerisinde bileşenlerin düzgün şekilde yerleştiğini göstermektedir. Bunun dört bileşenli kompozit yapısının homojenliği desteklemektedir. Bu veriler birlikte değerlendirildiğinde, her iki yöntemle hazırlanan elektrotların da hem yüksek performans hem de yapısal bütünlük açısından başarılı olduğu, ancak N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 örneğinin özellikle düşük iç direnç değerleri ve yüksek özgül kapasitansı ile ön plana çıktığı söylenebilir.

Çizelge 4.18 Yöntem I ve Yöntem II kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI elektrot malzemelerinin karşılaştırılması

Elektrot		2.5 – 2.5 (Yöntem I)	15-30-120 (Yöntem II)
EIS	ESR, ( $\Omega$ )	0.789	0.447
	R <sub>ct</sub> , ( $\Omega$ )	2.826	0.246
CV	Kapasitans (F/g)*	585.2 ± 0.41	698.4 ± 0.37
	Hız kararlılığı**	50.7	88.5
GŞD	Kapasitans (F/g)***	458.2	471.2
	Hız kararlılığı****	72.7	86.5
1 A/g’da	E ***** (Wh/kg)	15.9	16.4
	P***** (W/kg)	291.9	277.7
Döngü kararlılığı	10000 döngü	% 98.6	% 93.1

\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\*\*\* 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

\*\*\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğundaki enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P)

Tez çalışması kapsamında hazırlanan elektrotların elektrokimyasal performans karşılaştırması Şekil 4.120'de sunulmuş ve bahsi geçen elektrotlar için Ragone grafiği Çizelge 4.20'de verilmiştir. CV analizine göre dört bileşenli N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu, üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotuna kıyasla %24.3, iki bileşenli MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotuna kıyasla %47.6, N-GKN-PANI6 elektrotuna kıyasla %11.4 ve tek bileşenli PANI elektrotuna kıyasla ise %16.1 oranında daha yüksek spesifik kapasitans sergilemiştir. Ayrıca, hız kararlılığı açısından en düşük performansı sergileyen MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotuna göre yaklaşık iki kat daha yüksek hız kararlılığı sağlamıştır. GCD analiz sonuçları incelendiğinde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun spesifik kapasitansı üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotuna göre %15.2, iki bileşenli MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotuna göre %88.7, N-GKN-PANI6 elektrotuna göre %10.9 ve tek bileşenli PANI elektrotuna göre ise %22.7 oranında artış göstermiştir. Ayrıca MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu hariç diğer elektrotlara kıyasla benzer düzeyde yüksek hız kararlılığı elde edilmiştir.

Enerji yoğunluğu açısından karşılaştırıldığında, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu, üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotuna göre %15.5, MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotuna göre %88.5, N-GKN-PANI6 elektrotuna göre %10.8 ve tek bileşenli PANI elektrotuna göre %23.3 daha yüksek enerji yoğunluğu sergilemiştir. Şekil 4.120'deki Ragone grafiği incelendiğinde, N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun yüksek enerji yoğunluğu ile birlikte yüksek güç yoğunluklarını da koruduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç, söz konusu elektrotun enerji depolama performansı açısından çok yönlü ve üstün özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Döngü kararlılığı incelendiğinde, 5000 döngü sonrası N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunun performansı, üç bileşenli Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotuna göre %15.4, MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotuna göre %1.6 ve N-GKN-PANI6 elektrotuna göre %1.94 oranında daha yüksek olarak belirlenmiştir. Ayrıca, tez çalışması kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı elektrotlar arasında, en düşük ESR (0.447  $\Omega$ ) ve buna bağlı olarak en düşük IR düşüşü (93.9 mV) değerleri dört bileşenli N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotunda elde edilmiştir. Ayrıca bu elektrotun düşük R<sub>ct</sub> (0.246  $\Omega$ ) değeri sergilemesi, hızlı yük aktarımı gerçekleştiğini ve elektrot yüzeyinde daha etkin elektrokimyasal

reaksiyonlar gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Sonuç olarak, süperkapasitör teknolojilerinde bir elektrotun eş zamanlı olarak yüksek kapasitans, hız kararlılığı, üstün döngü kararlılığı ve güç yoğunluğundan ödün vermeden yüksek enerji yoğunluğu göstermesi kritik önem taşımaktadır. Bu doktora tezi kapsamında geliştirilen dört bileşenli N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrotu, tüm bu özellikleri eş zamanlı olarak karşılayacak biçimde başarılı olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu sonuçlar, söz konusu elektrotun yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinde kullanımı için büyük potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.19 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı elektrot malzemelerinin karşılaştırılması

Elektrot Elektrokimyasal karakterizasyon		4 bileşenli	3 bileşenli	2 bileşenli		1 bileşenli
		N-GKN15- Au-MnO <sub>2</sub> 30- PANI120	Au- MnO <sub>2</sub> 60- PANI30	MnO <sub>2</sub> - PANI4/APS	N-GKN- PANI6	PANI
EIS	ESR, ( $\Omega$ )	0.447	0.86	0.81	0.495	0.541
	R <sub>ct</sub> , ( $\Omega$ )	0.246	0.498	2.2	0.248	0.322
CV	Kapasitans (F/g)*	<b>698.4</b>	<b>561.7</b>	<b>473</b>	<b>626.7</b>	<b>601.3</b>
	Hız kararlılığı**	88.5	50.7	43.3	76.0	72.5
GŞD	Kapasitans (F/g)***	<b>471.2</b>	<b>409.2</b>	<b>249.7</b>	<b>425.0</b>	<b>384.0</b>
	Hız kararlılığı****	86.5	99.2	47.6	95.2	91.6
1 A/g'da	E***** (Wh/kg)	<b>16.4</b>	<b>14.2</b>	<b>8.7</b>	<b>14.8</b>	<b>13.3</b>
	P***** (W/kg)	277.7	320.1	370.7	270.3	286.4
	IR düşüş (mV)	93.9	217.2	475	133	287
Döngü kararlılığı	5000 döngü	<b>%94.5</b>	<b>% 81.9</b>	<b>% 93</b>	<b>%92.7</b>	-
	10000 döngü	% 93.1	% 77.9	-	%91.9	-

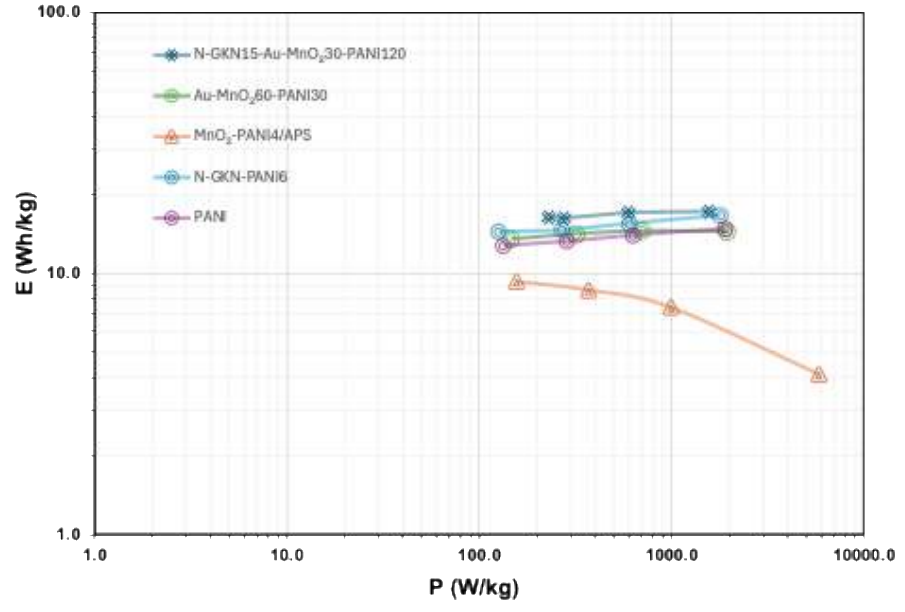
\* 20 mV/s tarama hızında CV analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\* 5 – 200 mV/s tarama hızlarındaki hız kararlılığı değeri

\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD analizi sonucu elde edilen kapasitans değeri

\*\*\*\* 0.5 – 20 A/g akım yoğunluğundaki hız kararlılığı değeri

\*\*\*\*\* 1 A/g akım yoğunluğundaki enerji yoğunluğu (E) ve güç yoğunluğu (P)



Şekil 4.120 Tez çalışması kapsamında hazırlanan en yüksek performanslı elektrot malzemelerine ait Ragone grafiği

## 5. SONUÇ

Bu doktora tezinde, süperkapasitör uygulamalarına yönelik yüksek performanslı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi amacıyla, literatürde N-GKN, Au, MnO<sub>2</sub> ve PANI içeren dört bileşenli nanokompozit sistemler tasarlanarak iki farklı yaklaşımla hazırlanmış ve yapısal-elektrokimyasal ilişkileri detaylı olarak incelenmiştir.

İlk aşamada, hidrotermal yöntem kullanılarak karbon kaynağı olarak SA, azot kaynağı olarak ise üre kullanılarak N-GKN yapıları sentezlenmiştir. Sentez parametreleri olan üre:SA oranı ve tepkime süresinin yapı morfolojisi ve elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisi sistematik biçimde araştırılmıştır. 4 saat süreyle ve 1:1 (m/m) üre:SA oranında sentezlenen N-GKN örneği, homojen tanecik dağılımı ve uygun nanoparçacık boyutlarıyla dikkat çekmiş, ancak hidrofilik doğası nedeniyle elektrot bütünlüğünü korumada zorluk yaşamıştır. Bu yapı, iki elektrotlu sistemde maksimum 38.1 F/g (0.5 A/g) ve 45.7 F/g (20 mV/s) kapasite sunmuştur. 1 A/g akım yoğunluğunda enerji 1Wh/kg olarak belirlenmiş ve sınırlı bir elektrokimyasal performans sergilemiştir.

İkinci aşamada, N-GKN yapıları üzerine in-situ polimerizasyon yöntemi ile PANI entegre edilerek N-GKN-PANI kompozitleri geliştirilmiştir. Farklı N-GKN:anilin oranlarının elektrokimyasal performansa etkileri incelenmiş ve 1:6 oranına sahip N-GKN-PANI6 örneği, 1 A/g akım yoğunluğunda 425 F/g gibi yüksek bir özgül kapasitans göstermiştir. Ayrıca, 0.5-100 A/g arasında kapasitansının %86.4'ünü korumuş ve 10000 döngü sonunda %91.9 kapasite korunumuyla yüksek döngü kararlılığı sağlamıştır. Bu sonuçlar, karbon yapısının elektroaktif yüzeyi ile iletken polimerin elektriksel ağ oluşturma kapasitesinin birleşiminden kaynaklanan sinerjik etkileri ortaya koymuştur.

