

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN VE İLETKEN POLİMERLER (PEDOT:PSS, PANI) İLE MODİFİYE
EDİLMİŞ KARBON NANOLİF SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yasin ALTIN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2020

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN VE İLETKEN POLİMERLER (PEDOT:PSS, PANI) İLE MODİFİYE
EDİLMİŞ KARBON NANOLİF SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Yasin ALTIN
(152081001)
ORCID: 0000-0002-8554-3025**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU
ORCID: 0000-0003-2960-5188**

EYLÜL 2020



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere göre uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 172D32 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Yasin ALTIN

İmzası :

YASIN ALTIN



Eşim ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca her türlü desteğini hissettiğim, maddi manevi yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve becerisini aktarmaktan hiçbir zaman çekinmeyen, öğrencilerinin daha da ilerlemesi için her zaman ufkumu açan, motivasyonum düştüğünde beni tutup kaldıran danışmanım Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesindeki Prof. Dr. Ali DEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN'a pozitif yorum ve tavsiyeleri ile doktora çalışmamın şekillenmesinde büyük emeklerinden ötürü ayrıca teşekkür ederim. Diğer taraftan doktora tez savunma jüri üyeliğini kabul edip zaman ayırdıkları için beni onurlandıran Doç. Dr. Nimet CANLI YILMAZ ve Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca bölüm başkanımız Prof. Dr. Kenan YILDIRIM'a çalışma hayatında tecrübelerini hiç sıkılmadan bizimle paylaştığı ve akademik gelişimime katkı sağladığı için; Doç. Dr. İdris ÇERKEZ ve Dr. Öğr. Üyesi Ali YARAŞ'a da doktora yeterlilik sürecindeki desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde çok büyük katkısı olan, lisans eğitimim süresince danışmanlığımı yapan, akademik hayatı bana sevdiren ve ufkumu açan hocam merhum Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e ve Dr. Öğr. Üyesi Hasan ARSLANOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

University of Wisconsin-Madison'daki yüksek lisans eğitimim boyunca sağladığı imkan ve yol gösterme ile farklı bakış açıları kazandıran başta danışmanım Dr. Shaoqin (Sarah) GONG ve grup çalışma arkadaşlarım Dr. Alireza JAVADI, Dr. Qifeng ZHENG, Dr. Ömer SADAK, Dr. Guojun CHEN, Dr. Tianliang ZHAI ve tüm diğer grup arkadaşlarıma teşekkürlerimi iletirim.

Doktora eğitimim boyunca yaptığımız ortak çalışmalarla birbirimize destek olduğumuz iş arkadaşından çok dostlarım olan Arş. Gör. Mahmut TAŞ, Doktora öğrencisi Ömer Faruk ÜNSAL, Dr. İsmail BORAZAN, Uzman Ayşe SEZER HİÇYILMAZ, doktora öğrencisi Oğuz Emre AKSOY'a ve tüm "Akıllı Malzemeler Araştırma Grubu" na destek ve ortaklıklarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Birlikte çalıştığımız, yaşadığımız sıkıntıları birlikte atlattığımız, bazıları ile aynı odayı paylaştıklarım değerli iş arkadaşlarım Arş. Gör. Ahmet AYDIN, Arş. Gör. Recep İLHAN, Dr. Fatma DEMİRCİ, Arş. Gör. Büşra ATEŞ, Arş. Gör. Fatma Nur PARIN, Arş. Gör. Ayten Nur YÜKSEL YILMAZ ve Öğr. Gör. Zeynep AKSOY'a teşekkürlerimi iletirim.

Doktora deneylerimin gerçekleştirilmesi aşamasında gerek tecrübeleri ile gerek maddi manevi yardımları ile destek olan Dr. Ömer SADAK, Arş. Gör. Taha Yasin EKEN, Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI, Arş. Gör. Burak KÜÇÜKELYAS ve Arş. Gör. Berk ŞENYURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora deneylerimin gerçekleştirilmesi sırasında bölüm imkanlarını sunarak yardımlarını esirgemeyen BTÜ-Metalürji ve Malzeme Mühendisliği bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Deniz UZUNSOY'a teşekkürlerimi iletirim.

Değerli eşim Nurbeyaz ALTIN ve sevgili kızlarım Mehlika Erva ve Aybüke Meva'ya her daim benim yanımda oldukları, desteklerini ve sevgilerini esirgemedikleri için en kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili anne ve babama eğitim hayatım boyunca destek ve katkıları ile bugünlere gelmemdeki paylarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğine doktora projeme yaptıkları maddi destekten dolayı teşekkürlerimi iletirim.

Eylül 2020

Yasin ALTIN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji Depolama Teknolojileri.....	1
1.1.1 Süperkapasitörler	1
1.1.1.1 Enerji depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör türleri.....	2
1.1.2 Bataryalar	5
1.1.3 Yakıt pilleri	7
1.1.4 Diğerleri	8
1.2 Karbon Nanolifler	10
1.3 İletken Polimerler	12
1.3.1 Polianilin	12
1.3.2 Poli(3,4-etilendioksitiofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS).....	12
1.4 Grafen ve Türevleri	13
1.5 Süperkapasitör Performans Ölçümleri	16
1.5.1 Hücre tasarımları.....	17
1.5.1.1 3-elektrot sistemi.....	17
1.5.1.2 2-elektrot sistemi	17
1.5.2 Kapasitans ölçümleri.....	18
1.5.2.1 Döngüsel voltametre	18
1.5.2.2 Galvanostatik şarj/deşarj (GCD).....	20
1.5.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	21
1.6 Tezin Amacı	22
2. SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLAR İÇİN KARBON NANOLİF ÖNCÜSÜ OLARAK POLİAKRİLONİTRİL NANOLİF ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU	24
2.1 Giriş.....	24
2.2 Malzeme ve Yöntem	25
2.2.1 Malzemeler.....	25
2.2.2 PAN nanolif üretiminin optimizasyonu	25
2.2.2.1 Polimer solüsyonunun hazırlanması	25
2.2.2.2 Elektroüretim parametrelerinin optimizasyonu.....	25
2.2.3 Karbon nanolif üretimi.....	25
2.2.4 Malzeme karakterizasyonu	26

2.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	27
2.4 Sonuçlar.....	34
3. SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN PAN/PVA BAZLI GÖZENEKLİ KARBON NANOLİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ	36
3.1 Giriş.....	36
3.2 Malzeme ve Yöntem	38
3.2.1 Malzemeler.....	38
3.2.2 PAN/PVA hibrit nanolif üretimi	38
3.2.3 Ham-karbon nanolif (H-KNF) üretimi.....	39
3.2.3.1 Nanoliflerin stabilizasyonu (oksidasyonu).....	39
3.2.3.2 Nanoliflerin karbonizasyonu	40
3.2.4 Gözenekli karbon nanolif (PKNF) üretimi	40
3.2.4.1 Direkt metot ile gözenekli karbon nanolif üretimi	40
3.2.4.2 PVA aşındırma metodu ile gözenekli karbon nanolif üretimi	40
3.2.5 Malzeme karakterizasyonu	40
3.2.6 H-KNF ve PKNF elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu	41
3.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	42
3.3.1 Direkt metot ile üretilen gözenekli karbon nanoliflerin (PKNF) morfolojik analizi	46
3.3.2 PVA aşındırma metodu ile üretilen PKNF'lerin morfolojisi	47
3.3.3 Elektrokimyasal karakterizasyon	50
3.4 Sonuçlar.....	54
4. PEDOT:PSS İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON NANOLİF ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	55
4.1 Giriş.....	55
4.2 Malzeme ve Yöntem	57
4.2.1 Malzemeler.....	57
4.2.2 Ham-karbon nanolif (H-KNF) üretimi.....	57
4.2.3 PEDOT:PSS kaplı KNF elektrotların üretimi	57
4.2.4 Malzeme karakterizasyonu	58
4.2.5 H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu	58
4.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	59
4.3.1 Morfoloji	60
4.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon	61
4.4 Sonuçlar.....	65
5. PANİ İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN KATKILI KARBON NANOLİFLERİN ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ.....	67
5.1 Giriş.....	67
5.2 Malzeme ve Yöntem	69
5.2.1 Malzemeler.....	69
5.2.2 Grafen oksit sentezi.....	69
5.2.3 Ham ve grafen oksit katkı PAN nanoliflerin üretimi.....	69
5.2.4 Ham ve GO katkı PAN nanoliflerin stabilizasyon ve karbonizasyonu ..	71
5.2.5 Hiyerarşik PANİ sentezi ve PANİ-KPGO10 elektrot üretimi	71
5.2.6 Malzeme karakterizasyonu	72
5.2.7 Grafen katkı karbon nanoliflerin elektrokimyasal karakterizasyonu.....	72
5.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	73

5.3.1 Grafen oksit karakterizasyonu	73
5.3.2 Morfoloji	74
5.4 Sonuçlar.....	85
6. SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROSPREY YÖNTEMİ İLE GRAFEN KAPLANMIŞ KARBON NANOLİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ	87
6.1 Giriş.....	87
6.2 Malzeme ve Yöntem	88
6.2.1 Malzemeler.....	88
6.2.2 Grafen oksit sentezi ve grafen oksit elektrosprey dispersiyonunun hazırlanması	89
6.2.3 PAN nanolif üretimi.....	89
6.2.4 Grafen oksit elektrosprey edilmiş (GO-ES) PAN nanolif üretimi	90
6.2.5 Malzeme karakterizasyonu	90
6.2.6 GO-ES KNF elektrotların elektrokimyasal özellikleri.....	90
6.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	92
6.3.1 Morfoloji	92
6.4 Sonuçlar.....	99
7. KARBON NANOLİF İPLİK ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT OLARAK KULLANIMI	100
7.1 Giriş.....	100
7.2 Malzeme ve Yöntem	101
7.2.1 Malzemeler.....	101
7.2.2 PAN nanolif iplik üretimi	101
7.2.3 KNF iplik üretimi.....	102
7.2.4 Malzeme karakterizasyonu	103
7.2.5 KNF iplik elektrotların elektrokimyasal özellikleri	103
7.3 Bulgular ve Tartışmalar.....	104
7.4 Sonuçlar.....	108
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	109
9. ÖZGEÇMİŞ.....	140

KISALTMALAR

AFC	: Alkali yakıt pilleri
APS	: Amonyum persülfat
CV	: Döngüsel voltametre
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMF	: N, N-dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EÇTK	: Elektriksel çift tabakalı kapasitör
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FE-SEM	: Alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj testi
GO	: Grafen oksit
IHP	: İç Helmholtz düzlemi
İGO	: İndirgenmiş grafen oksit
KNF	: Karbon nanolif
KNT	: Karbon nanotüp
MCFC	: Erimiş karbonat yakıt pilleri
NHE	: Normal hidrojen elektrot
NP	: Nanopartikül
OHP	: Dış Helmholtz düzlemi
PAFC	: Fosforik asit yakıt pilleri
PAN	: Poliakrilonitril
PANI	: Polianilin
PBI	: Poli(benzimidazol)
PCL	: Polikaprolakton
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitofen):poli(stiren sülfonat)
PEMFC	: Polimer elektrolit membran yakıt pilleri
PES	: Poli(eter sülfon)
PFSA	: Perflorosülfonik asit
PI	: Poliimid

PKNF	: Poröz (gözenekli) karbon nanolif
PLLA	: Poli (L-laktik asit)
PMMA	: Polimetil metakrilat
PPy	: Polipirol
PT	: Politiyofen
PVA	: Poli (vinil alkol)
PVDF	: Poli(vinildiflorür) veya Poliviniliden diflorür
PVDF-ko-HFP	: Poli(viniliden florür-ko-heksaflüoropropilen)
P(VDF-TrFE)	: Poli(vinildiflorür–trifloroetilen)
P(VDF-TrFE-CFE)	: Poli(viniliden florür-trifloroetilen-klorofloroetilen)
P(VDF-TrFE-CTFE)	: Poli(viniliden florür-trifloroetilen-klorotrifloroetilen)
SCE	: Doymuş kalomel elektrot
SOFC	: Katı oksit yakıt pilleri
SPEEK	: Sülfonlanmış poli(eter eter keton)
St-PAN	: Stabilize PAN
TGA	: Termogravimetrik analizör
TPU	: Termoplastik poliüretan

SEMBOLLER

C_s	: Spesifik kapasite (CV eğrisinden hesaplanan) (F/g)
C_{sc}	: Spesifik kapasite (GCD eğrisinden hesaplanan) (F/g)
d	: Mesafe
E_b	: Dielektrik malzeme kırılım voltajı (Breakdown voltage) (V/m)
I	: Deşarj akımı (A)
m	: Aktif elektrot malzeme kütlesi (g)
R_{ct}	: Yük transfer direnci (Ω)
R_{ESR}	: Eşdeğer seri direnci (Ω)
U_e	: Dielektrik malzemenin enerji yoğunluğu
v	: Tarama hızı (V/s)
V_a	: Yüksek potansiyel sınır (V)
V_b	: Düşük potansiyel sınır (V)
$Z(f)$: Mutlak impedans modülü
$Z(f)'$: Gerçek empedans (Ω)
$Z(f)''$: Sanal empedans (Ω)
Δt	: Deşarj zamanı (s)
ΔV	: Potansiyel aralık (V)
ϵ_γ	: Vakum permitivitesi ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
ϵ_0	: Dielektrik malzeme permitivitesi (F/m)
Φ	: Faz açısı ($^\circ$ ya da rad)
ψ_0	: Elektrot yüzeyi potansiyeli (V)
ψ	: Elektrot/elektrolit arayüzeyindeki potansiyel (V)
a.u.	: Keyfi birim (arbitrary unit)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Süperkapasitör ve Li-ion batarya performanslarının kıyaslanması.....	7
Çizelge 1.2: Yaygın termal enerji depolama metotlarının özeti	9
Çizelge 2.1: PAN nanolif üretiminin elektrotüretim parametreleri	27
Çizelge 3.1: Numune isimleri	39
Çizelge 3.2: PAN/PVA çözelti içerikleri.....	39
Çizelge 5.1: Kullanılan solüsyon içeriği ve solüsyonlardan elde edilen numune isimleri	70
Çizelge 6.1: 100 g %7,5'lik PAN solüsyonunun bileşimi	90
Çizelge 6.2: Elektrosprey prosesinde kullanılan GO dispersiyon bileşim ve miktarları	91
Çizelge 8.1: Üretilen bazı elektrotların spesifik kapasitans değerleri	111

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Enerji cihazlarının Ragone grafiği.	2
Şekil 1.2 : Enerji depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör tiplerinin şematik gösterim.	3
Şekil 1.3 : Pozitif yüklü bir yüzeydeki elektriksel çift tabaka modelleri a) Helmholtz modeli, b) Gouy-Chapman modeli, c) Stern modeli	4
Şekil 1.4 : Farklı enerji depolama sistemleri için fiyat-enerji yoğunluğu grafiği.....	5
Şekil 1.5 : a) Karbon EÇTK (solda), b) pseudokapasitör (ortada) ve c) lityum iyon pilin (sağda) temel şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.6 : Polimer elektrolit yakıt pili (PEFC) yan kesitinin şematik gösterimi	8
Şekil 1.7 : PAN kimyasal yapısı	11
Şekil 1.8 : Stabilizasyon prosesinde PAN kimyasal yapısındaki öngörülen değişim	11
Şekil 1.9 : Karbonizasyon prosesinde PAN kimyasal yapısındaki değişim	11
Şekil 1.10 : PANI kimyasal yapısı.....	12
Şekil 1.11 : PEDOT:PSS kimyasal yapısı	13
Şekil 1.12 : Grafen diğer boyutlardaki tüm grafitik karbon malzemeleri için 2 boyutlu yapı malzemesidir.....	14
Şekil 1.13 : Grafen sentezinde yaygın olarak kullanılan klasik yöntemleri ve anahtar özellikleriyle birlikte mevcut ve gelecekteki uygulamalarının bir arada şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.14 : 3-elektrot sisteminin şematik gösterimi	17
Şekil 1.15 : Çalışmalarda kullanılan 3-elektrot sistemi	18
Şekil 1.16 : Katı-hal süperkapasitörlerin şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.17 : Farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri	19
Şekil 1.18 : Tipik CV eğrileri a) EÇTK b) pseudokapasitör	19
Şekil 1.19 : GCD eğrilerinin şematik gösterimi a) EÇTK, b) pseudokapasitör.....	21
Şekil 1.20 : Örnek bir Nyquist grafiği	22
Şekil 2.1 : Elektroüretim prosesinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.2 : a) Stabilizasyon ve b) karbonizasyon sırasında sıcaklık-süre profili	26
Şekil 2.3 : Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü a) S1 (10k x), b) S2 (10k x), c) S3 (10k x), d) S4 (1k x)	28
Şekil 2.4 : Farklı mesafelerde üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü a) S5 (10k x), b) S6 (10k x), c) S7 (10k x), d) S3 (10k x)	29
Şekil 2.5 : a) Polimer konsantrasyonu ve b) uç toplayıcı arası mesafenin nanolif çapı üzerine etkisi.	30
Şekil 2.6 : Farklı besleme hızlarında üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü a) S8 (10k x), b) S9 (10k x), c) S6 (10k x), d) S10 (10k x)	30
Şekil 2.7 : Farklı uygulanan voltajda üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü a) S11 (2k x), b) S4 (2k x), c) S12 (2k x).....	31
Şekil 2.8 : a) Besleme hızı ve b) uygulanan voltajın nanolif çapı üzerine etkisi.....	32
Şekil 2.9 : a) PAN NF (S13), b) St-PAN NF, c) karbon NF	32

Şekil 2.10 : PAN NF, St-PAN NF ve KNF çapları	32
Şekil 2.11 : Nanoliflerin SEM görüntüsü a) PAN nanolif, b) stabilize PAN nanolif ve c) karbon nanolif	33
Şekil 2.12 : PAN NF, St-PAN NF, karbon nanoliflerin FT-IR spektrumu	33
Şekil 2.13 : PAN NF ve St-PAN NF'nin TGA termogramı	34
Şekil 3.1 : Elektrokimyasal karakterizasyon için numune hazırlanması	42
Şekil 3.2 : PVA'nın TGA termogramı (30-900 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde)	43
Şekil 3.3 : E5 (%67 PAN-%33 PVA) ve O5 (%67 PAN-%33 PVA) numunelerinin TGA termogramı	43
Şekil 3.4 : PAN, PVA ve hibrit nanoliflerin FT-IR spektrumu	44
Şekil 3.5 : PVA ve PAN'ın kimyasal yapısı	44
Şekil 3.6 : FT-IR spektrumları a) stabilize PAN ve hibrit nanolifler, b) karbonize PAN ve hibrit nanolifler	45
Şekil 3.7 : PAN ve hibrit nanoliflerin SEM görüntüsü a) E1, b) E2, c) E3, d) E4, e) E5 (15kx büyütme), f) PAN ve hibrit nanoliflerin ortalama çapı	45
Şekil 3.8 : Nanolif çap dağılımı a) E1, b) E2, c) E3, d) E4, e) E5	46
Şekil 3.9 : Direkt yöntemle üretilen gözenekli karbon nanoliflerin SEM görüntüleri, a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) elektroüretim ve karbonizasyon sonrasındaki ortalama nanoliflerin çapı	47
Şekil 3.10 : PVA aşındırılmış hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri a) EE2, b) EE3, c) EE4, d) EE5	48
Şekil 3.11 : PVA aşındırılmış stabilize hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri a) EO2, b) EO3, c) EO4, d) EO5	48
Şekil 3.12 : PVA aşındırılmış PKNF'nin SEM görüntüsü, a) EK2, b) EK3, c) EK4, d) EK5 ve e) PVA aşındırılmış PKNF ortalama çap değerleri	49
Şekil 3.13 : Farklı gözenekli karbon nanoliflerin 5 mV/s tarama hızındaki a) CV eğrileri, b) spesifik kapasitansları	50
Şekil 3.14 : a) EK5'in 0-1V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızında (0,5-500 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-25 mV/s) yakınlaştırılmış CV eğrileri, c) EK5'in 0-1V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri	51
Şekil 3.15 : a) EK5'in 0-1,4V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızında (1-500 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (1-25 mV/s) yakınlaştırılmış CV eğrileri, c) EK5'in 0-1,4V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri	52
Şekil 3.16 : Farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri a) 0-1V, b) 0-1,4V potansiyel aralığı	52
Şekil 3.17 : Farklı akım yoğunluklarında EK5 elektrodunun spesifik kapasiteleri (GCD test sonuçlarına göre hesaplanan) a) 0-1V b) 0-1,4V potansiyel aralığı	53
Şekil 3.18 : a) EK5 elektrodunun Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaştırılmış Nyquist grafiği ve eşdeğer devre görülmektedir, b) 2 A/g akım yoğunluğunda uzun süreli şarj/deşarj işlemi sırasında EK5'in döngüsel kararlılığı	53
Şekil 4.1 : PEDOT:PSS/Ham KNF daldırarak kaplama metodunu şematik gösterimi	58
Şekil 4.2 : PEDOT:PSS, H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lerin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.3 : SEM görüntüleri a) H-KNF, b) 3P-KNF, c) 6P-KNF, d) 9P-KNF	61
Şekil 4.4 : H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lere ait ortalama çap değerleri	61

Şekil 4.5 : H-KNF, 3P-KNF, 6P-KNF'nin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri a) 10 mV/s, b) 5 mV/s, c) 2 mV/s ve d) H-KNF ve PEDOT:PSS ile kaplanmış KNF elektrotların farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri	62
Şekil 4.6 : a) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında (0,5-50 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-5 mV/s) yakınlaştırılmış CV eğrileri, c) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri	63
Şekil 4.7 : a) Farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri, b) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri (GCD grafikleri dikkate alınıp Denklem 4.2 ile hesaplanan)	64
Şekil 4.8 : a) 9P-KNF elektrodunun Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaştırılmış Nyquist grafiği görülmektedir, b) 50 mV/s tarama hızında uzun süreli şarj/deşarj işlemi sırasında 9P-KNF'in döngüsel kararlılığı.....	64
Şekil 5.1 : Farklı miktarlarda GO katkılı PAN nanolif görüntüleri	70
Şekil 5.2 : Grafen oksit katkılı nanoliflerin oksidasyon ve karbonizasyon sonrası görüntüleri	71
Şekil 5.3 : Grafit ve grafen oksidin FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 5.4 : Grafit ve grafen oksidin Raman spektrumu	74
Şekil 5.5 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş nanoliflere ait SEM görüntüleri a) ham PAN Nanolif, b) PGO1, c) PGO2, d) PGO5, e) PGO10, f) PGO20	75
Şekil 5.6 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş stabilize nanoliflere ait SEM görüntüleri a) St-PAN Nanolif, b) SPGO1, c) SPGO2, d) SPGO5, e) SPGO10, f) SPGO20.....	76
Şekil 5.7 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş karbon nanoliflere ait SEM görüntüleri a) H-KNF, b) KPGO1, c) KPGO2, d) KPGO5, e) KPGO10, f) KPGO20.....	77
Şekil 5.8 : Katkisız ve farklı GO katkı oranlarındaki PAN nanoliflerin elektroüretim, stabilizasyon ve karbonizasyon sonrası çap değişimleri	78
Şekil 5.9 : Hiyerarşik PANI SEM görüntüsü, a) 10k x büyütme, b) 30k x büyütme	79
Şekil 5.10 : Ham ve farklı oranlarda grafen katkılı karbon nanoliflerin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri a) 2 mV/s, b) 5 mV/s, c) 10 mV/s	79
Şekil 5.11 : Farklı GO katkı oranlarında 2, 5 ve 10 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri	80
Şekil 5.12 : KPGO10 numunesinin 0,5-100 mV tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s, b) 0,5-5 mV/s	81
Şekil 5.13 : KPGO10 numunesinin 1-100 mV tarama hızlarında 0-1.4V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 1-100 mV/s, b) 0,5-5 mV/s	81
Şekil 5.14 : KPGO10 numunesinin farklı tarama hızlarında CV eğrilerine göre hesaplanan spesifik kapasitans değerleri a) 0-1, b) 0-1.4V potansiyel aralığı.....	82
Şekil 5.15 : a) 0-1V voltaj aralığında farklı akım yoğunluklarındaki (0,5-4 A/g) GCD eğrileri, b) 0-1,4V voltaj aralığında farklı akım yoğunluklarındaki (1-4 A/g) GCD eğrileri, c) farklı tarama hızı ve voltaj aralıklarındaki GCD grafiklerine göre hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri	82
Şekil 5.16 : KPGO10 elektrodunun 0,01-100000 Hz frekans aralığında Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaştırılmış Nyquist grafiği görülmektedir	83

Şekil 5.17 : PANI-KPGO10 numunesinin 0,5-100 mV tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s, b) 0,5-10 mV/s... 84	84
Şekil 5.18 : KPGO10 ve PANI-KPGO10 numunelerinin a) 25 mV/s tarama hızındaki CV eğrilerinin ve b) spesifik kapasitans değerlerinin kıyaslanması 84	84
Şekil 5.19 : PANI-KPGO10 numunesinin 1-12 A/g aralığındaki farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri..... 85	85
Şekil 6.1 : GO dispersiyonunun hazırlanma prosesi..... 89	89
Şekil 6.2 : Elektroüretim ve elektrosprey proseslerinin şematik gösterimi 91	91
Şekil 6.3 : Elektrosprey işlemi ve sonrası PAN nanolifli yapı görüntüsü 92	92
Şekil 6.4 : %4GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey a) elektrosprey, b) stabilizasyon, c) karbonizasyon; alt yüzey d) elektroüretim, e) stabilizasyon, f) karbonizasyon 93	93
Şekil 6.5 : %8GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey a) elektrosprey, b) stabilizasyon, c) karbonizasyon; alt yüzey d) elektroüretim, e) stabilizasyon, f) karbonizasyon 94	94
Şekil 6.6 : %20GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey a) elektrosprey, b) stabilizasyon, c) karbonizasyon; alt yüzey d) elektroüretim, e) stabilizasyon, f) karbonizasyon 95	95
Şekil 6.7 : %4GO-ES KNF, %8GO-ES KNF, %20GO-ES KNF'nin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri a) 5 mV/s, b) 2 mV/s, c) 1 mV/s 96	96
Şekil 6.8 : %4GO-ES KNF, %8GO-ES KNF, %20GO-ES KNF elektrotların farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri 97	97
Şekil 6.9 : a) %8GO-ES KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında (0,5-100 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-10 mV/s) yakınlştırılmış CV eğrileri, c) %8GO-ES KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri 97	97
Şekil 6.10 : a) %8GO-ES KNF'nin farklı akım yoğunluğundaki (1-12 A/g) şarj-deşarj eğrileri, b) %8GO-ES KNF'nin yüksek akım yoğunluklarında (4-12 A/g) şarj-deşarj eğrileri, c) GCD eğrilerinden Denklem 6.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri..... 98	98
Şekil 6.11 : P9-KNF elektrodunun Nyquist grafiği, iç şekilde yakınlştırılmış Nyquist grafiği, (iç şekil) yüksek frekans bölgesine yakınlştırılmış Nyquist grafiği 99	99
Şekil 7.1 : PAN nanolif iplik üretim prosesinin şematik gösterimi 102	102
Şekil 7.2 : Elde edilen karbon nanolif ipliğın esnekliğının gösterimi 103	103
Şekil 7.3 : Nanolif çap ortalamaları 104	104
Şekil 7.4 : SEM görüntüleri a) PAN nanolif, b) stabilize PAN nanolif iplik, c) karbon nanolif iplik 105	105
Şekil 7.5 : KNF iplik CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığında b) 0,5-5 mV/s tarama hızı aralığında 106	106
Şekil 7.6 : 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığında CV eğrilerinden Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri..... 106	106
Şekil 7.7 : Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğriler a) 0,2-2 A/g akım yoğunluğı aralığında, b) 0,5-2 A/g akım yoğunluğı aralığında 106	106
Şekil 7.8 : Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrilerinden Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri..... 107	107
Şekil 7.9 : 1 A/g akım yoğunluğundaki GCD döngüleri a) 1-10 şarj/deşarj döngüsü, b) 1-5 şarj/deşarj döngüsü 107	107

Şekil 7.10 : 1 A/g akım yoğunluğunda 1000 şarj/deşarj döngüsü boyunca kapasitans korunumu **108**



GRAFEN VE İLETKEN POLİMERLER (PEDOT:PSS, PANI) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON NANOLİF SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Yenilenebilir enerjinin etkili kullanılabilmesi için enerji depolama teknolojileri ile birlikte kullanımı önem arz etmektedir. Süperkapasitörler, güç ve enerji yoğunluğu açısından Li-iyon pil teknolojisi ve konvansiyonel kapasitörler arasındaki boşluğu dolduran enerji depolama teknolojileridir.

Bu tez kapsamında, karbon nanolif elektrot malzemesi, çeşitli malzemeler (grafen, PEDOT:PSS ve PANI) ve yöntemler (elektroüretim, elektrosprey, daldırarak kaplama ve nanolif iplik üretimi) ile modifiye edilerek elektrokimyasal performansın artırılması amaçlanmıştır.

Bu amaçla öncelikle, PAN nanolif üretim prosesi optimize edilerek düzgün, homojen, sürekli, hızlı ve ince nanolif üretim için parametreler tespit edilmiş ve bu şartlar altında, ortalama 233 ± 32 nm çapta nanolifler üretilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyon işleminden sonra nanolif çapları sırasıyla 209 ± 16 nm ve 140 ± 17 nm olarak ölçülmüştür.

Sonraki çalışmada, farklı oranlarda PAN/PVA hibrit nanolif yapıları üretilmiş ve üretim sırasında yapıdan PVA uzaklaştırılarak gözenekli karbon nanolif elektrotlar elde edilmiştir. Yüzey alanı artırılan gözenekli karbon nanolif elektrotların kimyasal, morfolojik ve elektrokimyasal performansı incelenmiştir. %33 PVA içeren hibrit nanoliften üretilen EK5 elektrodunun 5 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerinin ham karbon nanolife kıyasla %64 geliştirildiği tespit edilmiş ve spesifik kapasitans değeri 268 F/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca gözenekli karbon nanolif elektrotlar, 2500 test döngüsü boyunca spesifik kapasitansın yaklaşık %100'ü korunmuş ve üstün döngüsel stabilite sergilemiştir.

Bir sonraki çalışmada, suda çözünebilir bir iletken polimer olan PEDOT:PSS polimeri kolay, hızlı ve ölçeklendirilebilir bir yöntem olan daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak farklı kalınlıklarda karbon nanolif yüzeyine kaplanmış ve PEDOT:PSS kaplama işleminin karbon nanolifin elektrokimyasal performansına etkisi incelenmiştir. 155,44 nm olan ham karbon nanolif çapı, 9 kat PEDOT:PSS kaplanması sonrasında, 194,45 nm olarak ölçülmüştür. 9 kat PEDOT:PSS kaplama sonrasında (9P-KNF) ile 10 mV/s tarama hızında, en yüksek spesifik kapasitans 175 F/g olarak elde edilmiştir. Bu değer ham karbon nanolifin spesifik kapasitans değerinden yaklaşık %75,9 fazla olmuştur. 2500 döngü sonrasında ise %80'lik bir kapasitans korunumu göstermiştir.

Diğer çalışmada, elektroüretim öncesinde PAN çözeltisi içerisine %1, 2, 5, 10 ve 20 gibi farklı oranlarda grafen oksit ilave edilerek, grafen oksit katkılı PAN nanolifler üretilmiş ve elde edilen yapılar stabilize ve karbonize edilmiştir, böylece farklı

oranlarda grafen katkılı karbon nanolif yapılar elde edilmiştir. Sonrasında en iyi elektrokimyasal performans gösteren %10 GO katkılı karbon nanolif (KPGO10 elektrodunun spesifik kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 164 F/g olarak hesaplanmıştır) yüzeyine hiyerarşik yapıda sentezlenen polianilin (PANI) iletken polimeri vakum destekli süzme yöntemi ile yapıya entegre edilmiş ve PANI ile modifiye edilmiş grafen katkılı karbon nanolif elektrot performansı incelenmiş ve spesifik kapasitans değerinin yaklaşık %20 geliştirildiği görülmüştür.

Sonraki çalışmada, grafen oksit dispersiyonu %4, 8, 20 gibi farklı oranlarda PAN nanolif yüzeyine elektrosprey yöntemi ile kaplanmıştır. GO kaplı PAN nanolif yüzey, stabilize ve karbonize edilerek grafen kaplı karbon nanolif yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performansları incelenmiş ve en iyi sonuçların %8 GO elektrosprey edilmiş karbon nanolif elektrotlar ile elde edildiği görülmüştür.

Son çalışmada ise, elektroüretim ile elde edilmiş PAN nanolif yapısından, şeritler ve sonrasında büküm işlemi uygulanarak PAN nanolif iplikler elde edilmiştir. Elde edilen PAN nanolif iplikler, stabilize ve karbonize edilerek karbon nanolif iplikler elde edilmiş sonrasında morfolojik ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. KNF iplik elektrodun spesifik kapasitans değeri 0,2 A/g akım yoğunluğunda 145 F/g olarak ölçülmüştür ve spesifik kapasitans değerinin 500 döngüye kadar yaklaşık %20 arttığı, sonrasında 1000 döngüye kadar yaklaşık sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Süperkapasitör, karbon nanolif, grafen, PEDOT:PSS, polianilin, elektroüretim.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOFIBER SUPERCAPACITOR ELECTRODES MODIFIED BY GRAPHENE AND CONDUCTIVE POLYMERS (PEDOT:PSS, PANI)

SUMMARY

In order to use renewable energy effectively, it is important to use it together with energy storage technologies.

Supercapacitors are energy storage technologies that fill the gap between Li-ion battery technology and conventional capacitors in terms of power and energy density.

Within the scope of this thesis, it is aimed to increase the electrochemical performance by modifying the carbon nanofiber electrode material with various materials (graphene, PEDOT: PSS, and PANI) and methods (electrospinning, electrospray, dip coating, and nanofiber yarn production).

For this purpose, PAN nanofiber production parameters were optimized to produce smooth, homogeneous, continuous, fast and fine nanofiber, and then nanofibers with an average diameter of 233 ± 32 nm were produced under optimized conditions. After stabilization and carbonization process, nanofiber diameters were measured as 209 ± 16 nm and 140 ± 17 nm, respectively.

In the next study, PAN/PVA hybrid nanofiber structures were produced in different mixing ratios and porous carbon nanofiber electrodes were obtained by removing PVA from the nanofiber structure during production. The chemical, morphological, and electrochemical performance of porous carbon nanofiber electrodes with the increased surface area were investigated. It was determined that the specific capacitance value of the EK5 electrode produced from hybrid nanofiber containing 33% PVA at 5 mV/s scan rate was improved by 64% compared to the neat carbon nanofiber and the specific capacitance value was measured as 268 F/g. In addition, porous carbon nanofiber electrodes retained approximately 100% of the specific capacitance during 2500 test cycles and exhibited superior cyclic stability.

In the next study, PEDOT:PSS, a water-soluble conductive polymer, was coated on the carbon nanofiber surface in different thicknesses using the dip-coating method, which is an easy, fast and scalable method, and the effect of the PEDOT:PSS coating process on the electrochemical performance of the carbon nanofiber was investigated. The neat carbon nanofiber diameter of 155.44 nm was measured as 194.45 nm after 9 layers of PEDOT: PSS coating. After 9 layers of PEDOT: PSS coating (9P-KNF), the highest specific capacitance was obtained as 175 F/g at 10 mV/s scan rate, this value was approximately 75.9% higher than the specific capacitance value of the neat carbon nanofiber. After 2500 cycles, it showed an 80% capacitance retention.

In another study, by adding graphene oxide (GO) in different mixing ratios such as 1, 2, 5, 10, and 20% into the PAN solution before electrospinning, graphene oxide-reinforced PAN nanofibers were produced. The produced nanofiber mats were stabilized and carbonized so that different proportions of graphene-reinforced carbon

nanofiber structures were obtained. Afterward, hierarchical synthesized the conductive polymer of polyaniline (PANI) was integrated into the 10% GO-reinforced carbon nanofiber electrode, which showed the best electrochemical performance (the specific capacitance value of the KPGO10 electrode was calculated as 164 F/g at a scan rate of 5 mV/s), by the vacuum-assisted filtration method. The performance of the graphene-reinforced carbon nanofiber electrode modified with PANI was examined and it was seen that the specific capacitance value was improved by about 20%.

In the next study, the graphene oxide dispersion was electrospray coated on the PAN nanofiber surface in different proportions such as 4, 8, 20%. GO-coated PAN nanofiber surfaces have been stabilized and carbonized to obtain graphene-coated carbon nanofiber surfaces. The electrochemical performances of the obtained supercapacitor electrodes were examined and it was seen that the best results were obtained with 8% GO-electrosprayed carbon nanofiber electrodes.

In the last study, PAN nanofiber yarns were obtained from the PAN nanofiber yarn structure obtained by electrospinning and then the twisting process. The obtained PAN nanofiber yarns were stabilized and carbonized and carbon nanofiber yarns were obtained. Then morphological and electrochemical performances of carbon nanofiber yarns were examined. The specific capacitance value of the CNF yarn electrode was measured as 145 F/g at a current density of 0.2 A/g, and it was found that the specific capacitance value increased by approximately 20% up to 500 cycles, then remained approximately constant until 1000 cycles.

Keywords: Supercapacitor, carbon nanofiber, graphene, PEDOT:PSS, polyaniline, elektrospinning.

1. GİRİŞ

1.1 Enerji Depolama Teknolojileri

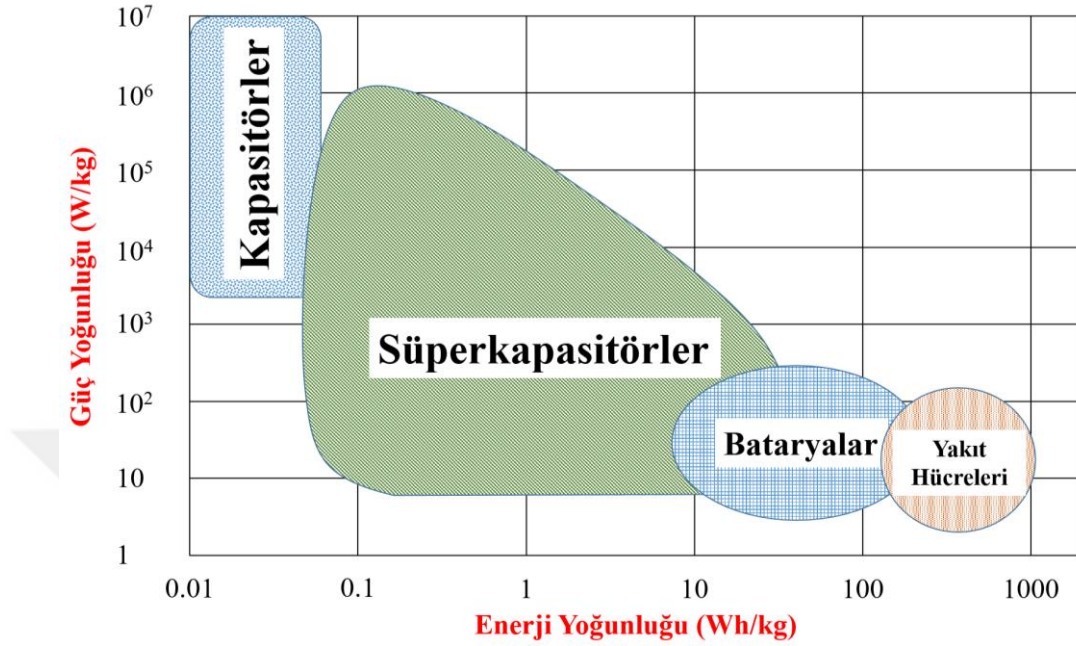
Enerji depolama, daha sonra kullanılmak üzere bir anda üretilen enerjiyi yakalama olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli enerji depolama türleri olmasına rağmen, mekanik, elektrik, elektrokimyasal, termal ve kimyasal enerji depolama yöntemleri ana başlıkları oluşturmaktadır [1]. Enerji depolama, enerji üretimi kadar önemli olmaktadır. Birçok durumda, şu anda üretilen enerjinin kullanılması mümkün olmayabilir veya üretim sırasında atık enerji üretilebilir. Enerji verimliliği açısından, bu enerjinin depolanması ve daha sonra istenen koşullar altında kullanılması önem arz etmektedir. Bu nedenle altta ayrıntıları verilen süperkapasitörler, bataryalar, yakıt pilleri vb. gibi enerji depolama teknolojileri kullanılmaktadır.

1.1.1 Süperkapasitörler

Elektrokimyasal kapasitör veya ultrakapasitör olarak da bilinen süperkapasitörler, uzun ömür (> 100000 döngü), yüksek dinamik şarj yayılımı ve yüksek güç yoğunluğu gibi dikkat çekici özellikleri sayesinde geleneksel dielektrik kapasitörler (yüksek güç çıkışına sahip) ve pil/yakıt hücreleri (büyük miktarlarda enerji depolayabilen) arasındaki güç/enerji boşluğunu doldurabilen bir köprü işlevine sahip enerji depolama cihazlarıdır. Yukarıda bahsedilen üstün özellikleri nedeniyle süperkapasitörler son yıllarda büyük ilgi görmüştür [2–4]. Şekil 1.1'de süperkapasitörlerin güç yoğunluğu (W/kg) ve enerji yoğunluğu (Wh/kg) açısından Ragone enerji araçları grafiğindeki konumu görülmektedir [5]. Ragone grafiği ilk olarak David V. Ragone tarafından pil performanslarının kıyaslanması için kullanılmıştır. Günümüzde ise çok çeşitli enerji depolama araçlarının güç yoğunluklarını kıyaslamak için kullanılmaktadır.

Şarj-depolama aracı olarak süperkapasitörler tasarım ve üretim açısından bataryalar ile benzerlik göstermektedir. Süperkapasitörler iki elektrot, elektrolit ve bu elektrotları birbirinden ayıran ayırıcıdan (seperatör) oluşmaktadır [2].

Elektrot malzemesi süperkapasitörlerin üretiminde en önemli komponentleri oluşturmaktadır ve bu malzemeler yüksek yüzey alanı ve poroziteye sahip nanomalzemelerden üretilmektedir.



Şekil 1.1 : Enerji cihazlarının Ragone grafiği [5].