Üçüncü aşamada, MnO<sub>2</sub>'nin PANI yapısıyla birleştirildiği iki bileşenli hibrit nanokompozitlerin elektrokimyasal ve yapısal özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir. MnO<sub>2</sub>'nin güçlü psödokapasitif özellikleri, PANI'nin yüksek iletkenliği ve esnekliğiyle birleştiğinde, hibrit yapının yüzey morfolojisini olumlu yönde etkilemiş ve yük aktarım mekanizmasını belirgin şekilde geliştirmiştir. KMnO<sub>4</sub>'ün aynı anda oksidasyon ajanı ve Mn kaynağı olarak kullanıldığı bu sentez yaklaşımı, MnO<sub>2</sub>'nin kontrollü morfolojilere

sahip nanoyapılar oluşturmasına imkan tanımıştır. Bu özgün sentez stratejisiyle elde edilen MnO<sub>2</sub>-PANI kompozitleri, yüksek hız performansı ve 5000 döngü sonunda %93 gibi üstün döngü kararlılığı sağlayarak, süperkapasitör uygulamaları için oldukça umut verici bir malzeme alternatifi sunmuştur.

Dördüncü aşamada, Au-MnO<sub>2</sub>-PANI üçlü nanokompozit sistemleri, tek adımda eş zamanlı sentez (Yöntem I) ve kontrollü iki aşamalı sentez (Yöntem II) yöntemleri ile hazırlanmıştır. Yöntem II ile elde edilen Au-MnO<sub>2</sub>60-PANI30 elektrotu, 1 A/g akım yoğunluğunda 409.2 F/g özgül kapasitans sunmuş ve 5000 döngü için %81.9; 10000 döngü için % 77.9 döngü kararlılığına ulaşmıştır. Buna karşılık, Yöntem I ile hazırlanan en iyi örnek olan Au-MnO<sub>2</sub>-PANI4/APS elektrotu ise 347.5 F/g özgül kapasitans ile 5000 döngü için %83.1; 10000 döngü için %79.6 döngü kararlılığı göstermiştir. Bu farklılıklar, iki sentez yöntemindeki yapı kontrolü ve PANI fazının homojen dağılımıyla ilişkilendirilmiştir.

Son aşamada ise tez çalışmasının temel özgülüğü olan dört bileşenli N-GKN-Au-MnO<sub>2</sub>-PANI nanokompozit elektrotlar her iki yöntemle hazırlanmıştır. Yöntem II ile hazırlanan N-GKN15-Au-MnO<sub>2</sub>30-PANI120 elektrodu, 1 A/g akım yoğunluğunda 471.2 F/g özgül kapasitans ile tez kapsamında elde edilen en yüksek performansı göstermiş ve 10 A/g akım yoğunluğunda 10000 döngü sonunda %93.1 kapasite korunumuyla üstün döngü kararlılığı sergilemiştir. CV analizine göre, bu elektrot diğer elektrotlara kıyasla %11.4 ile %47.6 arasında daha yüksek spesifik kapasitans göstermiştir. GşD analiz sonuçlarında ise diğer elektrotlara göre %10.9 ile %88.7 arasında artış sağlanmıştır. Ayrıca bu elektrot, enerji yoğunluğu açısından diğer elektrotlara göre %10.8 ile %88.5 daha yüksek performans sergilemiş ve yüksek güç yoğunluklarını korumuştur. Döngü kararlılığı incelendiğinde, 5000 döngü sonunda diğer elektrotlara göre %1.6 ile %15.4 arasında daha yüksek performans göstermiştir. Ayrıca bu elektrot, en düşük ESR (0.447  $\Omega$ ), en düşük IR düşüşü (93.9 mV) ve düşük R<sub>ct</sub> (0.246  $\Omega$ ) değerleri ile hızlı yük aktarımını ve etkili elektrokimyasal reaksiyonları doğrulamıştır. Yöntem I ile hazırlanan elektrot ise 458.2 F/g özgül kapasitansa ulaşmıştır. Bu sonuçlar, sentez yöntemi ile bileşenlerin kontrollü entegrasyonunun yapı homojenliği,

arayüzey etkileşimleri ve dolayısıyla elektrokimyasal performans üzerindeki kritik etkisini açıkça ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, bu doktora tezi üstün özgül kapasitans, hız performansı ve döngü kararlılığına sahip yeni nesil nanokompozit elektrot malzemelerinin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlamış; süperkapasitör uygulamaları için sürdürülebilir, yüksek performanslı ve yapısal olarak optimize edilmiş elektrot tasarımı konusunda öncü ve yol gösterici bir çalışma olmuştur.

## KAYNAKLAR

- Abdel Maksoud, M. I. A., Fahim, R. A., Shalan, A. E., Abd Elkodous, M., Olojede, S. O., Osman, A. I., and Rooney, D. W. (2021). Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 375-439.
- Abdelghany, A. M., Mekhail, M. S., Abdelrazek, E. M., and Aboud, M. M. (2015). Combined DFT/FTIR structural studies of monodispersed PVP/Gold and silver nano particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 326-332.
- Abdollahifar, M., Liu, H. W., Lin, C. H., Weng, Y. T., Sheu, H. S., Lee, J. F., and Wu, N. L. (2020). Enabling extraordinary rate performance for poorly conductive oxide pseudocapacitors. *Energy & Environmental Materials*, 3(3), 405-413.
- Abdulla, S., Dhakshanamoorthi, J., Dinesh, V. P., and Pullithadathil, B. (2015). Controlled fabrication of highly monodispersed, gold nanoparticles grafted polyaniline (Au@ PANI) nanospheres and their efficient ammonia gas sensing properties. *Journal of Biosensors and Bioelectronics*, 6(2), 1.
- Aderyani, S., Flouda, P., Shah, S. A., Green, M. J., Lutkenhaus, J. L., and Ardebili, H. (2021). Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. *Electrochimica Acta*, 390, 138822.
- Afreen, S., Omar, R. A., Talreja, N., Chauhan, D., and Ashfaq, M. (2018). Carbon-based nanostructured materials for energy and environmental remediation applications. *Approaches in bioremediation: The new era of environmental microbiology and nanobiotechnology*, 369-392.
- Agnolon, L. 2023. Valorization of 5-Hydroxymethyl furfural through thermal and photocatalysis. University of Padova, Chemical and Process Engineering, 72, Italy.
- Ahamed, M. B., and Hussain, C. M. (Eds.). (2022). *Smart Supercapacitors: Fundamentals, Structures, and Applications*. Elsevier.
- Ahankari, S., Lasrado, D., and Subramaniam, R. (2022). Advances in materials and fabrication of separators in supercapacitors. *Materials Advances*, 3(3), 1472-1496.
- Ahirrao, D. J., Pal, A. K., Singh, V., and Jha, N. (2021). Nanostructured porous polyaniline (PANI) coated carbon cloth (CC) as electrodes for flexible supercapacitor device. *Journal of Materials Science and Technology*, 88, 168-182.
- Ahuja, P., Ujjain, S. K., Arora, I., and Samim, M. (2018). Hierarchically grown NiO-decorated polyaniline-reduced graphene oxide composite for ultrafast sunlight-driven photocatalysis. *ACS omega*, 3(7), 7846-7855.

- Ali, B. A., Metwalli, O. I., Khalil, A. S. G., and Allam, N. K. Unveiling the effect of the structure of carbon material on the charge storage mechanism in MoS<sub>2</sub>-based supercapacitors, *ACS Omega* 3 (2018) 16301–16308.
- Altınışık, H. 2023. Heteroatom katkili grafen içeren nanokompozitlerin enerji depolama performanslarının incelenmesi. Yüksek lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 165, Ankara.
- Altınışık, H., Getiren, B., Çıplak, Z., Soysal, F., and Yıldız, N. (2023). Energy storage performance of nitrogen doped reduced graphene oxide/co-doped polyaniline nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(2), 353-367.
- Anjana, P. M., Bindhu, M. R., and Rakhi, R. B. (2019). Green synthesized gold nanoparticle dispersed porous carbon composites for electrochemical energy storage. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 389-395.
- Ansari, R., and Keivani, M. B. (2006). Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies. *Journal of Chemistry*, 3(4), 202-217.
- Ansari, S. A. (2022). Graphene quantum dots: novel properties and their applications for energy storage devices. *Nanomaterials*, 12(21), 3814.
- Ansari, S. A., Fouad, H., Ansari, S. G., Sk, M. P., and Cho, M. H. (2017). Mechanically exfoliated MoS<sub>2</sub> sheet coupled with conductive polyaniline as a superior supercapacitor electrode material. *Journal of colloid and interface science*, 504, 276-282.
- Arenas, L. F., De León, C. P., and Walsh, F. C. (2020). Critical review—the versatile plane parallel electrode geometry: an illustrated review. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(2), 023504.
- Ashokkumar, K., Dhanapandian, S., Suthakaran, S., Krishnakumar, N., and Anandan, M. (2022). Synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles and its effective utilization as high-performance of supercapacitor. *Materials Today: Proceedings*, 49, 2675-2678.
- Ashokkumar, S. P., Vijeth, H., Yesappa, L., Niranjana, M., Vandana, M., and Devendrappa, H. (2020). Electrochemically synthesized polyaniline/copper oxide nano composites: To study optical band gap and electrochemical performance for energy storage devices. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107865.
- Ataherian, F., Wang, Y., Tabet-Aoul, A., and Mohamedi, M. (2017). High Capacitance and Cycle-Life Performance of a Binder-Free Supercapacitor Nanocomposite Electrode by Direct Growth of Manganese Oxide Nanostructures on Carbon Nanotubes. *ChemElectroChem*, 4(8), 1924-1931
- Athika, M., Prasath, A., Duraisamy, E., Devi, V. S., Sharma, A. S., and Elumalai, P. (2019). Carbon-quantum dots derived from denatured milk for efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications. *Materials Letters*, 241, 156-159.

- Augustyn, V., Simon, P., and Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy and Environmental Science*, 7(5), 1597-1614.
- Ayman, C. G., Getiren, B., Ciplak, Z., and Yildiz, N. (2024). Synthesis of Nir Responsive Ngqds-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ ppy Nanocomposite and Investigation of Its Photothermal Performance.
- Babel, V., and Hiran, B. L. (2021). A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. *Polymer Composites*, 42(7), 3142-3157.
- Bahdanchyk, M., Hashempour, M., and Vicenzo, A. (2020). Evaluation of the operating potential window of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 332, 135503.
- Banerjee, J., Dutta, K., Kader, M. A., and Nayak, S. K. (2019). An overview on the recent developments in polyaniline-based supercapacitors. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(8), 1902-1921.
- Bao, X., Zhang, Z., and Zhou, D. (2020). Pseudo-capacitive performance enhancement of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> via in situ coating with polyaniline. *Synthetic Metals*, 260, 116271.
- Baptista, J. M., Sagu, J. S., Kg, U. W., and Lobato, K. (2019). State-of-the-art materials for high power and high energy supercapacitors: Performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale—A critical approach. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1153-1179.
- Barbero, C. A., and Acevedo, D. F. (2022). Mechanochemical synthesis of polyanilines and their nanocomposites: A critical review. *Polymers*, 15(1), 133.
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., and Lim, H. N. (2021). Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—A review. *Polymers*, 13(12), 2003.
- Bhaiswar, J. B., Salunkhe, M. Y., and Dongre, S. P. (2015). Thermal stability of PANI/MnO<sub>2</sub> nanocomposite via chemical oxidation technique. *Bus Dimens*, 5(9).
- Bhatarai, J. K., Neupane, D., Nepal, B., Mikhaylov, V., Demchenko, A. V., and Stine, K. J. (2018). Preparation, modification, characterization, and biosensing application of nanoporous gold using electrochemical techniques. *Nanomaterials*, 8(3), 171.
- Bilal, S., Begum, B., Gul, S., and Shah, A. U. H. A. (2018). PANI/DBSA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: A promising and highly efficient electrode material for aqueous supercapacitors. *Synthetic Metals*, 235, 1-15.
- Brousse, T., Bélanger, D., and Long, J. W. (2015). To be or not to be pseudocapacitive?. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5185.

- Brza, M. A., Aziz, S. B., Anuar, H., Alshehri, S. M., Ali, F., Ahamad, T., and Hadi, J. M. (2021). Characteristics of a plasticized pva-based polymer electrolyte membrane and h<sup>+</sup> conductor for an electrical double-layer capacitor: Structural, morphological, and ion transport properties. *Membranes*, 11(4), 296.
- Bui, T. A. N., Nguyen, T. G., Darmanto, W., and Doong, R. A. (2020). 3-Dimensional ordered reduced graphene oxide embedded with N-doped graphene quantum dots for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 361, 137018.
- Cao, J., Li, X., Wang, Y., Walsh, F. C., Ouyang, J. H., Jia, D., and Zhou, Y. (2015). Materials and fabrication of electrode scaffolds for deposition of MnO<sub>2</sub> and their true performance in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 293, 657-674.
- Cao, X., Zeng, H. Y., Xu, S., Yuan, J., Han, J., and Xiao, G. F. (2019). Facile fabrication of the polyaniline/layered double hydroxide nanosheet composite for supercapacitors. *Applied Clay Science*, 168, 175-183.
- Cao, Y., Yang, W., Wang, M., Wu, N., Zhang, L., Guan, Q., and Guo, H. (2021). Metal-organic frameworks as highly efficient electrodes for long cycling stability supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(35), 18179-18206.
- Castro, K. P., Colombo, R. N., Iost, R. M., da Silva, B. G., and Crespilho, F. N. (2023). Low-dimensionality carbon-based biosensors: the new era of emerging technologies in bioanalytical chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(18), 3879-3895.
- Chand, P., Joshi, A., Lal, S., and Singh, V. (2021). Effect of hydrothermal temperature on structural, optical and electrochemical properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitor application. *Chemical Physics Letters*, 777, 138742.
- Chandra, S., Laha, D., Pramanik, A., Ray Chowdhuri, A., Karmakar, P., and Sahu, S. K. (2016). Synthesis of highly fluorescent nitrogen and phosphorus doped carbon dots for the detection of Fe<sup>3+</sup> ions in cancer cells. *Luminescence*, 31(1), 81-87.
- Chang, Y., Han, G., Fu, D., Liu, F., Li, M., Li, Y., and Liu, C. (2014). like N-doped graphene films prepared by hydroxylamine diffusion induced assembly and their ultrahigh-rate capacitive properties. *Electrochimica Acta*, 115, 461-470.
- Chaudhari, S., Sharma, Y., Archana, P. S., Jose, R., Ramakrishna, S., Mhaisalkar, S., and Srinivasan, M. (2013). Electrospun polyaniline nanofibers web electrodes for supercapacitors. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 1660-1668.
- Chen, G. Z. (2013). Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 245-255.
- Chen, X., Villa, N. S., Zhuang, Y., Chen, L., Wang, T., Li, Z., and Kong, T. (2020). Stretchable supercapacitors as emergent energy storage units for health monitoring bioelectronics. *Advanced Energy Materials*, 10(4), 1902769.

- Chodankar, N. R., Pham, H. D., Nanjundan, A. K., Fernando, J. F., Jayaramulu, K., Golberg, D., and Dubal, D. P. (2020). True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, 16(37), 2002806.
- Çıplak, Z., and Soysal, F. (2024). One-pot synthesis of graphene oxide-MnO<sub>2</sub>-polyaniline nanocomposites and their photothermal properties. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 11(1), 164-172.
- Çıplak, Z., and Yıldız, N. (2019). Polyaniline-Au nanocomposite as electrode material for supercapacitor applications. *Synthetic Metals*, 256, 116150.
- Conte, M. (2010). Supercapacitors technical requirements for new applications. *Fuel cells*, 10(5), 806-818.
- Costentin, C., and Savéant, J. M. (2019). Energy storage: pseudocapacitance in prospect. *Chemical Science*, 10(22), 5656-5666.
- Costentin, C., Porter, T. R., and Savéant, J. M. (2017). How do pseudocapacitors store energy? Theoretical analysis and experimental illustration. *ACS applied materials and interfaces*, 9(10), 8649-8658.
- Cui, M., and Meng, X. (2020). Overview of transition metal-based composite materials for supercapacitor electrodes. *Nanoscale Advances*, 2(12), 5516-5528.
- Cui, Q., Mi, H., Qiu, J., Yu, C., and Zhao, Z. (2014). Interconnected polyaniline clusters constructed from nanowires: Confined polymerization and electrochemical properties. *Journal of Materials Research*, 29(20), 2408-2415.
- Dai, X., Zhang, M., Li, T., Cui, X., Shi, Y., Zhu, X., ... and Li, J. (2022). Effect of current on electrodeposited MnO<sub>2</sub> as supercapacitor and lithium-ion battery electrode. *Vacuum*, 195, 110692.
- Das, S., and Nandi, A. K. (2019, August). Engineering of MoS<sub>2</sub> quantum dots/PANI aerogel for high performance supercapacitor. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 386, No. 1, p. 1800242).
- Dejpasand, M. T., Sharifi, S., Saievar-Iranizad, E., Yazdani, A., and Rahimi, K. (2021). Boron-and nitrogen-doped graphene quantum dots with enhanced supercapacitance. *Journal of Energy Storage*, 42, 103103.
- Dharmadasa, I. M., Madugu, M. L., Olusola, O. I., Echendu, O. K., Fauzi, F., Diso, D. G., ... and Sumanasekera, G. (2017). Electroplating of CdTe Thin Films from Cadmium Sulphate Precursor and Comparison of Layers Grown by 3-Electrode and 2-Electrode Systems. *Coatings* 7 (2), 17.
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., and Gomez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1777-1790.

- Dubal, D. P., Chodankar, N. R., Vinu, A., Kim, D. H., and Gomez-Romero, P. (2017). Asymmetric supercapacitors based on reduced graphene oxide with different polyoxometalates as positive and negative electrodes. *ChemSusChem*, 10(13), 2742-2750.
- Dyachkova, T. P., Melezhyk, A. V., Morozova, Z. G., Shuklinov, A. V., and Tkachev, A. G. (2012). Effects of the nature of oxidant and synthesis conditions on properties of nanocomposites polyaniline/carbon nanotubes. *Transactions TSTU*, 18(3), 718-730.
- Echendu, O. K., Okeoma, K. B., Oriaku, C. I., and Dharmadasa, I. M. (2016). Electrochemical Deposition of CdTe Semiconductor Thin Films for Solar Cell Application Using Two-Electrode and Three-Electrode Configurations: A Comparative Study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016(1), 3581725.
- Edvinsson, T. (2018). Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. *Royal society open science*, 5(9), 180387.
- Eftekhari, A., Li, L., and Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86-107.
- Ender, M., Illig, J., and Ivers-Tiffée, E. (2016). Three-electrode setups for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(2), A71.
- Fan, L., Yang, L., Ni, X., Han, J., Guo, R., and Zhang, C. J. (2016). Nitrogen-enriched meso-macroporous carbon fiber network as a binder-free flexible electrode for supercapacitors. *Carbon*, 107, 629-637.
- Faria-Tischer, P. C., Costa, C. A., Tozetti, I., Dall'Antonia, L. H., and Vidotti, M. (2016). Structure and effects of gold nanoparticles in bacterial cellulose-polyaniline conductive membranes. *RSC Advances*, 6(12), 9571-9580.
- Feng, X., Chen, N., Zhou, J., Li, Y., Huang, Z., Zhang, L., ... and Yan, X. (2015). Facile synthesis of shape-controlled graphene-polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials. *New Journal of Chemistry*, 39(3), 2261-2268.
- Fleischmann, S., Widmaier, M., Schreiber, A., Shim, H., Stiemke, F. M., Schubert, T. J., and Presser, V. (2019). High voltage asymmetric hybrid supercapacitors using lithium- and sodium-containing ionic liquids. *Energy Storage Materials*, 16, 391-399.
- Forouzandeh, P., Kumaravel, V., and Pillai, S. C. (2020). Electrode materials for supercapacitors: a review of recent advances. *Catalysts*, 10(9), 969.
- Frederichi, D., Scaliante, M. H. N. O., and Bergamasco, R. (2021). Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for

treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23610-23633.