1.1.1.1 Enerji depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör türleri

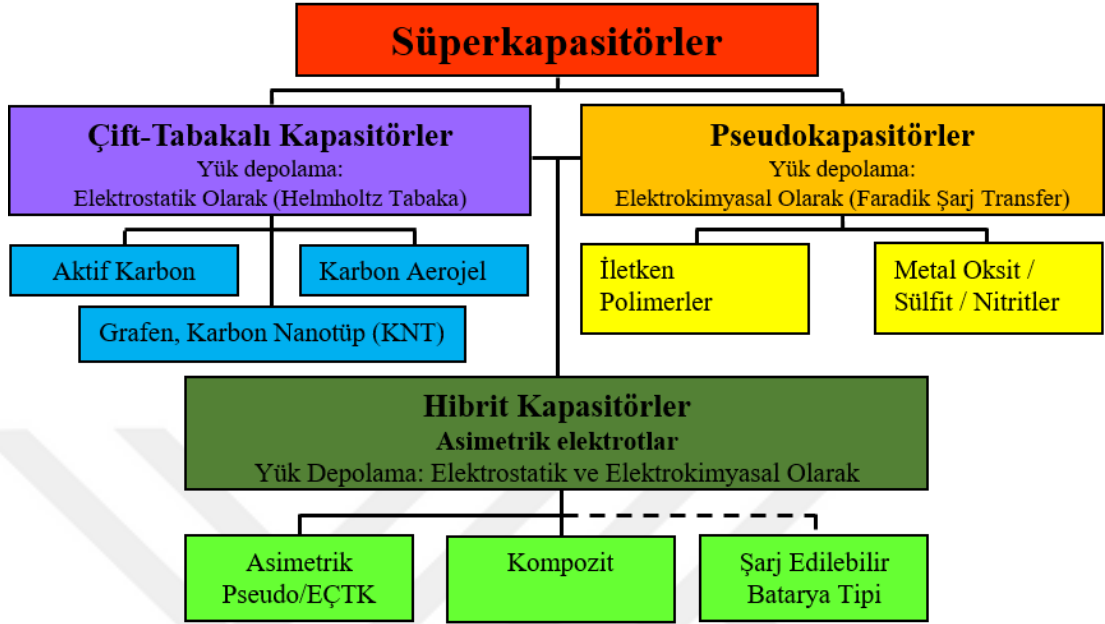
Süperkapasitörler genel olarak 3 kategoriye ayrılmakta olup ilk iki kategorideki kapasitörler birbirinden farklı mekanizmalar ile şarjı depolamaktadır. Bunlardan ilki elektriksel çift tabakalı kapasitörler (EÇTK) (elektrostatik kapasitörler), diğeri ise faradik kapasitörlerdir (pseudokapasitörler). Ayrıca her iki kategorideki malzemelerin bir arada kullanılmasıyla hibrit kapasitörler elde edilmektedir [3]. Şekil 1.2’de süperkapasitörlerin sınıflandırması görülmektedir.

Elektriksel çift tabakalı kapasitörler

Konvansiyonel kapasitörler enerjiyi elektrostatik etkileşimler ile depolayan araçlardır. Bu yapılarda iki plaka arasında dielektrik malzeme yer almakta ve yük bu dielektrik malzeme içerisinde depolanmaktadır. Konvansiyonel kapasitörlerin kapasitans değeri plakaların alanı ve dielektrik katsayısı ile doğru, dielektrik malzeme kalınlığı ile ters orantılıdır.

Elektrik çift tabakalı kapasitörlerin yük depolama mekanizmaları konvansiyonel kapasitörler ile benzerlik göstermektedir. Fakat konvansiyonel kapasitörlerde yük dielektrik malzeme içerisinde depolanırken, EÇTK’lerde yük elektrot ile elektrolit

arayüzeyinde depolanmaktadır. Bu nedenle EÇTK'lerin kapasitans değeri elektrot yüzey alanı ile doğrudan ilgilidir [7, 8]. Elektriksel çift tabaka modelleri Şekil 1.3'te gösterilmektedir.

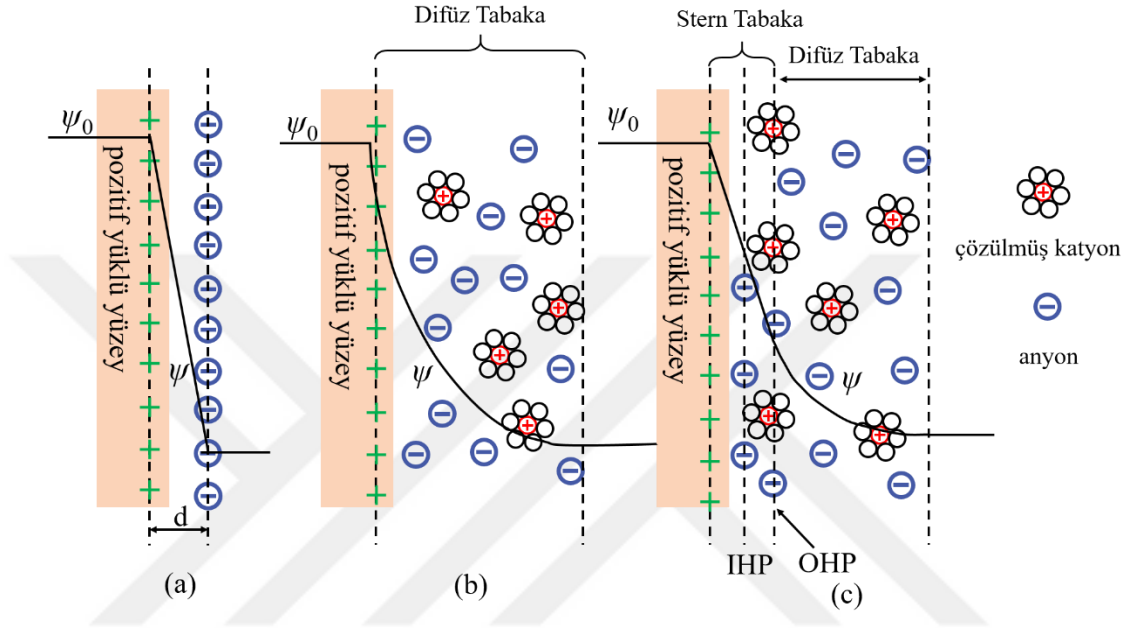


Şekil 1.2 : Enerji depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör tiplerinin şematik gösterimi [6].

Elektriksel çift tabakalı kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak, elektrokimyasal açıdan aktif olmayan karbon nanolif (KNF), grafen, karbon nanotüp, aktif karbon ve bunların kompozitleri gibi karbon bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler elektostatik şarjı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde biriktirerek depolamakta, bu nedenle elektrot malzemesinin yüzey alanının geniş olması büyük önem arz etmektedir. Şarj prosesi boyunca elektronlar negatif elektrottan pozitif elektroda doğru dış yük vasıtasıyla hareket eder. Elektrolit içerisinde ise, anyonlar pozitif elektroda doğru yönelirken, katyonlar negatif elektroda doğru yönelmektedir. Deşarj sırasında ise, tam ters proses işlemektedir. Bu tür süperkapasitörlerde elektrot/elektrolit ara yüzeyinde net iyon değişimi ve iyon transferi olmamaktadır [2, 5, 7].

Çift tabakalı süperkapasitörler ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda geniş yüzey alanı, porozitesi ve üstün stabilitesi sebebi ile aktif karbon birçok çalışmada kullanılmıştır. Teorik olarak, aktif karbonun elektrot olarak kullanıldığı süperkapasitörlerin kapasitans değeri, yüksek olmakla birlikte, pratikte bu teorik değer %10-20'sine erişilebilmektedir. Bunun nedeni, yüzeyindeki mikroporlar sebebi ile iyonların gözenek içlerine ulaşmasının zorlaşması ve elektrolit iyonları tarafından ıslanmasının engellenmesidir [3]. Karbon nanotüpler ise yaklaşık 92 F/g gibi düşük kapasitans

değerleri göstermektedir [9]. Son yıllarda karbon esaslı elektrot olarak, tek atom kalınlığında karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaparak bal peteği örgüsünde dizilmiş hali olan, kendine özgü üstün elektriksel, mekanik, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip grafen elektrotlar üzerine olan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Grafen elektrotlar sayesinde süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu bataryalarına yaklaştırılmaktadır [3].



Şekil 1.3 : Pozitif yüklü bir yüzeydeki elektriksel çift tabaka modelleri **a)** Helmholtz modeli, **b)** Gouy-Chapman modeli, **c)** Stern modeli. IHP iç Helmholtz düzlemini, OHP ise dış Helmholtz düzlemini göstermektedir. IHP, spesifik olarak adsorbe edilmiş iyonların (genellikle anyon) en yakın mesafesini ifade eder, OHP ise spesifik olarak adsorbe edilmemiş iyonlarınkini ifade eder. OHP ayrıca difüz tabakanın başladığı yerdir. d Helmholtz modelinde tanımlanan çift tabaka mesafesidir. ψ_0 ve ψ sırasıyla elektrot yüzeyi ve elektrot/elektrolit arayüzeyindeki potansiyeli ifade etmektedir. Royal Society of Chemistry'den izin ile Ref. [7]'den uyarlanmıştır.

Pseudokapasitörler

Şarjı, elektrostatik olarak depolayan elektriksel çift tabakalı kapasitörlerin aksine, pseudokapasitörler şarjı elektrot ve elektrolit arasında, şarj transferi yoluyla faradik prensiplerde depolamaktadır. Bu şarj depolama prosesi; elektrosorpsiyon, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları (metal oksit elektrotlar için) veya doplama/dedoplama (iletken polimer elektrotlar için) ve araya ekleme adımlarını içermektedir. Bu faradik prosesler pseudokapasitörlerin elektriksel çift tabakalı kapasitörlere kıyasla daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip olmalarına neden olmaktadır [2–5]. Bu tür kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak; metal oksitler (RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 ve Co_3O_4 gibi) ve iletken polimerler (Politiyofen, polianilin, poliprol, PEDOT:PSS gibi)

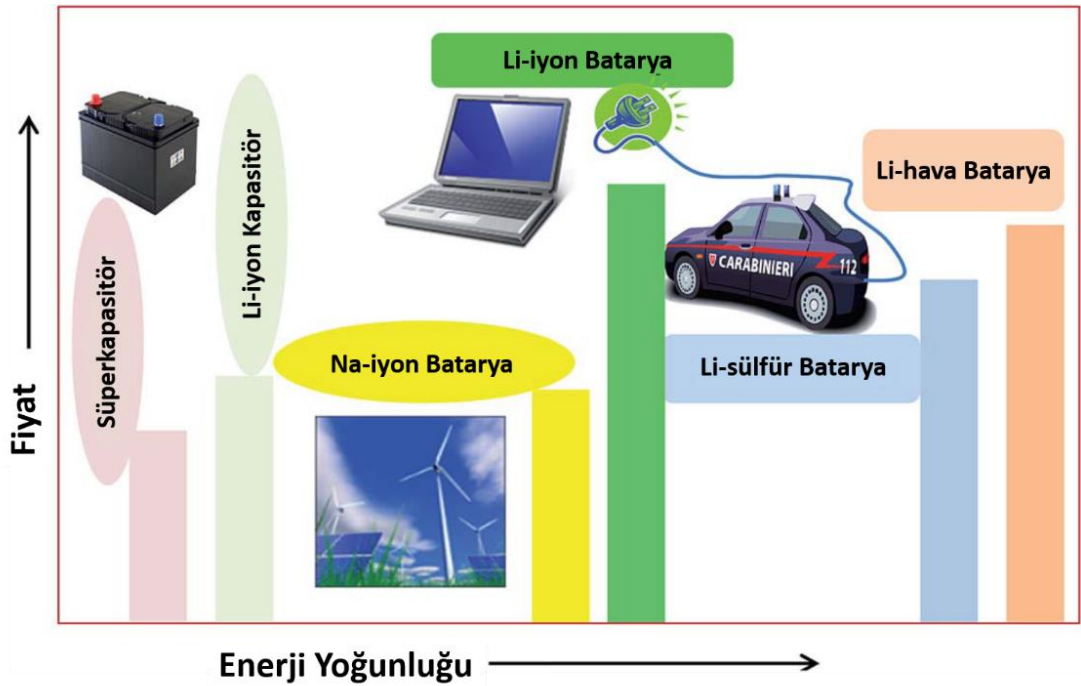
kullanılmaktadır. Fakat bu tür süperkapasitörlerin düşük güç yoğunluğu ve şarj/deşarj prosesi sırasında meydana gelen hacim genişlemesi/büzülmesi sonucunda düşük döngü stabilizasyonu gibi dezavantajları mevcuttur [3].

Hibrit kapasitörler

Her iki tür malzemenin birlikte kullanıldığı hibrit kapasitörler diğer bir kategori olarak sunulmaktadır. Hibrit kapasitörlerde her iki mekanizmanın dezavantajları minimize edilerek, döngü stabilitesinden ve uygun maliyetten ödün vermeksizin EÇTK ile elde edilene göre daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olunabilmektedir [10, 11]. Enerjiyi her iki mekanizma ile de depolaması nedeniyle kapasitans değerlerinde artışa sebep olan bu tür kapasitörlerin daha çok tercih edildiği görülmektedir. Bu nedenle EÇTK'lerin içerisine iletken polimer ya da metal oksit ilave edilerek performansını arttırmaya yönelik çalışmalar her geçen gün artmaktadır [11, 12].

1.1.2 Bataryalar

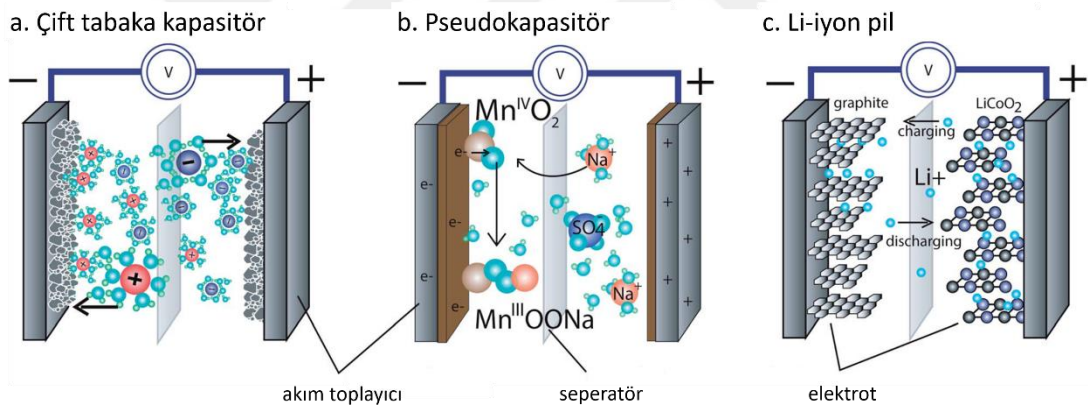
Süperkapasitörler ile bataryalar yapı olarak birbirine benzemekle birlikte, bataryalar süperkapasitörlerden farklı olarak yükü kimyasal enerjiye çevirerek depolayan enerji depolama teknolojileridir. Şekil 1.4'te farklı enerji depolama sistemleri için fiyat-enerji yoğunluğu grafiği görülmektedir.



Şekil 1.4 : Farklı enerji depolama sistemleri için fiyat-enerji yoğunluğu grafiği. Royal Society of Chemistry'den izin ile Ref. [13]'den uyarlanmıştır.

Lityum-iyon batarya teknolojisi, telefon, tablet, laptop gibi taşınabilir elektronikten, elektrikli taşıtlara kadar bir çok alanda kullanılan çok güçlü bir enerji depolama teknolojisidir ve pil pazarının büyük bir kısmını domine etmektedir [14]. Lityum-iyon (Li-iyon) pillerin geliştirilmesi 1912 yıllarına dayanmasına rağmen, Sony tarafından 1991’de geliştirilen LiCoO_2 ’in katot, grafitin anot ve susuz Li tuzunun elektrolit olarak kullanıldığı ticari pillerin piyasaya sürülmesinden sonra hızla yaygınlığı artmıştır [13]. Çok büyük önemi olan Li-iyon teknolojinin bulunması ve geliştirilmesine yaptıkları katkılardan dolayı 2019 Nobel Kimya ödülü John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino’ya verilmiştir. Ayrıca sodyum-iyon, lityum-sülfür, çinko-mangan dioksit, nikel/demir gibi batarya teknolojileri diğer pil teknolojilerindedir.

Bataryaların temel bileşenleri süperkapasitörlere benzer şekilde akım toplayıcı, elektrotlar (anot ve katot), ayırıcı ve elektrolittir. Şekil 1.5’te EÇTK, pseudokapasitör ve Li-iyon pillerin şematize edilmiş temel hali gözükmemektedir.



Şekil 1.5 : a) Karbon EÇTK (solda), b) pseudokapasitör (ortada) ve c) lityum iyon pilin (sağda) temel şematik gösterimi. Tüm cihazların aktif bir materyali (örn. karbon, MnO_2 , LiCoO_2), bir akım toplayıcısı, ayırma membranı ve elektroliti (örn., Na_2SO_4 veya LiPF_6 çözeltileri) vardır. Royal Society of Chemistry’den izin ile Ref. [15]’den uyarlanmıştır.

Çizelge 1.1’de süperkapasitör ve Li-iyon batarya performanslarının kıyaslanması gösterilmiştir.

Li-iyon pil teknolojisinde kullanılan malzemeler oksijen ve neme karşı duyarlı malzemeler olduğu için, pil yapısı oluşturulduktan sonra elektrot malzemelerinin hava ile temasının kesilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde Li bazlı bileşenlerin okside olması sonucu ısı açığa çıkmakta bu da tutuşma ve patlamaya neden olabilmektedir [17, 18].

Çizelge 1.1 : Süperkapasitör ve Li-iyon batarya performanslarının kıyaslanması [16].

Fonksiyon	Süperkapasitör	Li-iyon (Genel)
Şarj Süresi	1–10 saniye	0–60 dakika
Çevirim Ömrü	1 milyon veya 30,000 saat	500 ve yukarı
Hücre Voltajı	2,3-2,75V	3.6V nominal
Spesifik Enerji (Wh/kg)	5 (tipik)	120–240
Spesifik Güç (W/kg)	10,000'e kadar	1,000–3,000
kWh Başına Maliyet	\$10,000 (tipik)	\$250–\$1,000 (büyük sistemler)
Servis Süresi (Endüstriyel)	10-15 yıl	5-10 yıl
Şarj Sıcaklığı	–40 ile 65 °C arası	0 ile 45 °C arası
Deşarj Sıcaklığı	–40 ile 65 °C arası	–20 ile 60 °C arası

1.1.3 Yakıt pilleri

Yakıt pilleri kimyasal bağ enerjisini elektrik enerjisine çeviren, yüksek verimliliğe sahip olması, farklı hidrokarbon kaynaklarını kullanabilmesi, sessiz olması ve çok kısıtlı çevresel etkileri olması nedeni ile son yıllarda büyük ilgi çeken enerji depolama sistemleridir [19]. Temel olarak elektroliz işleminin tersi olarak tanımlanabilmektedir. Bu sistemlerin bazılarında oksijen ve hidrojen yakıt olarak kullanılıp anot (yükseltgenme) ve katotta (indirgenme) meydana gelen reaksiyonlar sonucunda elektriksel akım üretilmektedir.

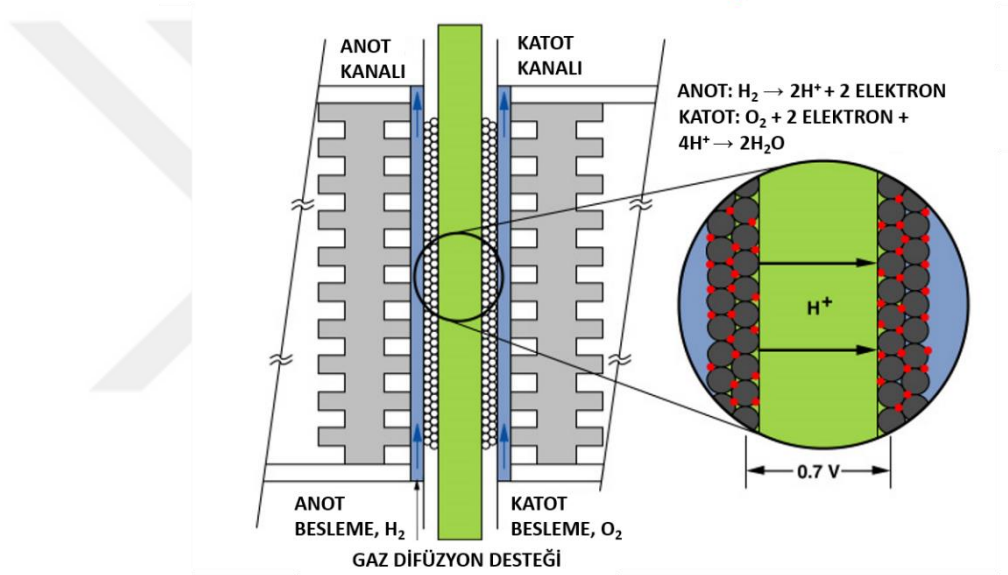
Yakıt pilleri kullandıkları elektrolit çeşitlerine göre sınıflandırılmakta olup bunlar aşağıda sıralanmıştır [20];

- PEMFC : Polimer elektrolit membran yakıt pilleri
- AFC : Alkali yakıt pilleri
- PAFC : Fosforik asit yakıt pilleri
- MCFC : Erimiş karbonat yakıt pilleri
- SOFC : Katı oksit yakıt pilleri

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEFC) içlerinde en yaygın kullanılan yakıt pilleri sınıfını oluşturmakta ve özellikle taşınabilir uygulamalarda, otomotiv alanında ve yerleşik uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır [14, 20]. Birçok yakıt bu sistemlerde kullanılabilmeyle birlikte kolay okside olabilmesi ve yüksek verimliliği nedeniyle hidrojenin yakıt olarak kullanımını oldukça yaygındır. Polimer membranlarda olması gereken özellikler genel olarak yüksek iyonik iletkenlik, ihmal edilebilir

düzyeyde elektriksel iletkenlik, düşük yakıt ve oksidant geçirgenliği, diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk, iyi mekanik dayanım ve uzun ömürlü stabilite olup membran gereksinimleri yakıt pili türüne göre değişmektedir [19]. PEFC yan kesit şematik gösterimi Şekil 1.6’da gösterilmektedir [21].

Yakıt pillerinde kullanılan polimerik membranlar perflorosülfonik asit (PFSA) (ticari adı Nafion), sülfonlanmış poli(eter eter keton) (SPEEK), poli(eter sülfon) (PES) ve poli(benzimidazol) (PBI) gibi polimerlerdir. Literatürde ayrıca Nafion, SPEEK, PES, PBI gibi polimer matrislerin içerisine silika, metal oksit, hetero poliasit, iyonik sıvı, grafen, grafen oksit ve karbon nanotüp (KNT) gibi dolgular katılarak membran performansının artırılması üzerine çalışmalar bulunmaktadır [14].



Şekil 1.6 : Polimer elektrolit yakıt pili (PEFC) kesitinin şematik gösterimi [21].

1.1.4 Diğerleri

Dielektrik kapasitörler elektrik enerjisini elektrik alanı içerisinde depolayan pasif devre elemanlarıdır. İletken iki plaka arasına dielektrik bir malzeme yerleştirilmesi ile elektriksel yükü elektrostatik kuvvetler ile depolayabilen enerji depolama sistemleridir. Çok hızlı şarj/deşarj olabilmeleri çok yüksek güç yoğunluğuna sahip olmalarını sağlamaktadır [22]. Dielektrik malzemeler neredeyse tüm elektronik devrelerin vazgeçilmez bileşeni olan kapasitörlerin en temel bileşenidir. Seramik malzemeler yüksek dielektrik katsayısına sahip olmakla birlikte esnek olmamaları, özgül ağırlıklarının polimerlere kıyasla yüksek olması gibi dezavantajlara sahiptir. Polimer bazlı dielektrik malzemeler ise hafiflik, kolay işlenebilirlik gibi üstün özellikler sebebi ile tercih edilmektedir.

Dielektrik malzemelerin enerji yoğunlukları Denklem 1.1 ile hesaplanmaktadır [22].

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon_\gamma \epsilon_0 E_b^2 \quad (1.1)$$

U_e = Dielektrik malzemenin enerji yoğunluğu

ϵ_0 = Vakum permitivitesi ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)

ϵ_γ = Dielektrik malzeme permitivitesi

E_b = Dielektrik malzeme kırılım voltajı (Breakdown voltage)

Ticari olarak üretilen kapasitörlerde PET ve polietilen naftalat, poliimid (Kapton), poliimid (Upilex), poli(eter imid), floren polyester, çapraz bağlı diviniltetrametildisiloksanebis(benzosiklobüten), polikarbonat, poli (fenilen sülfid), poli (eter eter keton), poli (eter keton keton) gibi polimerik filmler de kullanılmaktadır [23, 24].

Sıradışı bir polimer olan poli(vinilidenflorür) çok yüksek elektriksel kırılım voltajının yanı sıra (>700 MV/m), çok yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon_0 = 12$) sahiptir [24]. Diğer taraftan daha yüksek polarlanabilme yeteneği olan β faz içeriği yüksek yeni PVDF kopolimerleri elde edilmiştir [24]. Poli(vinildiflorür–trifloroetilen) [P(VDF-TrFE)] [25], poli(viniliden florür-trifloroetilen-klorotrifloroetilen) [P(VDF-TrFE-CTFE)] [26], poli(viniliden florür-trifloroetilen-klorofloroetilen) [P(VDF-TrFE-CFE)] [27, 28] gibi yüksek dielektrik özelliğe sahip polimerler ile ilgili detaylı araştırmalar mevcuttur.

Diğer bir kısım enerji depolama mekanizması ise, termal enerji depolamadır ve mekanizmaları temel olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Yaygın termal enerji depolama yöntemleri Çizelge 1.2’de özetlenmiştir [29].

Çizelge 1.2 : Yaygın termal enerji depolama metotlarının özeti.

Termal Enerji Depolama Tipi	Fonksiyonel Prensiptir	Faz	Örnekler
Duyulur Isı	Mümkün olan en yüksek ısı kapasitesiyle ortamın sıcaklık değişimi	Sıvı	Sıcak su, organik sıvılar, erimiş tuzlar, sıvı metaller
		Katı	Metaller, mineraller, seramikler
Gizli Isı	Faz değişiminin temel ısı	Sıvı-Katı Katı-Katı	Nitrürler, klorürler hidroksitler

Birincisine “duyulur ısı (sensible heat)” denir [1]. Bu mekanizmada, malzemeye enerji eklendiğinde, malzemedeki sıcaklık artışı meydana gelmektedir. Malzemedeki artan

sıcaklıkta depolanan ısı, farklı ısı transfer mekanizmalarıyla (radyasyon, konveksiyon veya iletim yoluyla) daha soğuk bir malzemeye veya ortama aktarılır. İkinci termal ısı depolama mekanizması “gizli ısı (latent heat)” olarak adlandırılır ve maddelerin faz değişimi sırasında ortamdan ısı alma veya serbest bırakma mekanizmasına dayanır. Bu amaçla inorganik veya organik faz değiştirici malzemeler kullanılır [1, 29].

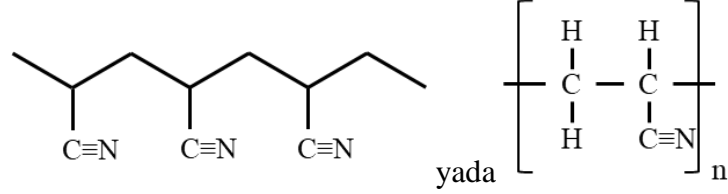
1.2 Karbon Nanolifler

Karbon lifler sahip oldukları çok yüksek dayanım/ağırlık oranı, mükemmel kimyasal dayanım, üstün elektriksel ve termal iletkenlik gibi özellikler sebebi ile ileri mühendislik uygulamaları için endüstrinin ilgisini çekmektedir [30]. Karbon lifler, lif takviyeli kompozit imalatında yüksek performanslı kompozitler üretmek için, otomotiv, havacılık, askeri savunma, enerji, makine, ve spor ekipmanları endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [31–35]. Karbon lifler belirli katalizörler yardımıyla hidrokarbon kaynaklarının dekompozisyonu ile üretilebilmekle birlikte, bu metot büyük ölçekli üretimler için uygun değildir. En yaygın kullanılan üretim metodu, çeşitli polimer öncülerinin lif haline getirilmesi ve sonrasında termal işlemler uygulanması prosesine dayanmaktadır [30].

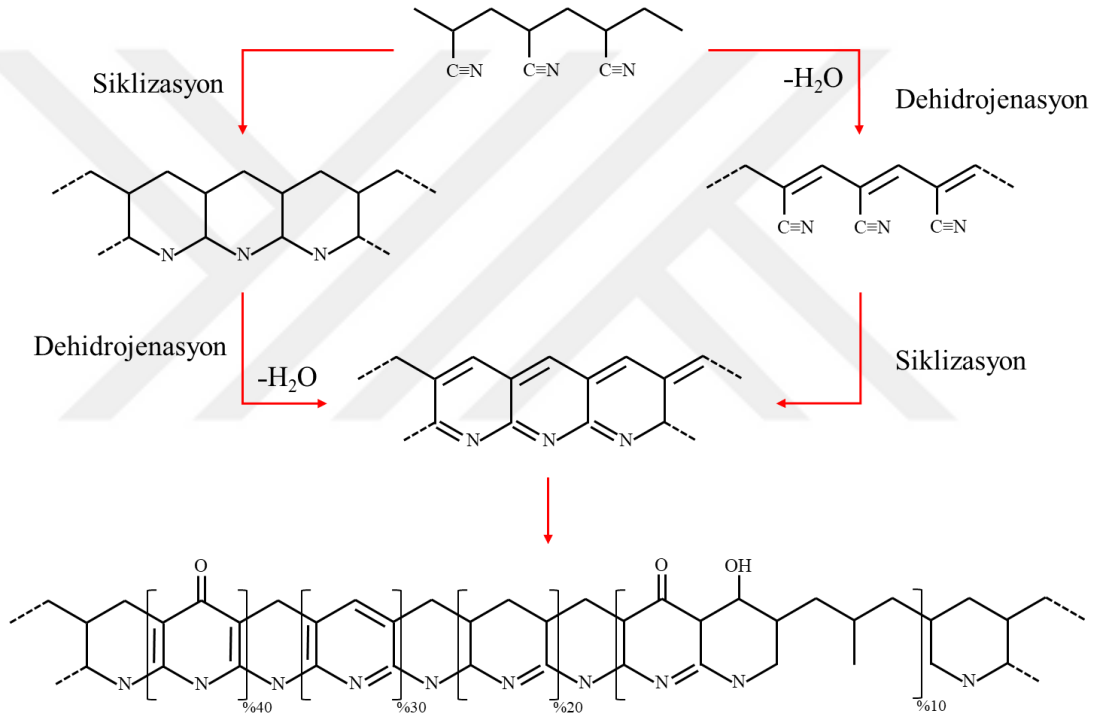
Karbon nanolifler ise geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliği, düşük üretim maliyeti, kolay ölçeklenebilirlik, ayarlanabilir yapı, etkili iyon difüzyon yolları, yüksek elektrik iletkenliği, esneklik ve serbest-duran yapı (free-standing structure) gibi avantajları sayesinde süperkapasitörler, şarj edilebilir piller, boya duyarlı güneş pilleri, kataliz, sensörler, adsorpsiyon-desorpsiyon membranları ve biyomedikal gibi birçok alanda kullanım imkanı bulan nanomalzemelerdir [36–51].

Buhar büyümesi (vapor growth) veya plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (plasma-enhanced chemical vapor deposition) teknikleri karbon nanolif üretiminde kullanılabilen üretim teknikleridir, fakat yüksek maliyet, büyük ölçekte üretim zorluğu gibi sebeplerden dolayı kullanımı yaygın değildir. Elektroüretim tekniği polimer nanoliflerin üretilmesinde etkili, yaygın, çok yönlü ve nispeten basit bir yöntemdir [39, 52, 53]. Her ne kadar lignin [54–56], selüloz [57, 58], polibenzimidazol [59, 60] ve poliimid (PI) [59, 61–63] gibi polimerler hammadde olarak kullanılabilse de, poliakrilonitril (PAN) kolay elektroüretilebilirlik ve yüksek karbon verimi nedeniyle karbon nanolif üretiminde en yaygın polimer başlangıç malzemesidir [36, 45–48, 64, 65]. PAN’ın kimyasal yapısı Şekil 1.7’de gösterilmektedir. Karbon nanolifler, PAN

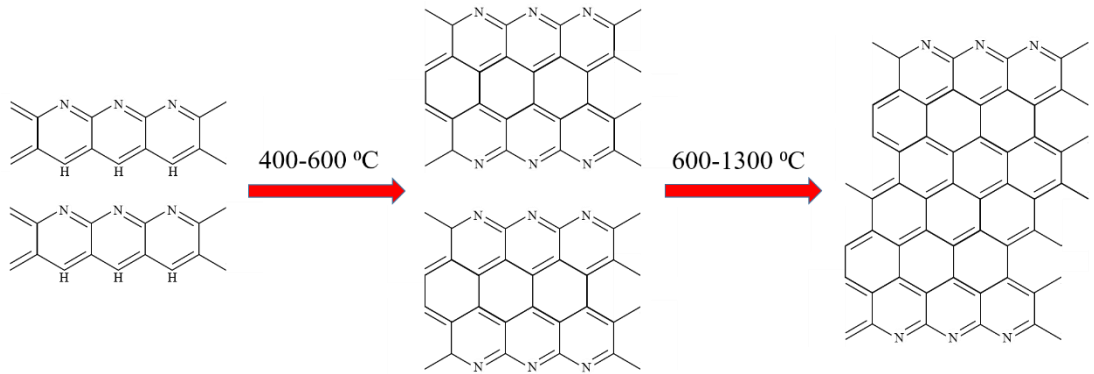
nanoliflerinin (PAN NF) oksijen atmosferinde orta sıcaklıklarda (~200-300 °C) stabilize edilmesinden ve inert atmosferde (azot, argon vb.) yüksek sıcaklıklarda (~900-1500 °C) karbonizasyonu sonrasında elde edilir [66]. Stabilizasyon prosesinde PAN kimyasal yapısındaki öngörülen kimyasal değişim Şekil 1.8'te [67], karbonizasyon sırasında meydana gelen yapı değişimi ise Şekil 1.9'te görülmektedir [68].



Şekil 1.7 : PAN kimyasal yapısı.



Şekil 1.8 : Stabilizasyon prosesinde PAN kimyasal yapısındaki öngörülen değişim [67].



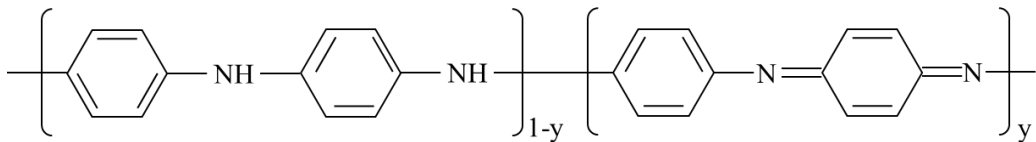
Şekil 1.9 : Karbonizasyon prosesinde PAN kimyasal yapısındaki değişim [68].

1.3 İletken Polimerler

Uzun yıllar polimerler çok iyi dielektrik özellik göstermeleri, hafiflikleri, ucuz olmaları ve çok çeşitli olmaları sebebi ile elektronik endüstrisinde elektriksel izolasyon ve koruyucu malzeme olarak kullanılmıştır [69]. Bu durum 1977 yılında ilk iletken polimer olan poliasetilenin keşfi ile değişmiştir. İletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmalar Dr. Alan J. Heeger, Dr. Alan G. MacDiarmid ve Dr. Hideki Shirakawa'ye 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır. İletken polimerlerin keşfi sonrasında poliasetilen, polianilin, poli(3,4-etilendioksitiyofen), polipirol gibi iletken polimerlere elektrot ve aktif malzeme olarak enerji ve elektronik araçlarda çok farklı uygulama alanları açılmıştır. İletken polimerler yüksek iletkenlik, iyi şarj yoğunluğu, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik gibi avantajları nedeniyle ön plana çıkmaktadır [70, 71]. İletken polimerler içerisinde polianilin (PANI), politiyofen (PT), polipirol (PPy) gibi iletken polimerler üzerine oldukça yoğun araştırmalar yapılmaktadır [72–75].

1.3.1 Polianilin

Polianilin, kolay sentezlenebilme, monomerinin ucuz olması, ayarlanabilir yapıya sahip olma (tunable structure) (iletkenliği manipüle edilebilir) ve diğer iletken polimerlere kıyasla daha iyi çevresel stabilite gibi üstün özellikler sebebi ile iletken polimerler arasında ön plana çıkmaktadır [76, 77]. Şekil 1.10'da PANI'nin kimyasal yapısı görülmektedir. Farklı oksidasyon durumları ve doplanmalarına bağlı olarak birbirinden farklı yapıda polianilin formları bulunmaktadır. Kimyasal yapıdaki bu farklılıklar polimerin farklı renk ve elektriksel iletkenliğe sahip olmasına neden olmaktadır [78]. Bu farklılıkları sebebi ile PANI yaygın olarak sensör uygulamalarında kullanılmaktadır.

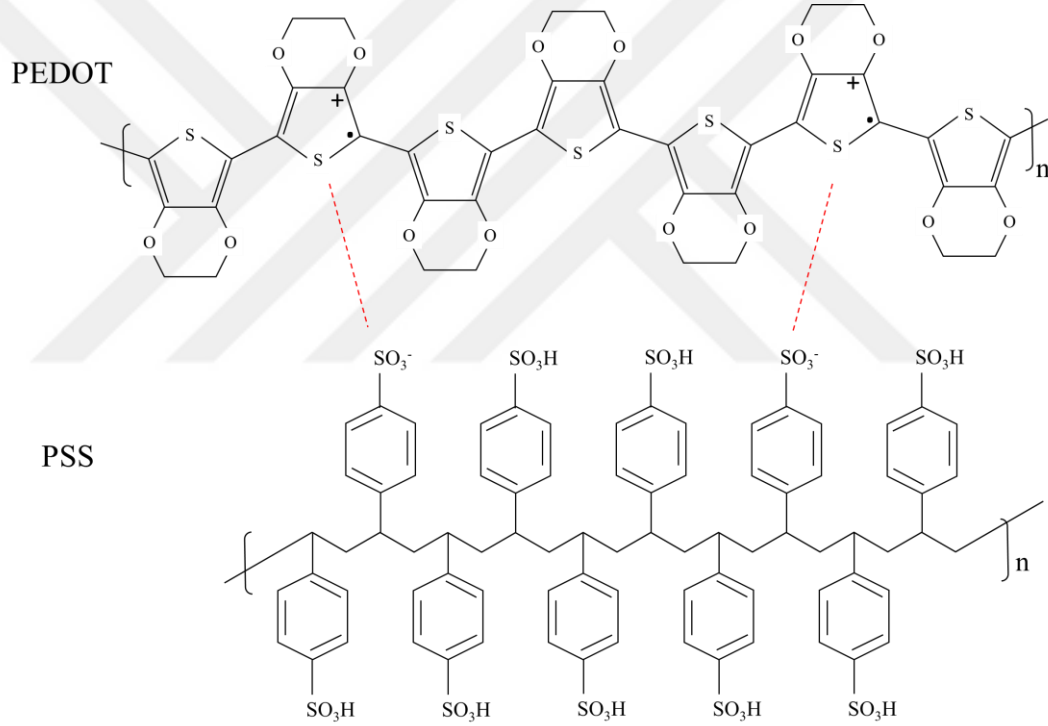


Şekil 1.10 : PANI kimyasal yapısı [76].

1.3.2 Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS)

Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS) pozitif yüklü konjüge PEDOT ile negatif yükü doyumlanmış PSS polimerinden oluşmaktadır. PEDOT:PSS'in

kimyasal yapısı Şekil 1.11’de gösterilmektedir. PSS bir çeşit polimer yüzey aktif madde gibi davranmakta ve PEDOT polimerinin su ve diğer çözücülerde çözünmesini sağlamaktadır [79]. PEDOT:PSS’in sulu çözeltisi çeşitli kimyasal şirketleri tarafından farklı ticari isimler ile ticarileştirilmiştir. Bunlar Bayer AG ve H.C. Starck tarafından Baytron® ismiyle, Clevious™ tarafından Heraeus ismiyle, Agfa tarafından ise Orgacon™ ismiyle üretilmektedir [80]. PEDOT:PSS, yüksek elektriksel iletkenlik, iyi çevresel kararlılık, şeffaflık, kolay işlenebilirlik, çözelti bazlı işlemlerle uygulanabilirlik ve suda çözünürlük gibi avantajları nedeniyle güneş pilleri, optoelektronik cihazlar ve şeffaf elektrot uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [81, 82]. Son yıllarda ise PEDOT:PSS’in süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılabilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır [72, 83–86].

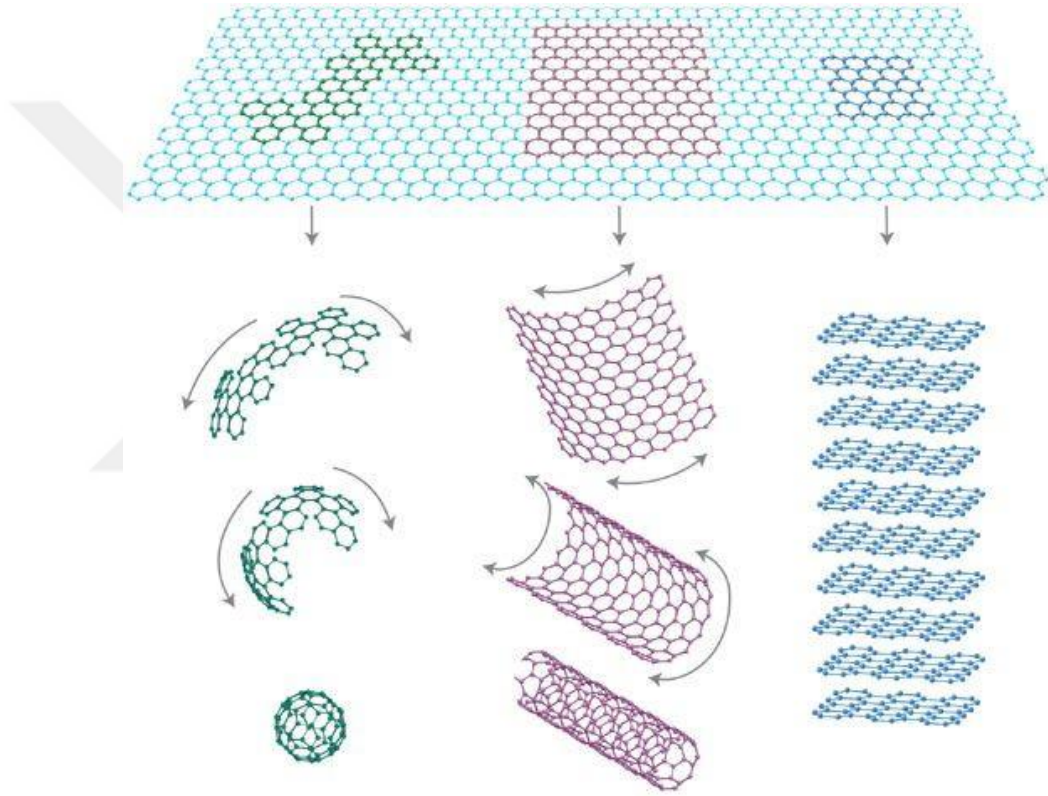


Şekil 1.11 : PEDOT:PSS kimyasal yapısı [79, 87].