- Gao, M., Song, Y., Liu, Y., Jiang, W., Peng, J., Shi, L., ... and Huang, L. (2021). Controlled fabrication of Au@ MnO<sub>2</sub> core/shell assembled nanosheets by localized surface plasmon resonance. *Applied Surface Science*, 537, 147912.
- Ge, Y., Xie, X., Roscher, J., Holze, R., and Qu, Q. (2020). How to measure and report the capacity of electrochemical double layers, supercapacitors, and their electrode materials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(11), 3215-3230.
- Geng, H., Peng, Y., Qu, L., Zhang, H., and Wu, M. (2020). Structure design and composition engineering of carbon-based nanomaterials for lithium energy storage. *Advanced Energy Materials*, 10(10), 1903030.
- Getiren, B., Altınışık, H., Çıplak, Z., Soysal, F., and Yıldız, N. (2023). Nitrogen-doped graphene quantum dots/co-doped PANI binary nanocomposites as high-performance supercapacitor electrode materials. *Synthetic Metals*, 298, 117451.
- Ghosh, K., Yue, C. Y., Sk, M. M., and Jena, R. K. (2017). Development of 3D urchin-shaped coaxial manganese dioxide@ polyaniline (MnO<sub>2</sub>@ PANI) composite and self-assembled 3D pillared graphene foam for asymmetric all-solid-state flexible supercapacitor application. *ACS applied materials and interfaces*, 9(18), 15350-15363.
- Ghosh, S., Barg, S., Jeong, S. M., and Ostrikov, K. (2020). Heteroatom-doped and oxygen-functionalized nanocarbons for high-performance supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 10(32), 2001239.
- Golczak, S., Kanciurzevska, A., Fahlman, M., Langer, K., and Langer, J. J. (2008). Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. *Solid State Ionics*, 179(39), 2234-2239.
- Goncalves, J. M., Kumar, A., da Silva, M. I., Toma, H. E., Martins, P. R., Araki, K., ... and Angnes, L. (2021). Nanoporous gold-based materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy Technology*, 9(5), 2000927.
- Gökalp, C., Çıplak, Z., Getiren, B., and Yıldız, N. (2020). Photoluminescence, photothermal and magnetic properties of nitrogen doped graphene quantum dots based ternary nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 605, 125370.
- Gu, W., Sevilla, M., Magasinski, A., Fuertes, A. B., and Yushin, G. (2013). Sulfur-containing activated carbons with greatly reduced content of bottle neck pores for double-layer capacitors: a case study for pseudocapacitance detection. *Energy and Environmental Science*, 6(8), 2465-2476.
- Gul, H., Shah, A. U. H. A., and Bilal, S. (2019). Fabrication of eco-friendly solid-state symmetric ultracapacitor device based on co-doped PANI/GO composite. *Polymers*, 11(8), 1315.

- Hamid, M., Rianna, M., Vania, M. D. E., Yanti, I. D., Manurung, F. A. A., Afriandani, R., and Daulay, A. (2023). Sweet potato-derived carbon nanosheets incorporate NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as electrode materials for supercapacitors. *Materials Science for Energy Technologies*, 6, 382-387.
- Han, J., Li, L., Fang, P., and Guo, R. (2012). Ultrathin MnO<sub>2</sub> nanorods on conducting polymer nanofibers as a new class of hierarchical nanostructures for high-performance supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(30), 15900-15907.
- Hao, H., Tan, R., Ye, C., and Low, C. T. J. (2024). Carbon-coated current collectors in lithium-ion batteries and supercapacitors: Materials, manufacture and applications. *Carbon Energy*, 6(12), e604.
- Harris, A. R., Grayden, D. B., and John, S. E. (2023). Electrochemistry in a two-or three-electrode configuration to understand monopolar or bipolar configurations of platinum bionic implants. *Micromachines*, 14(4), 722.
- He, T., Zhang, W., Manasa, P., and Ran, F. (2020). Quantum dots of molybdenum nitride embedded in continuously distributed polyaniline as novel electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 812, 152138.
- Holze, R. (2024). Conducting polymers and their composites as supercapacitor electrodes. In *Supercapacitors* (pp. 125-166). Elsevier.
- Hong, X., Fu, J., Liu, Y., Li, S., Wang, X., Dong, W., and Yang, S. (2019). Recent progress on graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors. *Materials*, 12(9), 1451.
- Hu, C., Li, T., Yin, H., Hu, L., Tang, J., and Ren, K. (2021). Preparation and corrosion protection of three different acids doped polyaniline/epoxy resin composite coatings on carbon steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 126069.
- Huang, A., He, Y., Zhou, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., ... and Yang, J. (2019). A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis. *Journal of Materials Science*, 54(2), 949-973.
- Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, Y. X., and Zhang, L. L. (2015). MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43), 21380-21423.
- Iannazzo, D., Pistone, A., Salamò, M., Galvagno, S., Romeo, R., Giofrè, S. V., ... and Di Pietro, A. (2017). Graphene quantum dots for cancer targeted drug delivery. *International journal of pharmaceutics*, 518(1-2), 185-192.
- Iqbal, M. Z., Faisal, M. M., Ali, S. R., Farid, S., and Afzal, A. M. (2020). Co-MOF/polyaniline-based electrode material for high performance supercapattery devices. *Electrochimica Acta*, 346, 136039.

- Islam, M. M. 2017. Advanced 3D architecture of conductive polymer/nanoceramic matrix for flexible supercapacitors. Degree of Doctor of Philosophy. University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials, 240, Australia
- Islam, M. S., Mubarak, M., and Lee, H. J. (2023). Hybrid nanostructured materials as electrodes in energy storage devices. *Inorganics*, 11(5), 183.
- Jadhav, S. A., Dhas, S. D., Patil, K. T., Moholkar, A. V., and Patil, P. S. (2021). Polyaniline (PANI)-manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) nanocomposites as efficient electrode materials for supercapacitors. *Chemical Physics Letters*, 778, 138764.
- Jadhav, V. V., Mane, R. S., and Shinde, P. V. (2020). Bismuth-ferrite-based electrochemical supercapacitors. Springer Nature.
- Jafri, R. I., Mishra, A. K., and Ramaprabhu, S. (2011). Polyaniline–MnO<sub>2</sub> nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte. *Journal of Materials Chemistry*, 21(44), 17601-17605.
- Jalal, N. I., Ibrahim, R. I., and Oudah, M. K. (2021, August). A review on Supercapacitors: Types and components. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1973, No. 1, p. 012015). IOP Publishing.
- Jia, H., Cai, Y., Lin, J., Liang, H., Qi, J., Cao, J., ... and Fei, W. (2018). Heterostructural graphene quantum dot/MnO<sub>2</sub> nanosheets toward high-potential window electrodes for high-performance supercapacitors. *Advanced science*, 5(5), 1700887.
- Jia, L., Zheng, L., Wang, W., Shi, Y., Zhang, Q., and Xu, X. (2019). Controllable design of coaxial MnO<sub>2</sub>/polyaniline for asymmetric supercapacitors and stamping flexible micro-device. *Materials Letters*, 252, 80-83.
- Jian, X., Liu, S., Gao, Y., Tian, W., Jiang, Z., Xiao, X., ... and Yin, L. (2016). Carbon-based electrode materials for supercapacitor: progress, challenges and prospective solutions. *J. Electr. Eng*, 4(2), 75-87.
- Jiang, B., Tian, C., Wang, L., Sun, L., Chen, C., Nong, X., ... and Fu, H. (2012). Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: simultaneous doping and reduction. *Applied Surface Science*, 258(8), 3438-3443.
- Jiang, Q., Cai, Y., Sang, X., Zhang, Q., Ma, J., and Chen, X. (2024). Nitrogen-doped carbon materials as supercapacitor electrodes: a mini review. *Energy and Fuels*, 38(12), 10542-10559.
- Jiang, S. P. (2017). Placement of reference electrode, electrolyte thickness and three-electrode cell configuration in solid oxide fuel cells: a brief review and update on experimental approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), F834-F844.

- Jiang, S., Yang, B., Lu, Y., Xia, R., Yu, T., and Gao, M. (2021). An aqueous symmetrical supercapacitor with high bulk pseudocapacitance induced by phase transformation of MnO<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 876, 160148.
- Jiang, Y., and Liu, J. (2019). Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy and Environmental Materials*, 2(1), 30-37.
- Jin, J., Zhou, Y., Xiong, Z., Guo, G., Sun, Y., Li, D., and Liu, Y. (2018). Stable GQD@ PANi nanocomposites based on benzenoid structure for enhanced specific capacitance. *international journal of hydrogen energy*, 43(17), 8426-8439.
- Jung, H. K., Lee, S. J., Han, D., Hong, A. R., Jang, H. S., Lee, S. H., ... and Kim, D. H. (2020). Au-incorporated NiO nanocomposite thin films as electrochromic electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 330, 135203.
- Kahattha, C., and Santhaveesuk, S. (2019). Influence of calcination temperature on physical and electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Ferroelectrics*, 552(1), 121-131.
- Kakaei, K., Khodadoost, S., Gholipour, M., and Shouraei, N. (2021). Core-shell polyaniline functionalized carbon quantum dots for supercapacitor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148, 109753.
- Kar, K. K. (2020). *Handbook of nanocomposite supercapacitor materials II* (Vol. 302). Cham: Springer International Publishing.
- Kar, K. K. (2021). *Handbook of nanocomposite supercapacitor materials III* (Vol. 313, p. 420). Cham: Springer International Publishing.
- Kasera, N., Kolar, P., and Hall, S. G. (2022). Nitrogen-doped biochars as adsorbents for mitigation of heavy metals and organics from water: A review. *Biochar*, 4(1), 17.
- Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., and Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton transactions*, 44(41), 17883-17905.
- Krishnamoorthy, K., Pazhamalai, P., Sahoo, S., and Kim, S. J. (2017). Titanium carbide sheet based high performance wire type solid state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(12), 5726-5736.
- Krishnan, S. G., Pham, H. D., and Dubal, D. P. (2024). Introduction to supercapacitors, materials and design. In *Supercapacitors*(pp. 1-16). Elsevier.
- Krishnan, S. G., Pham, H. D., and Dubal, D. P. (Eds.). (2024). *Supercapacitors: Materials, Design, and Commercialization*. Elsevier.
- Kumar, A., Ahmed, G., Gupta, M., Bocchetta, P., Adalati, R., Chandra, R., and Kumar, Y. (2021). Theories and models of supercapacitors with recent advancements: impact and interpretations. *Nano Express*, 2(2), 022004.

- Kumar, A., Sanger, A., Kumar, A., Kumar, Y., and Chandra, R. (2016). Sputtered synthesis of MnO<sub>2</sub> nanorods as binder free electrode for high performance symmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 222, 1761-1769.
- Kumar, N., Ghosh, S., Thakur, D., Lee, C. P., and Sahoo, P. K. (2023). Recent advancements in zero-to three-dimensional carbon networks with a two-dimensional electrode material for high-performance supercapacitors. *Nanoscale Advances*, 5(12), 3146-3176.
- Kumar, S., Das, P., Malik, S., Kothurkar, N. K., and Batabyal, S. K. (2022). Urea-mediated synthesized carbon quantum dots to tune the electrochemical performance of polyaniline nanorods for supercapacitor device. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 7(2), 100403.
- Kumar, Y., Chopra, S., Gupta, A., Kumar, Y., Uke, S. J., and Mardikar, S. P. (2020). Low temperature synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitor application. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 566-574.
- Kumar, Y., Chopra, S., Gupta, A., Kumar, Y., Uke, S. J., and Mardikar, S. P. (2020). Low temperature synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitor application. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 566-574.
- Kumar, Y., Rawal, S., Joshi, B., and Hashmi, S. A. (2019). Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 667-692.
- Kuo, W. S., Wu, P. C., Hung, C. Y., Chang, C. Y., Wang, J. Y., Chen, P. C., ... and Lin, Y. S. (2021). Nitrogen functionalities of amino-functionalized nitrogen-doped graphene quantum dots for highly efficient enhancement of antimicrobial therapy to eliminate methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and utilization as a contrast agent. *International journal of molecular sciences*, 22(18), 9695.
- Kuzhandaivel, H., Manickam, S., Balasingam, S. K., Franklin, M. C., Kim, H. J., and Nallathambi, K. S. (2021). Sulfur and nitrogen-doped graphene quantum dots/PANI nanocomposites for supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 45(8), 4101-4110.
- Lai, S. K., Luk, C. M., Tang, L., Teng, K. S., and Lau, S. P. (2015). Photoresponse of polyaniline-functionalized graphene quantum dots. *Nanoscale*, 7(12), 5338-5343.
- Lee, Y. H., Chang, K. H., and Hu, C. C. (2013). Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 227, 300-308.
- Lemine, A. S., Zagho, M. M., Altahtamouni, T. M., and Bensalah, N. (2018). Graphene a promising electrode material for supercapacitors—A review. *International Journal of energy research*, 42(14), 4284-4300.

- Levi, M. D., Dargel, V., Shilina, Y., Aurbach, D., and Halalay, I. C. (2014). Impedance spectra of energy-storage electrodes obtained with commercial three-electrode cells: some sources of measurement artefacts. *Electrochimica Acta*, 149, 126-135.
- Li, H. (2024). A review of EDLC and pseudocapacitance with synergistic integration of carbon-based and metal oxide materials for enhanced electrochemical energy storage. *Applied and Computational Engineering*, 61, 231-244.
- Li, N., Zhu, X., Zhang, C., Lai, L., Jiang, R., and Zhu, J. (2017). Controllable synthesis of different microstructured MnO<sub>2</sub> by a facile hydrothermal method for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 26-33.
- Li, X., Lau, S. P., Tang, L., Ji, R., and Yang, P. (2014). Sulphur doping: a facile approach to tune the electronic structure and optical properties of graphene quantum dots. *Nanoscale*, 6(10), 5323-5328.
- Li, X., Rui, M., Song, J., Shen, Z., and Zeng, H. (2015). Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review. *Advanced Functional Materials*, 25(31), 4929-4947.
- Li, Y., Li, J., Xie, H., Yang, F., and Zhou, Y. (2017). Structural and electrochemical performances of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> doped with tin for supercapacitors. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 32(2), 237-244.
- Li, Y., Zhao, F. G., Liu, L. N., Xu, Z. W., Xie, G., Li, J., ... and Li, W. S. (2022). Carbon nanomaterials-enabled high-performance supercapacitors: a review *Adv. Energy Mater*, 4.
- Li, Z., Bu, F., Wei, J., Yao, W., Wang, L., Chen, Z., ... and Wu, M. (2018). Boosting the energy storage densities of supercapacitors by incorporating N-doped graphene quantum dots into cubic porous carbon. *Nanoscale*, 10(48), 22871-22883.
- Liang, X., Zhang, W., Zhang, M., Qiu, G., Zhang, Y., Luo, T., and Kong, C. (2022). Facile synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots as nanocarbon emitters for sensitive detection of catechol. *RSC advances*, 12(39), 25778-25785.
- Ling, X., Zhang, G., Long, Z., Lu, X., He, Z., Li, J., ... and Zhang, D. (2021). Core-shell structure  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-PANI carbon fiber paper-based flexible electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 99, 317-325.
- Liu, L., Niu, Z., and Chen, J. (2016). Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations. *Chemical Society Reviews*, 45(15), 4340-4363.
- Liu, Q., Sun, J., Gao, K., Chen, N., Sun, X., Ti, D., ... and Qu, L. (2020b). Graphene quantum dots for energy storage and conversion: from fabrication to applications. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(2), 421-436.

- Liu, R., Zhou, A., Zhang, X., Mu, J., Che, H., Wang, Y., ... and Kou, Z. (2021). Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128611.
- Liu, W., Li, M., Jiang, G., Li, G., Zhu, J., Xiao, M., ... and Chen, Z. (2020a). Graphene quantum dots-based advanced electrode materials: design, synthesis and their applications in electrochemical energy storage and electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 10(29), 2001275.
- Liu, Y., Ma, Y., Guang, S., Ke, F., and Xu, H. (2015). Polyaniline-graphene composites with a three-dimensional array-based nanostructure for high-performance supercapacitors. *Carbon*, 83, 79-89.
- Lokhande, P. E., Chavan, U. S., and Pandey, A. (2020). Materials and fabrication methods for electrochemical supercapacitors: overview. *Electrochemical Energy Reviews*, 3, 155-186.
- Luo, P., and Huang, L. Carbon paper as current collectors in graphene hydrogel electrodes for high-performance supercapacitors. *Nanomaterials* 10 (4), 746 (2020).
- Ma, L., Shen, X., Ji, Z., Zhu, G., and Zhou, H. (2014). Ag nanoparticles decorated MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide as advanced electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 252, 95-103.
- Macherla, N., Singh, K., Santosh, M. S., Kumari, K., and Lekkala, R. G. R. (2021). Heat assisted facile synthesis of nanostructured polyaniline/reduced crumbled graphene oxide as a high-performance flexible electrode material for supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 125982.
- Mahajan, H., and Cho, S. (2022). Novel Au nanorod/Cu<sub>2</sub>O composite nanoparticles for a high-performance supercapacitor. *RSC advances*, 12(15), 9112-9120.
- Maiti, S., Pramanik, A., and Mahanty, S. (2015). Influence of imidazolium-based ionic liquid electrolytes on the performance of nano-structured MnO<sub>2</sub> hollow spheres as electrochemical supercapacitor. *Rsc Advances*, 5(52), 41617-41626.
- Maity, N., Kuila, A., Das, S., Mandal, D., Shit, A., and Nandi, A. K. (2015). Optoelectronic and photovoltaic properties of graphene quantum dot–polyaniline nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41), 20736-20748.
- Majumdar, D. Review on current progress of MnO<sub>2</sub>-based ternary nanocomposites for supercapacitor applications, *ChemElectroChem* 8 (2021) 291–336.
- Maletin, Y., Stryzhakova, N., Zelinsky, S., Chernukhin, S., Tretyakov, D., Tychina, S., and Drobny, D. (2014). Electrochemical double layer capacitors and hybrid devices for green energy applications. *Green*, 4(1-6), 9-17.

- Manimekala, T., Sivasubramanian, R., Dar, M. A., and Dharmalingam, G. (2025). Crafting the architecture of biomass-derived activated carbon via electrochemical insights for supercapacitors: a review. *RSC advances*, 15(4), 2490-2522.
- Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., and Gogotsi, Y. (2019). Energy storage data reporting in perspective—guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems. *Advanced Energy Materials*, 9(39), 1902007.
- Mendhe, A., and Panda, H. S. (2023). A review on electrolytes for supercapacitor device. *Discover Materials*, 3(1), 29.
- Meng, F., Yan, X., Zhu, Y., and Si, P. (2013). Controllable synthesis of MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite and its electrochemical capacitive property. *Nanoscale research letters*, 8, 1-8.
- Mezgebe, M. M., Xu, K., Wei, G., Guang, S., and Xu, H. (2019). Polyaniline wrapped manganese dioxide nanorods: Facile synthesis and as an electrode material for supercapacitors with remarkable electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 794, 634-644.
- Mishra, A., Shetti, N. P., Basu, S., Reddy, K. R., and Aminabhavi, T. M. (2020). Recent developments in ionic liquid-based electrolytes for energy storage supercapacitors and rechargeable batteries. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, 199-221.
- Misoon, O., and Seok, K. (2012). Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. *Electrochimica Acta*, 59, 196-201.
- Misoon, O., and Seok, K. (2012). Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. *Electrochimica Acta*, 59, 196-201.
- Misoon, O., and Seok, K. (2012). Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. *Electrochimica Acta*, 59, 196-201.
- Moghimian, S., and Sangpour, P. (2020). One-step hydrothermal synthesis of GQDs-MoS<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced supercapacitive performance. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50(1), 71-79.
- Mohd Hanappi, M. F. Y., Deraman, M., Suleman, M., Mohd Nor, N. S., Sazali, N. E. S., Hamdan, E., ... and Othman, M. A. R. (2017). Influence of aqueous KOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes ionic parameters on the performance of carbon-based supercapacitor electrodes. *Functional Materials Letters*, 10(03), 1750013.
- Mondal, S., Rana, U., and Malik, S. (2015). Graphene quantum dot-doped polyaniline nanofiber as high performance supercapacitor electrode materials. *Chemical Communications*, 51(62), 12365-12368.