1.4 Grafen ve Türevleri

Grafen, 2 boyutlu tek tabaka halindeki sp^2 -hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının bal peteği örgüsü halinde paketlenmiş formu olarak tanımlanmaktadır. Geim ve Novoselov derlemelerinde [88] grafeni karbonun bütün grafitik formlarının anası olarak tanımlamaktadır. Şekil 1.12’de görüldüğü üzere, grafen tabakasının sarılması ile 0-boyutlu fulleren elde edilirken, yana doğru yuvarlanması ile 2-boyutlu karbon nanotüp (KNT), üst üste tabakalar halinde dizilmesi ile de 3-boyutlu grafit elde

edilmektedir. Sadece bir atom kalınlığında olan grafenin Young modülü 1 TPa ve içsel kuvveti (intrinsic strength) 130 GPa'dır [89]. Bu çok üstün mekanik özelliklerin yanında, grafen 108 A/cm² gibi yüksek bir akım yoğunluğuna [90], çok yüksek elektriksel iletkenliğe (10⁷-10⁸ S/m) [91] ve 5000 W/m K gibi yüksek bir termal iletkenliği sahiptir [92]. Aynı zamanda, 2600 m²/g gibi çok yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir [93]. Bahsedilen bu üstün özellikler dolayısı ile son yıllarda, en çok araştırma yapılan konular arasında yer almakta ve süperkapasitörler, bataryalar, polimer nanokompozitler, güneş pilleri, transparan elektrotlar, OLED'ler, sensörler gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [94].



Şekil 1.12 : Grafen diğer boyutlardaki tüm grafitik karbon malzemeleri için 2 boyutlu yapı malzemesidir. Top haline bükülerek 0-boyutlu bucky küresi elde edilirken, silindirik formda katmanması ile 1-boyutlu karbon nanotüp, üst üste istiflenmesi ile de 3-boyutlu grafit elde edilir. [88]'den izin alınarak yeniden basılmıştır. Telif Hakkı 2007, Springer Nature.

Grafen çok farklı metotlar ile üretilebilmektedir, bu metotlarından bazıları yukarıdan-aşağıya prensibi ile hareket etmekte ve grafitten yola çıkarak grafen elde etme metotlarını içermektedir, diğer metotlar ise aşağıdan-yukarıya prensibini izlemekte ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniği gibi karbon kaynağından yola çıkarak grafen eldesi temeline dayanmaktadır [95]. Grafen; mekanik, termal, sıvı-faz eksfoliasyonu ve CVD gibi farklı yöntemler ile elde edilebilmekte [96, 97] fakat bu metotlar büyük

ölçekli üretimler için uygun olmamaktadır. Bu nedenle endüstriyel ve akademik birçok çalışmada grafen eldesinde 2 adımlı yükseltgenme-indirgenme üretim metodu tercih edilmektedir. Bu iki-adımlı metotta öncelikle grafit kuvvetli asit ve oksitleyiciler yardımı ile grafen oksite dönüştürülerek tabakalarına ayrılmakta (bu metot Hummers metodu olarak anılmaktadır), daha sonra grafen oksit yüzeyindeki fonksiyonel grupları indirgeyici kimyasallar kullanılarak yüzeyindeki fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmaktadır [98]. Bu sayede oksitlenme sırasında bozulan grafen tabakaları büyük oranda onarılabilmektedir [99].

Şekil 1.13'te grafen sentez teknikleri, yöntemin ve elde edilen grafenin belirgin özellikleri ile birlikte gösterilmektedir. Ayrıca her bir yöntem ile elde edilen grafen malzemesinin günümüzde ve gelecekteki muhtemel kullanım alanları da gösterilmektedir [95].



Şekil 1.13 : Grafen sentezinde yaygın olarak kullanılan klasik yöntemleri ve anahtar özellikleriyle birlikte mevcut ve gelecekteki uygulamalarının bir arada şematik gösterimi. Ref. [95]'den uyarlanmıştır.

Hummers ilk olarak 1958'de dendiği metodunda grafiti, sülfürik asit içerisinde potasyum permanganat ve sodyum nitrat ile okside etmeyi başarmıştır [100]. Sonraki yıllarda bu metot üzerine birçok çalışma yapılmış potasyum permanganatın oksitleyici olarak kullanıldığı sülfürik asit/fosforik asit karışımı içerisinde gerçekleştirilen Hummers metodu [97] gibi versiyonları ile grafitin oksidasyon prosesi geliştirilmiştir. Bu metotta, oksidant cinsi ve miktarı, reaksiyon süresi ve gerçekleştirildiği çözücü ortamı, elde edilen grafen oksidin özelliklerini etkileyen faktörlerdir [98].

Grafen oksitin indirgenmesi için farklı metotlar geliştirilmiştir, bunların başlıcaları: kimyasal, elektrokimyasal, fotokatalitik ve yüksek sıcaklıkta termal indirgenmedir [98, 99]. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi için hidrazin yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte son yıllardaki çevreci kaygılar sebebi ile L-askorbik asit gibi alternatifleri üzerine de birçok araştırma yapılmaktadır [99, 101–103].

Carbon dergisi editörleri tarafından 2013 yılında yayınlanan makalede değinildiği üzere, literatürde iki-boyutlu karbon malzemelerin isimlendirilmesi konusunda bazı sorunlar bulunmaktadır [104]. Bazı yazarlar elde ettikleri malzemeleri grafen olarak isimlendirirken başka bir yazarın aynı malzeme için, indirgenmiş grafen oksit (İGO), grafen tabaka, grafen nanoplaka, çok katmanlı grafen veya birkaç katmanlı grafen gibi farklı isimlendirmeler kullandığına literatürde rastlanmaktadır. Aşağıda özetlenen birçok çalışmada da aynı durum söz konusudur. Elde edilen malzemelerin isimlendirilmesinde hala bir fikir birliğine varılamadığından aynı malzemeler farklı makalelerde farklı isimlerle karşımıza çıkabilmektedir. Bu tez kapsamında grafen oksitin termal indirgenmesi sonucu elde edilen malzeme grafen olarak isimlendirilecektir.

1.5 Süperkapasitör Performans lmleri

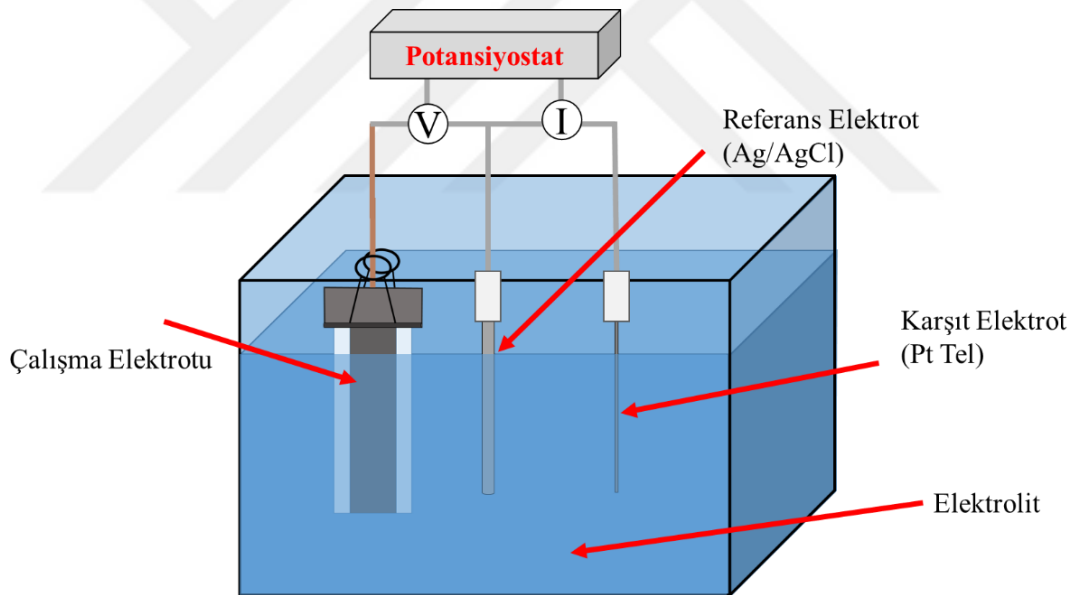
Süperkapasitör performans ölçümlerinde çoğunlukla elektrot performansının belirlendiği 3 elektrot sistemi ve elektrotların biraraya getirilerek elde edilen süperkapasitör araçlarının (devices) performansının ölçüldüğü 2 elektrot sistemi kullanılmaktadır.

1.5.1 Hücre tasarımları

1.5.1.1 3-elektrot sistemi

Bu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot, karşıt elektrot elektrolit içerisine daldırılarak potansiyostat cihazı ile ölçüm alınmaktadır. Test sırasında potansiyel değişimine karşı akım değerleri ya da belirli bir akım karşısında potansiyelde meydana gelen değişim kaydedilmektedir [8].

Referans elektrotlar farklı potansiyel değerlerinde sabitlenmiştir ve en yoğun kullanılan referans elektrotlar, normal hidrojen elektrot (NHE), gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) ve doymuş kalomel elektrottur (SCE). Karşıt elektrot çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyonu potansiyeli ayarlayarak dengelemektedir ve bu amaçla platin elek, platin tel veya grafitik çubuk gibi yüksek iletkenlikte ve inert olan malzemeler kullanılmaktadır [8]. 3-elektrot sisteminin şematik gösterimi ve tez kapsamında kullanılan düzenek sırasıyla Şekil 1.14 ve Şekil 1.15'te görülmektedir.

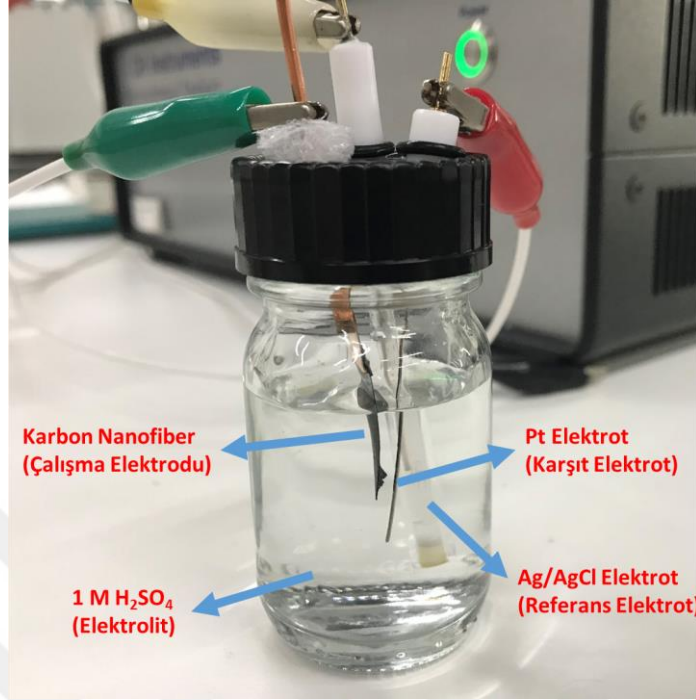


Şekil 1.14 : 3-elektrot sisteminin şematik gösterimi. Ref [105]'den esinlenerek tekrar çizilmiştir.

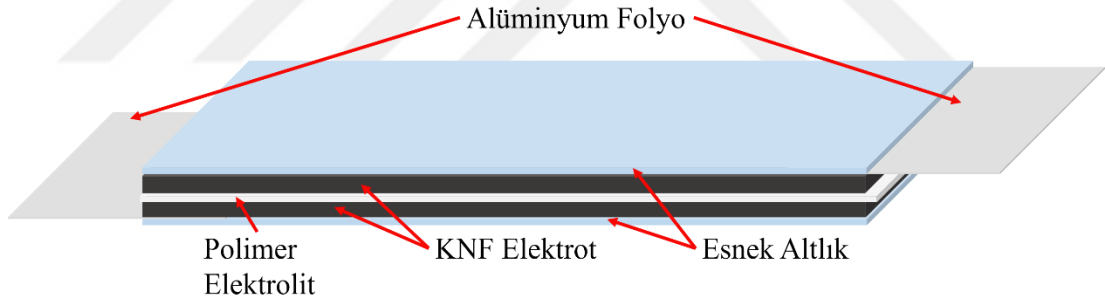
1.5.1.2 2-elektrot sistemi

2-elektrot sistemi süperkapasitör araçların (devices) performansının belirlenmesinde kullanılmaktadır. 2 elektrot arasında yerleştirilen ayırıcı sayesinde kısa devre engellenmekte ve elektrolit ile ıslatılmaktadır. Toplayıcı elektrotlardan kontak alınarak potansiyostat kullanılarak süperkapasitör performansı belirlenmektedir. Ayrıca jel elektrolitlerin hem elektrolit hem de ayırıcı görevi gördüğü katı-hal

süperkapasitörlerde mevcuttur. Şekil 1.16'da katı-hal süperkapasitörler şematik gösterilmiştir.



Şekil 1.15 : Çalışmalarda kullanılan 3-elektrot sistemi.



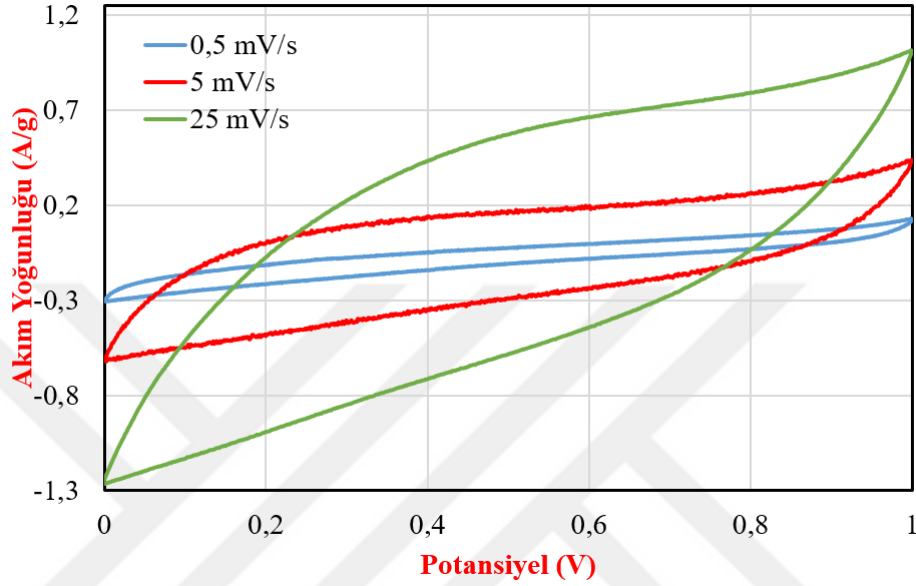
Şekil 1.16 : Katı-hal süperkapasitörlerin şematik gösterimi.

1.5.2 Kapasitans ölçümleri

1.5.2.1 Döngüsel voltametre

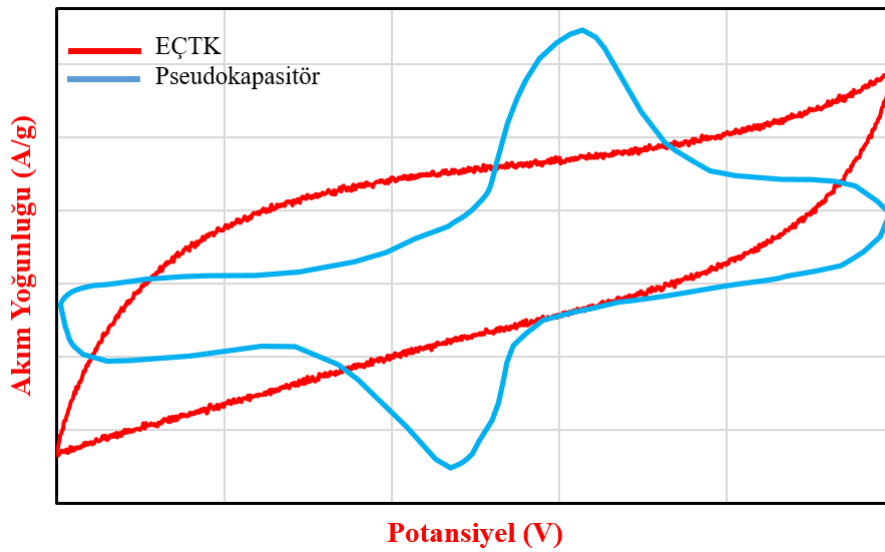
Döngüsel voltametre (cyclic voltametre (CV)) yönteminde, belirli bir voltaj aralığında ve sabit tarama hızında (sabit potansiyel artış hızı) ileri ve geri yönde potansiyel değiştirilerek akımda meydana gelen değişim ölçülmektedir. Potansiyel aralığı kullanılan elektrolit çözeltisinin operasyon stabilitesi dikkate alınarak belirlenir. Elektrot malzemesinin türüne göre elde edilen CV eğrilerinin karakteristiği değişmektedir. İdeal EÇTK elektrotların dikdörtgen şeklinde eğriler göstermesi gerekirken çoğunlukla elektrotların idealden uzak olması sebebi ile yarı-dikdörtgen

eğriler gözlenmektedir. Pseudokapasitörlerde ise ayrıca redoks pikleri görülmektedir. Tarama hızı eğri karakteristiğini ve kapasitans değerini en çok etkileyen değişkendir. Tarama hızı azaltıldıkça kapasitör performansı ideale yaklaşmaktadır. Tarama hızı artması ile eğri karakteristiği idealden uzaklaşmaktadır. Tarama hızının değişmesi ile elde edilen CV eğrilerinin farklılığı Şekil 1.17’de görülmektedir.



Şekil 1.17 : Farklı tarama hızlarında elde edilen CV eğrileri.

CV eğrilerinin (potansiyel-akım grafikleri) altında kalan alan kullanılarak süperkapasitör elektrot veya süperkapasitör araçların kapasitans değerleri hesaplanmaktadır. Şekil 1.18’de örnek CV eğrisi görülmektedir.



Şekil 1.18 : Tipik CV eğrileri a) EÇTK b) pseudokapasitör.

CV eğrisi kullanılarak spesifik kapasitans Denklem 1.2’de gösterildiği gibi hesaplanabilmektedir [8, 106–111].

$$C_s = \frac{\int I(V)dV}{2mv\Delta V} \quad (1.2)$$

Burada; C_s (F/g) spesifik kapasite, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı ve ΔV (V) potansiyel aralıktır.

1.5.2.2 Galvanostatik şarj/deşarj (GCD)

Galvanostatik şarj/deşarj testinde elektrot malzemesi belirli bir potansiyel aralığında, sabit akım altında şarj vedeşarj edilmektedir. Bu işlem sırasında zamana göre potansiyelde meydana gelen değişim ölçülmektedir.

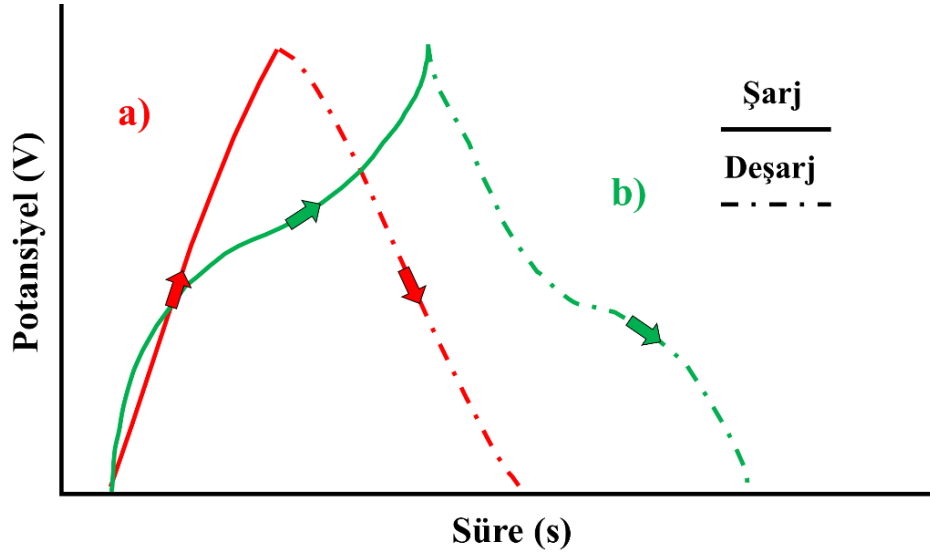
EÇTK’lerin ideal GCD eğrileri lineer bir eğri gösterirken, pseudokapasitif malzemelerin GCD eğrileri redoks pikleri sebebi ile lineerlikten uzaktır. GCD eğrilerindeki farklılık sebebi ile kapasitans hesabında farklı formülasyonlar kullanılmaktadır. EÇTK karakteristiği gösteren GCD eğrilerinde spesifik kapasitans Denklem 1.3 [112, 113] kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_{sc} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (1.3)$$

Pseudokapasitörlerde ise GCD lineer olmayan bir karakteristik göstermesi sebebi ile Denklem 1.4 [114–117] kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır.

$$C_{sc} = \frac{2I \times \int Vdt}{m\Delta V^2} \quad (1.4)$$

Burada; C_{sc} (F/g) GCD eğrisinden hesaplanan spesifik kapasite, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık ve Δt (s)deşarj zamanıdır, I (A)deşarj akımı. EÇTK ve pseudokapasitörlerin şematik GCD eğrilerinin gösterimi Şekil 1.19’da görülmektedir.



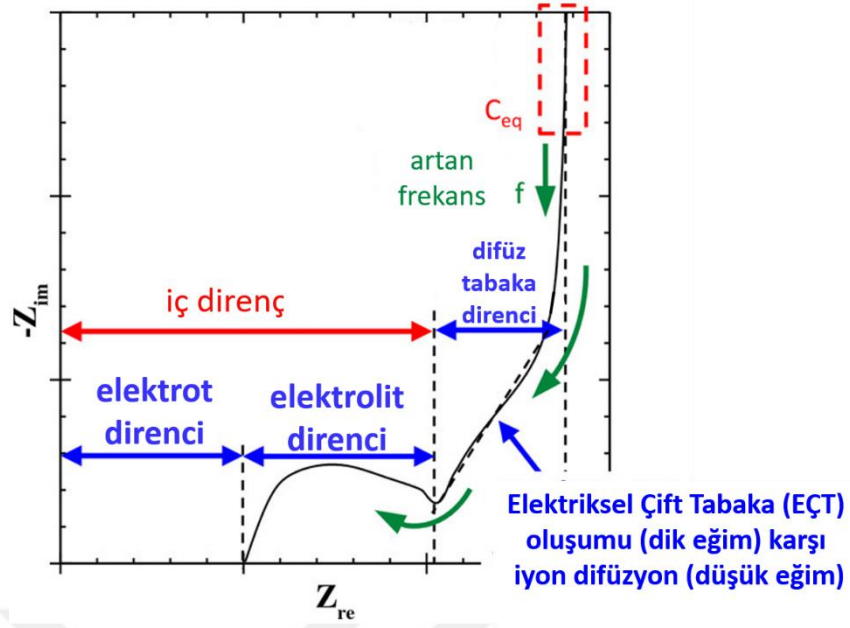
Şekil 1.19 : GCD eğrilerinin şematik gösterimi a) EÇTK, b) pseudokapasitör. Ref [8]'ten esinlenerek çizilmiştir.

1.5.2.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi diğer bir önemli analiz tekniğidir. CV ve GCD'nin aksine analiz denge halinde (açık devre potansiyelinde) ve geniş frekans aralığında gerçekleştirilir (örneğin 1 mHz - 1 MHz). Analiz sonucunda elde edilen impedans verileri yaygın olarak iki şekilde sunulmaktadır. Bunlar faz açısı (Φ) ve mutlak impedans modülünün ($Z(f)$) frekansın bir fonksiyonu olarak ifade edildiği Bode grafiği ve daha yaygın olarak kullanılan farklı frekanslardaki gerçek ($Z(f)'$) ve sanal empedans ($-Z(f)''$) değerlerinin grafiğe geçirildiği Nyquist grafiğidir [2, 118].

Elektrot malzemelerinin gözenek yapısı, çift katmanlı şarj/deşarj işlemlerindeki kinetikler ve iyon taşınması hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlayan Nyquist grafiğinin yüksek frekans bölgesinde neredeyse yarı dairesel çizgi ve düşük frekans bölgesinde neredeyse dikey çizgi olması ideal kapasitansı göstermektedir [50, 119].

Nyquist eğrisinin Z_{re} eksenini ilk kestiği nokta eşdeğer seri direnci (R_{ESR}) temsil etmektedir, oluşan yarı dairenin çapıda elektrot elektrolit arayüzeyindeki şarj transfer direncini göstermektedir [120–123]. Örneğin, küçük bir çap, elektrot malzemesi içinde daha düşük direnci ve hızlı iyonik difüzyonu temsil etmektedir. Diğer yandan, dikey çizginin eğimi, düşük frekans bölgesindeki elektrolit çözeltisinde elektroda doğru yük aktarım hızını sembolize etmektedir [121–123]. Örnek bir Nyquist grafiği Şekil 1.20'de gösterilmektedir.



Şekil 1.20 : Örnek bir Nyquist grafiği. İzin alınarak Ref. [124]'den uyarlanmıştır. Telif hakkı (2018) American Chemical Society.

1.6 Tezin Amacı

Tezin amacı ticari olarak süperkapsitörlerde kullanılan aktif karbon bazlı elektrotlara alternatif, karbon nanolif elektrotların elektrokimyasal performanslarının çeşitli modifikasyon işlemleri ile geliştirilip esnek, serbest durabilen, hafif alternatif süperkapsitör elektrotların geliştirilmesidir.

İlk bölümde genel literatür taraması ve kavramlar hakkında detaylı bilgi aktarılmıştır. İkinci bölümde PAN nanolif üretimi sırasında etki eden parametreler ve sonrasında karbon nanolif üretimi sırasındaki işlem parametreleri optimize edilmiştir.

Üçüncü bölümde karbon nanolif elektrotların yüzey gözenekliliği ve dolayısıyla yüzey alanı artırılarak karbon nanolif elektrotların elektrokimyasal performansları geliştirilmiştir. Bu amaçla, PAN/PVA hibrit nanolifler üretilmiştir. Sonrasında PVA yapıdan çözünerek ve/veya termal işlemler sırasında uzaklaştırılarak nanolif yüzeyinde gözenekler elde edilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla PVA kullanılarak karbon nanolif yüzeyinde gözeneklilik elde edilmesi üzerine ilk çalışmadır.

Dördüncü bölümde PEDOT:PSS iletken polimeri kolay, hızlı ve büyük ölçekle üretime uygun olan daldırarak kaplama metodu ile karbon nanolif elektrot yüzeylerine farklı kalınlıklarda kaplanmış ve elde edilen hibrit süperkapsitör elektrotların performansına etkisi incelenmiştir.

Beşinci bölümde çok yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, geniş yüzey alanı ve üstün mekanik özelliklere sahip grafen nanomalzemesi karbon nanolif içerisine farklı oranlarda katılarak, grafen konsantrasyonunun karbon nanolifin elektrokimyasal performansına etkisi incelenmiştir. Sonrasında en yüksek performans gösteren %10 grafen oksit ilaveli karbon nanolif numunesi yüzeyine donmuş çözelti ortamında gerçekleştirilen, çok daha geniş yüzey alanına sahip hiyerarşik yapıda polianilin vakum yardımcı süzme yöntemiyle yapıya entegre edilmiş ve hem grafen hem de PANI katkılı karbon nanolifin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Altıncı bölümde ise PAN nanolif ön ve arka yüzeyine farklı oranlarda grafen oksit elektrosprey yöntemi ile kaplanmıştır. Grafen oksit kaplı PAN nanoliflerin yüzeyindeki grafen oksit, stabilizasyon işlemi sonrasında indirgenerek grafene dönüşmüştür. Termal işlemler sırasında nanolif çaplarında meydana gelen azalmalar sebebi ile, karbon nanolif yüzeyleri grafen kaplı çok pürüzlü yapılar olarak elde edilmiştir. Grafenin yüksek elektriksel iletkenliği ve karbon nanolif yüzeylerinde oluşturduğu pürüzlülük sebebi ile karbon nanolif elektrotların elektrokimyasal performansları geliştirilmiştir.

Yedinci bölümde de şerit halinde üretimi gerçekleştirilen PAN nanolifler bükülerek iplik haline getirilmiş sonrasında stabilize ve karbonize edilerek, karbon nanolif iplik elde edilmiştir. Elde edilen karbon nanolif ipliklerin morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve giyilebilir elektronik uygulamalarındaki ufuk açıcı etkisi gözlemlenmiştir.

Gerçekleştirilen tez kapsamında genel olarak karbon nanolif elektrotlar çeşitli fiziksel veya kimyasal modifikasyon işlemlerine tabi tutularak ham karbon nanolif süperkapasitör elektrotların elektrokimyasal performanslarının gelişimi incelenmiştir.

2. SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROTLAR İÇİN KARBON NANOLİF ÖNCÜSÜ OLARAK POLİAKRİLONİTRİL NANOLİF ÜRETİMİNİN OPTİMİZASYONU

2.1 Giriş

Karbon nanolifler; nanoboyutta çaplara sahip, süperkapasitörler, şarj edilebilir piller, boya duyarlı güneş pilleri, kataliz, sensörler, adsorpsiyon - desorpsiyon membranları ve biyomedikal gibi birçok alanda kullanım imkanı bulan, bu nedenle de son yıllarda büyük ilgi çeken nanomalzemelerdir [38–43, 46, 51]. Karbon nanolifler her ne kadar buhar büyümesi (vapor growth) veya plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (plasma-enhanced chemical vapor deposition) teknikleri ile üretilebilse de, en yaygın üretim, düşük maliyet, süreklilik, basit ve kolay kontrol edilebilen üretim prosesi nedeniyle poliakrilonitril (PAN) nanolif başlangıç malzemesinin stabilizasyon ve karbonizasyonu ile gerçekleştirilir [39, 125, 126].

Nanolif üretiminde en yaygın kullanılan metot elektroüretim (elektrospinning, elektroçekim) yöntemidir ve genel olarak eriyikten elektroüretim ve çözelti bazlı elektroüretim olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Çözelti bazlı elektroüretim yöntemi poliakrilonitril (PAN), poli(viniliden florür) (PVDF), poli(vinil alkol) (PVA), poliamid 6,6, polikaprolakton (PCL), poli(viniliden florür-ko-heksaflüoropropilen) (PVDF-ko-HFP) ve termoplastik poliüretan (TPU) gibi birçok polimerden nanolif üretilebilmesi ve nanolif özelliklerinin daha kolay kontrol edilebilmesi sebebi ile ön plana çıkmaktadır [127–135]. Çözelti bazlı elektroüretim yönteminde nanolif morfolojisine etki eden parametreler sıcaklık, nem, çözelti viskozitesi (polimer konsantrasyonu), uç ile toplayıcı elektrot arası mesafe, besleme hızı ve uygulanan potansiyel olarak listelenebilir [136–138]. Optimum proses parametrelerinin belirlenmesi istenen özelliklerde nanolif elde edilebilmesi için önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, polimer konsantrasyonu, mesafe, besleme hızı ve uygulanan voltajın PAN nanoliflerin morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir. Üretim hızı, sürekliliği ve nanolif morfolojisi dikkate alınarak belirlenen optimum üretim parametreleri

kullanılarak PAN nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen PAN nanolifler 300 °C'de 90 dk hava ortamında stabilize edildikten sonra 1000 °C'de 3 saat argon atmosferinde karbonize edilerek karbon nanolifler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen PAN nanolif (PAN NF), stabilize PAN nanolif (St-PAN NF) ve karbon nanoliflerin (KNF) kimyasal, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

2.2 Malzeme ve Yöntem

2.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şangay, Çin) temin edilmiştir. N, N-dimetilformamit (DMF, ağırlıkça >%99) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır ve ilave saflaştırılma yapılmadan temin edildiği gibi kullanılmıştır.

2.2.2 PAN nanolif üretiminin optimizasyonu

2.2.2.1 Polimer solüsyonunun hazırlanması

Gerekli olan miktardaki PAN, DMF içerisine ilave edilerek 80 °C'de gece boyu karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çalışmada DMF içerisinde ağırlıkça %7,5, %10, %12,5 ve %15 PAN içeren polimer çözeltileri kullanılmıştır.

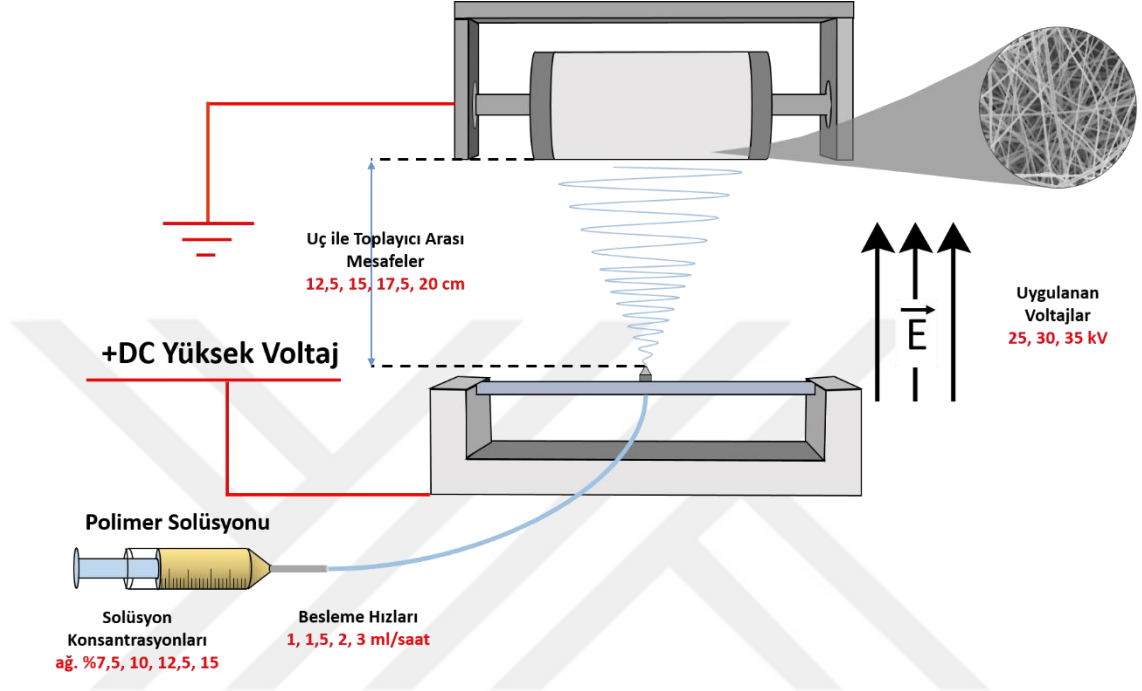
2.2.2.2 Elektroüretim parametrelerinin optimizasyonu

Inovenso Nanospinner 24 elektroüretim cihazı nanolif üretimi için kullanılmıştır. Elektroüretim yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.1'te gösterilmektedir. Bu çalışmada 4 farklı etkenin nanolif üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için 4 farklı polimer konsantrasyonu (ağırlıkça %7,5, 10, 12,5, 15), 4 farklı mesafe (12,5, 15, 17,5, 20 cm), 4 farklı besleme hızı (1, 1,5, 2, 3 ml/saat), 3 farklı voltaj değeri (25, 30, 35 kV) kullanılarak nanolifler üretilmiştir. Çizelge 2.1'de listelenen elektroüretim koşulları, nanolifli yapı üretiminde kullanılmıştır.

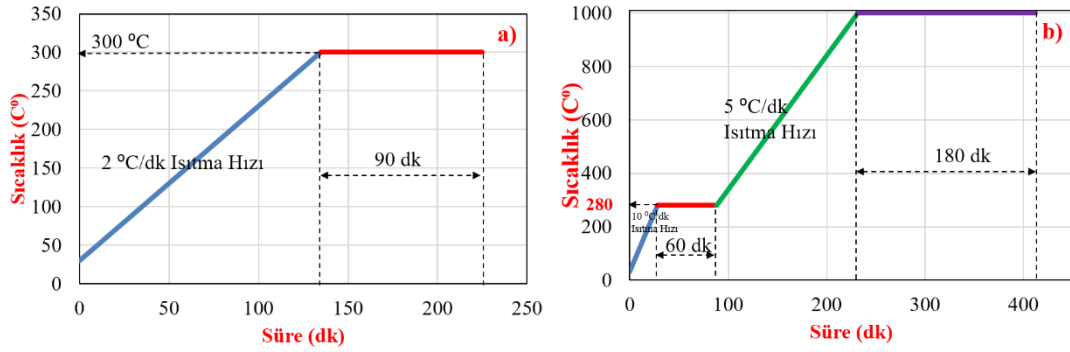
2.2.3 Karbon nanolif üretimi

Yukarıda belirlenen şartlar arasında %7,5 PAN, 28 kV voltaj, 17,5 cm mesafe ve 2 ml/saat besleme hızı optimum elektroüretim şartları olarak belirlenip PAN nanolifler üretilmiştir. Elde edilen PAN nanolifler hava ortamında 2 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C'ye kadar ısıtılıp, 300 °C'de 90 dk bekletilerek stabilize edilmiştir. Stabilize edilen PAN nanolifler tüp fırın içerisinde argon atmosferinde kademeli olarak ısıtılarak

karbonize edilmiştir. Önce 10 °C/dk ısıtma hızı ile 280 °C'ye kadar ısıtılmış ve 1 saat beklenmiş, sonrasında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C'ye kadar ısıtılmış ve 1000 °C'de 3 saat bekletilmiştir. İşlem sonunda karbon nanolifler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyon sırasında zaman-sıcaklık profili Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan elektroüretim prosesinin şematik gösterimi.



Şekil 2.2 : a) Stabilizasyon ve b) karbonizasyon sırasında sıcaklık-süre profili.

2.2.4 Malzeme karakterizasyonu

Nanoliflerin kimyasal yapısı Smart Orbit-Diamond model ATR aparatı ile Thermo scientific Nicolet i550 model FT-IR spektrofotometre cihazı ile 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte 4000-400 cm⁻¹ frekans aralığında karakterize edilmiştir. Nanoliflerin morfolojisi alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 3 kV ayarlanmış alan emisyonlu elektron tabancası ve 3 mm çalışma

mesafesinde incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır. Nanoliflerin termal özellikleri Perkin Elmer-STA6000 (Perkin Elmer, Waltham, MA, ABD) termogravimetrik analizör ile 30-900 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında analiz edilmiştir.

Çizelge 2.1 : PAN nanolif üretiminin elektroüretim parametreleri.

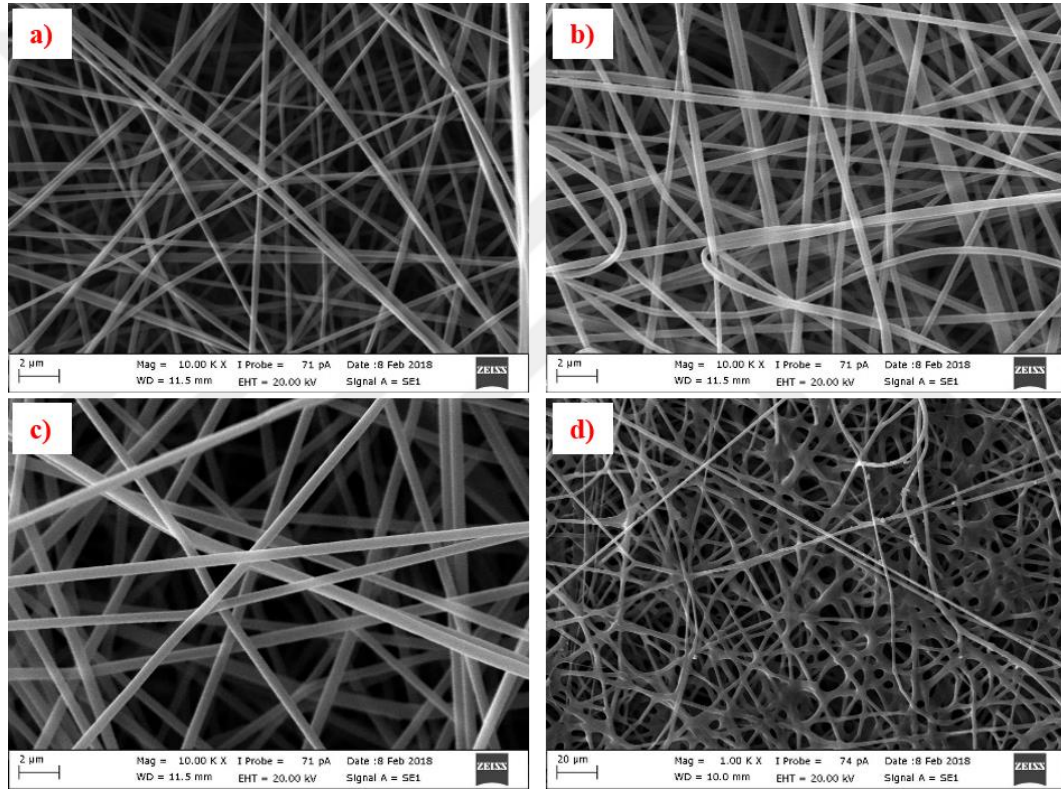
	Örnek Adı	Değişken Parametre		Sabit Parametre	
		Konsantrasyon (%)	Mesafe (cm)	Besleme Hızı (ml/saat)	Voltaj (kV)
Konsantrasyon Etkisi	S1	%7,5	20 cm	2 ml/saat	30 kV
	S2	%10	20 cm	2 ml/saat	30 kV
	S3	%12,5	20 cm	2 ml/saat	30 kV
	S4	%15	20 cm	2 ml/saat	30 kV
Mesafe Etkisi	S5	12,5 cm	%12,5	2 ml/saat	30 kV
	S6	15 cm	%12,5	2 ml/saat	30 kV
	S7	17,5 cm	%12,5	2 ml/saat	30 kV
	S3	20 cm	%12,5	2 ml/saat	30 kV
Besleme Hızı Etkisi	S8	1 ml/saat	%12,5	15 cm	30 kV
	S9	1,5 ml/saat	%12,5	15 cm	30 kV
	S6	2 ml/saat	%12,5	15 cm	30 kV
	S10	3 ml/saat	%12,5	15 cm	30 kV
Uygulanan Voltaj Etkisi	S11	25 kV	%15	20 cm	2 ml/saat
	S4	30 kV	%15	20 cm	2 ml/saat
	S12	35 kV	%15	20 cm	2 ml/saat
Optimum Örnek	S13	28 kV	%7,5	17,5 cm	2 ml/saat

2.3 Bulgular ve Tartışmalar

Nanolif morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biri solüsyon viskozitesidir. Solüsyon viskozitesi polimer konsantrasyonu ve polimerin molekül ağırlığı ile doğru orantılıdır. Solüsyon viskozitesinin belli bir değerin altında olması sonucunda düzgün nanoliflerin elde edilemediği ve boncuklanma gözlemlendiği literatürdeki

çalışmalarda görülmektedir [139–143]. Ayrıca viskozitenin çok yüksek olması da lif oluşumunu olumsuz etkilemekte ve nanolif çaplarının artmasına sebep olmaktadır.