- Naoui, K. (2013). Electrochemical supercapacitors and hybrid systems. In *Batteries for Sustainability: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (pp. 93-115). New York, NY: Springer New York.
- Navale, Y. H., Ingole, S. M., Navale, S. T., Stadler, F. J., Mane, R. S., Naushad, M., and Patil, V. B. (2017). Electro-synthesized fibrous polyaniline electrode as an active electrochemical supercapacitor material. *J Colloid Interface Sci*, 487, 458.
- Nguyen, T., and Montemor, M. D. F. (2019). Metal oxide and hydroxide-based aqueous supercapacitors: from charge storage mechanisms and functional electrode engineering to need-tailored devices. *Advanced Science*, 6(9), 1801797.
- Ni, W., Wang, D., Huang, Z., Zhao, J., and Cui, G. (2010). Fabrication of nanocomposite electrode with MnO<sub>2</sub> nanoparticles distributed in polyaniline for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*, 124(2-3), 1151-1154.
- Nigam, R., Sinha, P., and Kar, K. K. (2021). Introduction to supercapacitors. *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III: Selection*, 1-38.
- Niu, J., Shao, R., Liang, J., Dou, M., Li, Z., Huang, Y., and Wang, F. (2017). Biomass-derived mesopore-dominant porous carbons with large specific surface area and high defect density as high performance electrode materials for Li-ion batteries and supercapacitors. *Nano energy*, 36, 322-330.
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B., and Mousavi, M. F. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chemical Society Reviews*, 48(5), 1272-1341.
- Nölle, R., Beltrop, K., Holtstiege, F., Kasnatscheew, J., Placke, T., and Winter, M. (2020). A reality check and tutorial on electrochemical characterization of battery cell materials: How to choose the appropriate cell setup. *Materials Today*, 32, 131-146.
- Nxele, S. R., and Nyokong, T. (2022). Time-dependent characterization of graphene quantum dots and graphitic carbon nitride quantum dots synthesized by hydrothermal methods. *Diamond and Related Materials*, 121, 108751.
- Pal, B., Yang, S., Ramesh, S., Thangadurai, V., and Jose, R. (2019). Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale advances*, 1(10), 3807-3835.
- Pal, R., Goyal, S. L., and Rawal, I. (2020). High-performance solid state supercapacitors based on intrinsically conducting polyaniline/MWCNTs composite electrodes. *Journal of Polymer Research*, 27(7), 179.
- Pan, D., Zhang, J., Li, Z., and Wu, M. (2010). Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Advanced materials*, 22(6), 734-738.

- Parveen, N., Ansari, M. O., and Cho, M. H. (2016). Route to high surface area, mesoporosity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposites via one pot synthesis for energy storage applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(1), 116-124.
- Patil, P. H., Kulkarni, V. V., and Jadhav, S. A. (2022). An overview of recent advancements in conducting polymer–metal oxide nanocomposites for supercapacitor application. *Journal of Composites Science*, 6(12), 363.
- Perini, G., Palmieri, V., Ciasca, G., De Spirito, M., and Papi, M. (2020). Unravelling the potential of graphene quantum dots in biomedicine and neuroscience. *International journal of molecular sciences*, 21(10), 3712.
- Prabhin, V. S., Jeyasubramanian, K., Benitha, V. S., Veluswamy, P., and Cho, B. J. (2020). Fabrication and evaluation of hybrid supercapacitor consisting of nano cobalt oxide and manganese oxide deposited electrochemically on nanoporous Au-Electrode. *Electrochimica Acta*, 330, 135199.
- Prasad, R. D., Desai, C. B., Srivastava, O. P., Prasad, S. R., Bhat, T. S., Kamble, B., ... and Prasad, R. Y. (2023). A critical review on recent developments in advanced supercapacitors for veterinary medicine. *ES Food and Agroforestry*, 11, 805.
- Qu, A., Xie, H., Xu, X., Zhang, Y., Wen, S., and Cui, Y. (2016). High quantum yield graphene quantum dots decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes for enhancing photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 375, 230-241.
- Qu, D., Zheng, M., Zhang, L., Zhao, H., Xie, Z., Jing, X., ... and Sun, Z. (2014). Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific reports*, 4(1), 5294.
- Rahimpour, K., and Teimuri-Mofrad, R. (2020). Novel hybrid supercapacitor based on ferrocenyl modified graphene quantum dot and polypyrrole nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 345, 136207.
- Rajagopal, S., Pulapparambil Vallikkattil, R., Mohamed Ibrahim, M., and Velev, D. G. (2022). Electrode materials for supercapacitors in hybrid electric vehicles: challenges and current progress. *Condensed Matter*, 7(1), 6.
- Ramadan, A., Anas, M., Ebrahim, S., Soliman, M., and Abou-Aly, A. (2020). Effect of Co-doped graphene quantum dots to polyaniline ratio on performance of supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 7247-7259.
- Ramkumar, R., and Sundaram, M. M. (2016). Electrochemical synthesis of polyaniline cross-linked NiMoO<sub>4</sub> nanofibre dendrites for energy storage devices. *New Journal of Chemistry*, 40(9), 7456-7464.
- Ran, F., Tan, Y., Dong, W., Liu, Z., Kong, L., and Kang, L. (2018). In situ polymerization and reduction to fabricate gold nanoparticle-incorporated polyaniline as

- supercapacitor electrode materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(6), 1697-1705.
- Randviir, E. P., and Banks, C. E. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical methods*, 5(5), 1098-1115.
- Ratha, S., and Samantara, A. K. (2018). *Supercapacitor: instrumentation, measurement and performance evaluation techniques*. Springer.
- Relekar, B. P., Fulari, A. V., Lohar, G. M., and Fulari, V. J. (2019). Development of porous manganese oxide/polyaniline composite using electrochemical route for electrochemical supercapacitor. *Journal of Electronic Materials*, 48, 2449-2455.
- Robb, W. (1967). Kinetics and mechanisms of reactions of gold (III) complexes. I. The equilibrium hydrolysis of tetrachlorogold (III) in acid medium. *Inorganic Chemistry*, 6(2), 382-386.
- Roy, E., Nagar, A., Sharma, A., Roy, S., and Pal, S. (2021). Graphene quantum dots and its modified application for energy storage and conversion. *Journal of Energy Storage*, 39, 102606.
- Roy, H. S., Islam, M. M., Mollah, M. Y. A., and Susan, M. A. B. H. (2020). Polyaniline-MnO<sub>2</sub> composites prepared in-situ during oxidative polymerization of aniline for supercapacitor applications. *Materials Today: Proceedings*, 29, 1013-1019.
- Rudra, S., Seo, H. W., Sarker, S., and Kim, D. M. (2024). Supercapatteries as hybrid electrochemical energy storage devices: current status and future prospects. *Molecules*, 29(1), 243.
- Sahoo, G., Sarkar, N., Sahu, D., and Swain, S. K. (2017). Nano gold decorated reduced graphene oxide wrapped polymethylmethacrylate for supercapacitor applications. *RSC advances*, 7(4), 2137-2150.
- Samantara, A. K., and Ratha, S. (2017). Materials development for Active/Passive components of a supercapacitor: background, present status and future perspective.
- Samuei, S., Rezvani, Z., Shomali, A., Ülker, E., and Karadaş, F. (2021). Preparation and Capacitance Properties of Graphene Quantum Dot/NiFe- Layered Double-Hydroxide Nanocomposite. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(3), 258-266.
- Sankar, S., Inamdar, A. I., Im, H., Lee, S., and Kim, D. Y. (2018). Template-free rapid sonochemical synthesis of spherical  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles for high-energy supercapacitor electrode. *Ceramics International*, 44(14), 17514-17521.
- Santoso, S. P., Aliwarga, H. K. K., Laysandra, L., Angkawijaya, A. E., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., ... and Ismadj, S. (2022). Trends on the development of hybrid supercapacitor electrodes from the combination of graphene and polyaniline. *Fine Chemical Engineering*, 47-65.

- Sapurina, I., Bubulinca, C., Trchová, M., Prokeš, J., and Stejskal, J. (2022). Solid manganese dioxide as heterogeneous oxidant of aniline in the preparation of conducting polyaniline or polyaniline/manganese dioxide composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 638, 128298.
- Sarkar, D., Wang, W., Mecklenburg, M., Clough, A. J., Yeung, M., Ren, C., ... and Kapadia, R. (2018). Confined liquid-phase growth of crystalline compound semiconductors on any substrate. *ACS nano*, 12(6), 5158-5167.
- Sathish, M., Mitani, S., Tomai, T., and Honma, I. (2011). MnO<sub>2</sub> assisted oxidative polymerization of aniline on graphene sheets: Superior nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 16216-16222.
- Scibioh, M. A., and Viswanathan, B. (2020). *Electrolyte materials for supercapacitors. Materials for Supercapacitor Applications*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands.
- Sedaghat, S., and Golbaz, F. (2013). In situ oxidative polymerization of aniline in the presence of manganese dioxide and preparation of polyaniline/MnO<sub>2</sub> nanocomposite. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3, 1-3.
- Sekar, K., Raji, G., Tong, L., Zhu, Y., Liu, S., and Xing, R. (2020). Boosting the electrochemical performance of MoS<sub>2</sub> nanospheres-N-doped-GQDs-rGO three-dimensional nanostructure for energy storage and conversion applications. *Applied Surface Science*, 504, 144441.
- Shaker, M., Riahifar, R., and Li, Y. (2020). A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance: synthesis and application. *FlatChem*, 22, 100171.
- Shen, Y., Qin, Z., Li, T., Zeng, F., Chen, Y., and Liu, N. (2020). Boosting the supercapacitor performance of polyaniline nanofibers through sulfonic acid assisted oligomer assembly during seeding polymerization process. *Electrochimica Acta*, 356, 136841.
- Shi, X., Yin, Z. Z., Xu, J., Li, S., Wang, C., Wang, B., ... and Kong, Y. (2021). Preparation, characterization and the supercapacitive behaviors of electrochemically reduced graphene quantum dots/polypyrrole hybrids. *Electrochimica Acta*, 385, 138435.
- Shin, J., Seo, J. K., Yaylian, R., Huang, A., and Meng, Y. S. (2020). A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems. *International Materials Reviews*, 65(6), 356-387.
- Shivakumara, S., and Munichandraiah, N. (2019). In-situ preparation of nanostructured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 1044-1050.

- Shuai, X., Bo, Z., Kong, J., Yan, J., and Cen, K. (2017). Wettability of vertically-oriented graphenes with different intersheet distances. *RSC Advances*, 7(5), 2667-2675.
- Siddique, M. A. B., Bithi, U. H., Ahmed, A. N., Gafur, M. A., Reaz, A. H., Roy, C. K., ... and Firoz, S. H. (2022). Preparation of manganese oxide nanoparticles with enhanced capacitive properties utilizing gel formation method. *ACS omega*, 7(51), 48007-48017.
- Sim, Y., Kim, S. J., Janani, G., Chae, Y., Surendran, S., Kim, H., ... and Sim, U. (2020). The synergistic effect of nitrogen and fluorine co-doping in graphene quantum dot catalysts for full water splitting and supercapacitor. *Applied Surface Science*, 507, 145157.
- Simukaitis, M., Purnell, G., Zander, Z., Kuhn, D., and Sun, Y. (2024). Controlled Polymerization of Aniline against Templating Oxide Nanostructures. *Materials and Interfaces*, 89-98.
- Singh, I., Sharma, R., Pathak, D., Singh, A., Hamza, M., Singh, M., and Vasishth, A. (2025). A Review on Supercapacitors: Development Trends, Challenges, and Future Perspectives. *Next Research*, 100228.
- Sivaraman, P., Rath, S. K., Hande, V. R., Thakur, A. P., Patri, M., and Samui, A. B. (2006). All-solid-supercapacitor based on polyaniline and sulfonated polymers. *Synthetic Metals*, 156(16-17), 1057-1064.
- Soltani, H., Bahiraei, H., Ghasemi, S., and Hashempour, M. (2025). Rate capability and electrolyte concentration: Tuning MnO<sub>2</sub> supercapacitor electrodes through electrodeposition parameters. *Heliyon*, 11(1).
- Song, J., and Bazant, M. Z. (2012). Effects of nanoparticle geometry and size distribution on diffusion impedance of battery electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(1), A15.
- Soysal, F., Çıplak, Z., Getiren, B., Gökalp, C., and Yıldız, N. (2019). Synthesis of GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI nanocomposite with excellent NIR absorption property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123623.
- Soysal, F., Çıplak, Z., Getiren, B., Gökalp, C., and Yıldız, N. (2020). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-iron oxide-polyaniline ternary nanocomposite and determination of its photothermal properties. *Materials Research Bulletin*, 124, 110763.
- Stoller, M. D., and Ruoff, R. S. (2010). Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy and Environmental Science*, 3(9), 1294-1301.
- Strauss, V., Wang, H., Delacroix, S., Ledendecker, M., and Wessig, P. (2020). Carbon nanodots revised: the thermal citric acid/urea reaction. *Chemical Science*, 11(31), 8256-8266.

- Subramanian, N., Viswanathan, B., and Varadarajan, T. K. (2014). A facile, morphology-controlled synthesis of potassium-containing manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor application. *RSC Advances*, 4(64), 33911-33922.
- Sumboja, A., Foo, C. Y., Yan, J., Yan, C., Gupta, R. K., and Lee, P. S. (2012). Significant electrochemical stability of manganese dioxide/polyaniline coaxial nanowires by self-terminated double surfactant polymerization for pseudocapacitor electrode. *Journal of Materials Chemistry*, 22(45), 23921-23928.
- Sun, X., Gan, M., Ma, L., Wang, H., Zhou, T., Wang, S., ... and Wang, H. (2015). Fabrication of PANI-coated honeycomb-like MnO<sub>2</sub> nanospheres with enhanced electrochemical performance for energy storage. *Electrochimica Acta*, 180, 977-982.
- Swain, N., Mitra, A., Saravanakumar, B., Balasingam, S. K., Mohanty, S., Nayak, S. K., and Ramadoss, A. (2020). Construction of three-dimensional MnO<sub>2</sub>/Ni network as an efficient electrode material for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 342, 136041.
- Ta, C., Brugger, J., Pring, A., Hocking, R. K., Lenehan, C. E., and Reith, F. (2015). Effect of manganese oxide minerals and complexes on gold mobilization and speciation. *Chemical Geology*, 407, 10-20.
- Taioli, S. (2020). Enabling materials by dimensionality: From 0D to 3D carbon-based nanostructures. *Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials: Functional Analysis by Computation and Experiment*, 135-200.
- Tang, X. N., Zhu, S. K., Ning, J., Yang, X. F., Hu, M. Y., and Shao, J. J. (2021). Charge storage mechanisms of manganese dioxide-based supercapacitors: A review. *New Carbon Materials*, 36(4), 702-710.
- Tsai, Y. C., Yang, W. D., Lee, K. C., and Huang, C. M. (2016). An effective electrodeposition mode for porous MnO<sub>2</sub>/Ni foam composite for asymmetric supercapacitors. *Materials*, 9(4), 246.
- Uppugalla, S., and Srinivasan, P. (2019). High-performance supercapacitor coin cell: polyaniline and nitrogen, sulfur-doped activated carbon electrodes in aqueous electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 295-306.
- Ur Rahman, S., Röse, P., ul Haq Ali Shah, A., Krewer, U., and Bilal, S. (2020). An amazingly simple, fast and green synthesis route to polyaniline nanofibers for efficient energy storage. *Polymers*, 12(10), 2212.
- Vandana, M., Vijeth, H., Ashokkumar, S. P., and Devendrappa, H. (2020). Hydrothermal synthesis of quantum dots dispersed on conjugated polymer as an efficient electrodes for highly stable hybrid supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, 117, 107941.
- Vignesh, V., Subramani, K., Sathish, M., and Navamathavan, R. (2023). Design and fabrication of supercapacitors. In *Smart Supercapacitors* (pp. 361-404). Elsevier.

- Viswanathan, A., and Shetty, A. N. (2019a). Effect of dopants on the energy storage performance of reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 327, 135026.
- Viswanathan, A., and Shetty, A. N. (2019b). The high energy supercapacitor from rGO/Ni (OH) 2/PANI nanocomposite with methane sulfonic acid as dopant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 557, 367-380.
- Wan, C., Shen, H., Ye, X., and Wu, F. (2018). Facial synthesis of 3D MnO<sub>2</sub> nanofibers sponge and its application in supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(12), 12320-12330.
- Wan, C., Yuan, L., and Shen, H. (2014). Effects of electrode mass-loading on the electrochemical properties of porous MnO<sub>2</sub> for electrochemical supercapacitor. *International journal of electrochemical science*, 9(7), 4024-4038.
- Wang, J. G. (2016). Engineering nanostructured MnO<sub>2</sub> for high performance supercapacitors. In *Supercapacitor Design and Applications*. IntechOpen.
- Wang, J. G., Kang, F., and Wei, B. (2015a). Engineering of MnO<sub>2</sub>-based nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Progress in Materials Science*, 74, 51-124.
- Wang, J. G., Yang, Y., Huang, Z. H., and Kang, F. (2012). Interfacial synthesis of mesoporous MnO<sub>2</sub>/polyaniline hollow spheres and their application in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 204, 236-243.
- Wang, J. W., Chen, Y., and Chen, B. Z. (2015b). A synthesis method of MnO<sub>2</sub>/activated carbon composite for electrochemical supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(8), A1654.
- Wang, L., Ouyang, Y., Jiao, X., Xia, X., Lei, W., and Hao, Q. (2018). Polyaniline-assisted growth of MnO<sub>2</sub> ultrathin nanosheets on graphene and porous graphene for asymmetric supercapacitor with enhanced energy density. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1-9.
- Wang, Q., Wang, H., Liu, D., Du, P., and Liu, P. (2017). Synthesis of flake-shaped nitrogen-doped carbon quantum dot/polyaniline (N-CQD/PANI) nanocomposites via rapid-mixing polymerization and their application as electrode materials in supercapacitors. *Synthetic Metals*, 231, 120-126.
- Wang, R., Yao, M., and Niu, Z. (2020). Smart supercapacitors from materials to devices. *InfoMat*, 2(1), 113-125.
- Wang, Y., Liu, Z., Han, B., Sun, Z., Huang, Y., and Yang, G. (2005). Facile synthesis of polyaniline nanofibers using chloroaurate acid as the oxidant. *Langmuir*, 21(3), 833-836.
- Wang, Y., Wang, Y., Liu, D., Feng, Y., Yang, D., Wu, S., ... and Bi, S. (2024). Study on the Synthesis and Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots. *Materials*, 17(24), 6163.

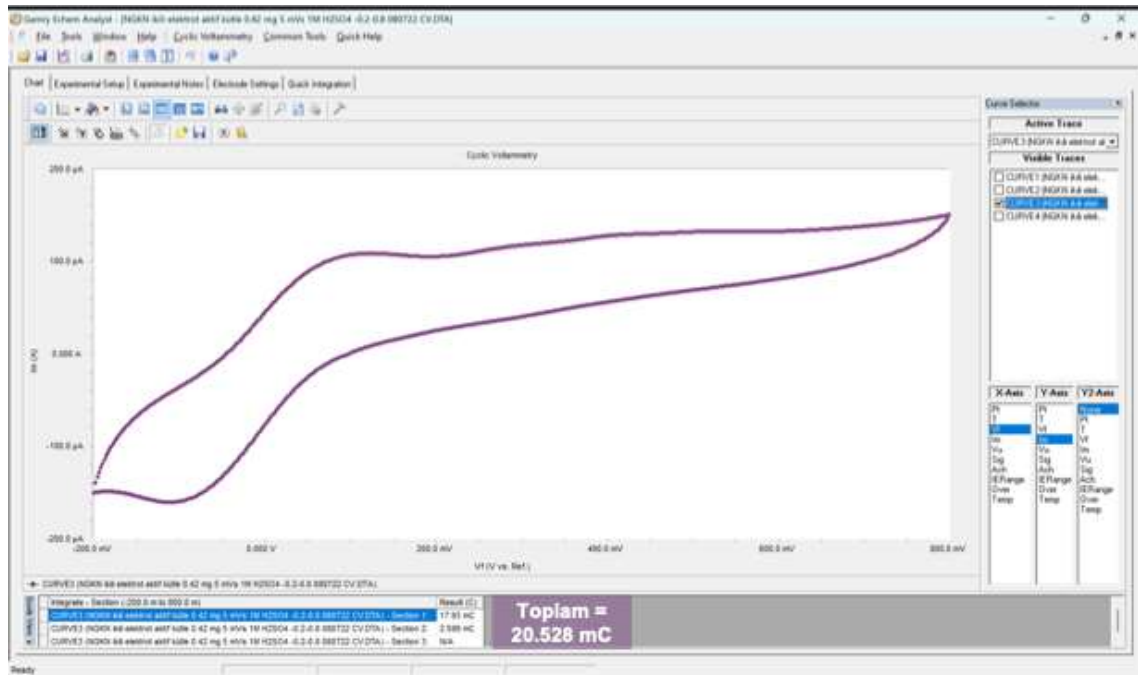
- Wu, D., Xie, X., Zhang, Y., Zhang, D., Du, W., Zhang, X., and Wang, B. (2020). MnO<sub>2</sub>/carbon composites for supercapacitor: synthesis and electrochemical performance. *Frontiers in Materials*, 7, 2.
- Wu, Z. S., Feng, X., and Cheng, H. M. (2014). Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage. *National Science Review*, 1(2), 277-292.
- Xiao, J., Han, J., Zhang, C., Ling, G., Kang, F., and Yang, Q. H. (2022). Dimensionality, function and performance of carbon materials in energy storage devices. *Advanced Energy Materials*, 12(4), 2100775.
- Xie, A., Tao, F., Jiang, C., Sun, W., Li, Y., Hu, L., ... and Yao, C. (2017b). A coralliform-structured  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite for high-performance supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 789, 29-37.
- Xie, G., Liu, X., Li, Q., Lin, H., Li, Y., Nie, M., and Qin, L. (2017). The evolution of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 52, 10915-10926.
- Xie, J., Yang, P., Wang, Y., Qi, T., Lei, Y., and Li, C. M. (2018). Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. *Journal of Power Sources*, 401, 213-223.
- Xie, X., Zhang, C., Wu, M. B., Tao, Y., Lv, W., and Yang, Q. H. (2013). Porous MnO<sub>2</sub> for use in a high performance supercapacitor: replication of a 3D graphene network as a reactive template. *Chemical Communications*, 49(94), 11092-11094.
- Xing, R., Gong, X., Zhuang, X., Li, Y., Bulin, C., Ge, X., and Zhang, B. (2022). Synthesis and improved electrochemical properties of nitrogen-doped graphene quantum dot-modified polyaniline. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(2), 32.
- Xing, R., Gong, X., Zhuang, X., Li, Y., Bulin, C., Ge, X., and Zhang, B. (2022). Synthesis and improved electrochemical properties of nitrogen-doped graphene quantum dot-modified polyaniline. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(2), 32.
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T., and Fan, Z. (2014). Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Advanced Energy Materials*, 4(4), 1300816.
- Yan, Y., Sun, W., Wei, Y., Liu, K., Ma, J., and Hu, G. (2025). Review of Biomass-Derived Carbon Nanomaterials—From 0D to 3D—For Supercapacitor Applications. *Nanomaterials*, 15(4), 315.
- Yan, Y., Wang, T., Li, X., Pang, H., and Xue, H. (2017). Noble metal-based materials in high-performance supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(1), 33-51.
- Yao, P., Xu, J., Wang, Y., and Zhu, C. (2009). Preparation and characterization of soluble and DBSA doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, 891-898.