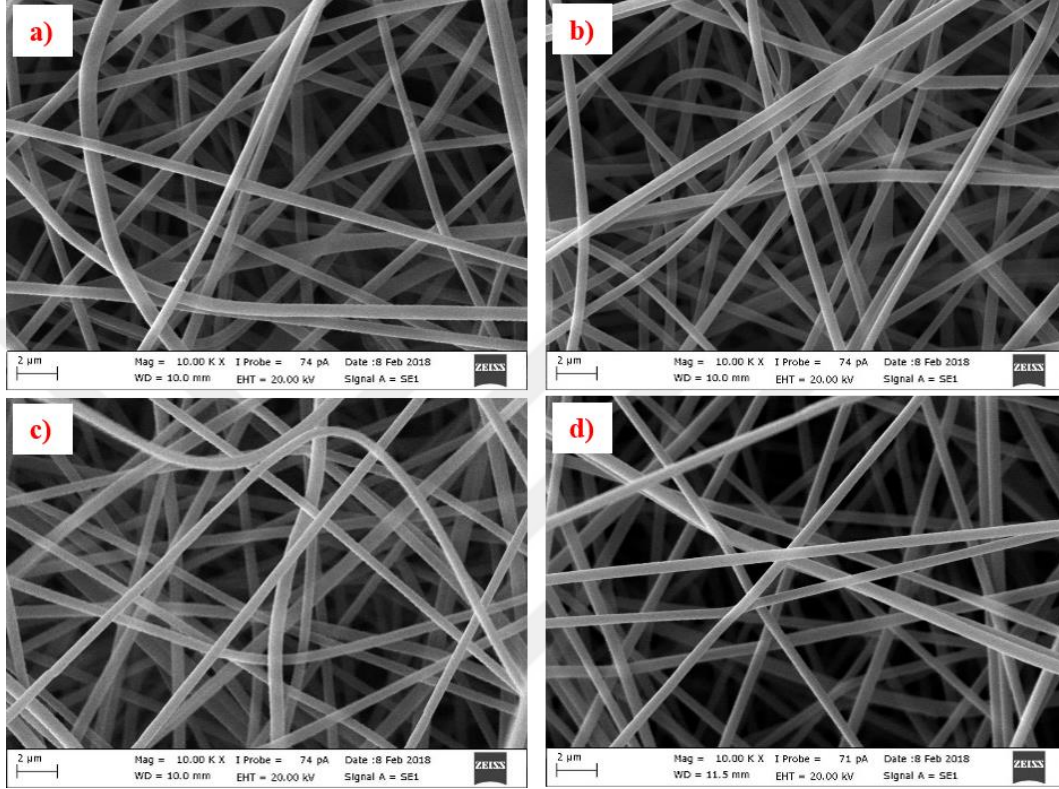
şekil 2.3, farklı polimer konsantrasyonlarında (%7,5, %10, %12,5, %15) PAN çözeltilerinden elde edilen PAN nanoliflerinin SEM görüntülerini göstermektedir. S1, S2 ve S3 daha homojen ve düzgün nanolif yüzeylere sahipken, S4 rneğinde lif kalınlıklarının arttığı ve nanoliflerin kesişim noktalarında perdelerin oluştuğu görülmektedir. Nanoliflerin ortalama çapları şekil 2.5-a’da gösterilmektedir. S1, S2, S3 ve S4 numunelerinin çapları sırasıyla 275 ± 57 , 334 ± 67 , 575 ± 101 , 1925 ± 401 nm olarak ölçülmüştür. Çözeltideki polimer konsantrasyonu artışının viskoziteyi arttırdığı ve sonuç olarak da, bunun nanolif çapı üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmektedir.



şekil 2.3 : Farklı polimer konsantrasyonlarında üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü
a) S1 (10k x), b) S2 (10k x), c) S3 (10k x), d) S4 (1k x).

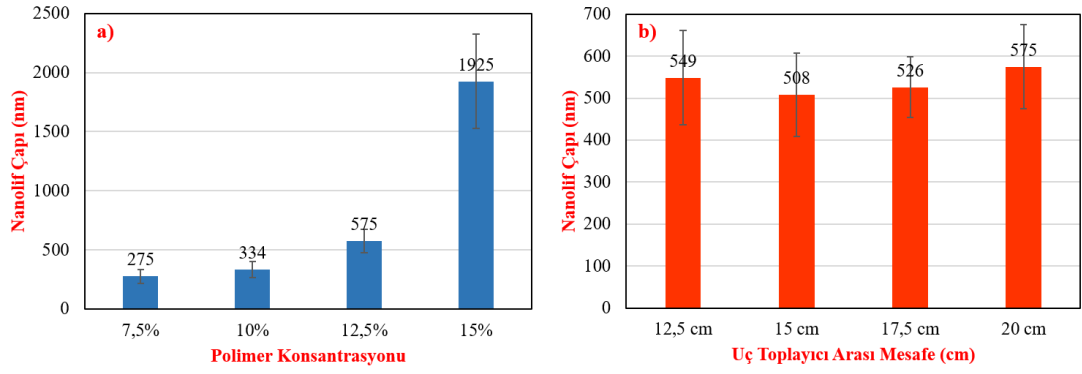
şekil 2.4’te farklı uç ile toplayıcı arası mesafelerde üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri görülmektedir. Elde edilen tüm nanoliflerin düzgün ve homojen olduğu gözlemlenmiştir. şekil 2.5-b’de farklı mesafelerde üretilen nanoliflerin ortalama çapları görülmektedir. S5, S6, S7, S3 çapları sırası ile 549 ± 113 , 508 ± 99 , 526 ± 72 , 575 ± 101 nm olarak ölçülmüştür. Literatürdeki bazı çalışmalarda mesafe artışının nanolif çapını düşürdüğünden bahsetmesine rağmen, bizim yaptığımız çalışmada belirgin bir etki gözlemlenmemiştir [144, 145]. Standart sapmalar göz önüne

alındığında, 12,5 cm ile 17,5 cm arasında bir azalma eğilimi ortaya çıkmaktadır, ancak 20 cm mesafede üretilen nanolifler en kalın nanoliflerdir. Farklı zamanlarda üretilmesi nedeniyle kontrol edemediğimiz sıcaklık ve nem gibi parametrelerin neden olduğu etkinin, uç toplayıcı arası mesafenin neden olan etkiyi baskılamış olabileceği düşünülmektedir.

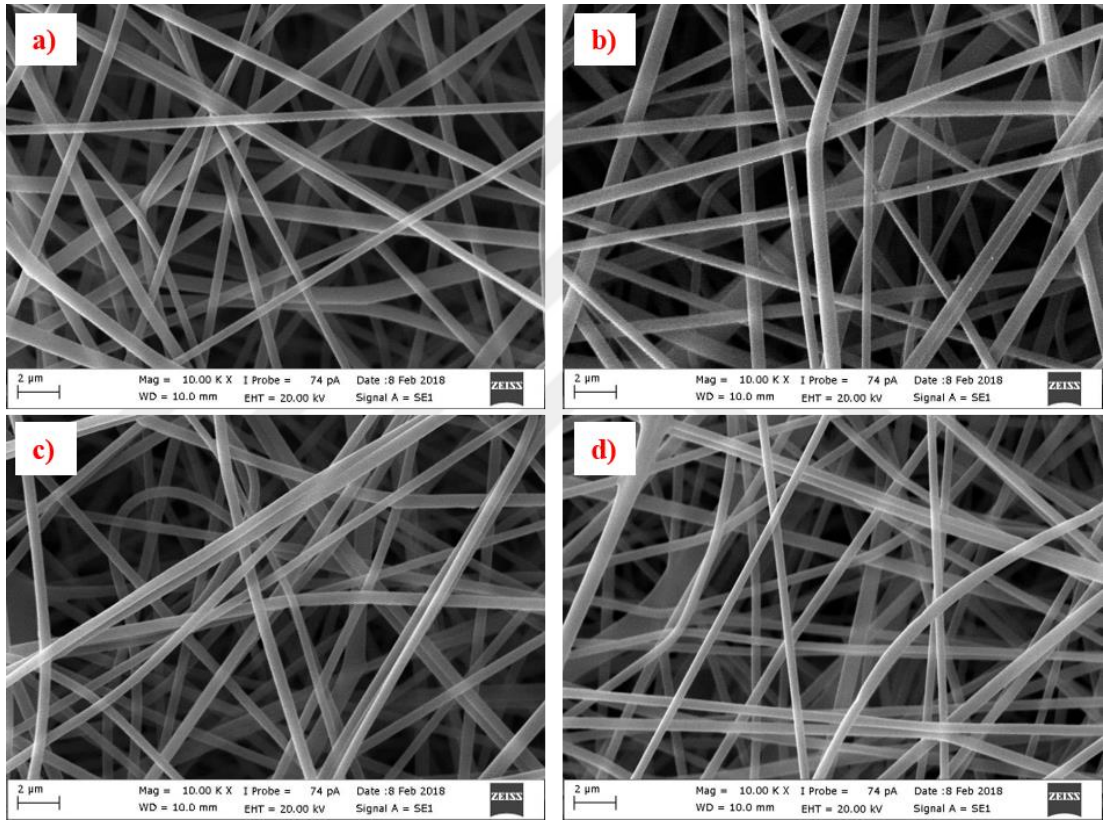


Şekil 2.4 : Farklı uç ile toplayıcı arası mesafelerde üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü **a)** S5 (10k x), **b)** S6 (10k x), **c)** S7 (10k x), **d)** S3 (10k x).

Şekil 2.6’da farklı besleme hızlarındaki nanoliflerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 2.8-a’da ise nanolif çapları grafiklenmiş ve nanolif çapları sırası ile 560 ± 151 , 587 ± 153 , 508 ± 99 , 496 ± 99 nm olarak ölçülmüştür. Literatürde birçok çalışmada besleme hızındaki artışın nanolif çapını arttırdığı belirtilmektedir [146–149]. Bununla birlikte, nanolifler konusundaki deneyimlere dayanarak, bu etkinin her besleme hızı artışında görülmediği söylenebilmektedir. Bu artış doğrudan uç çapı ve cihaz konfigürasyonu ile ilgilidir. Kullandığımız cihaz ile aşağıdaki belirtilen besleme hızı farklılıklarında anlamlı bir ilişki gözlenmemiştir. Bu çap artışının çok daha yüksek besleme hızı farklılıklarında gözlemlenmesi mümkündür. Öte yandan, bazı çalışmalarda besleme hızındaki artışın nanolif çapını azalttığı belirtilmiştir [137].



Şekil 2.5 : a) Polimer konsantrasyonu ve b) uç toplayıcı arası mesafenin nanolif çapı üzerine etkisi.

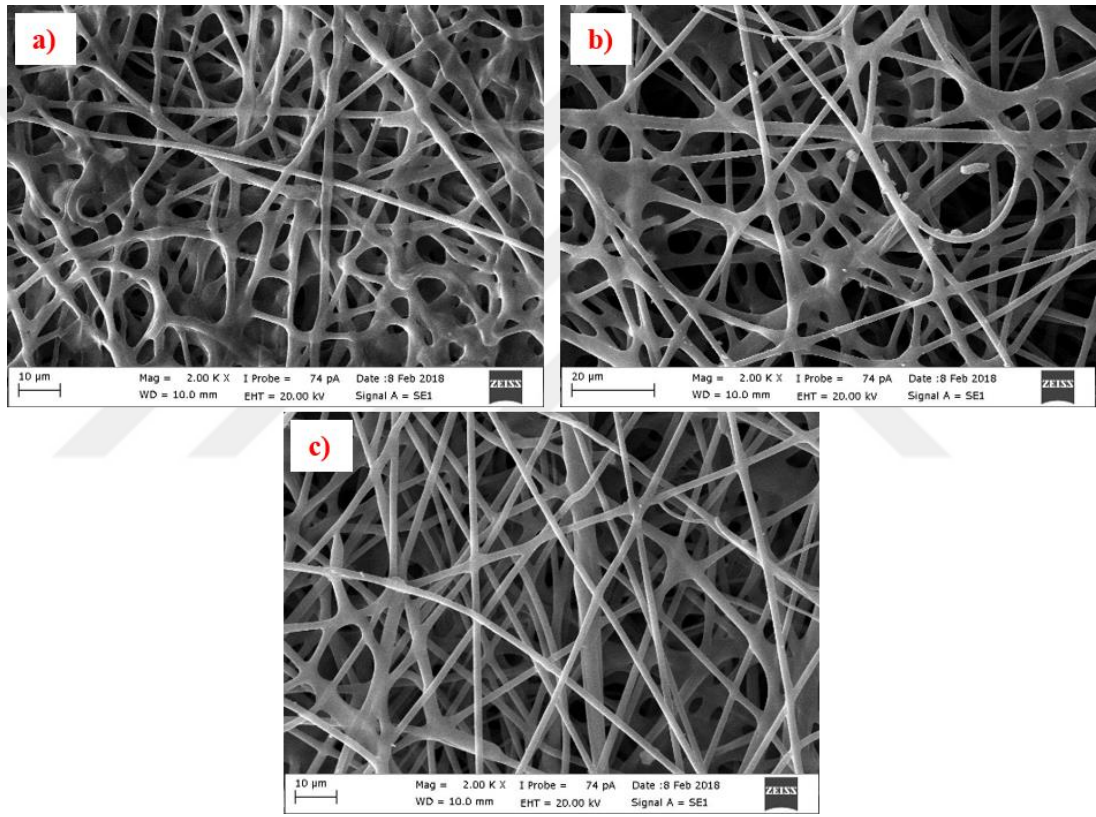


Şekil 2.6 : Farklı besleme hızlarında üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü a) S8 (10k x), b) S9 (10k x), c) S6 (10k x), d) S10 (10k x).

Elektroüretim prosesinin diğer bir önemli parametresi uygulanan voltajdır. Uygulanan voltaj değerinin başlangıç damlacık oluşumu, besleme hızı ve viskoziteyi etkilediğinden bahsedilmektedir [150]. Polimer damlacığına uygulanan elektrik alanı damlacığın yüzey gerilimini yenerek jet oluşturmasını sağlamaktadır [151]. Nanolif morfolojisi uygulanan voltajın kontrol edilmesi ile manipüle edilebilmektedir. Uygulanan voltajın artması genellikle nanolif çapının azalmasına neden olmaktadır [136, 150, 152, 153]. Fakat kritik voltaj değeri geçildiği zaman uçuş zamanı azaldığı

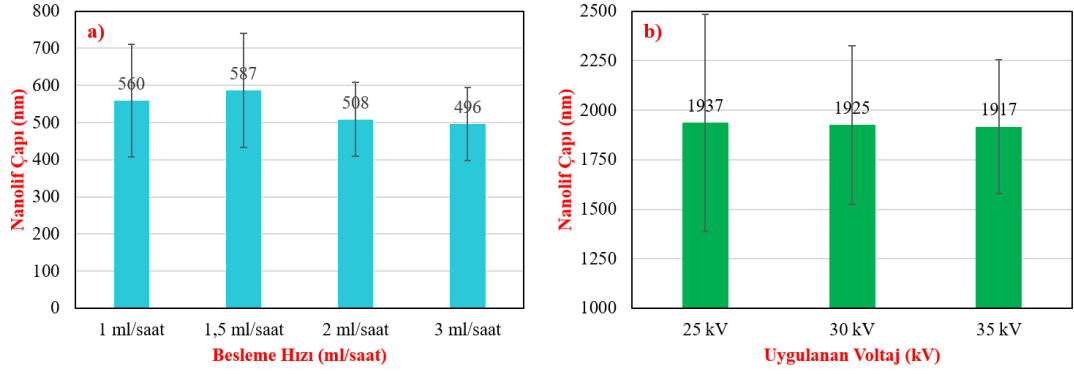
için lif çapında artış görülebilmektedir. Ayrıca uygulanan voltajın daha da artırılması üretim sırasında çoklu jet oluşumuna neden olmaktadır [154, 155].

Şekil 2.7’de farklı uygulanan voltaj değerlerinde üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri görülmektedir. Düşük voltaj değerlerinde nanoliflerin birbirine yapışarak lif görüntüsünden uzaklaştığı görülmektedir. Voltajın artması ile daha düzenli ve homojen nanoliflerin elde edildiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 2.8-b’de S11, S4 ve S12’nin çap değerleri sırası ile 1937 ± 548 , 1925 ± 401 ve 1917 ± 339 nm olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak voltajın artması ile daha ince ve düzgün nanoliflerin elde edildiği görülmektedir.

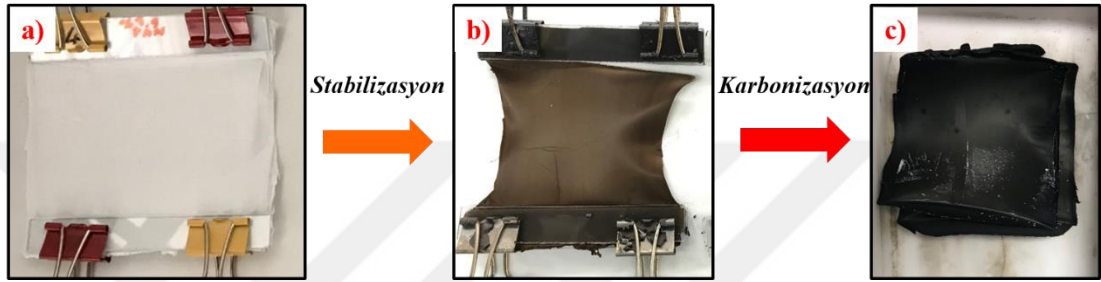


Şekil 2.7 : Farklı uygulanan voltajda üretilen nanoliflerin SEM görüntüsü **a)** S11 (2k x), **b)** S4 (2k x), **c)** S12 (2k x).

Yukarıda etkisi çalışılan parametreler içerisinde, üretim sürekliliği ve üretim hızı dikkate alınarak %7,5 konsantrasyon, 28 kV voltaj, 2 ml/saat besleme hızı ve 17,5 cm mesafe optimum parametreler olarak belirlenmiş ve bu parametreler kullanılarak PAN nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında elde edilen nanolifler stabilize ve karbonize edilerek karbon nanolifler elde edilmiştir. Şekil 2.9’da elektroüretim, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrasında nanoliflerin renk ve şekil değişimleri görülmektedir.

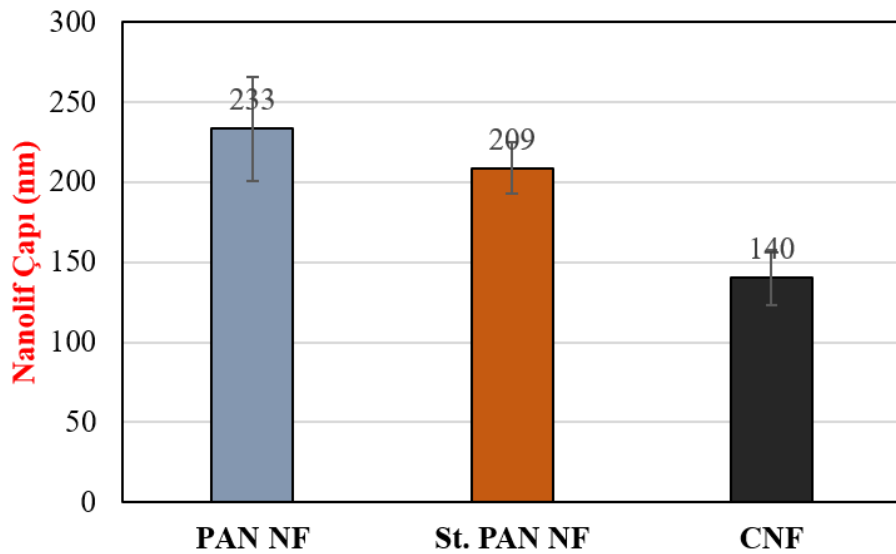


Şekil 2.8 : a) Besleme hızı ve b) uygulanan voltajın nanolif çapı üzerine etkisi.

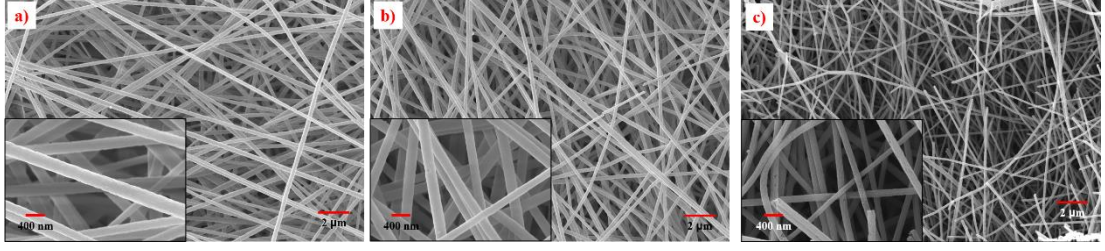


Şekil 2.9 : a) PAN NF (S13), b) St-PAN NF, c) karbon NF.

Şekil 2.10'da PAN NF, St-PAN NF ve karbon nanoliflerin ortalama lif çapları, Şekil 2.11'de ise SEM görüntüleri görülmektedir. PAN NF'lerin ortalama çapları 233 ± 32 nm olarak ölçülmüştür ve stabilizasyon sonrasında 209 ± 16 nm'ye düşmüştür. Karbonizasyon işlemi sonrası ise karbon nanoliflerin çapları 140 ± 17 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.11-c'de görüldüğü üzere karbon nanolifler homojen ve ince nanolifler olarak elde edilmiştir.

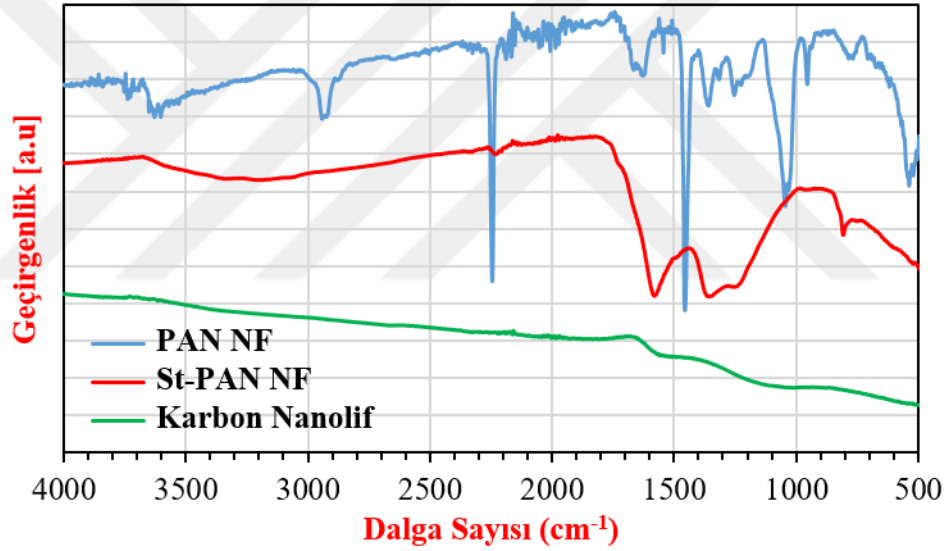


Şekil 2.10 : PAN NF, St-PAN NF ve KNF çapları.



Şekil 2.11 : Nanoliflerin SEM görüntüsü a) PAN nanolif, b) stabilize PAN nanolif ve c) karbon nanolif.

Şekil 2.12’de PAN nanolif, St-PAN nanolif ve karbon nanolifin FT-IR spektrumları görülmektedir. PAN nanolifin $\text{C}\equiv\text{N}$ uzamadan kaynaklı karakteristik absorpsiyon bandı 2242 cm^{-1} ’de görülmektedir. Alifatik CH grupların (CH, CH_2 ve CH_3) vibrasyonu ise 2939 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} ve 1251 cm^{-1} ’deki piklere sebep olmaktadır [50, 156].

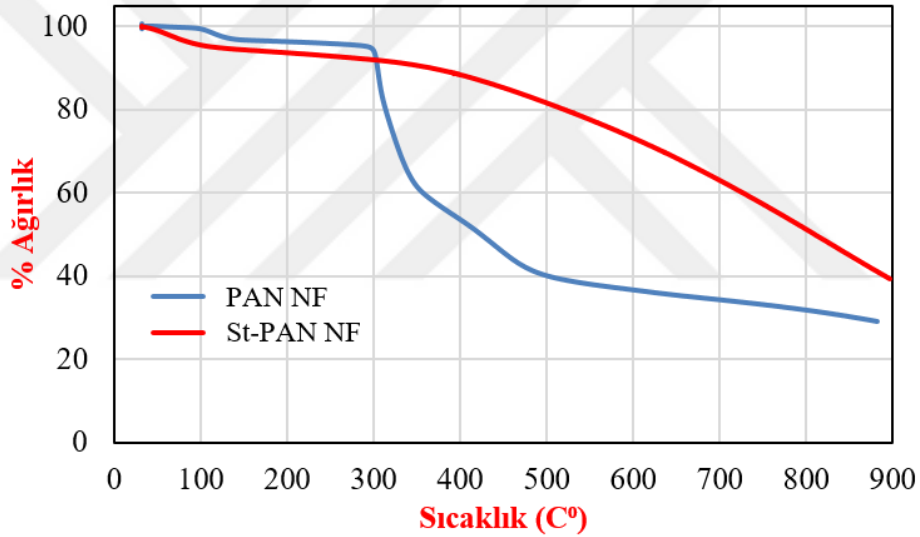


Şekil 2.12 : PAN NF, St-PAN NF, karbon nanoliflerin FT-IR spektrumu.

Stabilizasyon sırasında PAN yapısındaki $\text{C}\equiv\text{N}$ bağları kırılarak $\text{C}=\text{N}$ bağları oluşmaktadır. Bu da 2242 cm^{-1} ’de görülen $\text{C}\equiv\text{N}$ pikinin çok azalmasına ve 2230 cm^{-1} ’e kaymasına neden olmuştur. Ayrıca $1760\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ arasında $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ ve $\text{N}-\text{H}$ gibi fonksiyonel grupların farklı frekanslardaki vibrasyon piklerinin üst çakışması sonucu yeni pikler oluşmuştur [157–159]. Oksijen varlığında oksidatif dehidrojenasyona bağlı oluşan aromatik $\text{C}-\text{H}$ bağlarının titreşimi nedeniyle 803 cm^{-1} ’de pik görülür. Literatürdeki çalışmalarda PAN stabilizasyon prosesi $210\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştirilmiştir [133, 157–161]. Stabilizasyon sıcaklığı arttıkça, oksidasyon oranı artar. Bu nedenle çalışmada stabilizasyon sıcaklığı olarak $300\text{ }^\circ\text{C}$

seçilmiştir. 1000 °C'de gerçekleştirilen yoğun karbonizasyon işleminden sonra fonksiyonel grup piklerinin çoğunun kaybolduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Şekil 2.13, PAN NF ve St-PAN NF'nin TGA termogramını göstermektedir. PAN NF öncelikle yaklaşık 100 °C'de bünyesindeki nemi kaybetmiştir. Daha sonra 300-500 °C arasında dekompoze olmuş ve 900 °C civarında %29 kül bırakmıştır. Dekompozisyon sırasında rastgele zincir kesimi, siklizasyon, dehidrojenasyon ve çapraz bağlanma gerçekleşir [162]. Diğer yandan, St-PAN NF numunesi 100 °C'ye kadar nemini kaybettikten sonra 300 °C civarında karbonlaşmaya başlamıştır [133]. PAN nanoliflerin stabilizasyonu, karbonizasyon işleminin sonunda karbon kalıntısını arttırmıştır.



Şekil 2.13 : PAN NF ve St-PAN NF'nin TGA termogramı.

2.4 Sonuçlar

Bu çalışmada PAN polimeri, farklı polimer konsantrasyonları, uygulanan voltajlar, besleme hızları ve uç toplayıcı arası mesafelerde 500 devir/dakika sabit hızda dönen bir alüminyum tambur üzerinde elektroüretim yapılmış ve bu parametrelerin PAN nanolif morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Polimer morfolojisini etkileyen en önemli parametrenin polimer konsantrasyonu olduğu ve azalan polimer konsantrasyonu ile nanolif çapının azaldığı gözlenmiştir. Literatür çalışmalarında mesafenin artırılmasının nanolif çapını azalttığı belirtilmesine rağmen, bu çalışmada

incelenen mesafeler arasında korelasyon ilişkisi gözlenmemiştir. Ek olarak, literatürdeki çoğu çalışmanın aksine, genel olarak artan besleme hızlarıyla nanolif çapında bir azalma gözlenmiştir. Uygulanan voltaj artışı ile daha düzgün ve ince nanoliflerin elde edildiği anlaşılmıştır. Test edilen parametreler dikkate alınarak, polimer çözelti konsantrasyonu, uç ve toplayıcı elektrot arasındaki mesafe, besleme hızı ve uygulanan potansiyel sırasıyla %7,5, 17,5 cm, 2 ml/saat ve 28 kV olarak belirlenmiş ve daha sonra PAN nanolifler üretilmiştir. Bu koşullar altında üretilen PAN nanoliflerin çapları 233 ± 32 nm olarak ölçülmüş ve karbon nanolif üretimi için başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. PAN nanolif başlangıç malzemesi önce hava atmosferinde $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de stabilize edilmiş ve daha sonra karbon nanolif elde etmek için $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de argon atmosferinde karbonize edilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyondan sonra nanolif çapları sırasıyla 209 ± 16 nm ve 140 ± 17 nm olarak hesaplanmıştır. FT-IR analizi ile stabilizasyon ve karbonizasyon işlemlerinin başarıyla gerçeleştirildiği kanıtlanmıştır. Öte yandan, TGA sonuçları stabilize PAN nanoliflerin termal stabilitesinin PAN nanoliflerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu optimizasyon çalışması, optimum koşullar altında karbon nanolif malzeme üretimi ve gelecekteki uygulamalara yol göstermesi açısından önemlidir.

3. SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI İÇİN PAN/PVA BAZLI GÖZENEKLİ KARBON NANOLİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

3.1 Giriş

Süperkapasitörler, pil ve konvansiyonel kapasitörler arasındaki boşluğu güç ve enerji yoğunluğu açısından doldurdukları için son yıllarda muazzam bir şekilde incelenen enerji depolama cihazlarıdır [163]. Süperkapasitörler, yüksek güç ve enerji yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj edilebilme, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve uzun çevrim ömrü gibi üstün özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [164–166]. Süperkapasitörler hibrit enerji sistemleri, dijital telekomünikasyon sistemleri ve lazer teknikleri gibi araçlarda mevcut durumda kullanım bulsalar da, esnek ve hafif malzemelerden yapılabildikleri için giyilebilir elektronik uygulamalarında da kullanılabilirler [15, 45, 167–170].

Süperkapasitörler üç kategoriye ayrılmakta olup: bunlar

- Aktif karbon [171–173], grafen [174, 175], karbon nanotüpler (KNT) [176–178], karbon nanolifler (KNF) [45, 46] gibi karbon bazlı malzemelerin kullanıldığı elektriksel çift tabakalı kapasitörler;
- İletken polimerler (PANI [179, 180], polipirrol [181], politiofen [182], PEDOT:PSS [183]) veya metal oksitler/nitrürler/sülfürler/karbürlerin (RuO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 gibi) kullanıldığı pseudokapasitörler [184]; ve
- Bu iki tip malzemenin birlikte kullanıldığı hibrit kapasitörlerdir [74, 185–190].

Bu malzemeler arasında, geniş yüzey alanı, düşük üretim maliyeti, kolay ölçeklenebilirlik, ayarlanabilir yapı, etkili iyon difüzyon yolları, yüksek elektrik iletkenliği, esneklik ve serbest duran yapı (free-standing structure) gibi avantajları sayesinde karbon nanolifler birçok çalışmada elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır [36, 37, 44–50].

Elektroüretim tekniği polimer nanoliflerin üretilmesinde etkili, yaygın, çok yönlü ve nispeten basit bir yöntemdir [39, 52, 53]. Her ne kadar lignin [54–56], selüloz [57, 58], polibenzimidazol [59, 60] ve poliimid (PI) [59, 61–63] gibi polimerler hammadde

olarak kullanılabilse de, poliakrilonitril (PAN) kolay elektroüretilebilirlik ve yüksek karbon verimi nedeniyle karbon nanolif üretiminde en yaygın polimer başlangıç malzemesidir [36, 45–48, 64, 65]. Karbon nanolifler, PAN nanoliflerinin oksijen atmosferinde orta sıcaklıklarda (~200-300 °C) stabilize edilmesi ve inert atmosferde (azot, argon vb.) yüksek sıcaklıklarda (~900-1500 °C) karbonizasyonu sonrasında elde edilmektedir [66].

EÇTK'ler, yükü elektrostatik kuvvetlerle elektrot-elektrolit arayüzeyinde depoladığından, geniş yüzey alanı süperkapasitör performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, karbon nanolif yüzey alanı, yüzey aktivasyonu veya iç gözenek üretme yöntemleri gibi çeşitli işlemlerle artırılmaktadır [191]. Kurban malzeme kullanımı bu süreçlerde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Elektroüretim sırasında nanolif içine eklenen kurban (sacrifice) malzeme daha sonra stabilizasyon ve karbonizasyon sırasında meydana gelen ayrışma veya uygun çözücüyle çözünme ile yapıdan çıkarılır ve gözenekli nanolif yapılar elde edilir. Çeşitli organik (polimetil metakrilat (PMMA) [50, 191–194], poli (L-laktik asit) (PLLA) [195], PVP [196], Nafion [197] vb.) ve inorganik malzemeler (ZnO nanopartiküller (NP'ler) [198], SiO₂ NP'ler [199] vb.) kurban malzemeler olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, PVA'nın bir gözenek oluşturucu olarak kullanıldığı PAN/PVA hibrit nanoliflerden iki farklı aşındırma (etching) yöntemi kullanılarak serbest duran (free-standing), esnek ve gözenekli karbon nanolifler üretilmiştir. Yaklaşık 250-300 nm çap aralığındaki PAN/PVA hibrit nanolifleri elde etmek için, farklı karıştırma oranlarındaki PAN/PVA çözeltileri (100, 95/5, 90/10, 80/20, 67/33 kütlece PAN/PVA oranı) başarıyla kullanılmıştır. Daha sonra hibrit nanolif yapısından PVA'yı uzaklaştırmak için iki farklı yöntem kullanılmıştır, birinde PVA, termal işlemlerden (stabilizasyon ve karbonizasyon) önce yüksek sıcaklıkta su içinde çözülerek yapıdan çıkarılmış, diğer yöntemde ise PVA doğrudan stabilizasyon ve karbonizasyona tabi tutulmuş ve bu yüksek sıcaklığa maruz kalma sırasında PVA dekompoze olarak yapıdan uzaklaştırılmıştır. Gözenekli karbon nanolif, hibrit nanoliflerin stabilizasyonu ve karbonizasyonu ile elde edilmiştir. Bu çalışmada PVA kurban polimer olarak ve PAN karbon öncüsü olarak kullanılmıştır. Hibrit nanoliflerden PVA çıkarıldıktan ve karbonizasyondan sonra, gözenekli ve pürüzlü karbon nanolif yapılar farklı gözenek yoğunluklarıyla elde edilmiştir. Elde edilen gözenekli karbon nanolif yapıların morfolojik, termal ve kimyasal özellikleri sırasıyla FE-SEM, TGA ve FT-IR ile

karakterize edilmiştir. Daha sonra bu gözenekli nanoliflerin elektrokimyasal özellikleri, süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmak üzere elektrokimyasal iş istasyonu (electrochemical work station) ile incelenmiştir. Sonuçlar, hibrit nanoliflerdeki PVA miktarı arttıkça, gözenekli karbon nanolif elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin iyileştiğini göstermiştir. Hibrit nanoliflerden PVA aşındırma ile elde edilen EK5 gözenekli karbon nanolif numunesi (67/33 PAN/PVA ağırlık oranı), 5 mV/s tarama hızında 157 F/g yüksek kapasitans değeri göstermiştir, aynı durumdaki ham-KNF (N-KNF) (96 F/g) ile karşılaştırıldığında spesifik kapasitans değerinin önemli ölçüde arttırıldığı görülmüştür. Ayrıca, gözenekli karbon nanolif elektrotlar, 2500 test döngüsü boyunca spesifik kapasitansın yaklaşık %100'ünü koruyarak üstün döngüsel kararlılık göstermiştir. Bu nedenle, serbest duran (free-standing), esnek ve gözenekli karbon nanolifler, süperkapasitör uygulamalarında elektrot olarak kullanım için büyük ilgi çekebilir. Literatür taramalarından bildiğimiz kadarıyla, PVA ilk kez bu çalışmada, daha verimli süperkapasitör uygulamaları için gözenekli karbon nanolif üretiminde gözenek üreten polimer olarak kullanılmıştır.

3.2 Malzeme ve Yöntem

3.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şanghai, Çin), polivinil alkol (PVA) ($M_w = 86000$ g / mol) ise Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır.

N, N-dimetilformamid (DMF, ağırlıkça ≥ 99), dimetil sülfoksit (DMSO, ağırlıkça %99,9), sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-98) Acros Chemical'dan (ABD) satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler deiyonize (DI) su ile hazırlanmıştır.

3.2.2 PAN/PVA hibrit nanolif üretimi

PAN/PVA hibrit nanolif üretimi, elektroüretim metodu kullanılarak 5 farklı konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Numune isimleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir ve ayrıca Çizelge 3.2, elektroüretim için kullanılan çözeltilerin içeriğini göstermektedir. İlk önce Çizelge 3.2'de özetlenen ağırlıkça %7,5 PAN/PVA polimer karışımı DMF/DMSO solvent karışımı (ağırlıkça 2:1 oranında) içerisine katılarak 80 °C'de gece boyunca manyetik karıştırma altında çözünmesi sağlanmıştır. PAN/PVA polimer

karışım çözeltileri, oda sıcaklığında elektroüretim cihazında (Nanospinner24, Inovenso Co., Türkiye) kullanılarak PAN/PVA hibrit nanolifler elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 : Numune isimleri.

Kullanılan Çözelti	Elektroüretim		Stabilizasyon		Karbonizasyon	
	D.M.	P.A.M.	D.M.	P.A.M.	D.M.	P.A.M.
S1 (%100 PAN)	E1	-	O1	-	K1	-
S2 (%95 PAN-%5 PVA)	E2	EE2	O2	EO2	K2	EK2
S3 (%90 PAN-%10 PVA)	E3	EE3	O3	EO3	K3	EK3
S4 (%80 PAN-%20 PVA)	E4	EE4	O4	EO4	K4	EK4
S5 (%67 PAN-%33 PVA)	E5	EE5	O5	EO5	K5	EK5

D.M. : Direkt Metot

P.A.M. : PVA Aşındırma Metodu

Nanolif yapı üretmek için, uç-toplayıcı mesafesi 17,5 cm olarak belirlenmiştir, polimer besleme hızı 2 ml/saat olarak seçilmiştir, pozitif yüklü döner alüminyum tambura 28 kV'luk bir voltaj uygulanmıştır ve alüminyum tamburun dönme hızı 500 devir/dakika olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 3.2 : PAN/PVA çözelti içerikleri.

Kullanılan Çözelti	% Polimer		Toplam Polimer (g)	% Solvent		Toplam Solvent (g)
	% PAN	% PVA		% DMF	% DMSO	
S1	%100	-	0,75	%66,67	%33,33	9,25
S2	%95	%5	0,75	%66,67	%33,33	9,25
S3	%90	%10	0,75	%66,67	%33,33	9,25
S4	%80	%20	0,75	%66,67	%33,33	9,25
S5	%67	%33	0,75	%66,67	%33,33	9,25

3.2.3 Ham-karbon nanolif (H-KNF) üretimi

3.2.3.1 Nanoliflerin stabilizasyonu (oksidasyonu)

Tüm nanolif numuneler aynı koşullar altında stabilize edilmiştir. Stabilizasyon, 8*10 cm (~0,2 g) boyutlu nanoliflerin altına ~30 g ağırlık asılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler, hava atmosferinde oda sıcaklığından 300 °C'ye kadar 2 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ve daha sonra 90 dk boyunca 300 °C'de bekletilmiştir. Stabilizasyon işleminin sonunda beyaz renkli örneklerin kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir.

3.2.3.2 Nanoliflerin karbonizasyonu

Stabilize edilmiş numuneler, tüp fırınında (ProthermTM, PZF 12/105/900), argon atmosferinde kademeli olarak ısıtılarak karbonize edilmiştir. Numuneler, 10 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 280 °C'ye kadar ısıtılıp ve 60 dk boyunca 280 °C'de bekletilmiştir. Daha sonra 5 °C/dk ısıtma hızı ile 280 °C'den 1000 °C'ye kadar ısıtılmış ve 3 saat boyunca 1000 °C'de karbonize edilmiştir. İşlem sırasında, tüp fırına argon gazı 20 lt/saat hızında beslenmiştir.