- Yaseen, M., Khattak, M. A. K., Humayun, M., Usman, M., Shah, S. S., Bibi, S., ... and Ullah, H. (2021). A review of supercapacitors: materials design, modification, and applications. *Energies*, 14(22), 7779.
- Yu, L., and Chen, G. Z. (2019). Ionic liquid-based electrolytes for supercapacitor and supercapattery. *Frontiers in chemistry*, 7, 272.
- Yu, L., Gan, M., Ma, L., Huang, H., Hu, H., Li, Y., ... and Yan, J. (2014). Facile synthesis of MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanorod arrays based on graphene and its electrochemical performance. *Synthetic metals*, 198, 167-174.
- Zhang, J., and Zhao, X. S. (2012). On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance. *ChemSusChem*, 5(5), 818-841.
- Zhang, J., Shu, D., Zhang, T., Chen, H., Zhao, H., Wang, Y., ... and Cao, X. (2012). Capacitive properties of PANI/MnO<sub>2</sub> synthesized via simultaneous-oxidation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1-9.
- Zhang, M., Nautiyal, A., Du, H., Wei, Z., Zhang, X., and Wang, R. (2021). Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 376, 138037.
- Zhang, M., Yang, D., and Li, J. (2020). Supercapacitor performances of MnO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide prepared with various electrodeposition time. *Vacuum*, 178, 109455.
- Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Li, C., and Ma, Y. (2014). Comparative performance of birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 132, 315-322.
- Zhao, C., Sun, X., Li, W., Shi, M., Ren, K., and Lu, X. (2021). Reduced self-discharge of supercapacitors using piezoelectric separators. *ACS Applied Energy Materials*, 4(8), 8070-8075.
- Zhao, H., Yang, K., Zhu, K., Li, M., Xu, W., ul Hasan, W., ... and Chu, P. K. (2023).  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> composite with gold nanoparticles on carbon cloth modified with MOFs-derived porous carbon for flexible and activity-enhanced sodium-ion supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 969, 172431.
- Zhao, Y., and Wang, C. A. (2016). Extremely facile synthesis of manganese dioxide-polyaniline nano-reticulation with enhanced electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 281-287.
- Zhou, D., Che, B., and Lu, X. (2017). Rapid one-pot electrodeposition of polyaniline/manganese dioxide hybrids: a facile approach to stable high-performance anodic electrochromic materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(7), 1758-1766.

## EK 1 Kapasitans, Enerji ve Güç Yoğunluğu Hesabı

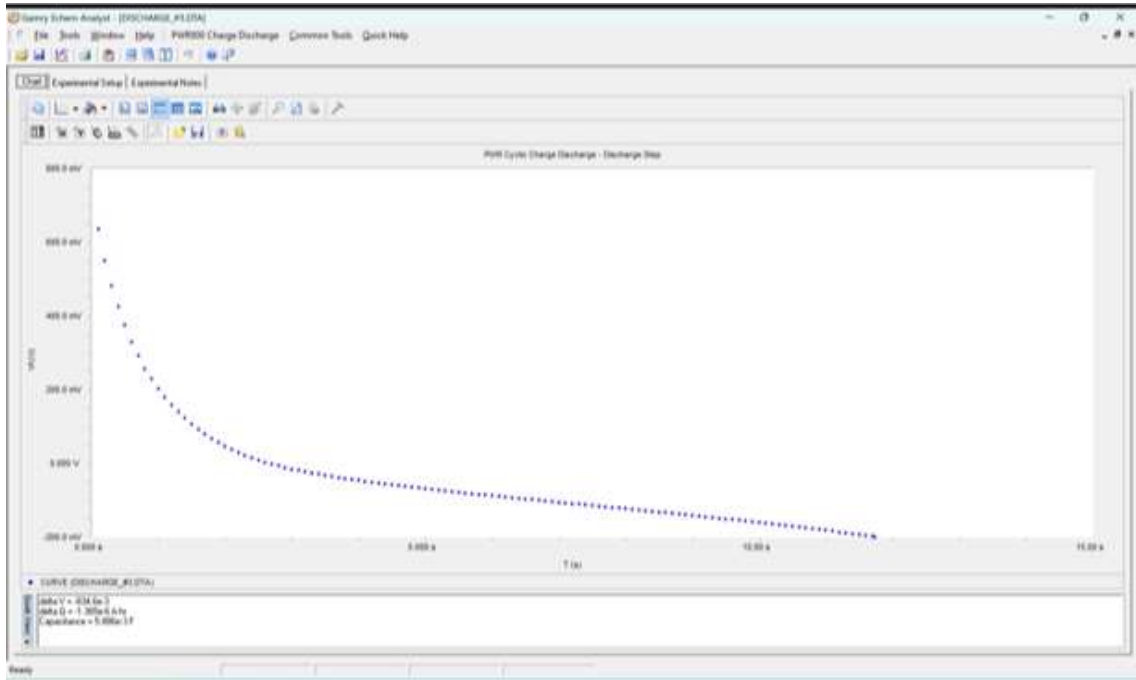
Elektrokimyasal ölçümler, Gamry marka Reference 3000 model potansiyostat-galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler, cihaza ait 'Gamry Echem Analyst' yazılımı aracılığıyla analiz edilmiştir. N-GKN elektrodu için 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen CV (döngüsel voltametri) analizi, yazılımda yer alan 'quick integrate' komutu kullanılarak değerlendirilmiş ve analiz sonucuna ait ekran görüntüsü aşağıda sunulmuştur.

CV analizi ile elektrotun özgül kapasitansı, **Eşitlik 3.2**'de verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. CV eğrisi altında kalan alan yazılım tarafından hesaplanmış ve tarama hızına bölünmüş değeri 20.528 mC olarak raporlanmıştır. İlgili elektrottaki aktif madde miktarı 0.42 mg olup, ölçüm çalışma potansiyel aralığı -0.2 ile 0.8 V arasında olduğundan,  $\Delta V$  değeri 1 volt olarak alınmıştır. Hesaplamaya ilişkin ayrıntılar aşağıda verilmiştir.



$$C = \frac{2 \int I dV}{v m \Delta V} = \frac{2 \int_{-0.2}^{0.8} I dV}{v m \Delta V} = \frac{2 \times 20.528 \text{ mC}}{0.42 \text{ mg} \times 1V} = 97.8 \frac{C}{gV} = 97.8 \frac{F}{g}$$

N-GKN elektroduna ait 1 A/g akım yoğunluğunda GŞD (galvanostatik şarj-deşarj) analizi gerçekleştirilmiştir. GŞD analizi sonucunda kapasitans hesaplaması iki farklı yöntemle yapılmıştır. İlk yöntem, Gamry Echem Analyst yazılımında yer alan 'calculate capacitance' seçeneği kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, ilgilideşarj eğrisine ait ekran görüntüsü aşağıda sunulmuştur. Bu yöntemle hesaplanan kapasitans değeri doğrudan yazılım arayüzünde verilmiştir. Hesaplama, elektrota ait aktif madde miktarı olan 0.42 mg dikkate alınarak yapılmıştır. İkinci yöntem ise, kapasitans değerinin Eşitlik 3.3 ile hesaplanmasıdır. Bu yöntemde sabit akım altında elde edilendeşarj süresi ve potansiyel fark kullanılarak hesaplama gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemle ait detaylı hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



Gamry Echem Analyst yazılımı ile hesaplama:

$$C = \frac{5.886 \times 10^{-3} F}{0.42 \times 10^{-3} g} \times 2 = 28.03 \frac{F}{g}$$

Eşitlik 3.3 kullanılarak yapılan hesaplama:

$$C = \frac{2 \times I \times \Delta t}{m \times \Delta V} = \frac{2 \times (I/m) \times \Delta t}{\Delta V} = \frac{2 \times 1 A/g \times 11.7s}{834.6 \times 10^{-3} V} = 28.03 \frac{F}{g}$$

Enerji ve güç yoğunluğu değerleri, sırasıyla Eşitlik 3.4 ve Eşitlik 3.5 kullanılarak aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda, GŞD analizi sonucunda 1 A/g akım yoğunluğunda elde edilen 28.03 F/g kapasitans değeri kullanılmıştır.

$$E = \frac{CV^2}{2 \times 4 \times 3.6} = \frac{28.03 \frac{F}{g} \times (1V)^2}{2 \times 4 \times 3.6} = 1 \frac{Wh}{kg}$$

$$P = \frac{3600 \times 1 Wh/kg}{11.73 s} = 306.9 \frac{W}{kg}$$