3.2.4 Gözenekli karbon nanolif (PKNF) üretimi

Şekil 3.3'deki PVA'nın TGA termogramında görüldüğü üzere PVA inert azot atmosferindeki termal bozulma sırasında kütesinin neredeyse tamamını kaybederek gaz faza dönüşmektedir. Karbon nanolif üretimi esas olarak yüksek sıcaklıklarda stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bu nedenle, PAN/PVA hibrit nanoliflerin stabilizasyonu sırasında, yapıdaki PVA molekülleri termal bozunmaya uğrayıp ve gaz fazına dönüşmektedir [200–202]. Ayrıca, PVA, sıcak suda çözünerek hibrit nanoliflerden aşındırılabilen suda çözünür bir polimerdir [200, 203, 204]. Bu temel bilgiler ışığında, gözenekli karbon nanoliflerin üretimi için 2 farklı yöntem kullanılmış ve daha sonra karbon nanolif ve gözenekli karbon nanoliflerin birbirleri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

3.2.4.1 Direkt metot ile gözenekli karbon nanolif üretimi

Bu yöntemde, PAN/PVA hibrit nanoliflerin doğrudan stabilizasyon ve karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmasıyla gözenekli karbon nanolifler elde edilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyon işlemi için yukarıda bahsedilen koşullar kullanılmıştır.

3.2.4.2 PVA aşındırma metodu ile gözenekli karbon nanolif üretimi

Bu yöntemde, PAN/PVA hibrit nanolifler 2 saat boyunca 90 °C'deki sıcak suda bekletilmiş, böylece hibrit nanoliflerdeki PVA çoğunlukla sıcak suda çözülerek yapıdan uzaklaştırılmıştır. PVA aşındırılmış nanolifler daha sonra yukarıda açıklandığı gibi stabilize ve karbonize edilmiştir.

3.2.5 Malzeme karakterizasyonu

PAN/PVA hibrit nanolif ve karbon nanoliflerin kimyasal yapısı Smart Orbit-Diamond model ATR aparatı ile Thermo scientific Nicolet i550 model FT-IR spektrofotometre

cihazı kullanılarak 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında karakterize edilmiştir.

Numunelerin yüzey morfolojisi alan emisyon tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 5 kV ayarlanmış alan emisyon elektron tabancası ve 4,7 mm çalışma mesafesinde incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır.

Nanoliflerin termal özellikleri Perkin Elmer-STA6000 (Perkin Elmer, Waltham, MA, ABD) termogravimetrik analizör ile $30\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, azot atmosferinde ve $10 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında analiz edilmiştir.

3.2.6 H-KNF ve PKNF elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu

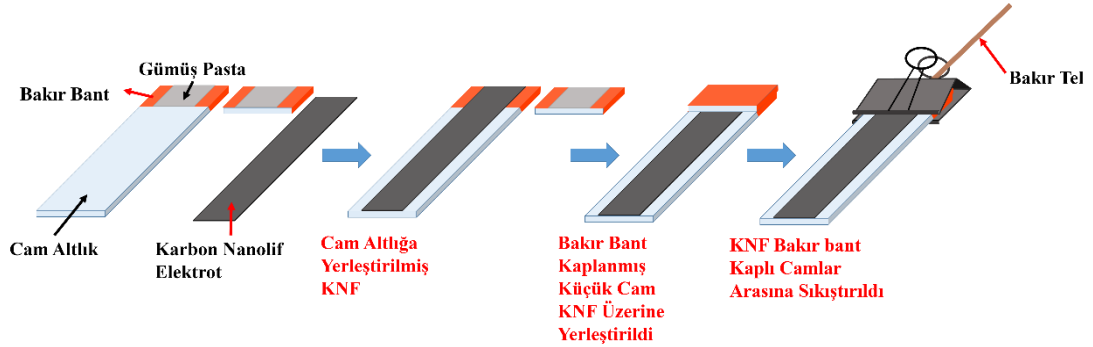
Gözenekli karbon nanoliflerin elektrokimyasal özellikleri, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip elektrokimyasal iş istasyonu (CH-Instrument 608E) ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl (1M KCl) elektrodu ve Pt teli sırasıyla referans ve karşıt elektrotlar olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak kullanılan 1M H_2SO_4 içinde gerçekleştirilmiştir. Her analizde CV ve GCD ölçümlerinin ilk döngüsü değerlendirilmeye alınmamıştır. CV testleri, $0,5 \text{ mV/s}$ ile 500 mV/s arasında değişen tarama hızlarında $0\text{-}1\text{V}$ ve $0\text{-}1,4\text{V}$ potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri, oda sıcaklığında $0,199 \text{ V}$ 'da $0,01\text{-}100 \text{ kHz}$ frekans aralığında yapılmıştır. PKNF, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi gümüş macun sürülmüş bakır bant kaplı camlar arasında sıkıştırılmış ve bakır tel ile ölçümler için kontak alınmıştır. PKNF ile daha iyi elektriksel temas için gümüş macun ve bakır bant kullanılmıştır.

Gravimetrik kapasitans, CV ve GCD için sırasıyla Denklem 3.1 [8, 106–111] ve Denklem 3.2 [112, 113] kullanılarak hesaplamalar yapıldı:

$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_b} I(V) dV}{2mv(V_b - V_a)} \quad (3.1)$$

$$C_{sc} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (3.2)$$

Burada; C_s ve C_{sc} (F/g) spesifik kapasiteler, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık, V_a ve V_b (V) yüksek ve düşük potansiyel sınır ve Δt (s) deşarj zamanıdır.

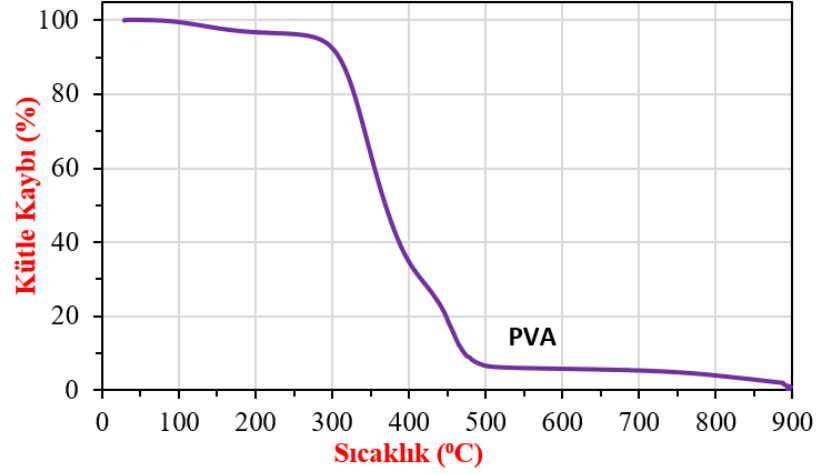


Şekil 3.1 : Elektrokimyasal karakterizasyon için numune hazırlanması.

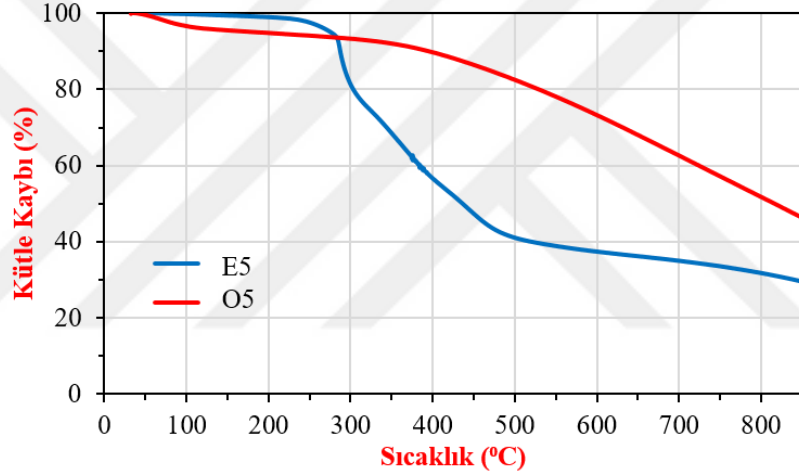
3.3 Bulgular ve Tartışmalar

PVA'nın azot atmosferindeki termal davranışı Şekil 3.2'de gösterildiği üzere TGA ile incelenmiştir. TGA termogramları $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $30\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında elde edilmiştir. PVA yaklaşık $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bozunmaya başlayıp yaklaşık $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tamamlanmış ve başlangıç kütlesinin çoğu uçucu bileşenlere dönüşmüştür. İnert atmosferde $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldıktan sonra PVA'nın neredeyse tamamen bozulduğunu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar hibrit nanoliflerdeki PVA'nın stabilizasyon ve karbonizasyon gibi yüksek sıcaklık işlemleri sırasında, çoğunlukla karbon nanolif yüzeyinde gözenekli bir yapıya yol açan uçucu ürünlere dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

Ayrıca, E5 ve O5'in TGA termogramı Şekil 3.3'te gösterilmektedir. E5 numunesi yaklaşık $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar neredeyse kararlı bir eğriye sahipken, bu örnek $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra 2 aşamada ayrılmaya başlamış ve kütlesi $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar önemli ölçüde azalmıştır. Bu sıcaklık aralığında, E5'teki PVA'nın ayrışması da neredeyse tamamlanmıştır. $500\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında kütle azalması ise daha düşük bir eğimle devam etmiştir. Stabilize O5 numunesi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar nemi kaybetmiş ve daha sonra $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı bir eğri göstermiştir. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra stabilize edilmiş nanolifler karbonlaşmaya başlamış ve bu işlem $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam etmiştir [133]. İşlemin sonunda, E5 ve O5 örneklerinin sırasıyla %29,68 ve %46,16 kalıntı bıraktığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 : PVA'nın TGA termogramı (30-900 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde).

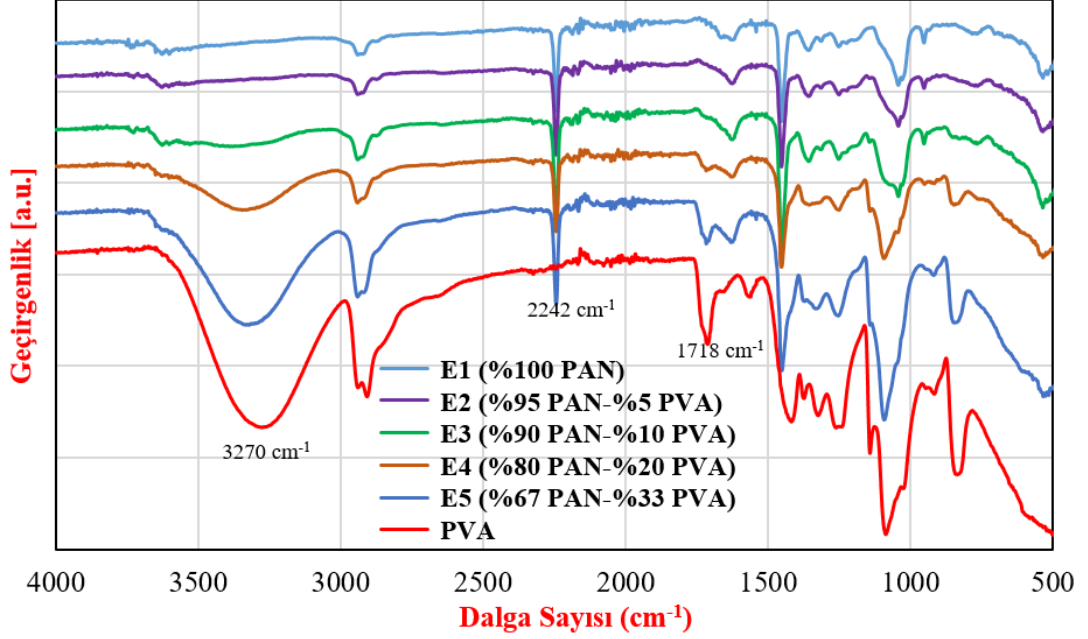


Şekil 3.3 : E5 (%67 PAN-%33 PVA) ve O5 (%67 PAN-%33 PVA) numunelerinin TGA termogramı.

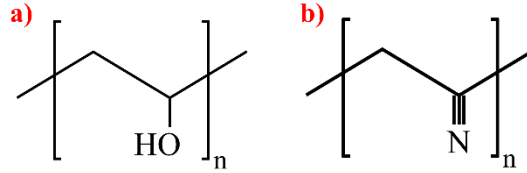
Şekil 3.4'te, ham PAN, PVA ve PAN/PVA hibrit nanoliflerin FT-IR spektrumu görülmektedir. Ayrıca PVA ve PAN kimyasal yapıları sırasıyla Şekil 3.5-a ve b'de gösterilmiştir. PAN spektrumu, polimer zincirindeki akrilonitril biriminin $-C\equiv N$ gerilmesine karşılık gelen 2242 cm^{-1} 'deki absorbands bandı gibi karakteristik pikler sergilemektedir. 2939 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} ve 1251 cm^{-1} 'de bulunan diğer pikler alifatik CH gruplarının (CH, CH_2 ve CH_3) titreşimlerine karşılık gelmektedir [50, 156].

Öte yandan, PVA'nın FT-IR spektrumu, PVA ile ilişkili karakteristik pikleri göstermektedir. 1092 cm^{-1} 'deki pik noktası terminal poli vinil gruplarının varlığını ve 1719 cm^{-1} 'deki pik noktası $-C=O$ karbonil gerilme bağı göstermektedir. Ayrıca, 3270 cm^{-1} 'de $-OH$ grubunun geniş absorbands piki ve 2946 ve 2908 cm^{-1} 'de C-H'nin gerilme pikleri görülmektedir [205, 206]. Ayrıca, hibrit nanoliflerin

spektrumunda 2242 cm^{-1} ve 3270 cm^{-1} 'de absorpsiyonlar görülmektedir bu karakteristik pikler PAN ve PVA'nın varlığını ispatlamaktadır. Ayrıca, 3270 cm^{-1} 'deki $-\text{OH}$ absorbans pikleri ve 1719 cm^{-1} 'deki $-\text{C}=\text{O}$ karbonil gerilme pikleri gibi karakteristik PVA piklerinin yoğunluğu, artan PVA konsantrasyonu ile arttığı görülmektedir.



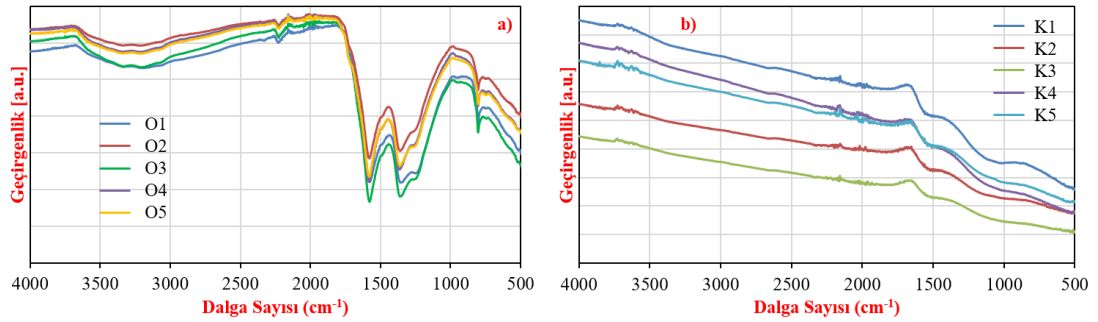
Şekil 3.4 : PAN, PVA ve hibrit nanoliflerin FT-IR spektrumu.



Şekil 3.5 : PVA ve PAN'ın kimyasal yapısı.

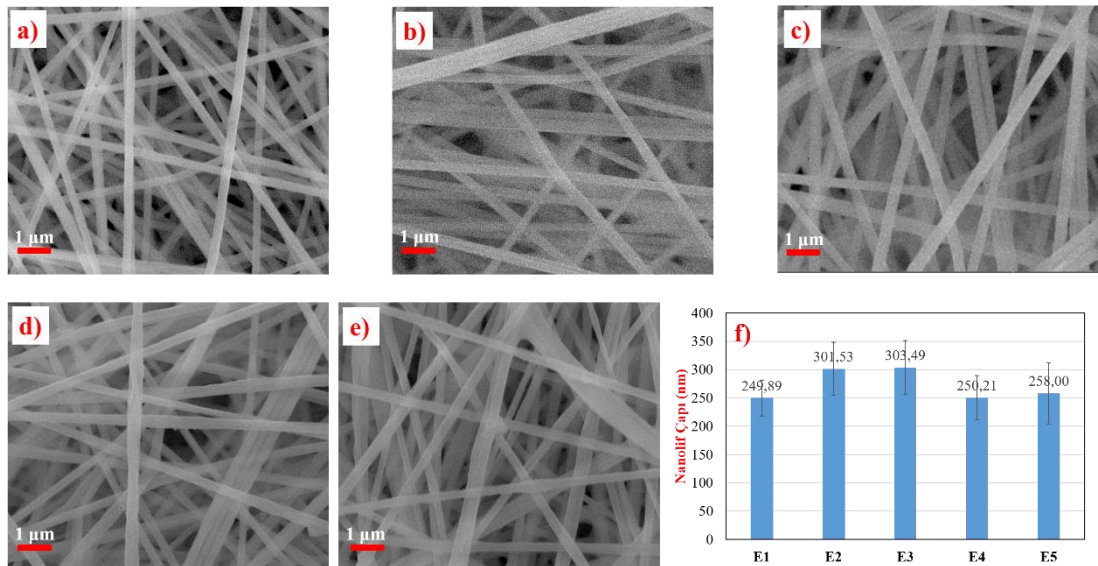
Şekil 3.6-a ve b'de, PAN ve hibrit nanoliflerin sırasıyla stabilizasyon ve karbonizasyon prosesi sonrasındaki FT-IR spektrumlarını gösterilmektedir. Şekil 3.6-a'da görüldüğü gibi, %100 PAN ve tüm hibrit nanolifler benzer FT-IR spektrumları göstermektedir. Bu durum, yapıdaki PVA'nın çoğunlukla bozunduğunu ve yapıdaki PAN'nin stabilize olduğunu gösterir. Stabilizasyon sırasında yapıdaki $\text{C}\equiv\text{N}$ bağları kırılır ve $\text{C}=\text{N}$ bağları oluşur. Bu, pik yoğunluğunun 2242 cm^{-1} 'de azalmasına ve spektrumda 2230 cm^{-1} 'e kaymasına neden olmuştur. Öte yandan, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, ve $\text{N}-\text{H}$ gibi yeni oluşmuş fonksiyonel grupların farklı frekanslarındaki titreşim piklerinin üst üste binmesinin bir sonucu olarak $1760-980\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş pikler gözlenmiştir [159, 207].

Karbonizasyon işleminin sonunda ise, piklerinin neredeyse tamamının kaybolduğu, bu da karbonizasyonun başarıyla tamamlandığını göstermektedir.

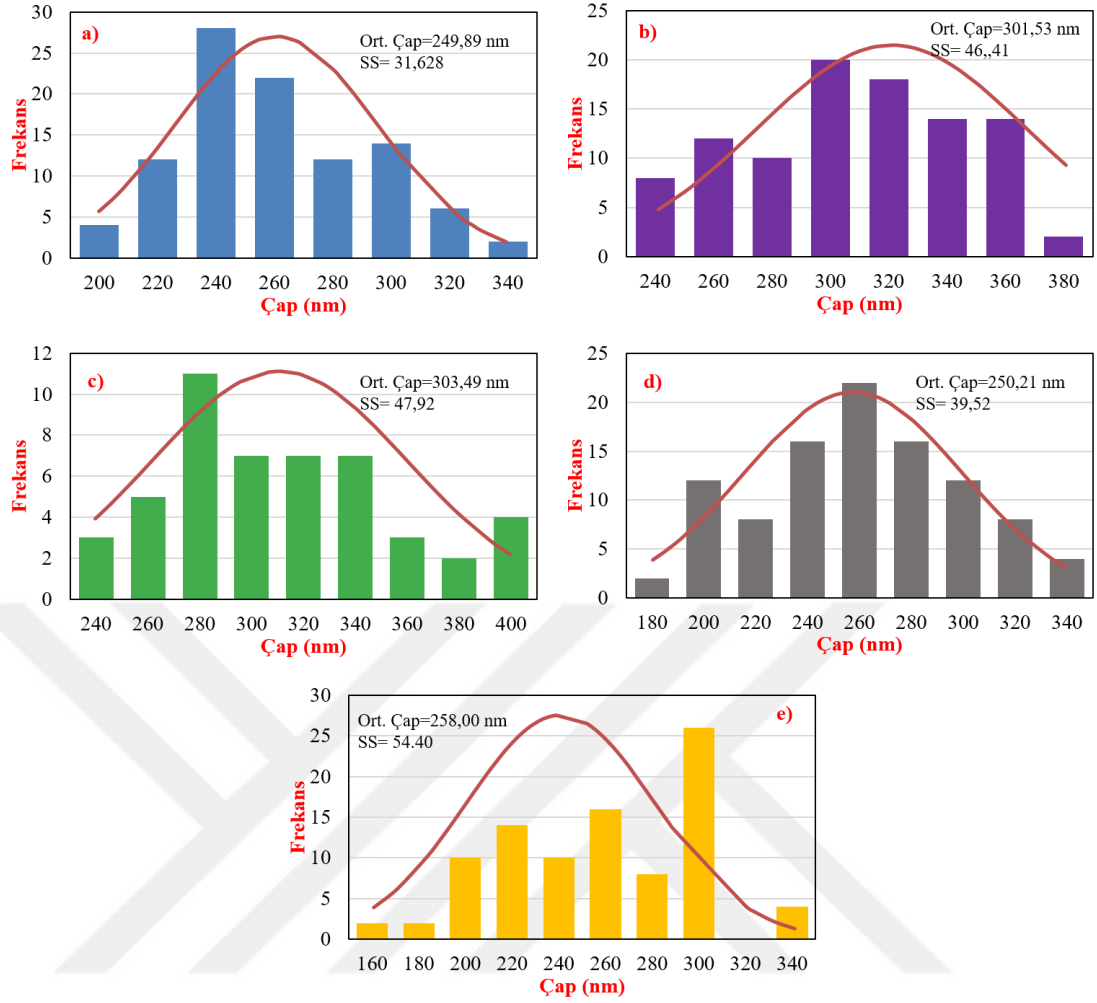


Şekil 3.6 : FT-IR spektrumları **a)** stabilize PAN ve hibrit nanolifler, **b)** karbonize PAN ve hibrit nanolifler.

Şekil 3.7, % 100 PAN ve hibrit nanoliflerin SEM görüntülerini ve nanoliflerin ortalama çaplarını göstermektedir. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi nanolifler elektroüretim tekniği ile başarıyla üretilmiştir. E1 nanolifleri ortalama 250 ± 31 nm çaplı daha ince ve homojendir, öte yandan E2 (yaklaşık 301 ± 46 nm) ve E3 (303 ± 48 nm) hibrit nanoliflerde PVA miktarının artması ile homojenite korunurken ortalama lif çaplarında bir miktar artış görülmüştür. Ayrıca, E4 ve E5 numunelerinde sırasıyla 250 ± 40 nm ve 258 ± 54 nm’lik daha düşük ortalama nanolif çapı gözlemlenmiş fakat nanolif çap dağılımının homojenitesi azaldığı tespit edilmiştir. Nanolif çap dağılım grafikleri Şekil 3.8’de görülmektedir.



Şekil 3.7 : PAN ve hibrit nanoliflerin SEM görüntüsü **a)** E1, **b)** E2, **c)** E3, **d)** E4, **e)** E5 (15kx büyütme), **f)** PAN ve hibrid nanoliflerin ortalama çapı.

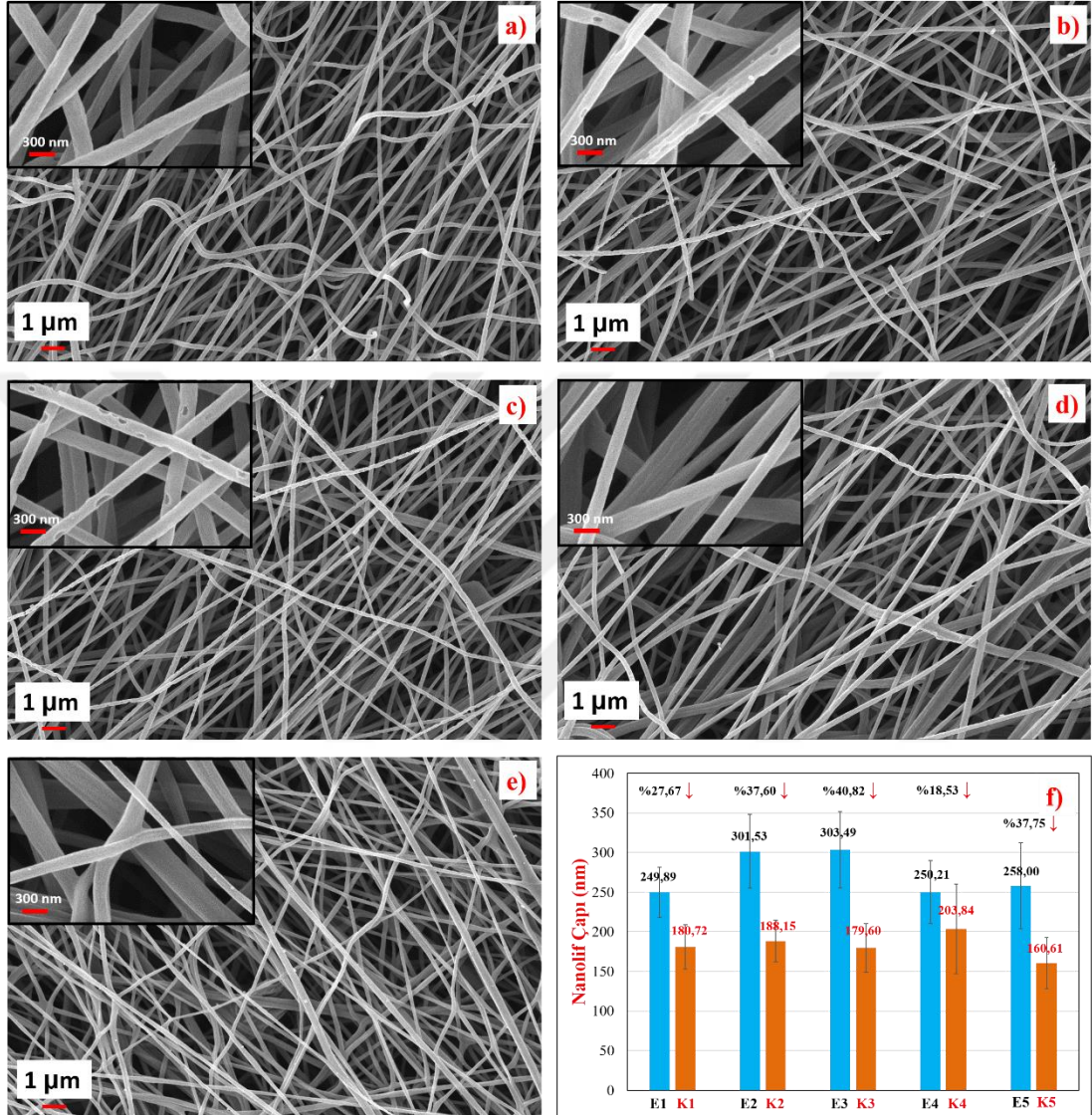


Şekil 3.8 : Nanolif çap dağılımı a) E1, b) E2, c) E3, d) E4, e) E5.

3.3.1 Direkt metot ile üretilen gözenekli karbon nanoliflerin (PKNF) morfolojik analizi

Şekil 3.9'da direkt üretim metodu ile üretilen gözenekli karbon nanoliflerin SEM görüntüleri ve nanolif ortalama çap grafikleri görülmektedir. Direkt stabilizasyon ve karbonizasyon sonucu elde edilen nanoliflerin homojen bir yüzey oluşturduğu görülmektedir. K1, K2, K3, K4 ve K5 numunelerinin ortalama nanolif çapları sırasıyla $180,72 \pm 27,96$ nm, $188,15 \pm 26,19$ nm, $179,60 \pm 30,69$ nm, $203,84 \pm 56,45$ nm ve $160,61 \pm 32,00$ nm olarak ölçülmüştür. K1, K2 ve K3 numunelerinin ortalama nanolif çapları 180 nm civarında birbirine yakınken, içerisinde %33 PVA ilaveli K5 numunesinin nanolif çapının yaklaşık %10 daha az olduğu ölçülmüştür. Figure 3.9-f grafiğinde ayrıca elektroüretim ve karbonizasyon sonrasında nanolif çaplarında meydana gelen % değişim görülmektedir. PVA miktarının artması ile çoğunlukla % değişim miktarının arttığı görülmektedir.

Figure 3.9-a'da K1 numune yüzeyinin düzgün olduğu gözlemlenmiştir. K2 numunesinde yüzeyde gözeneklerin oluştuğu, K3 numunesinde ise gözenek miktarının daha da arttığı görülmektedir. K4 ve K5 numunelerinde ise nanolif yüzeyinde görünür gözenekliliğin olmadığı görülmektedir.

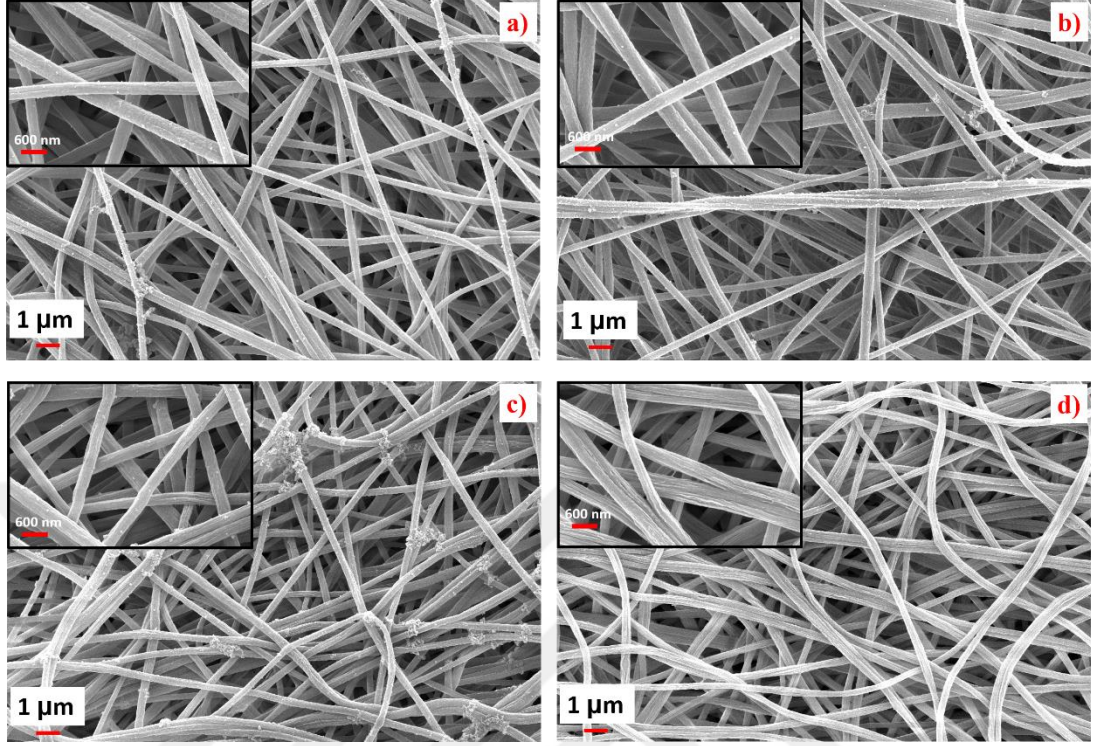


Şekil 3.9 : Direkt yöntemle üretilen gözenekli karbon nanoliflerin SEM görüntüleri, a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) elektroüretim ve karbonizasyon sonrasındaki ortalama nanoliflerin çapı.

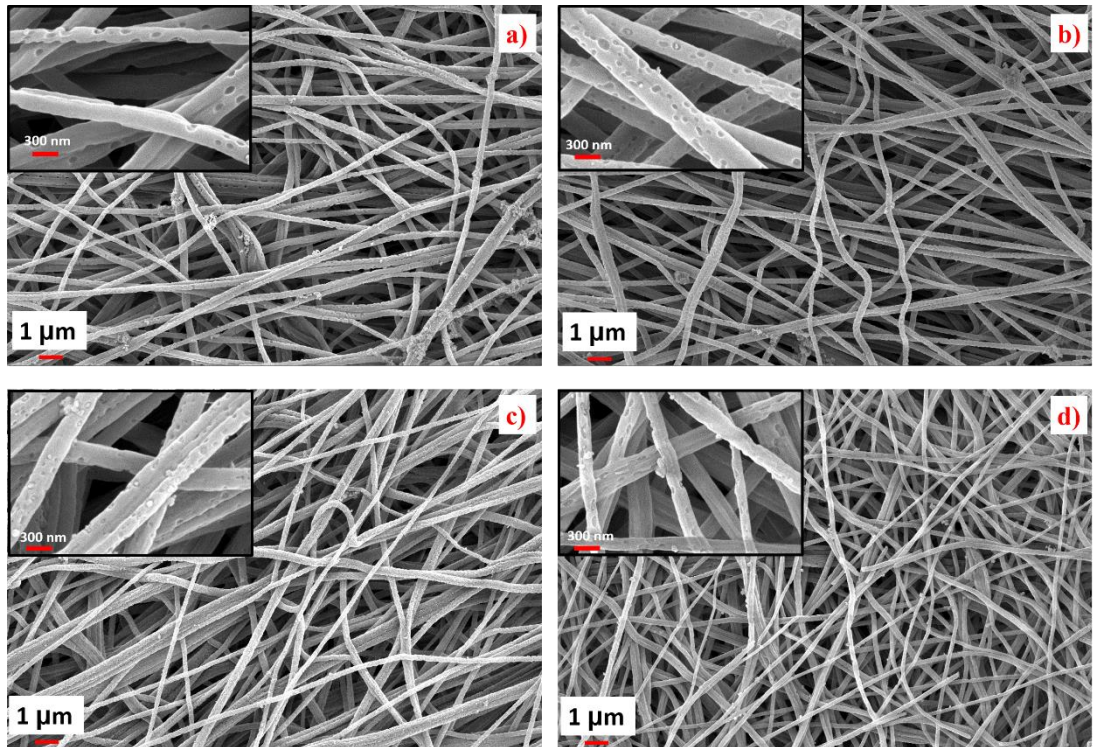
3.3.2 PVA aşındırma metodu ile üretilen PKNF'lerin morfolojisi

PVA aşındırma işlemi sonrası hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 3.10'da stabilize edilmesi sonrasında gözenekli hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri ise Şekil 3.11'de görülmektedir. PVA aşındırma işlemi sonrası büyük oranda homojen nanolif yapılar elde edilmiştir. Fakat aşındırma işlemi sonrası başlangıç PVA oranı ile doğru orantılı olarak nanolif yüzeylerinin pürüzlüğünün arttığı görülmektedir. Bu sonuçların

Kim ve arkadaşları tarafından 2009 yılında önerilen modele uyduğu görülmektedir [208].

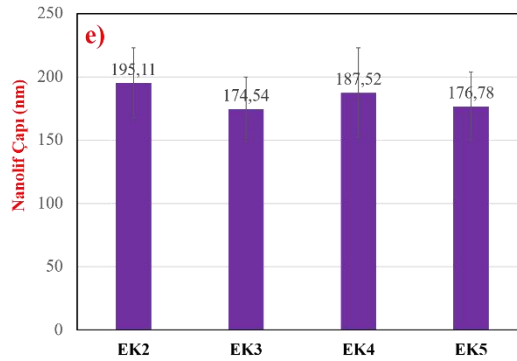
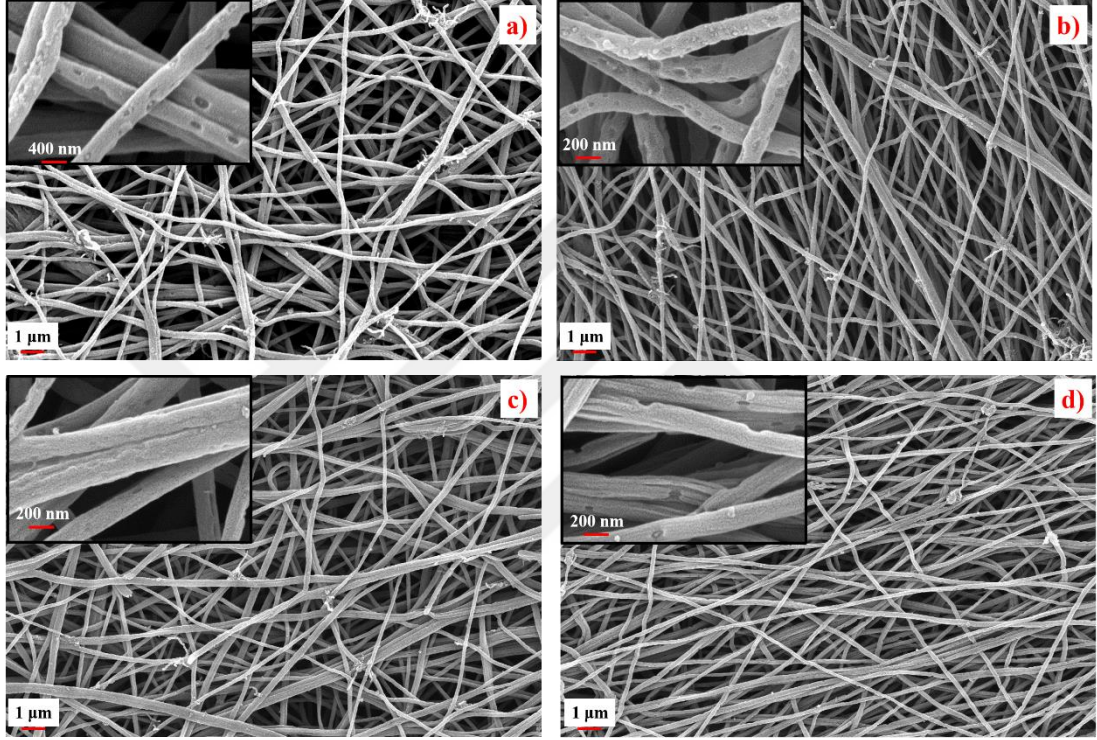


Şekil 3.10: : PVA aşındırılmış hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri a) EE2, b) EE3, c) EE4, d) EE5.



Şekil 3.11 : PVA aşındırılmış stabilize hibrit nanoliflerin SEM görüntüleri a) EO2, b) EO3, c) EO4, d) EO5.

Stabilizasyon işlemi sonrası, karbonize edilen gözenekli karbon nanoliflerin SEM görüntüleri ve ortalama nanolif çapları ise Şekil 3.12’de görülmektedir. Stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrasında yapıda bulunan PVA dekompoze olmakta ve nanolif yüzeyinde gözenekler bırakmaktadır. Başlangıçta %5 PVA katkılı EK2 numunesinin yüzeyinde gözenekler bariz bir şekilde görülmekte iken, %10 PVA katkılı EK3 numunesinde gözenekler çok fazla sıklaşmaktadır. Yüzeyde gözenek olmayan bölgelerin ise nispeten düz olduğu görülmektedir.



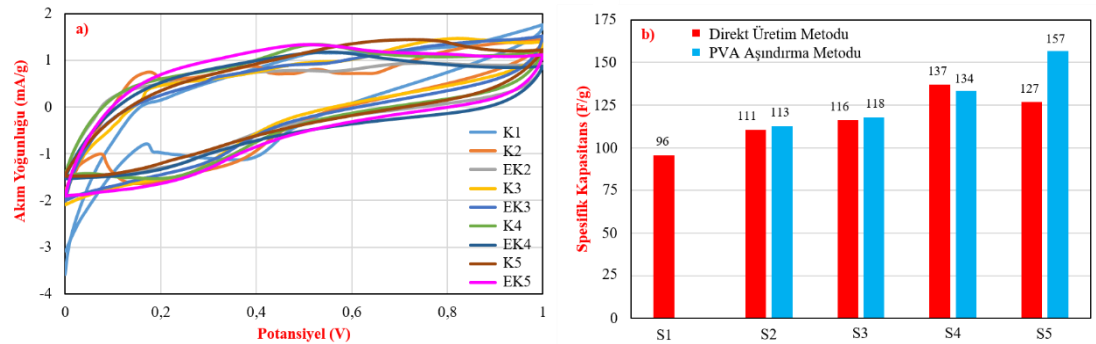
Şekil 3.12 : PVA aşındırılmış PKNF'nin SEM görüntüsü, a) EK2, b) EK3, c) EK4, d) EK5 ve e) PVA aşındırılmış PKNF ortalama çap değerleri.

EK4 ve EK5 numunelerinde PVA konsantrasyonu başlangıçta sırasıyla %20 ve %33 olduğu için gözenek miktarında azalma olduğu fakat gözenek olmayan yüzey bölgelerinde de uzun kanallar (oluklar) olduğu görülmektedir, bu da yüzeyde ekstra pürüzlülüğe neden olmaktadır. Bunun nedeninin PAN/PVA karışımındaki devamlı faz

(PAN) ve çözünen faz (PVA) miktarındaki değişim sebebi ile çözünen faz miktarı arttıkça PVA malzemesinin damlacıklar halinde değil nanolif içerisinde nanoçubuklar halinde dağılması, karbonizasyon işlemi sonrasında ise bu nanoçubukların dekompoze olarak kanalcıklar halinde yüzey pürüzlülüğü oluşturduğu düşünülmektedir [208].

3.3.3 Elektrokimyasal karakterizasyon

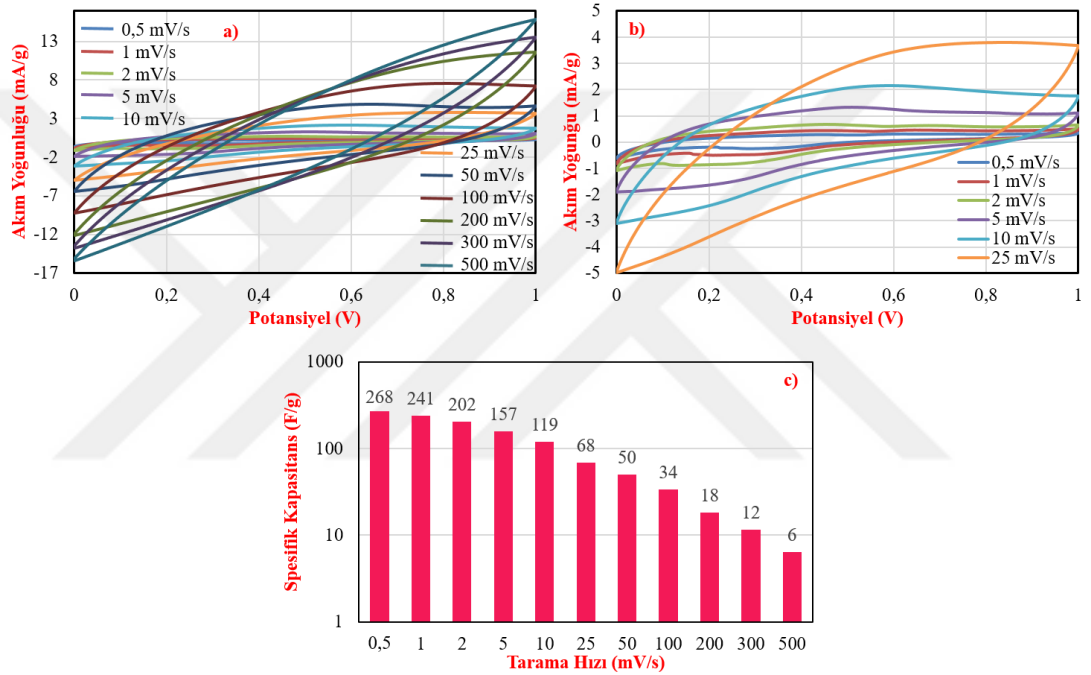
Öncelikle döngüsel voltametre yardımı ile üretilen tüm poröz karbon nanolifler 0-1V ve 0-1,4V aralığında 3 elektrot yöntemi ile Ag/AgCl ve platin telin sırası ile referans ve karşıt elektrot olarak kullanıldığı 1 M H₂SO₄ elektrolit içerisinde karakterize edilmiştir. Şekil 3.13-a'da 0-1V aralığında 5 mV/s tarama hızında döngüsel voltametri sonuçları görülmektedir. Şekil 3.13-b'de ise döngüsel voltametre grafiklerinden Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri grafiğe dökülmüştür. Şekil 3.13-b'de görüldüğü üzere PVA miktarı arttıkça kapasitans değeri artmaktadır. Direk karbonize edilen numune ile PVA aşındırma prosesi ile elde edilen numune değerleri arasında kayda değer bir fark %20 PVA miktarına kadar görülmemektedir. Fakat başlangıçta %33 PVA içeren EK5 numunesi K5 numunesine göre %20 daha fazla kapasitans değeri göstermektedir. Bu nedenle en iyi kapasitans sonuçları elde edilen EK5 numunesi elektrokimyasal olarak daha detaylı karakterize edilmiştir. K1 numunesi 0-1V aralığında 5 mV/s tarama hızında 96 F/g kapasitans değeri gösterirken EK5 numunesinde bu değer 157 F/g gibi bir değere yükselmiştir. PAN/PVA hibrit nanoliflerden PVA aşındırma işlemi sonrasında elde edilen gözenekli karbon nanolifler ile %100 PAN nanoliften elde edilen karbon nanolife kıyasla yaklaşık %64 daha yüksek kapasitans değeri elde edilmiştir.



Şekil 3.13 : Farklı gözenekli karbon nanoliflerin 5 mV/s tarama hızındaki **a)** CV eğrileri, **b)** spesifik kapasitansları.

Şekil 3.14-a'da EK5 numunesinin 0,5-500 mV/s arasında farklı tarama hızlarındaki CV eğrisi görülmektedir. Şekil 3.14-b'de ise düşük tarama hızındaki (0,5-25 mV/s)

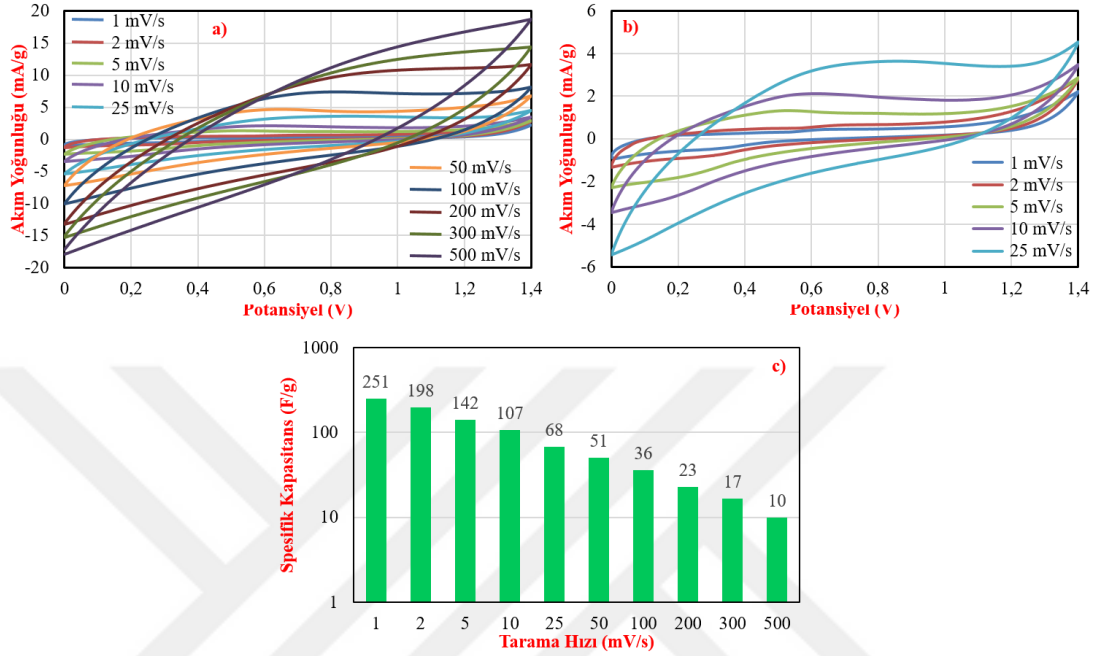
CV eğrisine odaklanılmıştır. Bütün CV eğrilerinin yarı-dikdörtgen (quasi-rectangular) şeklinde olduğu bu da elektrodun ideal çift tabakalı kapasitif davranış gösterdiğini doğrulamaktadır [45, 50, 188]. Tarama hızı arttıkça CV eğrisinin alanı artmakta, fakat kapasitans değerleri düşmektedir. Şekil 3.14-c’de EK5 numunesinin 0-1V aralığında farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. 0,5 mV/s tarama hızında 268 F/g spesifik kapasitans değerine sahipken, 2, 5, 50, 200 ve 500 mV/s tarama hızında sırasıyla 202, 157, 50, 18, 6 F/g spesifik kapasitans değeri ölçülmüştür. Ayrıca 0-1,4V aralığındaki CV eğrisi ve bu eğrilerden Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanan kapasitans değerleri Şekil 3.15’de görülmektedir.



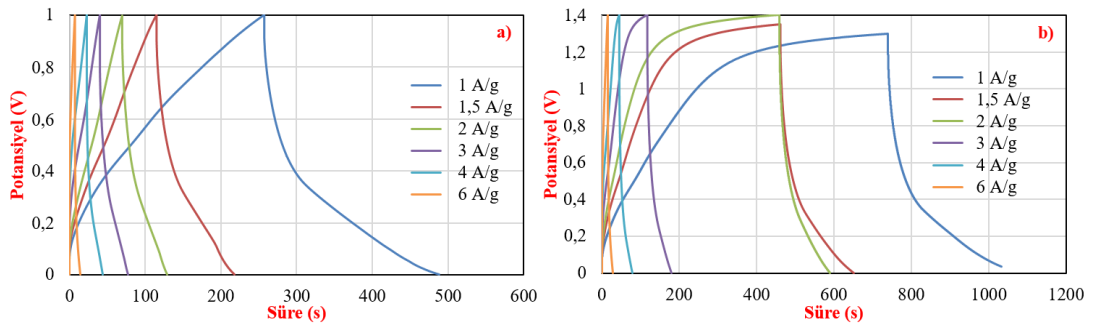
Şekil 3.14 : a) EK5’in 0-1V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızında (0,5-500 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-25 mV/s) yakınlştırılmış CV eğrileri, c) EK5’in 0-1V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 3.16’da ise EK5 numunesinin 0-1V ve 0-1,4V aralığındaki farklı akım yoğunluklarındaki galvanostatik şarj deşarj (GCD) grafikleri görülmektedir (1 A/g akım yoğunluğunda 0-1,35 V aralığında çalışılmıştır). Akım yoğunluğu azaldıkça şarj-deşarj zamanının uzadığı görülmektedir. Şekil 3.17’de ise 1 ile 12 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GCD grafiklerinden (Şekil 3.16) Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla spesifik kapasitansların azaldığı görülebilir. Şekil 3.16’da gösterildiği gibi, 0-1V aralığındaki şarj-deşarj eğrileri simetrik ve oldukça doğrusal bir eğim göstermiştir, ancak 0-1,4V

aralığındaki GCD eğrileri özellikle düşük akım yoğunluğunda asimetrik grafikler göstermiştir. EK5 örneğinin Şekil 3.16'daki GCD eğrilerine dayanarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, 0-1V potansiyel aralığında 1, 1,5, 2, 4 ve 8 A/g akım yoğunluğunda sırasıyla 245, 171, 142, 121 ve 49 F/g olarak hesaplanmıştır.



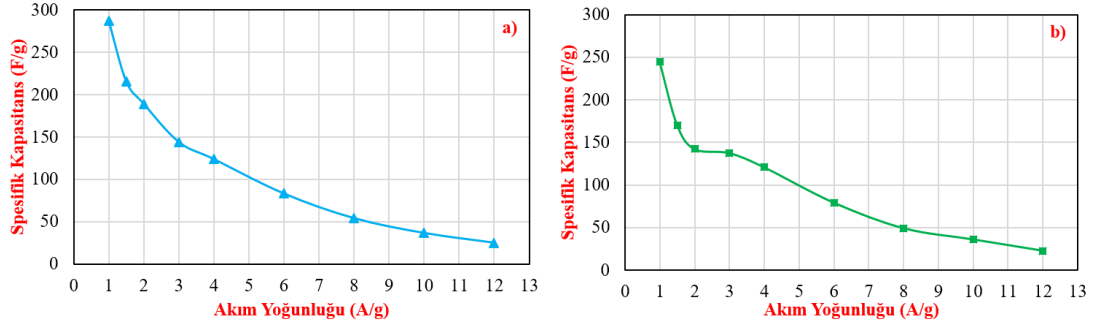
Şekil 3.15 : a) EK5'in 0-1,4V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızında (1-500 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (1-25 mV/s) yakınlştırılmış CV eğrileri, c) EK5'in 0-1,4V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri.



Şekil 3.16 : Farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri a) 0-1V, b) 0-1,4V potansiyel aralığı.

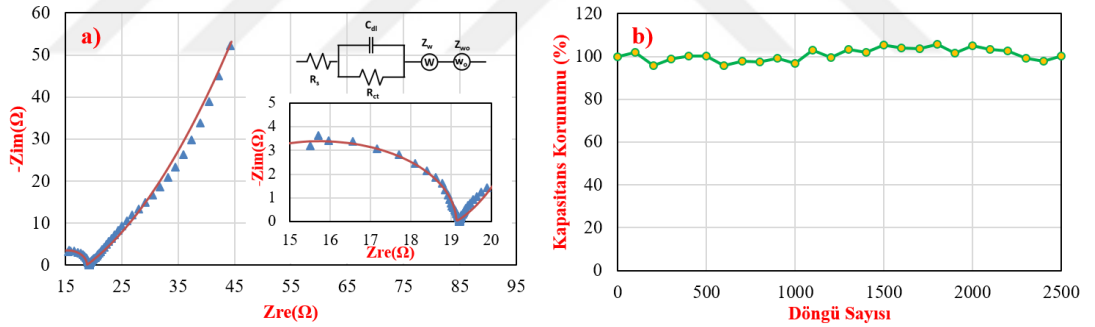
EK5 gözenekli karbon nanolif elektrodun yük transfer direncini (yani R_{ct}) ve eşdeğer seri direncini (yani R_{ESR}) belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır ve Şekil 3.18-a 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında 0,199 V açık devre potansiyelinde EK5'in Nyquist grafiğini göstermektedir. Elektrot malzemelerinin gözenek yapısı, çift katmanlı şarj/deşarj işlemlerindeki kinetikler ve iyon taşınması hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlayan Nyquist grafiğinin yüksek

frekans bölgesinde neredeyse yarı dairesel çizgi ve düşük frekans bölgesinde neredeyse dikey çizgi olması ideal kapasitansı göstermektedir [50, 119].



Şekil 3.17 : Farklı akım yoğunluklarında EK5 elektrodunun spesifik kapasiteleri (GCD test sonuçlarına göre hesaplanan) a) 0-1V b) 0-1,4V potansiyel aralığı.

Bir yandan, yarı daire, iyonun çözelti ve elektrot yüzeyi arasında yüksek frekans bölgesinde göçü sırasında oluşan yük transfer direncini göstermektedir. Örneğin, küçük bir çap, elektrot malzemesi içinde daha düşük direnci ve hızlı iyonik difüzyonu temsil etmektedir. Diğer yandan, dikey çizginin eğimi, düşük frekans bölgesindeki elektrolit çözeltisinde elektroda doğru yük aktarım hızını sembolize etmektedir [121–123]. Yarı daire Şekil 3.18-a içerisindeki şekilde yarı daireye odaklanmıştır.



Şekil 3.18 : a) EK5 elektrodunun Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaşmış Nyquist grafiği ve eşdeğer devre görülmektedir, b) 2 A/g akım yoğunluğunda uzun süreli şarj/deşarj işlemi sırasında EK5'in dögüsel kararlılığı.

Empedans spektrumları, Şekil 3.18-a'da gösterildiği gibi EIS Spektrum Analizörü yazılımı ile elektriksel eşdeğer devre temelinde analiz edilmiştir. Şekil 3.18-a'ya göre R_{ESR} (elektrot materyallerinin iç direnci, elektrolit iyonik direnci ve elektrot ile akım toplayıcı arasındaki temas direnci) ve yük transfer direnci (R_{ct}) sırasıyla 12,43 Ω ve 6,76 Ω olarak ölçülmüştür [209]. PKNF elektrodun literatürdekilere kıyasla daha büyük bir R_{ESR} fakat daha küçük bir R_{ct} gösterdiğine dikkat edilmelidir [46, 122, 194]. Bu da gözenekli karbon nanolif elektrodun daha iyi elektrolit iyon difüzyonuna sahip

olduğunu göstermektedir. Şekil 3.18-b ise, 2500 şarj/deşarj döngüsü için 1 M H₂SO₄ içinde 2 A/g akım yoğunluğunda EK5'in döngüsel stabilitesini göstermektedir.

3.4 Sonuçlar

PAN/PVA hibrit nanolifler, elektroüretim tekniği ile farklı karıştırma oranlarında 250-300 nm çap aralığında başarıyla üretilmiştir. Karbon nanoliflerin üretimi sırasında, yapıdaki kurban polimer olan PVA, iki farklı yöntemle yapıdan çıkarılmış ve serbest duran (free-standing), esnek ve gözenekli karbon nanolifler elde edilmiştir. PKNF'nin morfolojisi, termal ve kimyasal yapısı FE-SEM, TGA ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. PKNF elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri, döngüsel voltametri, galvanostatik şarj/deşarj testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, PVA konsantrasyonu arttıkça, gözenekliliğin veya nano-oluk (nanogroove) sayısının arttığını göstermiştir. %5 ve %10 PVA (K2, EK2, K3, EK3) içeren örneklerde gözenek oluşumu sık görülürken, %20 ve %33 PVA (K4, EK4, K5, EK5) içeren örneklerde çoğunlukla nano-oluklar (nanogrooves) görülmüştür. Ayrıca, en yüksek kapasitans değeri, EK5 PKNF ile N-KNF'nin spesifik kapasitans değerinden ~%64 daha yüksek olarak 1 M H₂SO₄ elektrolit içerisinde 5mV/s tarama hızında elde edilmiştir. 100 mV/s'lik çok yüksek tarama hızlarında bile 34 F/g'lık yüksek bir spesifik kapasitans değeri göstermiştir, bu da süperkapasitörler gibi hızlı şarj/deşarj karakteristiklerine sahip enerji depolama sistemleri için çok arzu edilen bir özelliktir. %33 PVA içeren hibrit nanoliflerden üretilen PKNF elektrotları arasında PVA aşındırma yöntemi ile elde edilen elektrotlar daha yüksek performans göstermiştir. Bunun nedeni, PVA aşındırma işlemi sırasında oluşan şişmeye bağlı olarak nanoliflerin yüzeyinin daha da pürüzlendirilmesi olabilir. 0,199 V'de 0,01 Hz ile 100 kHz frekans aralığında yapılan EIS analizi sonucunda R_{ESR} ve R_{ct} sırasıyla 12,43 Ω ve 6,76 Ω olarak ölçülmüş, özellikle R_{ct}'nin literatürle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca 2500 test döngüsü boyunca PKNF elektrotların spesifik kapasitansının yaklaşık %100'ü korunmuş ve üstün döngüsel stabilite sergilemiştir. Yukarıdaki sonuçlar ışığında, geniş bir yüzey alanına ve yüksek kapasitans değerine sahip, serbest duran (free-standing), esnek, hızlı şarj edilebilir PAN/PVA nanolif bazlı PKNF elektrotların, süperkapasitör elektrotlar uygulamaları için umut verici adaylar olduğu görülmüştür.

4. PEDOT:PSS İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KARBON NANOLİF ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.1 Giriş

Fosil yakıtların sera gazı salınımı yapması ve dolayısı ile küresel ısınmaya neden olması sebebi ile yenilenebilir enerji üretimi ve kullanımı giderek artmaktadır. Rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları günün ve yılın sadece belli zamanlarında enerji üretebilmektedir, bu nedenle enerji tedariğinin sürdürülebilirliğini sağlamak için enerji depolama teknolojileri ile birlikte kullanımı büyük önem arz etmektedir [71, 210–216]. Enerji depolama teknolojileri arasında yakıt pilleri ve bataryalar yoğun olarak kullanılmakla birlikte yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj oranı ve mükemmel döngüsel kararlılık gibi avantajları sebebi ile süperkapasitörler son yıllarda ön plana çıkmaktadır [10, 212, 217].

Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre; aktif karbon, grafen, karbon nanotüp, karbon nanolif gibi karbon bazlı malzemelerin kullanıldığı elektriksel çift tabaka kapasitörler (EÇTK), metal oksit/sülfid/nitritlerin ya da iletken polimerin (PANI, politiyofen, PEDOT:PSS, vb) kullanıldığı pseudokapasitörler ve her iki malzeme türünün bir arada kullanıldığı hibrit kapasitörler olmak üzere temel olarak 3 kategoriye ayrılmaktadır [2, 3, 7, 218]. EÇTK'ler yükün elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektrostatik etkileşimler sayesinde depolanması prensibine dayanmaktadır, pseudokapasitörlerde ise elektrot yüzeyinde hızlı geri dönüşümlü faradik reaksiyonlar ile yük depolanmaktadır [7, 219]. Metal oksit elektrotlarda yük elektrotlardaki redox reaksiyonları ile iletken polimerlerde ise geri dönüşümlü elektrokimyasal doplanma/dedoplanma ile depolanmaktadır [2, 220]. Hibrit kapasitörlerde her iki mekanizmanın bir arada kullanılması sebebi ile daha yüksek kapasitans ve enerji yoğunluğu değerlerine erişilebilmekte bu nedenle son yıllarda hibrit kapasitörlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [221].

İletken polimerler yüksek iletkenlik, iyi şarj yoğunluğu, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik gibi avantajları sebebi ile ön plana çıkmaktadır [70, 71]. İletken

polimerler içerisinde polianilin (PANI), politiyofen (PT), polipirol (PPy) gibi iletken polimerler üzerine oldukça yoğun araştırmalar yapılmaktadır [72–75]. Fakat sertlik, işleme zorluğu, solventlerde çözünmeme gibi dezavantajları bu iletken polimerlerin solüsyon bazlı yöntemler ile uygulamalarını güçleştirmektedir [222, 223]. Öte yandan, PEDOT:PSS, yüksek elektrik iletkenliği, iyi çevresel kararlılık, şeffaflık, kolay işlenebilirlik, çözelti bazlı işlemlerle uygulanabilirlik ve suda çözünürlük gibi avantajları nedeniyle güneş pilleri, optoelektronik cihazlar ve şeffaf elektrot uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [81, 82]. Son yıllarda ise PEDOT:PSS'in süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılması üzerine araştırmalar yapılmaktadır [72, 83–86].

Karbon nanolifler geniş yüzey alanı, düşük üretim maliyeti, etkili iyon difüzyon yolu, yüksek elektriksel iletkenlik, esneklik ve serbest-durabilme niteliği (free-standing nature) gibi avantajları ile ön plana çıkmaktadır [36, 37, 44–50]. Karbon nanolif üretimi için çeşitli metotlar olmakla birlikte elektroüretim ve ardından stabilizasyon ve karbonizasyon prosesi en yaygın olarak kullanılan üretim metotudur. Başlangıç malzemesi olarak, kolay bir şekilde nanolif üretilebilmesi, yüksek karbon kalıntısı gibi avantajları sebebi ile poliakrilonitil en yaygın şekilde kullanılan polimer başlangıç malzemesidir [36, 45–48, 64, 65].

PEDOT:PSS'in doğrudan elektrot olarak kullanıldığı çalışmalar olmakla birlikte düşük mekanik özellikleri nedeniyle elektrokimyasal operasyon sırasında oluşan strese dayanamamaktadır [224, 225]. Bu nedenle çeşitli takviye malzemeleri ile mekanik dayanımları arttırılarak ya da diğer malzemeler ile birlikte hibrit yapılar elde edilerek kullanılmaktadır. Genellikle metal oksit/sülfid [85, 226–239], karbon bazlı malzemeler (veya grafen, karbon nanotüp vb. gibi) [72, 81, 83, 86, 217, 225, 240–252] veya hem metal oksit/sülfid hemde karbon bazlı malzemeler [84, 212, 221, 253–259] ile birlikte kullanıldığı çalışmalar çoğunluktur. Ayrıca pseudokapasitif malzemelerin karbon bazlı malzemeler ile birlikte hibrit elektrotlar oluşturması neticesinde geliştirilmiş kapasitans ve enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörler elde edilebilmektedir [221].

PEDOT'un su içindeki çözünürlüğü düşük fakat PSS ile kopolimerinin suda çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle diğer iletken polimerlerin aksine sulu stabil çözeltileri spreyc baskı (spray printing), serigrafisi (screen printing), spreyc kaplama (spray coating), damla döküm (drop casting) veya daldırarak kaplama (dip coating) gibi çeşitli kaplama teknikleri ile kullanılmaktadır [120, 245, 247, 256, 259–265]. Bu

metotlar içerisinde daldırarak kaplama metodu kolay, hızlı ve kolay ölçeklenebilir bir yöntem olması sebebi ile ön plana çıkmaktadır [245, 259, 264].

Bu çalışma kapsamında geniş gözeneklilik ve yüzey alanına sahip karbon nanolif yüzeyler, kolay ve hızlı bir yöntem olan daldırarak kaplama metodu ile PEDOT:PSS solüsyonuna farklı daldırma sayılarında daldırılarak kaplanmıştır. Elde edilen PEDOT:PSS ile modifiye edilmiş ve ham karbon nanoliflerin kimyasal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve daldırma sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisi incelenmiştir.

4.2 Malzeme ve Yöntem

4.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şanghay, Çin) satın alınmıştır. PEDOT:PSS (Clevious PH 1000) Heraeus'ten (Leverkusen, Almanya) temin edilmiştir. 2-propanol (IPA, $\geq 99,5$ ağır.%) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. N, N-dimetilformamid (DMF, ≥ 99), dimetil sülfoksit (DMSO, $\geq 99,9$) Acros Chemical'dan (ABD) satın alınmıştır ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler deiyonize (DI) su ile hazırlanmıştır.

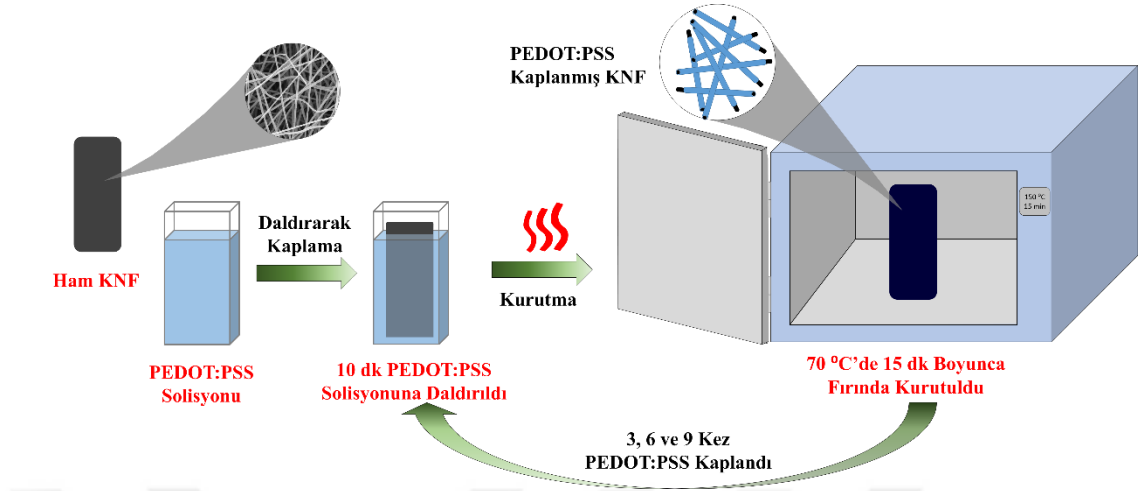
4.2.2 Ham-karbon nanolif (H-KNF) üretimi

Ham karbon nanolif üretimi, Bölüm 2 ve Bölüm 3'te ayrıntılı anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. %7,5 PAN içeren DMF:DMSO (2:1) çözeltisi, 17,5 cm mesafe, 2 ml/saat besleme hızı, 28 kV uygulanan voltaj değerlerinde elektroüretim cihazında, PAN nanolifli yapılar elde edilmiştir. PAN nanolifli yapılar 300 °C'de oksijen ortamında stabilize, 1000 °C'de de argon ortamında karbonize edilerek karbon nanolifler elde edilmiştir.

4.2.3 PEDOT:PSS kaplı KNF elektrotların üretimi

PEDOT:PSS solüsyonu/DI su/IPA (1:4:5) karışımı hazırlanarak çalkalayıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Ham karbon nanolifler PEDOT:PSS çözeltisi içerisine daldırılarak 10 dk beklenilmiştir ve sonrasında 70 °C'lik fırın içerisinde 15 dk asılarak kurutulmuştur. Bu daldırma işlemi 3P-KNF, 6P-KNF ve 9P-KNF numuneleri için sırasıyla 3, 6 ve 9 kez gerçekleştirilmiştir. Tüm kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra PEDOT:PSS kaplanmış numuneler daha stabil bir kaplama elde edebilmek için

150 °C’de 30 dk boyunca tavlannmıştır [266]. Kaplama işleminin şematik gösterimi Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 : PEDOT:PSS/Ham KNF daldırarak kaplama metodunu şematik gösterimi.

4.2.4 Malzeme karakterizasyonu

Ham KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF’lerin kimyasal yapısı Smart Orbit-Diamond model ATR aparatı ile Thermo scientific Nicolet i550 model FT-IR spektrofotometre cihazı ile 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında frekans modunda karakterize edilmiştir.

Numunelerin yüzey morfolojisi alan emisyon tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 5 kV ayarlanmış alan emisyonlu elektron tabancası ve 5,8 mm çalışma mesafesinde incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır.

4.2.5 H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu

H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF’lerin elektrokimyasal özellikleri, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip elektrokimyasal iş istasyonu (CH-Instrument 608E) ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl (1M KCl) elektrodu ve Pt teli sırasıyla referans ve karşıt elektrotlar olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak kullanılan 1M H₂SO₄ içinde gerçekleştirilmiştir. Her analizde CV ve GCD ölçümlerinin ilk döngüsü değerlendirilmeye alınmamıştır. CV testleri, 0,5 mV/s ile 50 mV/s arasında değişen tarama hızlarında -0,5V - +0,5V potansiyel aralıklığında

gerçekleştirilmiştir. GCD testleri aynı şartlarda 1-12 A/g akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri, oda sıcaklığında 0,104 V açık devre potansiyelinde 0,01-100 kHz frekans aralığında yapılmıştır. H-KNF elektrotlar Bölüm 3'te belirtildiği gibi, hazırlanmış ve elektrolite daldırarak test edilmiştir. Önceki çalışmada belirtildiği gibi, KNF elektrotlar gümüş macun sürülmüş bakır bant kaplı camlar arasında sıkıştırılmış ve bakır tel ile ölçümler için kontak alınmıştır. Elektrotlar ile daha iyi elektriksel temas için gümüş macun ve bakır bant kullanılmıştır. Elektrolit içerisine daldırılan elektrot kütlesi elektrokimyasal analiz hesaplamalarında kullanılmıştır.

Gravimetrik kapasitans, CV için Denklem 4.1 [8, 106–111] kullanılarak fakat GCD lineer olmayan bir karakteristik göstermesi sebebi ile Denklem 4.2 [114–117] kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır:

$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_b} I(V) dV}{2mv(V_b - V_a)} \quad (4.1)$$

$$C_{sc} = \frac{2I \times \int V dt}{m\Delta V^2} \quad (4.2)$$

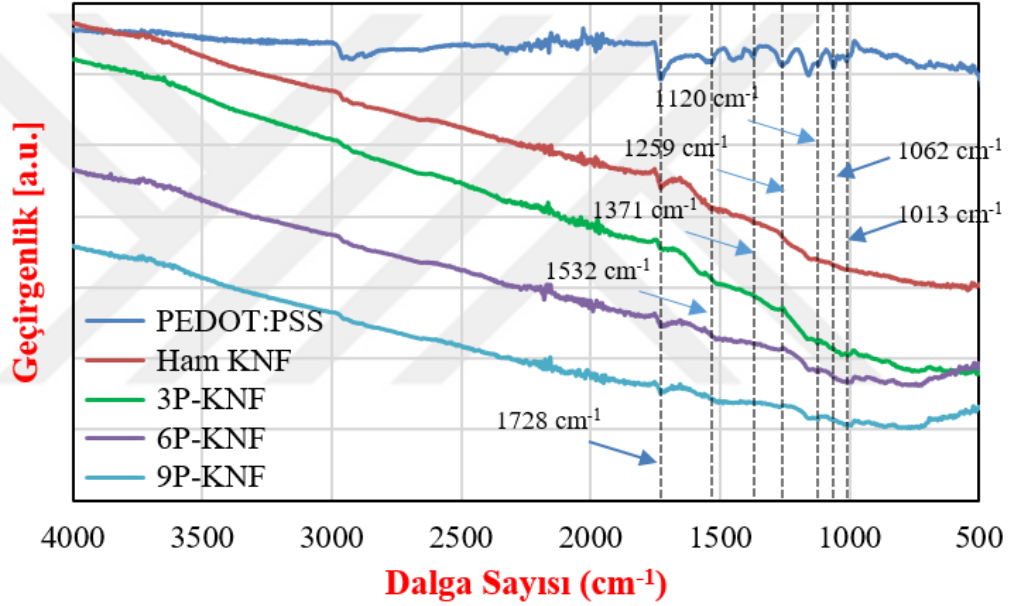
Burada; C_s ve C_{sc} (F/g) spesifik kapasiteler, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık, V_a ve V_b (V) yüksek ve düşük potansiyel sınır, Δt (s) deşarj zamanı ve I (A) deşarj akımıdır.

4.3 Bulgular ve Tartışmalar

PEDOT:PSS, KNF ve PEDOT:PSS ile modifiye edilmiş KNF'lerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de görülmektedir. PEDOT:PSS'in FT-IR spektrumunda kionidal yapı ve PEDOT zincirindeki tiyofen halkasının geriliminden kaynaklı C-C ve C=C bağ gerilim pikleri 1371 cm^{-1} ve 1532 cm^{-1} frekansında görülmektedir [247, 267, 268]. PSS'in $-\text{SO}_3\text{H}$ grubundan kaynaklı absorpsiyon piki 1259 cm^{-1} 'de görülmektedir [269]. C-O gerilim pikleri 1120 cm^{-1} ve 1062 cm^{-1} 'de, $-\text{SO}_3^-$ vibrasyon piki ise 1013 cm^{-1} 'de görülmektedir [270].

KNF'in FT-IR spektrumunda neredeyse hiç pik görülmemektedir. Bu da üretim sırasında fonksiyonel grupların ortadan kalktığı ve karbonizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. PEDOT:PSS ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında malzemelerin FT-IR spektrumunda küçük değişiklikler gözlenmiştir.

PEDOT:PSS'un düşük pik yoğunluğunun nedeni elmas-ATR sistemi ile yapılan analizlerde IR ışığının nüfuz etme derinliği yaklaşık 2 μm 'dir. KNF yüzeyindeki PEDOT:PSS kalınlığı ise, bu nüfuz etme derinliğine kıyasla çok incedir. KNF siyah olduğu ve fonksiyonel gruplardan kaynaklı neredeyse hiç pik bulundurmadığından analiz sırasında IR ışığının çoğunu emmekte ve yansıyan ışığın tespit edilmesi prensibi ile çalışan FT-IR analizinde PEDOT:PSS varlığının tespitini zorlaştırmaktadır [271–273]. PEDOT:PSS ile modifiye edilmiş KNF'nin FT-IR spektrumunda 1259, 1120, 1062, ve 1013 cm^{-1} frekanslarında PEDOT:PSS'ten kaynaklı pikler görülmekte ve pik şiddetleri kaplama miktarı arttıkça artmaktadır. FT-IR spektrumundaki bu küçük değişikliklerde KNF'nin başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir.

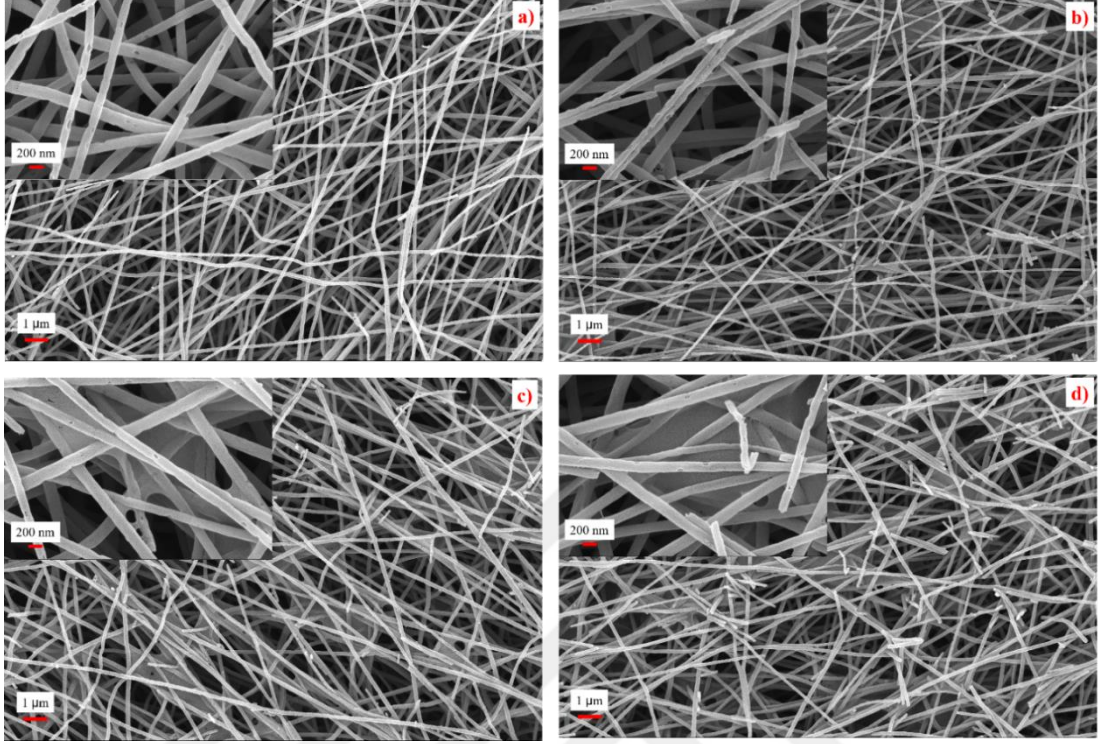


Şekil 4.2 : PEDOT:PSS, H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lerin FT-IR spektrumu.

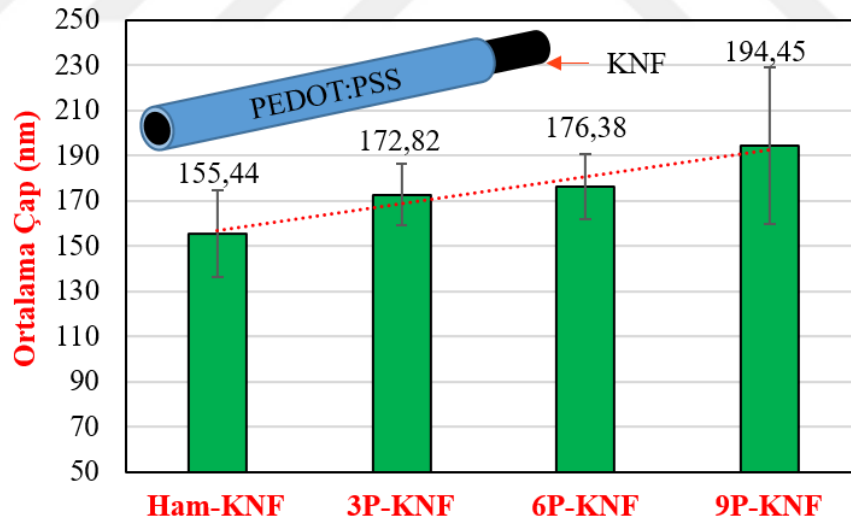
4.3.1 Morfoloji

Şekil 4.3'te ham karbon nanolif ve farklı miktarlarda PEDOT:PSS kaplı karbon nanoliflerin SEM görüntüleri görülmektedir. H-KNF'nin homojen bir nanolif dağılımına sahip olduğu, PEDOT:PSS kaplama miktarı arttıkça PEDOT:PSS'ten kaynaklı nanoliflerin kesişim noktalarında perde oluşumlarının arttığı görülmektedir. Diğer taraftan Şekil 4.4'te H-KNF ve PEDOT:PSS ile modifiye edilmiş KNF'lerin ortalama nanolif çapları grafiği sunulmuştur. H-KNF nanolifin ortalama çapı 155,44 nm iken, 3P-KNF, 6P-KNF ve 9P-KNF'nin sırasıyla, 172,82, 176,38 ve 194,45 nm ortalama çapa sahip olduğu ölçülmüştür. Ayrıca PEDOT:PSS kaplanmasından

kaynaklı topaklanma ve birikmenin olmadığı elektrotların gözenekli yapısını koruduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 : SEM görüntüleri a) H-KNF, b) 3P-KNF, c) 6P-KNF, d) 9P-KNF.



Şekil 4.4 : H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lere ait ortalama çap değerleri.

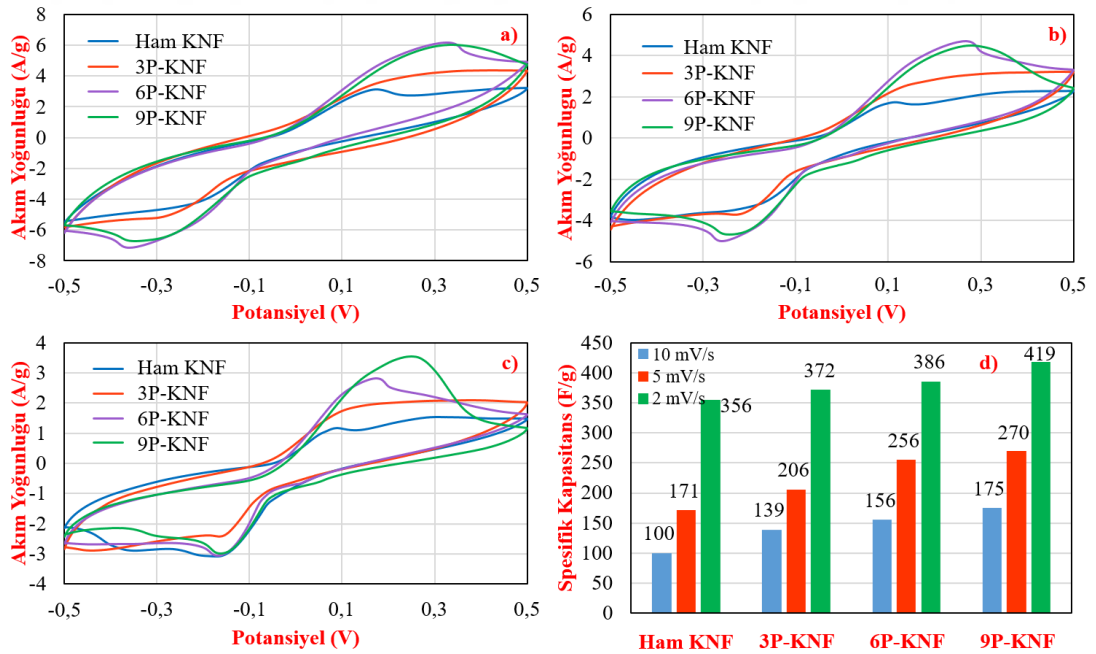
4.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lerin elektrokimyasal performansı 3 elektrot sistemi kullanılarak -0.5V - +0.5V potansiyel aralığında Ag/AgCl referans elektroda karşı 1 M H₂SO₄ elektrolit içerisinde test edilmiştir. Şekil 4.5-a, b ve c sırası ile 10 mV/s, 5 mV/s, 2 mV/s tarama hızlarındaki CV eğrilerini göstermektedir. Elde edilen

elektrotların CV eğrilerinin dikdörtgen bir eğri göstermediği ve kaplama miktarı arttıkça PEDOT:PSS'in asidik solüsyon içerisindeki elektrokimyasal reaksiyonundan kaynaklı redoks pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Daha fazla PEDOT:PSS kaplaması içeren elektrotların daha geniş CV eğrileri gösterdiği bütün grafiklerde görülebilmektedir. PEDOT:PSS'in asidik solüsyon içerisindeki geri dönüşümlü redoks reaksiyon mekanizması Denklem 4.3'te görülmektedir [274]:

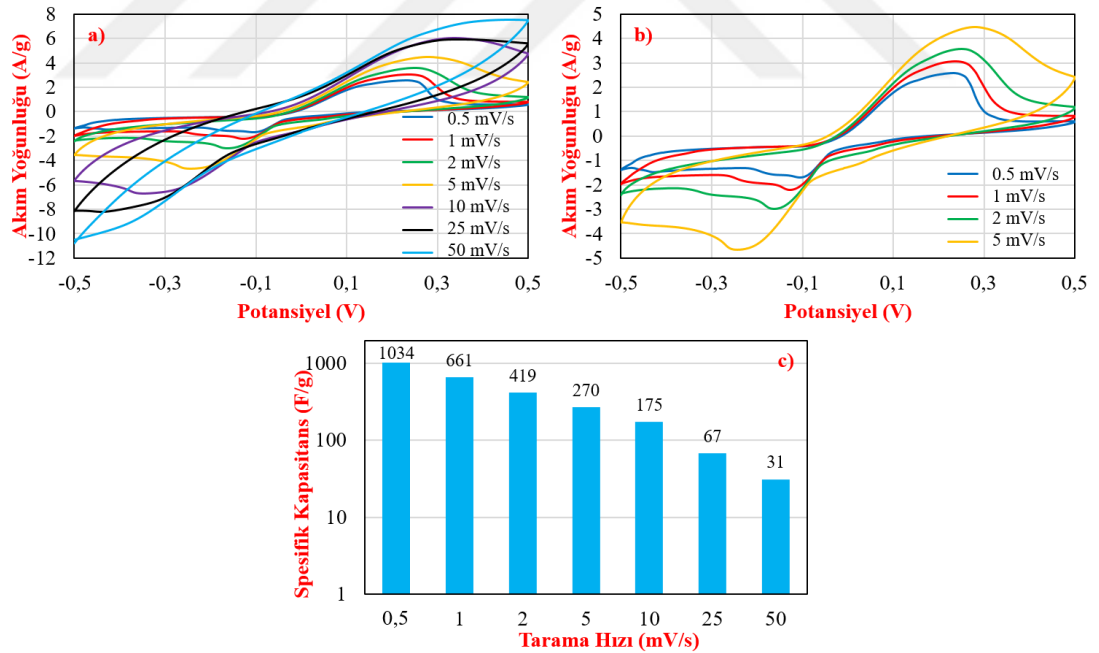


Diğer taraftan Şekil 4.5-d'de H-KNF ve PEDOT:PSS kaplı KNF'lerin 3 farklı tarama hızındaki CV eğrilerinden Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri görülmektedir. Şekil 4.5-d'de açıkça görüldüğü üzere kaplama miktarı arttıkça spesifik kapasitans değeri kayda değer biçimde artmıştır. H-KNF 5 mV/s tarama hızında 171 F/g spesifik kapasitans değerine sahipken, 3P-KNF, 6P-KNF, 9P-KNF 5 mV/s tarama hızında, sırasıyla, 206, 256, 270 F/g spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Örneğin 9 kez PEDOT:PSS kaplanması H-KNF'nin spesifik kapasitans değerini 5 mV/s tarama hızında %57,6 arttırmıştır. En yüksek kapasitans değerini 9-KNF elektrodu göstermesi sebebi ile bu numunenin elektrokimyasal performansı daha detaylı incelenmiştir.



Şekil 4.5 : H-KNF, 3P-KNF, 6P-KNF'nin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri a) 10 mV/s, b) 5 mV/s, c) 2 mV/s ve d) H-KNF ve PEDOT:PSS ile kaplanmış KNF elektrotların farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri.

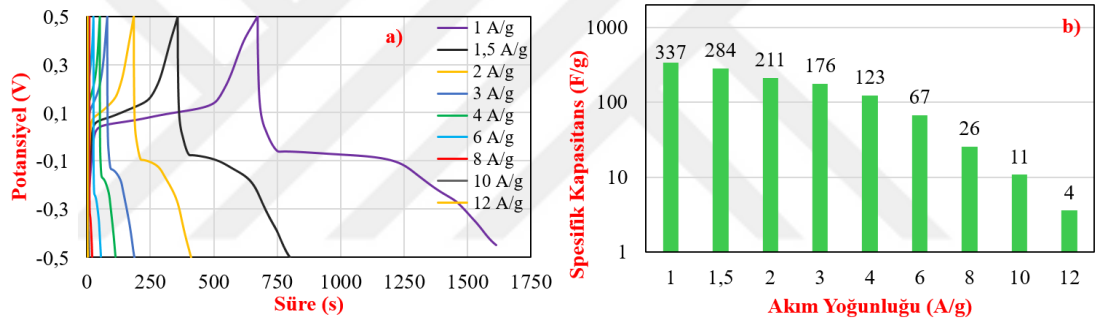
Şekil 4.6'da 9P-KNF'nin -0.5V - +0.5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV eğrileri ve spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. CV eğrisi yüksek tarama hızlarında yarı-dikdörtgen (quasi-rectangular) şekile daha yakın bir profil çizmekte ve redoks pik belirginlikleri azalmaktadır. Düşük tarama hızlarında ise aktif malzeme ve elektrolit iyonları etkileşime girmek için yeterli zamanı bulabildikleri için redoks reaksiyonunun gerçekleşme ihtimali artmakta ve redoks pikleri açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu grafikten de 9P-KNF hibrit elektrodun hem EÇTK hem de pseudokapasitans özelliğinin olduğu görülmektedir [73]. Pseudokapasitif malzemeler daha yüksek kapasitans değerine sahip olmalarına rağmen EÇTK'lerde kullanılan faradik olmayan (non-faradic) malzemelere kıyasla genellikle daha yavaş yük depolama mekanizmasına sahiplerdir [275]. Bu da elde edilen hibrit elektrotların düşük tarama hızlarında daha yüksek kapasitans değerine sahip olmalarını sağlamaktadır. 9P-KNF elektrot 0,5, 1, 2, 5, 10, 25 ve 50 mV/s tarama hızlarında sırasıyla, 1034, 661, 419, 270, 175, 67, 31 F/g spesifik kapasitans değeri göstermiştir. Elde edilen hibrit elektrotların kapasitans değerlerinin literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla, çok daha yüksek olduğu görülmüştür [72, 120, 220, 276].



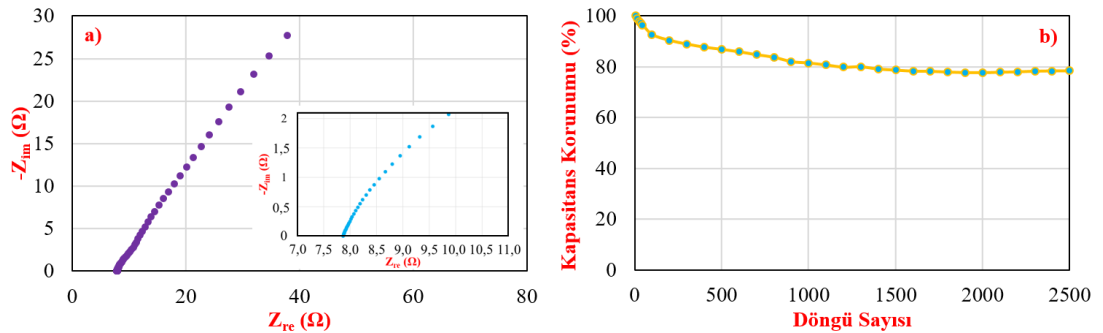
Şekil 4.6 : a) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında (0,5-50 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-5 mV/s) yaklaşılmış CV eğrileri, c) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 4.7'de elektrot malzemelerinin 1-12 A/g arasında farklı akım yoğunluklarında GCD eğrileri ve GCD eğrilerine göre Denklem 4.2 yardımı ile hesaplanan spesifik

kapasitans değerleri görülmektedir. -0,5V - +0,5V aralığındaki şarj/deşarj eğrilerinin Şekil 4.6'daki CV eğrilerinde de görülen redoks pikleri sebebi ile lineer olmadığı görülmektedir [277, 278]. Deşarj eğrisinde 3 farklı bölge görülmüştür. Bunlar yaklaşık -0,1V'a kadar eğimin yüksek olduğu ilk bölge, sonrasında bir geçiş bölgesi ve eğimin daha düşük olduğu üçüncü bölgedir. Ayrıca redoks piklerinden kaynaklı deşarj eğrisinin linear-olmayan özellik göstermesi düşük akım yoğunluklarında artmaktadır. Bunun nedeni ise yukarıda bahsedildiği üzere aktif malzeme ile iyonların etkileşime girebilmek için gerekli zamanı bulması, bunun da daha yavaş gerçekleşen pseudokapasitif depolama mekanizmasının daha baskın olması gösterilebilir [275, 278]. PEDOT:PSS ile kaplanmış karbon nanoliflerin CV ve GCD eğrilerinin birbirini desteklediği net şekilde görülmektedir. Denklem 4.2'ye göre GCD eğrilerinden hesaplanan 1, 2, 4, 8, ve 12 A/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri sırası ile, 337, 211, 123, 26 ve 4 F/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 : a) Farklı akım yoğunluğundaki şarj-deşarj eğrileri, b) 9P-KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri (GCD grafikleri dikkate alınıp Denklem 4.2 ile hesaplanan).



Şekil 4.8: a) 9P-KNF elektrodunun Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaşmış Nyquist grafiği görülmektedir, b) 50 mV/s tarama hızında uzun süreli şarj/deşarj işlemi sırasında 9P-KNF'in dögüsel kararlılığı.

Şarj transfer direnci (R_{ct}) ve eşdeğer seri direnci (R_{ESR}) tespit etmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 0,01 Hz-100 kHz frekans aralığında, 0,104 V açık devre potansiyelinde kullanılmıştır ve 9P-KNF'ye ait Nyquist eğrisi Şekil

4.8'te görülmektedir. İdeal bir Nyquist grafiği, yüksek frekans bölgesindeki yarım daireyi ve düşük frekans bölgesindeki dikey bir çizgiyi gösterir, bu grafik sayesinde elektrot malzemelerinin gözenek yapısı, iyon transferi ve çift katmanlı şarj/deşarjdaki kinetik hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilebilir [50, 119]. Nyquist eğrisinin Z_{re} eksenini ilk kestiği nokta, eşdeğer seri direnci temsil etmektedir, oluşan yarı dairenin çapı da elektrot elektrolit arayüzeyindeki şarj transfer direncini göstermektedir [120–123]. Bununla birlikte, süperkapasitörler için arzu edilen bir özellik olan yüksek frekans bölgesindeki yarı-daire, 9P-KNF elektrodunun Nyquist eğrisinde gözlemlenmemiştir. Bu da R_{ct} değerinin çok küçük olması nedeniyle, elektron transferinin elektrokimyasal performansı sınırlamadığı anlamına gelmektedir [225]. Öte yandan R_{ESR} , Şekil 4.8-a'ya göre 7,87 Ω olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8-b, 2500 CV çevrimi için 1 M H_2SO_4 içinde 50 mV/s tarama hızında 9P-KNF'nin döngüsel kararlılığını göstermektedir. Yaklaşık 1000 döngü sonunda kapasitans korunumunun %80'e düştüğü ve 2500 döngüye kadar kapasitansın %80 civarında korunduğu gözlenmiştir.

4.4 Sonuçlar

Elektrot olarak kullanılacak karbon nanolifler yaklaşık 155 nm çapında ve PAN nanolif polimer öncüsü kullanılarak homojen ve boşluklu bir şekilde elde edilmiştir. Sonrasında PEDOT:PSS ile daldırarak kaplama yöntemi ile modifiye edilmiş hibrit karbon nanolifler farklı daldırma sayılarında kaplanarak 155,44-194,45 nm çap aralığında başarıyla üretilmiştir. Karbon nanolif yüzeyine kaplama işlemi sonrasındaki FT-IR analizinde PEDOT:PSS kaynaklı pikler görülmüş ve kaplama miktarı arttıkça bu piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Diğer taraftan 155,44 nm olan karbon nanolif çap kalınlığı 3, 6 ve 9 kez kaplama işlemi sonrasında sırası ile 172,82, 176,38, 194,45 nm olarak ölçülmüştür. Bu da kaplama miktarı ile doğru orantılı olarak nanolif çap kalınlıklarının arttığını göstermektedir. Diğer taraftan PEDOT:PSS kaplama işlemi sonrasında kaplama sayısı ile doğru orantılı olacak şekilde elektrotların elektrokimyasal performanslarının arttığı tespit edilmiştir. 10 mV/s tarama hızında, 0-1V potansiyel aralığında 1 M H_2SO_4 elektrolit içerisinde ham karbon nanolifin spesifik kapasitansı 100 F/g iken, 3P-KNF, 6P-KNF, 9P-KNF'nin spesifik kapasitansı aynı şartlarda sırasıyla 139, 156, 175 F/g olarak ölçülmüştür. Bu da en yüksek kapasitans değerlerine sahip olan 9 kat PEDOT:PSS kaplama sonrasında, ham karbon nanolifin

kapasitans değerinin yaklaşık %75,9 arttırıldığını göstermektedir. 9P-KNF elektrot 2500 CV döngü sonunda spesifik kapasitans değerinde yaklaşık %80 kapasitans korunumu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında kolay hızlı ve büyük ölçekli uygulamalara uygun olan daldırarak kaplama yöntemi ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucu çok gelişmiş kapasitans değerlerine sahip süperkapasitör elektrotlar geliştirilmiştir. Bu elektrotlar hafif, esnek ve ucuz enerji depolama uygulamalarında kullanılmak için gelecek vadeden malzemelerdir.



5. PANI İLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ GRAFEN KATKILI KARBON NANOLİFLERİN ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖR ELEKTROT OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ

5.1 Giriş

EÇTK'lerde karbon bazlı malzemeler kullanılmakta ve bu malzemelerde elektrolit iyonlarının erişebildiği yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımı, elektriksel iletkenlik ve yüzey fonksiyoneliyesi çok büyük önem arz etmektedir [2]. EÇTK'ler ile ilgili yapılan çalışmalarda aktif karbon geniş yüzey alanı, iyi elektriksel iletkenlik ve makul fiyat gibi özellikleri sebebi ile en sık kullanılan malzemeler olarak dikkat çekmektedir [7]. Fakat son yıllarda grafen, karbon nanotüp, karbon nanolif, karbon aerogel gibi malzemelerin aktif karbona alternatif olarak EÇTK'lerde kullanıldığı görülmektedir.

Grafen karbonun iki boyutlu allotropu olup sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının altıgen bal peteği örgüsünde tek tabakalı dizilmiş hali olarak tanımlanmaktadır [88]. Çok yüksek elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, esneklik ve üstün mekanik özellikleri sebebi ile enerji depolama, sensörler, güneş pilleri ve nanokompozitler gibi birçok alanda uygulama bulmaktadır [89, 90, 92, 95]. Grafenin karbon bazlı yapısı, geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenliği sebebi ile aktif karbonlara alternatif olarak EÇTK'lerde elektrot olarak kullanılması üzerine çokça çalışma yapılmaktadır [75, 174, 185]. Grafenin üretiminde çok çeşitli yöntemler kullanılmakta ve üretim metoduna göre elde edilen nanomalzeme de grafen, indirgenmiş grafen oksit, grafen nanoplaka, grafen nanotabaka gibi çeşitli isimler ile anılmaktadır [104].

Grafen üretiminde solüsyon bazlı teknikler düşük maliyet, hızlı üretim gibi özellikler ile ön plana çıkmaktadır. Bu teknikler “yukarıdan-aşağıya” (top-down) teknikler olup ucuz ve doğada kolaylıkla bulunabilen grafit malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmektedir [95, 96]. Bu tekniklerde grafit öncelikle kuvvetli asitler içerisinde oksitleyici ajanlar yardımı ($KMnO_4$ gibi) ile oksitlenmekte ve grafiti oluşturan grafen plakaları oksitlenerek birbirinden ayrılmaktadır. Sonrasında grafen

plakası yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, çeşitli kimyasal indirgeyici ajanlar ile (hidrazin hidrat, askorbik asit gibi) veya termal yöntemler ile indirgenerek, indirgenmiş grafen oksit elde edilmektedir [96, 97, 103, 279]. Bazı çalışmalarda kısmen kusurlar içeren bu malzeme grafen olarak da adlandırılmaktadır.

Ayrıca geniş yüzey alanı, gözenekli yapı, esneklik, düşük maliyet, kabul edilebilir elektriksel iletkenlik gibi avantajları ile ön plana çıkan karbon nanoliflerin özellikleri karbon nanotüp, grafen gibi karbon bazlı nanomalzemeler ile geliştirilebilmektedir [280–283]. Karbon nanolifleri diğer karbon bazlı malzemeler arasında ön plana çıkaran önemli özelliği serbest-duran (free-standing) doğası sayesinde bağlayıcı madde (binder), elektrik iletkeni (karbon siyahı) veya toplayıcı elektroda ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir [281].

İletken polimerler ise enerji depolama mekanizmaları açısından farklı bir kategoriye oluşturmaktadır. EÇTK'lerde elektrostatik etkileşimler ile gerçekleşmektedir, yük depolanması, iletken polimerlerde elektrot malzemesinin doplanma/dedoplanması mekanizması ile gerçekleşir. Bu pseudokapasitif malzemelerin, özellikle karbon bazlı malzemeler ile birlikte kullanılması sonucu elde edilen hibrit süperkapasitör performanslarında kayda değer artışlar olmaktadır. Ayrıca iletken polimerlerin morfolojisi ile birlikte yüzey alanı da süperkapasitör performansını etkileyen önemli bir parametredir. Wang ve arkadaşları 2016 yılında geliştirdikleri, donmuş ortamda gerçekleştirilen PANI sentezi ile hiyerarşik yapıda mikro/nano PANI yapıları elde etmiş ve bu hiyerarşik PANI yapılarının süperkapasitör performansını yaygın olarak kullanılan metot ile üretilen PANI'ye göre geliştirdiği görülmüştür [179].

Bu çalışmada, PAN nanolif % 1, 2, 5, 10, 20'lik 5 farklı oranda GO ile katkılandırılmış ve sonrasında stabilize ve karbonize edilmiştir. PAN'ın karbonizasyonu sırasında, katkı olarak kullanılan GO'in indirgenerek indirgenmiş grafen oksite (grafen) dönüşmesi sonucu grafen katkılı karbon nanolifler elde edilmiştir. Elde edilen grafen katkılı KNF'lerin morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. %10 GO katkılı üretilen karbon nanolif elektrotların spesifik kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 164 F/g olarak hesaplanmıştır, bu değer katkısız KNF elektrodun spesifik kapasitans değerinden %71,20 fazladır. Sonrasında hiyerarşik sentez metodu ile üretilen PANI solüsyonu %10 GO katkılı karbon nanolif (KPGO10) üzerinde süzerek biriktirilmiş ve hiyerarşik PANI içeren KPGO10 numunesi (PANI-KPGO10) kurutulmuş elektrokimyasal performansı incelenmiştir. 5 mV/s tarama hızında PANI

entegre edilmesi sonrasında KPGO10 elektrodunun performansı 164 F/g'dan 197 F/g'a çıkarılarak %20 geliştirildiği görülmüştür.

5.2 Malzeme ve Yöntem

5.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şanghai, Çin) satın alınmıştır. Grafen oksit sentezlemek için (ultra ince kalite) grafit tozu Fisher Scientific'ten, potasyum permanganat ($KMnO_4$), fosforik asit (H_3PO_4 , %85), sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-98), hidroklorik asit (HCl , %37), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30), anilin (%99,9), amonyum persülfat (APS) (%98) ve sodyum klorür ($NaCl$, \geq %99) ise Sigma-Aldrich (ABD)'ten temin edilmiştir. N, N-dimetilformamid (DMF, ağırlıkça \geq %99), dimetil sülfoksit (DMSO, ağırlıkça %99,9), Acros Chemical'dan (ABD) satın alınmıştır ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler deiyonize (DI) su ile hazırlanmıştır.

5.2.2 Grafen oksit sentezi

Grafen oksitin üretiminde geliştirilmiş Hummer's metodu kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının kolay kontrol edilebilirliği ve zehirli gaz çıkışı olmaması bu yöntemin seçilmesinin başlıca nedenidir [97]. 3 g grafit tozu, H_2SO_4/H_3PO_4 (360 ml/40 ml) karışımı içerisine eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve üzerine 18 g $KMnO_4$ ilave edilerek yağ banyosu içerisinde 50 °C'de 12-24 saat boyunca reaksiyona bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda karışım 450 ml buz banyosu üzerine dökülerek üzerine 3 ml %30'luk H_2O_2 ilave edilmiştir. Sonrasında karışım içerisindeki katı malzeme santrifüj ile ayrılıp sırası ile 2 defa saf su, metanol, etanol, %37'lik HCl ile yıkanmış sonrasında ise pH 7'ye gelene kadar saf su ile yıkanmaya devam edilmiştir [97]. pH 7'ye gelince kalıntı süzölmüş ve sonrasında çeker ocakta kurutulmuştur.

5.2.3 Ham ve grafen oksit katkılı PAN nanoliflerin üretimi

Ham ve grafen oksit katkılı PAN nanolif üretimi için öncelikle solüsyonlar hazırlanmıştır. Önceki bölümlerde, belirlenen %7,5 polimer miktarı bu çalışmalarda GO ve PAN'in toplamı kütlece %7,5 olacak şekilde kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlardaki polimer, GO ve solvent miktarları Çizelge 5.1'de görülmektedir.

Çizelge 5.1 : Kullanılan solüsyon içeriği ve solüsyonlardan elde edilen numunelerin isimlendirilmesi.

Elde Edilen Numune İsmi	Solventler (%92,5)		Polimer+GO (%7,5)		
	DMF (g)	DMSO (g)	Polimer (g)	GO (mg)	Toplam (g)
Ham PAN	16	8	1,946	0,000	1,946
PGO1	16	8	1,926	19,460	1,946
PGO2	16	8	1,907	38,919	1,946
PGO5	16	8	1,849	97,297	1,946
PGO10	16	8	1,751	194,597	1,946
PGO20	16	8	1,557	389,189	1,946

GO katkılı polimer karışımların hazırlanmasında, öncelikle belirlenen miktardaki GO, kütlece 2:1 oranında DMF/DMSO solvent karışımı içerisine katılmış ve karışım propsonikatör yardımı ile 1 saat boyunca sonike edilmiştir. Sonrasında karışım içerisine gerekli miktarda PAN ilave ederek 80 °C’de gece boyunca manyetik karıştırma altında çözdürülmüştür. Ham PAN solüsyonu ise sonikatör işlemi atlanarak gerekli miktarda polimerin solvent içerisinde aynı şartlarda karıştırılması ile elde edilmiştir. Elde edilen katkısız ve GO katkılı polimer çözeltileri, oda sıcaklığında elektroüretim cihazı (Nanospinner24, Inovenso Co., Türkiye) kullanılarak nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanolif yapılar üretmek için, diğer çalışmalarda belirlenen uygun üretim şartları (uç-toplayıcı mesafesi 17.5 cm, besleme hızı 2 ml/saat, uygulanan voltaj 28 kV, ve alüminyum tamburun dönme hızı 500 devir/dakika) kullanılmıştır. Elde edilen nanoliflerin görüntüleri Şekil 5.1’de görülmektedir, resimden de görüldüğü üzere GO katkı miktarı arttıkça nanoliflerin rengi beyazdan griye doğru değişmektedir. Ayrıca çok yüksek katkı miktarından dolayı PGO20 numunesinde yırtılmalar gözlenmiştir.



Şekil 5.1 : Farklı miktarlarda GO katkılı PAN nanolif görüntüleri.

5.2.4 Ham ve GO katkıli PAN nanoliflerin stabilizasyon ve karbonizasyonu

Nanoliflerin stabilizasyon ve karbonizasyonu için, önceki bölümlerde belirlenen parametreler uygulanmıştır. Öncelikle nanolif numuneler, hava atmosferinde, oda sıcaklığından 300 °C'ye kadar 2 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ve daha sonra 90 dk boyunca 300 °C'de tutulmuştur.

Stabilize edilmiş numuneler, tüp fırında (Protherm™, PZF 12/105/900), argon atmosferinde kademeli olacak şekilde ısıtılarak karbonize edilmiştir. Numuneler, 10 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 280 °C'ye kadar ısıtılmış ve 60 dk boyunca 280 °C'de tutulmuştur. Daha sonra 5 °C/dk ısıtma hızı ile 280 °C'den 1000 °C'ye kadar ısıtılmış ve 3 saat boyunca 1000 °C'de karbonize edilmiştir. İşlem sırasında, tüp fırına argon gazı 20 lt/saat hızında beslenmiştir. Şekil 5.2'de oksidasyon ve karbonizasyon sonrası grafen katkıli nanolifler görülmektedir.



Şekil 5.2 : Grafen oksit katkıli nanoliflerin oksidasyon ve karbonizasyon sonrası görüntüleri.

5.2.5 Hiyerarşik PANI sentezi ve PANI-KPGO10 elektrot üretimi

Hiyerarşik PANI sentezinde Wang ve arkadaşlarının kullandığı sentez metodu modifiye edilerek kullanılmıştır [179]. 58,98 mg (0,550 mmol) anilin 30 ml 1 M HCl içerisinde çözülmüş sonrasında sırası ile 5,85 g NaCl (100 mmol) ve 40 ml DI su ilave edilerek çözünene kadar karıştırılmış daha sonra ise ön soğutma için 4 °C'lik dolapta 15 dk bekletilmiştir. Diğer taraftan 30 ml 1 M HCl içerisinde 114,2 mg (0,50 mmol) amonyum persülfat (APS) çözünerek ön soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Daha

sonra bu iki karışım birbirine karıştırılarak 30 sn boyunca çalkalanmış ve devamında 24 saat boyunca -18 °C'deki buzdolabına bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen koyu yeşil karışım santrüfuj yardımı ile su ve alkolle yıkanarak 40 ml su içerisinde saklanmıştır.

Yukarıda üretim yöntemi açıklanan hiyerarşik PANI çözeltisi KPGO10 malzemesi üzerinden süzme düzeneği kullanılarak KPGO10 elektrodunun ön ve arka yüzeyinden süzölmüş ve bu sayede grafen katkılı karbon nanolif üzerine hiyerarşik PANI entegre edilmiştir (PANI-KPGO10). İşlem sonunda elektrot malzemesi 90 °C'de 10 dk boyunca kurutulmuş, sonrasında ise 120 °C'de 15 dk boyunca tavlansarak yapının daha stabil olması sağlanmıştır.

5.2.6 Malzeme karakterizasyonu

Elde edilen malzemelerin kimyasal yapısı Smart Orbit-Diamond model ATR aparatı ile Thermo scientific Nicolet i550 model FT-IR spektrofotometre cihazı ile 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında frekans modunda karakterize edilmiştir. Grafen oksit katmanlarının sayısını tahmin etmek ve oksidasyon işlemi araştırmak için Renishaw Invia-Raman Mikroskop kullanılarak Raman analizi yaptırılmıştır.

Numunelerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 5 kV ayarlanmış alan emisyon elektron tabancası ve 3,6-5,7 mm çalışma mesafesinde incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır.

5.2.7 Grafen katkılı karbon nanoliflerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Grafen katkılı karbon nanoliflerin elektrokimyasal özellikleri, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip elektrokimyasal iş istasyonu (CH-Instrument 608E) ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl (1M KCl) elektrodu ve Pt teli sırasıyla referans ve karşıt elektrotlar olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak kullanılan 1M H₂SO₄ içinde gerçekleştirilmiştir. Her analizde CV ve GCD ölçümlerinin ilk döngüsü değerlendirilmeye alınmamıştır. CV testleri, 0,5 mV/s ile 500 mV/s arasında değişen tarama hızlarında 0-1V ve 0-1,4V potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri, oda sıcaklığında 0,092V'da 0,01-100

kHz frekans aralığında yapılmıştır. Grafen katkılı KNF'ler Şekil 3.1'de gösterildiği şekilde kontak alınarak elektrolit içerisinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elektrolit içerisine daldırılan elektrot kütlesi elektrokimyasal analiz hesaplamalarında kullanılmıştır.

Gravimetrik kapasitans, CV ve GCD için sırasıyla Denklem 5.1 [8, 106–111] ve Denklem 5.2 [112, 113] kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır:

$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_b} I(V) dV}{2mv(V_b - V_a)} \quad (5.1)$$

$$C_{sc} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (5.2)$$

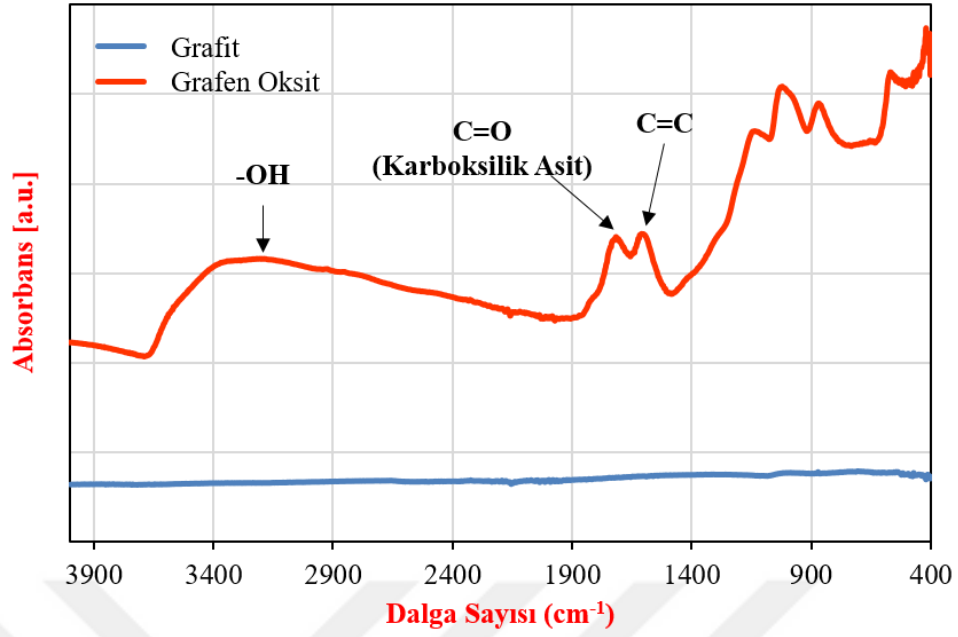
Burada; C_s ve C_{sc} (F/g) spesifik kapasiteler, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık, V_a ve V_b (V) yüksek ve düşük potansiyel sınır ve Δt (s) deşarj zamanıdır.

5.3 Bulgular ve Tartışmalar

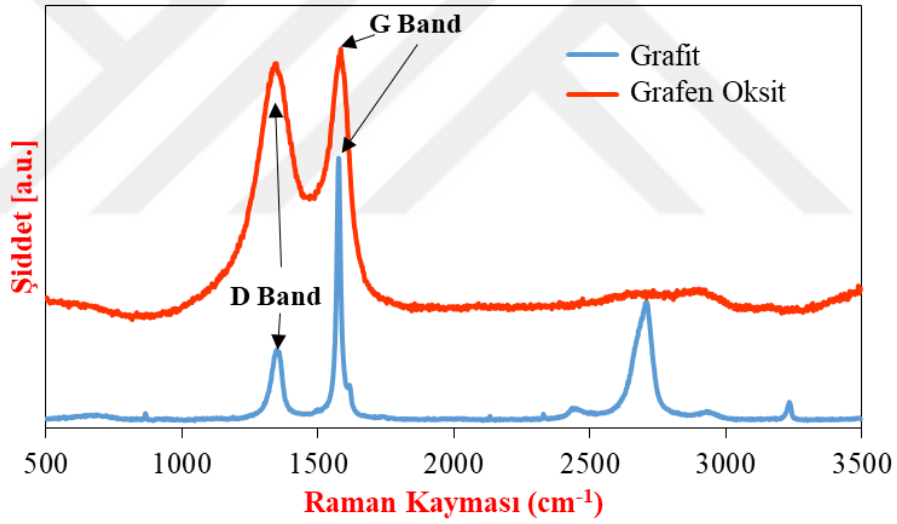
5.3.1 Grafen oksit karakterizasyonu

Grafit hammaddesinin ve üretilen grafen oksidin FT-IR spektrumları Şekil 5.3'te verilmektedir. Grafit spektrumu incelendiğinde, pik görülmemektedir. Oksidasyon işleminden sonra grafen oksit spektrumunda, 2500 ile 3300 cm^{-1} arasında O–H gerilme titreşimi, 1710 ile 1740 cm^{-1} arasında C=O (karboksilik asit) gerilme titreşimi, 1610 cm^{-1} 'de oksitlenmemiş grafitik alanların C=C iskelet titreşimleri olduğu görülmektedir [97, 279, 284, 285].

Şekil 5.4, grafit ve grafen oksidin Raman spektrumunu göstermektedir. Grafit kafesinin faz içi titreşimi (G Bandı) 1575 cm^{-1} 'de ve grafit kenarlarının neden olduğu (zayıf) bozukluk bandı (D bandı) yaklaşık 1347 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [286, 287]. Grafen oksidin Raman spektrumu ise yoğun oksidasyondan kaynaklı daha büyük ve geniş D (1345 cm^{-1}) ve G bandı (1583 cm^{-1}) göstermektedir ve ayrıca G bandı daha yüksek frekans değerine kaymıştır [288]. Oksidasyon prosesi, oksijenli fonksiyonel grupların sayısını arttırmış, bu da kusur sayısını arttırmış ve de sp^2 karbon hibridinin sp^3 karbon hibridine geçişine neden olmuştur. FT-IR ve Raman spektrumları grafitin başarıyla oksitlendiğini göstermektedir [289].



Şekil 5.3 : Grafit ve grafen oksidin FT-IR spektrumu.

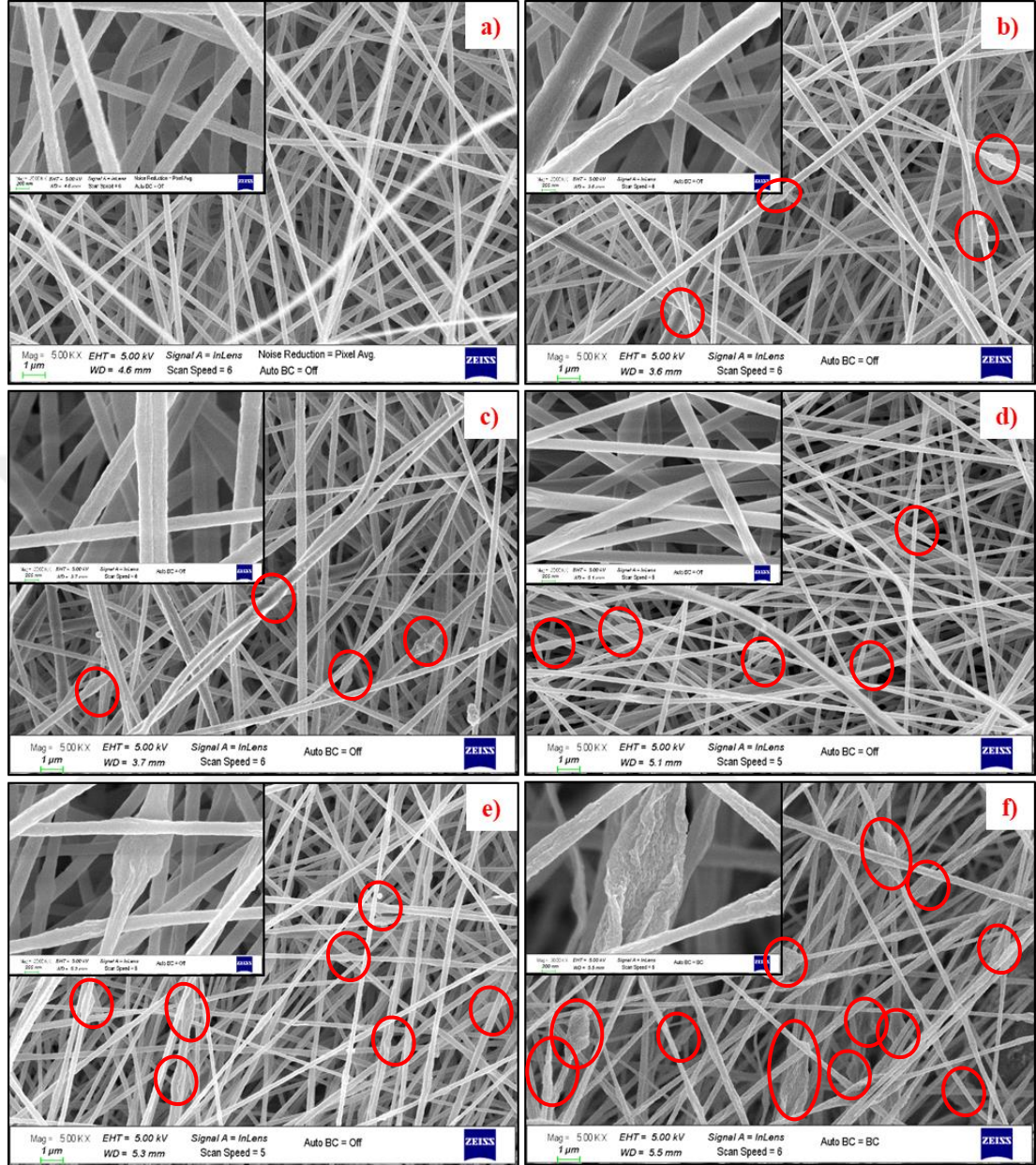


Şekil 5.4 : Grafit ve grafen oksidin Raman spektrumu.

5.3.2 Morfoloji

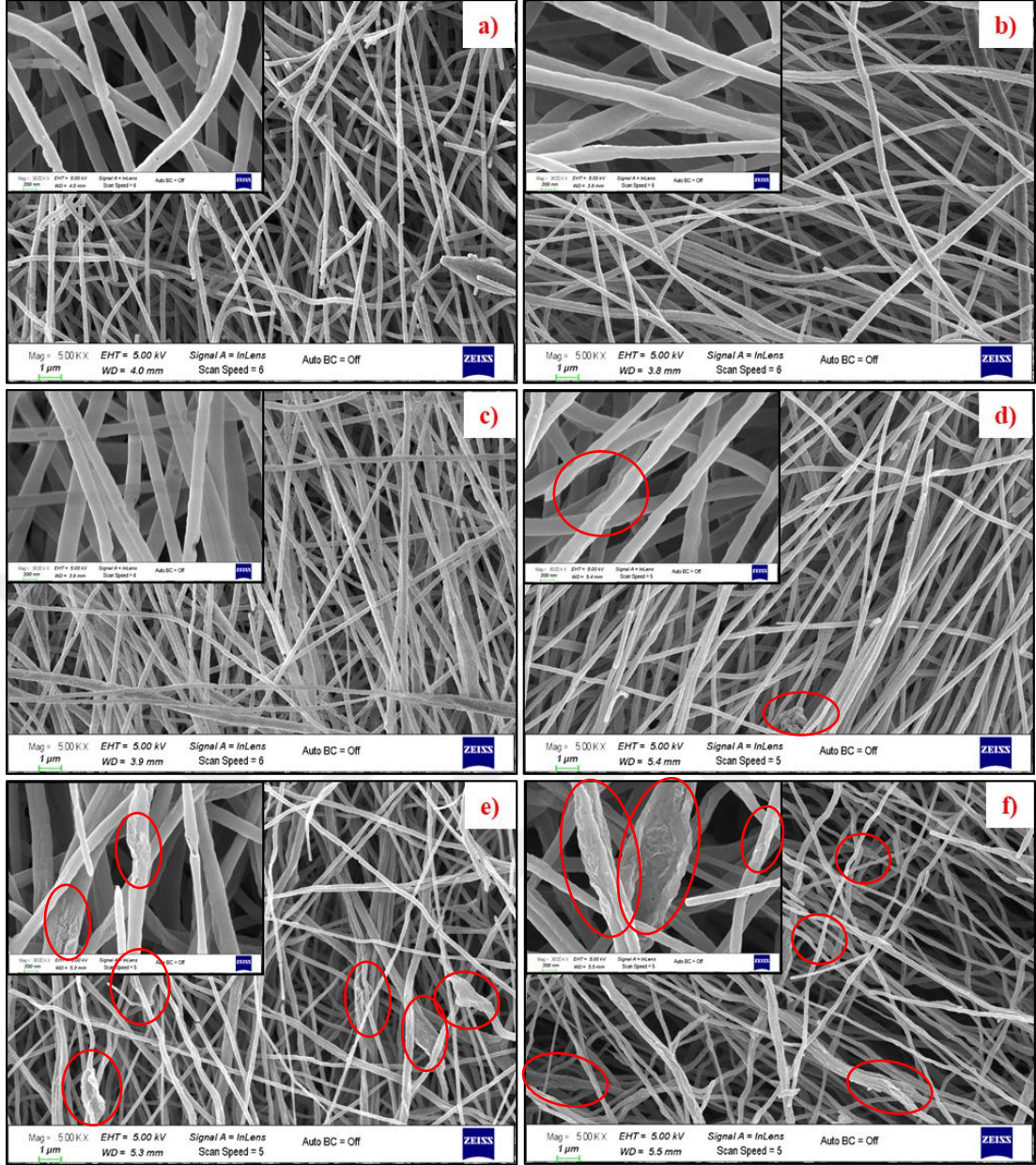
Ham PAN nanolif ve ağırlıkça %1, 2, 5, 10 ve 20 oranında GO ilave edilmiş PAN nanoliflerin SEM görüntüleri Şekil 5.5'te görülmektedir. Katkısız PAN nanolif homojen ve düzgün nanolif oluşumu göstermektedir. GO katkılı nanoliflerde ise genellikle homojen ve düzgün nanolifler elde edilmiştir. Şekil 5.5 üzerinde, kırmızı ile işaretlendiği üzere, genellikle, GO'nun nanolif içerisine düzgün bir şekilde gömüldüğü fakat bazı noktalarda daha büyük GO yapılarından (topaklanma vb.) kaynaklı

boğumlar gözlemlenmiştir. Bu boğumların GO miktarının artması ile arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.5 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş nanoliflere ait SEM görüntüleri a) ham PAN Nanolif, b) PGO1, c) PGO2, d) PGO5, e) PGO10, f) PGO20.

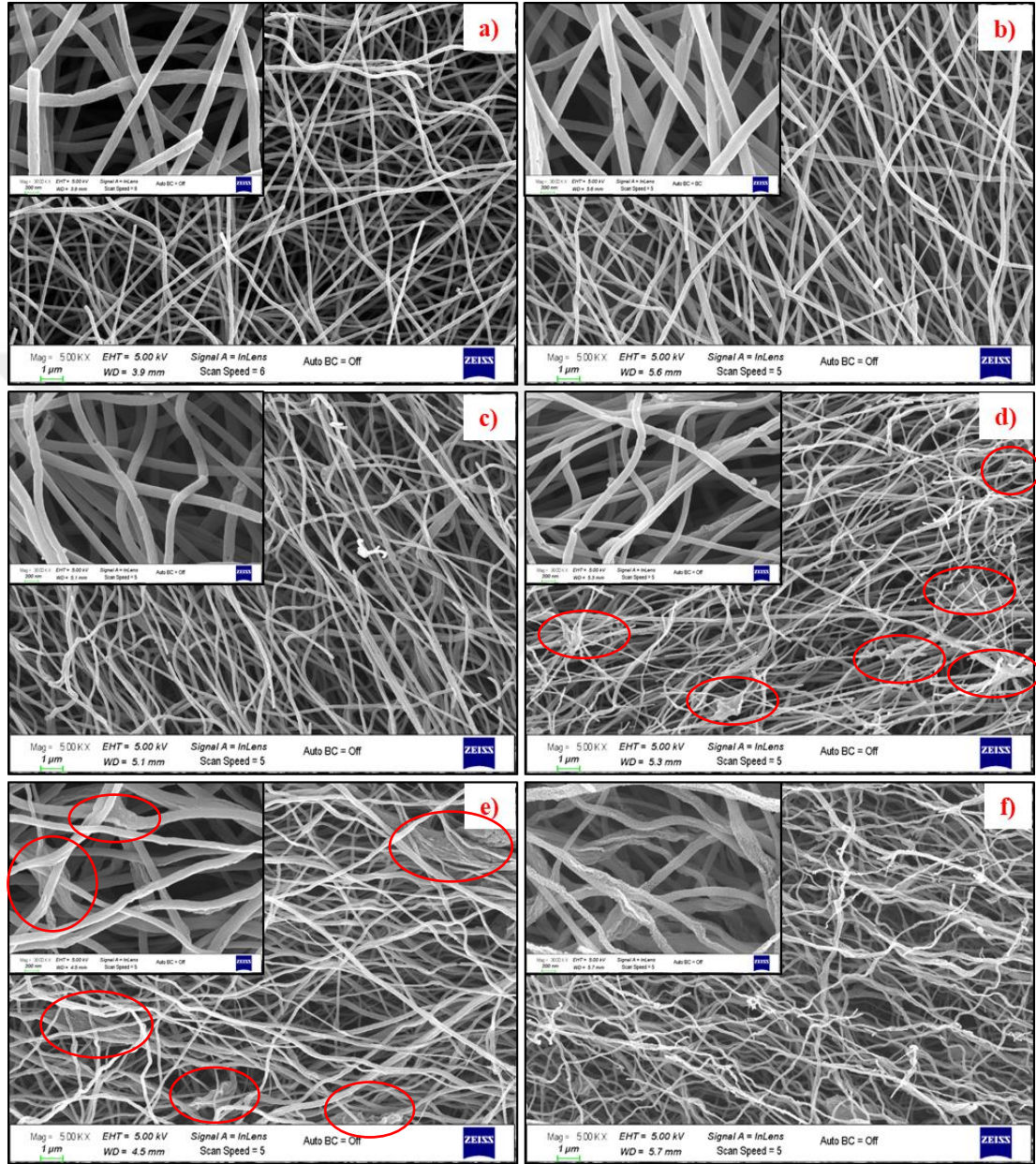
Şekil 5.6'da ise aynı numunelerin stabilizasyon işlemi sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Katkisız nanoliflerin yüzeylerinin daha düzgün olduğu fakat ilave edilen GO miktarının artması ile nanolif yüzeyindeki silindirik düzgün yapının azaldığı görülmektedir. Kırmızı ile işaretlendiği üzere, yer yer GO yapıları SEM resimlerinde görülmekte ve GO konsantrasyon artışı ile yoğunluğu artmaktadır.



Şekil 5.6 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş stabilize nanoliflere ait SEM görüntüleri
a) St-PAN Nanolif, b) SPGO1, c) SPGO2, d) SPGO5, e) SPGO10, f) SPGO20.

Karbonizasyon işlemi inert atmosferde 1000 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. İnert atmosferde gerçekleştirilen bu işlem sırasında nanolif içerisine katılan grafen oksit, termal olarak indirgenmekte ve grafene (indirgenmiş grafen oksit) dönüşmektedir. Karbonizasyon işlemi sonrası, nanolifler grafen katkılı karbon nanolif halini almaktadır. Şekil 5.7’de grafen katkılı karbon nanoliflerin SEM görüntüleri verilmiştir. Katkisız KNF’ler homojen ve dar bir çap aralığında ve düzgün bir şekilde olduğu görülmektedir. Grafen katkı miktarının artması sonucu karbon nanoliflerin kırıldığı görülmektedir. Bunun nedeni nanolif içerisine gömülen grafen oksit indirgeme sırasında boyut değiştirmekte, bu da karbon nanoliflerde kırılmalara

neden olmaktadır. GO katkı miktarı arttıkça, nanolif yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve grafen plakalarının daha belirginleştiği görülmektedir. Özellikle Şekil 5.7-f incelendiğinde nanolif yüzeylerinin çok pürüzlendiği ve karbon nanolif ile iç içe geçmiş buruşuk grafen plakaları görülmektedir.

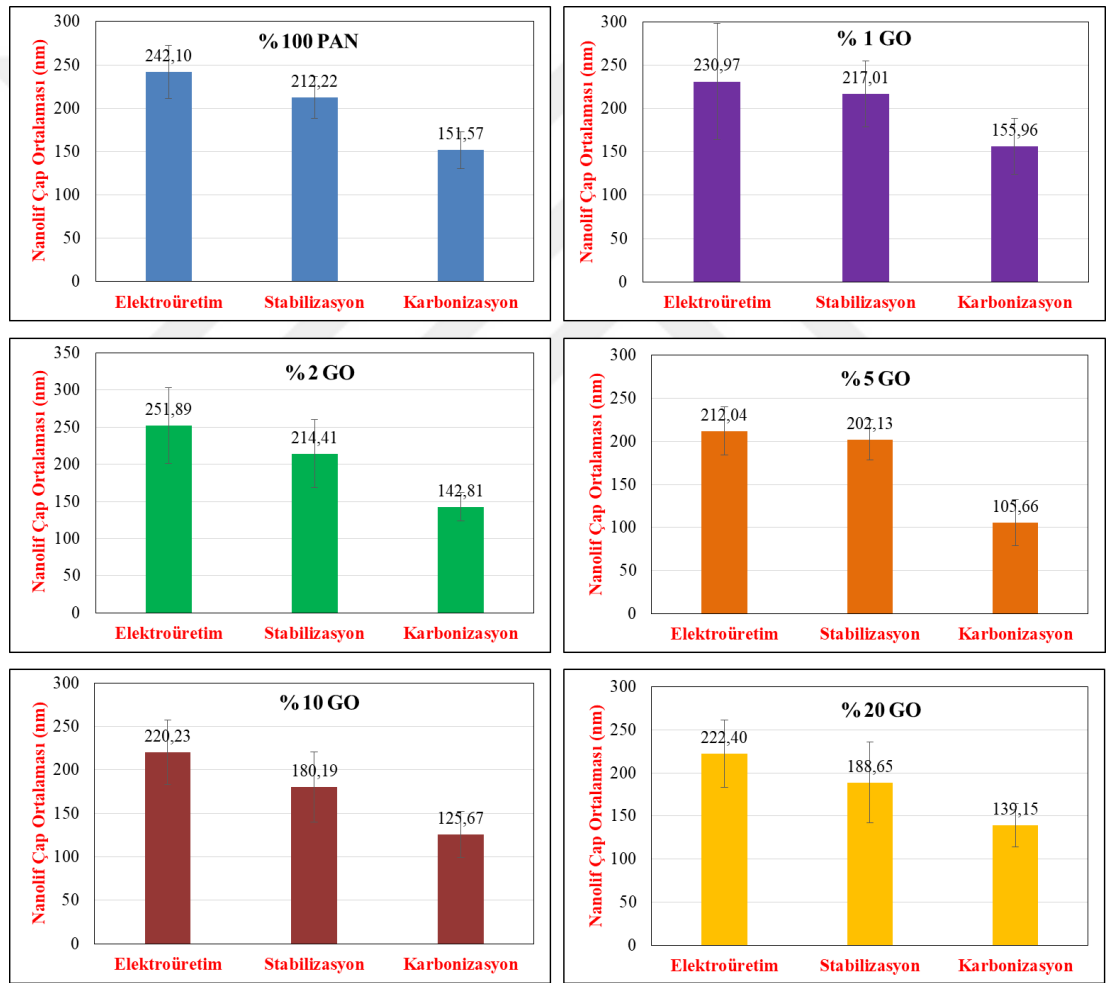


Şekil 5.7 : Farklı miktarlarda GO ilave edilmiş karbon nanoliflere ait SEM görüntüleri a) H-KNF, b) KPGO1, c) KPGO2, d) KPGO5, e) KPGO10, f) KPGO20.

Şekil 5.8’de ise, katkısız ve farklı GO katkı oranlarındaki PAN nanoliflerin elektroüretim, stabilizasyon ve karbonizasyon sonrasındaki ortalama çap değişimleri görülmektedir. Beklenildiği üzere, tüm nanoliflerin ortalama çapları stabilizasyon ve karbonizasyon işlemi sonrasında azalmıştır. H-PAN, PGO1, PGO2, PGO5, PGO10 ve

PGO20 numunelerinin ortalama çapları sırası ile 242,10 nm, 230,97 nm, 251,89 nm, 212,04 nm, 220,23 nm, ve 222,40 nm olarak ölçülmüştür. Stabilizasyon işlemi sonrasında ise, St-PAN, SPGO1, SPGO2, SPGO5, SPGO10 ve SPGO20 isimli numunelerin ortalama çapları 212,22 nm, 217,01 nm, 214,41 nm, 202,13 nm, 180,19 nm, 188,65 nm olarak ölçülmüştür. Karbonizasyon sonrasında ise katkısız ve grafen katkılı karbon nanoliflerin ortalama çapları 151,57 nm, 155,96 nm, 142,81 nm, 105,66 nm, 125,67 nm, 139,15 nm olarak hesaplanmıştır.

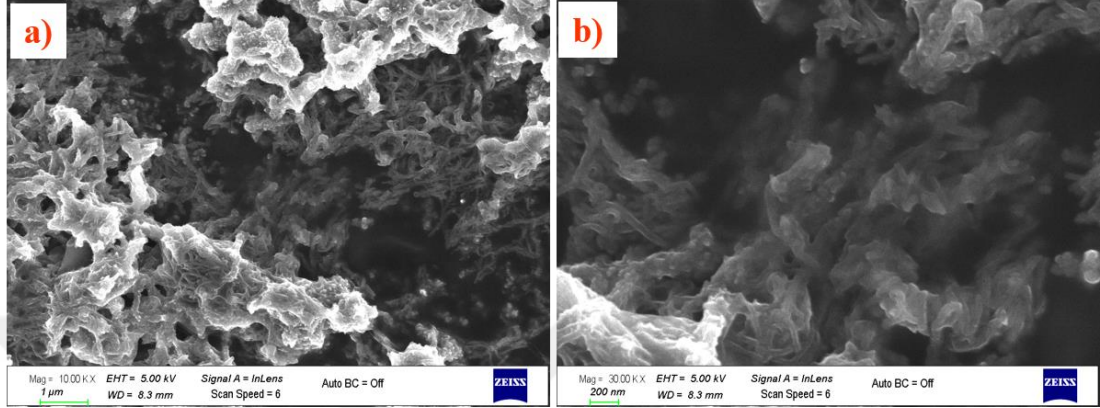
Hiyerarşik PANI SEM görüntüleri ise Şekil 5.9'da görülmektedir. Mikro/nano hiyerarşik PANI yapısı açık bir şekilde gözlenmektedir.



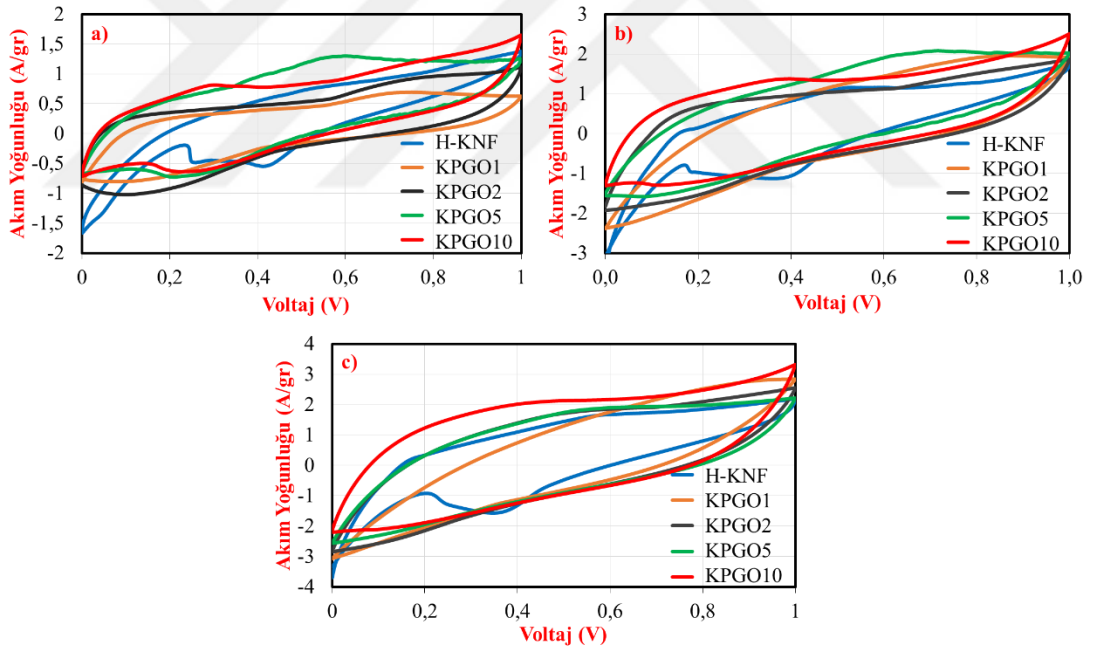
Şekil 5.8 : Katkısız ve farklı GO katkı oranlarındaki PAN nanoliflerin elektroüretim, stabilizasyon ve karbonizasyon sonrası çap değişimleri.

Şekil 5.10'da 2, 5 ve 10 mV/s tarama hızlarında 0-1V voltaj aralığında H-KNF ve grafen katkılı karbon nanoliflerin CV eğrileri görülmektedir. %20 GO katkılı karbon nanolifler üretilmekle birlikte, çok kırılmalı olmaları sebebi ile elektrot olarak

elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için kullanılamamıştır. CV eğrilerinden görüldüğü üzere tüm tarama hızlarında grafen miktarı arttıkça daha geniş CV eğrileri elde edilmektedir. Ayrıca grafen miktarı artması ile CV eğrilerinin görüntüsü yarı-dikdörtgen şekline yaklaşmaktadır. Bu da grafen miktarı artması ile CV eğrilerinin ideal EÇTK eğrilerine yakın eğrilere sahip olmasını sağlamıştır.



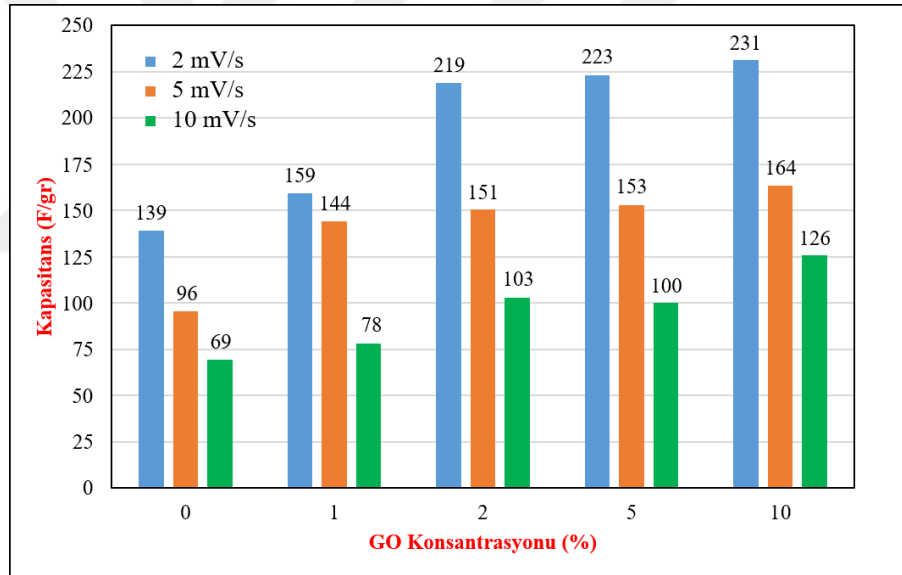
Şekil 5.9 : Hiyerarşik PANI SEM görüntüsü, a) 10k x büyütme, b) 30k x büyütme.



Şekil 5.10 : Ham ve farklı oranlarda grafen katkılı karbon nanoliflerin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri a) 2 mV/s, b) 5 mV/s, c) 10 mV/s.

Şekil 5.11’de ise H-KNF ve farklı miktarlarda grafen ilaveli karbon nanoliflerin CV eğrilerinden Denklem 5.1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans grafikleri görülmektedir. 2 mV/s tarama hızında H-KNF, KPGO1, KPGO2, KPGO5, KPGO10 numunelerinin spesifik kapasitansı sırası ile 139, 159, 219, 223, 231 F/g olarak ölçülmüştür. 5 mV/s tarama hızında ise H-KNF, KPGO1, KPGO2, KPGO5, KPGO10

numunelerinin spesifik kapasitansı sırası ile 96, 144, 151, 153, 164 F/g olarak hesaplanmıştır. 10 mV/s tarama hızında ise H-KNF, KPGO1, KPGO2, KPGO5, KPGO10 numunelerinin spesifik kapasitansı sırası ile 69, 78, 103, 100, 126 F/g olarak elde edilmiştir. GO ilavesinin %2 katkı miktarına kadar kapasitans değerinde daha büyük artışlara neden olduğu sonrasında artış oranının azaldığı görülmektedir. En yüksek spesifik kapasitans değerine başlangıçta %10 GO katkı miktarına sahip KGO10 numunesi ile elde edilmiştir. %10 GO ilavesi ile H-KNF'nin spesifik kapasitans değeri 2, 5 ve 10 mV/s tarama hızlarında sırası ile %65,95, %71,20 ve %80,58 geliştirilmiştir. Bunun nedeni, grafen ilavesi sonrası yüzey pürüzlülüğü ve elektriksel iletkenliğin artması sebebi ile daha iyi elektron transferi olduğu düşünülmektedir [281, 282, 290]. En yüksek kapasitans değerlerinin KGO10 numunesi ile elde edilmesi sebebi ile detaylı elektrokimyasal analizler için KGO10 numunesi kullanılmıştır.

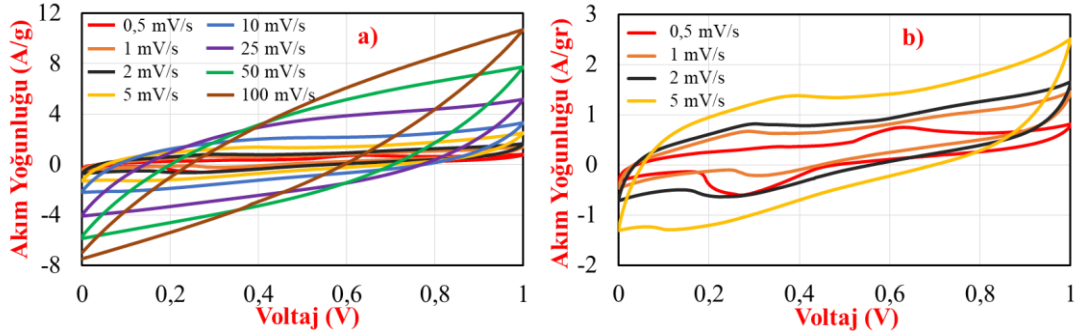


Şekil 5.11 : Farklı GO katkı oranlarında 2, 5 ve 10 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerleri.

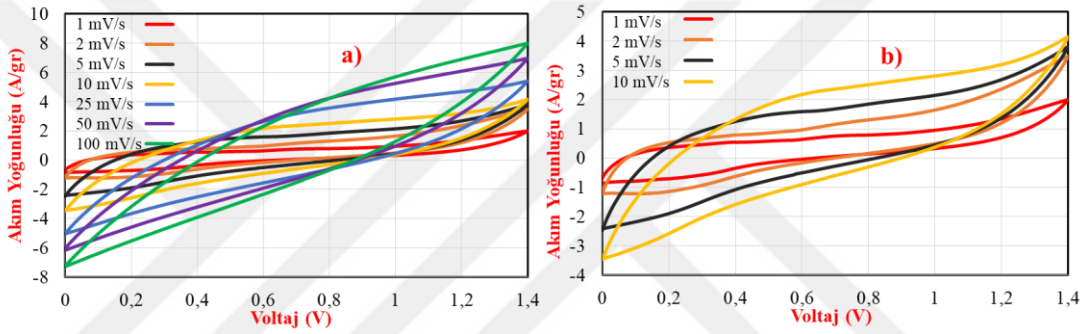
Şekil 5.12'de KPGO10 numunesinin 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığında 0-1V potansiyel pencerede CV eğrileri görülmektedir. Şekil 5.12-b'de ise 0,5-5 mV/s tarama aralığına odaklanılmıştır. Tarama hızının artması ile daha büyük CV eğrilerinin olduğu görülmüştür. Daha düşük tarama hızlarında yarı-diktörgene yakın CV eğrileri elde edilmiştir.

Şekil 5.13'de KPGO10 numunesinin 0-1,4V potansiyel aralığında 1-100 mV/s aralığındaki farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri görülmektedir. 0-1,4V aralığında da

Şekil 5.12'dekine benzer eğriler görülmüş tarama hızı arttıkça CV eğrileri genişlemiş fakat düşük tarama hızlarında ideal dikdörtgen şekline daha yakın eğriler elde edilmiştir.



Şekil 5.12 : KPGO10 numunesinin 0,5-100 mV tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s, b) 0,5-5 mV/s.

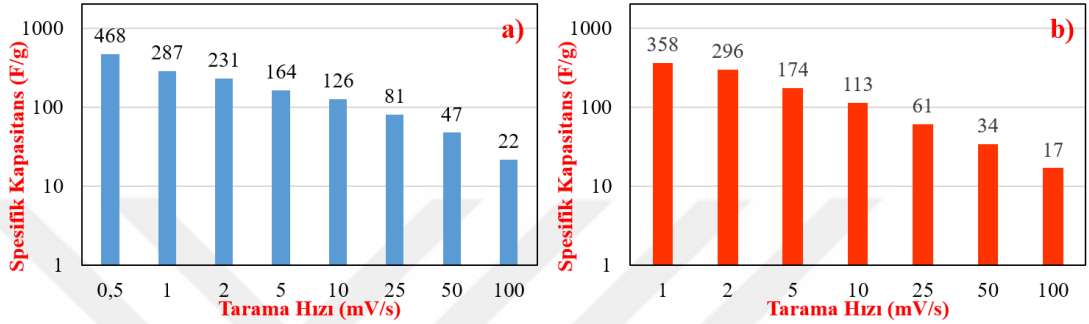


Şekil 5.13 : KPGO10 numunesinin 1-100 mV tarama hızlarında 0-1,4V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 1-100 mV/s, b) 0,5-5 mV/s.

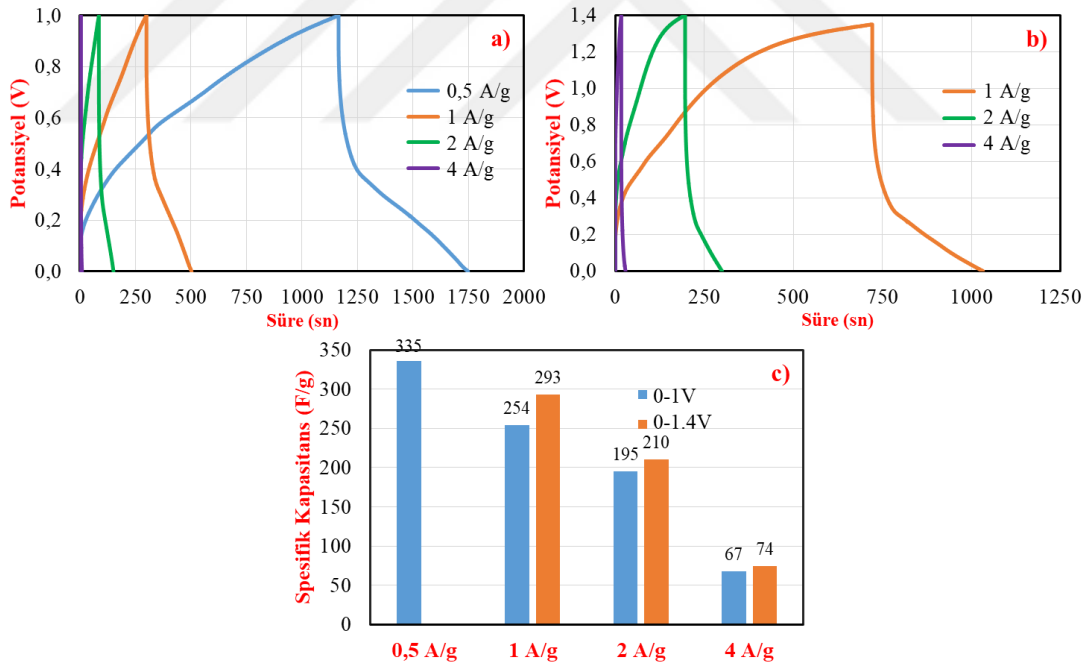
Şekil 5.14'te ise farklı tarama hızlarındaki 0-1V ve 0-1,4V potansiyel aralıklarındaki CV eğrilerine göre Denklem 5.1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. 0-1V potansiyel aralığında KPGO10 numunesi 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında sırası ile 468, 287, 231, 164, 126, 81, 47 ve 22 F/g spesifik kapasitans değeri göstermiştir. 0-1,4V potansiyel aralığında ise KPGO10 numunesi 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında sırası ile 358, 296, 174, 113, 61, 34 ve 17 F/g spesifik kapasitans değeri göstermiştir. 0-1V ve 0-1,4V potansiyel aralıkları kıyaslandığında KPGO10 numunesi düşük tarama hızlarında 0-1,4V aralığında daha yüksek kapasitans değeri gösterirken, yüksek tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığında daha yüksek spesifik kapasitans değeri göstermektedir.

Şekil 5.15'de 0-1V ve 0-1,4V potansiyel aralığında GCD eğrileri ve bu eğrilerden Denklem 5.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. 0-1V potansiyel aralığında 0,5, 1, 2 ve 4 A/g gibi 4 farklı akım yoğunluklarında GCD testleri yapılmışken, 0-1,4V potansiyel aralığında 1, 2, 4 A/g akım yoğunluklarında

GCD testleri gerçekleştirilmiştir. 0-1V aralığında şarj/deşarj eğrilerinin simetriğe daha yakın olduğu 0-1,4V aralığının ise kıyasla daha asimetric olduğu görülmüştür. Daha düşük akım yoğunluklarındadeşarj süreleri beklendiği üzere uzamıştır. 0-1V potansiyel aralığında 0,5, 1, 2 ve 4 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 335, 254, 195 ve 67 F/g iken, 0-1,4V potansiyel aralığında 1, 2 ve 4 A/g akım yoğunluğunda spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 293, 210 ve 74 F/g olarak Denklem 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.



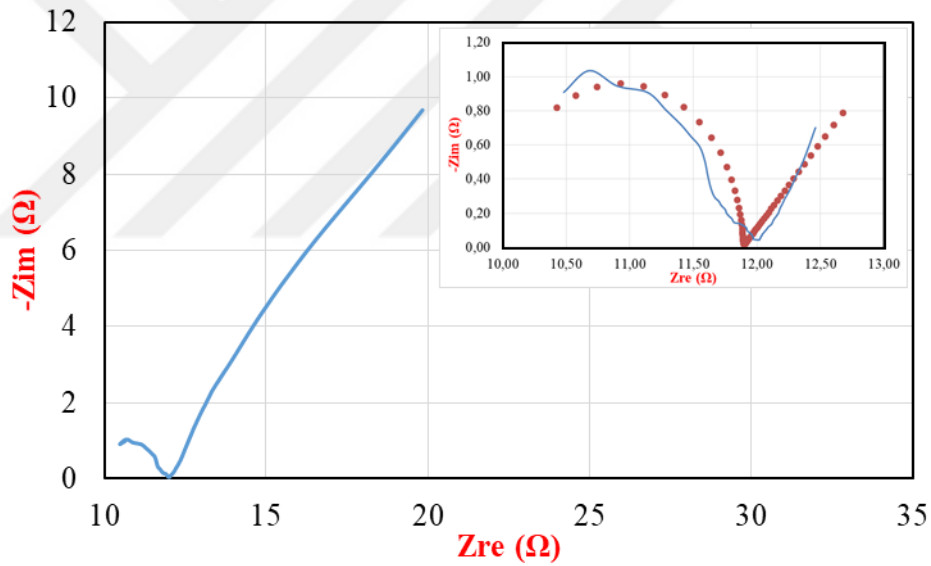
Şekil 5.14 : KPGO10 numunesinin farklı tarama hızlarında CV eğrilerine göre hesaplanan spesifik kapasitans değerleri **a)** 0-1, **b)** 0-1.4V potansiyel aralığı.



Şekil 5.15 : **a)** 0-1V voltaj aralığında farklı akım yoğunluklarındaki (0,5-4 A/g) GCD eğrileri, **b)** 0-1,4V voltaj aralığında farklı akım yoğunluklarındaki (1-4 A/g) GCD eğrileri, **c)** farklı tarama hızı ve voltaj aralıklarındaki GCD grafiklerine göre hesaplanmış spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 5.16'da KPGO10 numunesinin 0,01-10000 Hz aralığında 0,092V açık devre potansiyelindeki Nyquist eğrisi görülmektedir. Nyquist eğrisi belirtilen şartlarda

yardımı ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak elde edilmiştir. Nyquist eğrisi sayesinde eşdeğer seri direnç (R_{ESR}) ve şarj transfer direnci (R_{ct}) tespit edilebilmekte, ayrıca elektrot malzemelerinin gözenek yapısı, iyon transferi ve çift katmanlı şarj/deşarjdaki kinetik hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edilebilmektedir [50, 119]. İdeal bir Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesindeki yarım daireyi ve düşük frekans bölgesindeki dikey bir çizgiyi göstermektedir. Nyquist eğrisinin Z_{re} eksenini ilk kestiği nokta eşdeğer seri direnci temsil etmektedir, oluşan yarı dairenin çapı da elektrot elektrolit arayüzeyindeki şarj transfer direncini göstermektedir [120–123]. Şekil 5.15'teki yüksek frekans bölgesi EIS spektrum analiz programı ile modellenerek içteki yakınlaştırılmış grafikte gösterilmiştir. Bu grafikten R_{ESR} 9,97 Ω olarak tespit edilirken, R_{ct} 1,92 Ω gibi çok küçük bir değer olduğu gözlenmiştir. R_{ct} değerinin küçük olması elektron transferinin elektrokimyasal performansı sınırlamadığı anlamına gelmektedir [225].

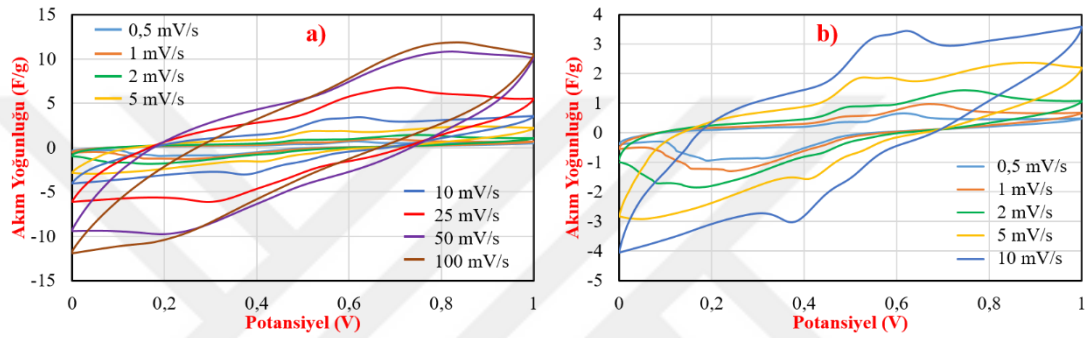


Şekil 5.16 : KPGO10 elektrodunun 0,01-100000 Hz frekans aralığında Nyquist grafikleri, iç şekilde yakınlaşmış Nyquist grafiği görülmektedir.

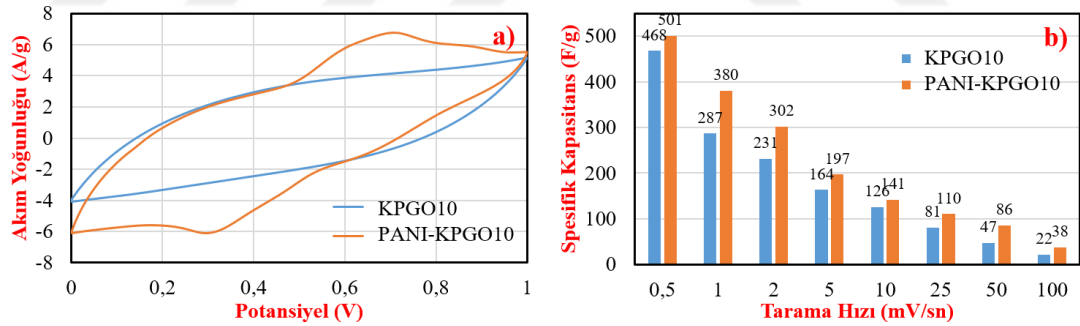
Şekil 5.17'de PANI-KPGO10 numunesinin 0-1V potansiyel aralığında 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrileri görülmektedir. KPGO10 numunesinin CV eğrisine kıyasla redoks piklerinin olduğu görülmektedir. Bu da pseudokapasitif etki gösteren PANI'nin yapıya başarılı bir şekilde entegre edildiğini göstermektedir.

Şekil 5.18-a'da ise 25 mV/s tarama hızında 0-1V potansiyel aralığındaki KPGO10 ve PANI-KPGO10 numunelerinin CV eğrileri görülmektedir. KPGO10 numunesinin CV

eğrisi EÇTK karakteristiği gösterirken, PANI-KPGO10 numunesinin CV eğrisi pseudokapasitif bir malzeme olan PANI'den kaynaklı redoks pikleri açıkça görülmekte ve daha yüksek kapasitans değeri elde edilmektedir. 5.18-b'de ise KPGO10 ve PANI-KPGO10 numunelerinin Denklem 5.1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir. Görüldüğü üzere PANI-KPGO10 hibrit elektrodu tüm tarama hızlarında daha yüksek spesifik kapasitans değeri göstermiştir. PANI-KPGO10 elektrodunun spesifik kapasitans değeri 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında sırasıyla 501, 380, 302, 197, 141, 110, 86 ve 38 F/g olarak hesaplanmıştır.

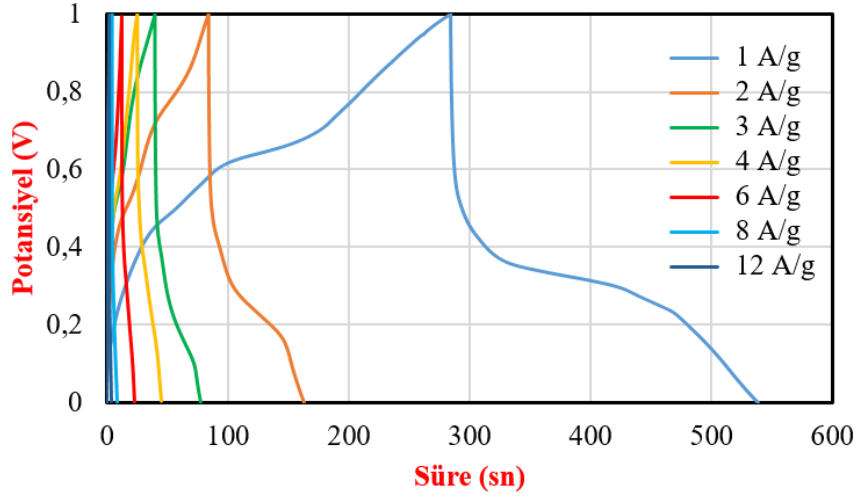


Şekil 5.17 : PANI-KPGO10 numunesinin 0,5-100 mV tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığındaki CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s, b) 0,5-10 mV/s.



Şekil 5.18 : KPGO10 ve PANI-KPGO10 numunelerinin a) 25 mV/s tarama hızındaki CV eğrilerinin ve b) spesifik kapasitans değerlerinin kıyaslanması.

Şekil 5.19'da ise PANI-KPGO10 numunesinin 1-12 A/g akım yoğunluğu aralığındaki GCD eğrileri görülmektedir. KPGO10 elektrodunun GCD eğrilerinden farklı olarak pseudokapasitif karakteristik göstermektedir. CV eğrilerinde de görülen redoks pikleri sebebi ile GCD eğrileri asimetric bir eğri vermektedir.



Şekil 5.19 : PANI-KPGO10 numunesinin 1-12 A/g aralığındaki farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri.

5.4 Sonuçlar

Karbon nanolif elektrotların farklı grafen katkı oranlarında üretimleri gerçekleştirilerek morfolojik ve elektrokimyasal performansı analiz edilmiş ve grafen katkısının performans üzerine etkisi incelenmiştir. %10 GO katkısı içeren elektrotların (KPGO10) en yüksek elektrokimyasal performans gösterdiği tespit edilmiştir. Sonrasında -18 °C’de donmuş çözelti ortamında gerçekleştirilen sentez ile elde edilen hiyerarşik mikro/nano PANI %10 GO içeren karbon nanolif yüzeyinden süzülerek yapıya dahil edilmiş ve hibrit elektrotlar elde edilmiştir. Standart sentez metoduna kıyasla, daha geniş yüzey alanı ve gelişmiş iyon transferi imkanı sağlayan hiyerarşik PANI sentezi sonrasında grafen katkılı karbon nanolif yüzeylerinin başarılı bir şekilde iletken polimer ile kaplandığı tespit edilmiştir. Elde edilen malzemelerin kimyasal yapısı ve morfolojisi FT-IR, FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Elektrotların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile döngüsel voltametri, galvanostatik şarj/deşarj testi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuç olarak %1, 2, 5, 10 ve 20 GO katkısı ile PAN nanolifleri başarılı bir şekilde elde edilmiş, fakat %20 GO içeren numunenin serbest duran (free-standing) elektrot olarak kullanılabilmesi için yeterli mekanik dayanıma sahip olmadığı görülmüş ve bu nedenle elektrokimyasal olarak karakterize edilememiştir. GO plakalarının nanolif içerisine başarılı bir şekilde gömüldüğü ve GO miktarı artması ile nanolif yüzeyindeki belirtilerin arttığı tespit edilmiştir. GO katkıları içerisinde en yüksek elektrokimyasal özellikler %10 GO katkısı ile üretilen elektrot (KPGO10) ile

elde edilmiştir. 5 mV/s tarama hızında katkısız, %1, 2, 5 ve 10 GO katkılı elektrotların spesifik kapasitansı sırası ile 96, 144, 151, 153 ve 164 F/g olarak hesaplanmıştır. Hiyerarşik PANI başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve GO katkılı KNF elektrotlara entegre edilerek hibrit elektrotlar elde edilmiştir (PANI-KPGO10). Elde edilen hibrit elektrotların beklendiği üzere pseudokapasitif eğriler gösterdiği görülmüştür. PANI-KPGO10 elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin KPGO10 numunesine kıyasla %20'ye varan oranlarda geliştirilebileceği görülmüştür.



6. SÜPERKAPASİTÖRLER İÇİN ELEKTROSPREY YÖNTEMİ İLE GRAFEN KAPLANMIŞ KARBON NANOLİF ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

6.1 Giriş

Grafen yüzeyinin hidroksi, karboksi ve epoksi gibi fonksiyonel gruplara sahip formu olan grafen oksit, gerek grafen üretimi için öncül olması, gerekse geniş yüzey alanı ve sahip olduğu fonksiyonel gruplar vasıtasıyla birçok alanda kullanılmaktadır [291, 292]. Solüsyon bazlı grafen üretim teknikleriyle grafitin oksidasyonu ile elde edilen bu nanomalzeme, kimyasal veya termal indirgeme prosesleri ile indirgenerek grafen (indirgenmiş grafen oksit) yapıları elde edilmektedir [96, 103, 279, 291]. Grafen oksit sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde su, DMF, N-metilpirolidon (NMP), etilen glikol (EG), tetrahifrofuran (THF) gibi çeşitli organik solventler içerisinde dağıtılabilmektedir [293]. Su içerisinde dağıtılabilmesi çok daha çevreci yöntemler ile uygulama fırsatı sağlamaktadır.

Grafen, karbon bazlı yapı, geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi özellikleri sebebi ile EÇTK'lerde aktif karbon yerine tercih edilmektedir [90,99,166]. Fakat grafen, serbest duran (free-standing) elektrot olarak kullanılabilmesi için çoğunlukla grafen film olarak elde edilmektedir [174]. Grafen plakalarının π - π ve van der Waals etkileşimleri sebebiyle üst üste yığılması ile elde edilen grafen film yapıları grafenin çok geniş olan yüzey alanını azaltmakta ve iyon transferini güçleştirerek grafenin teorik kapasitans değerinden uzaklaştırmaktadır [175, 294].

Elektrosprey yöntemi, önceki bölümlerde bahsedilen elektroüretim yönteminin modifiye hali olarak düşünülebilir. Bu yöntemde kaplanacak nanoparçacıklar yüksek elektrik alanında elektrostatik kuvvetler ile yönlendirilerek hedef toplayıcıya ulaştırılması sağlanmaktadır [295]. Bu sayede çok farklı morfolojilerde nanoyapılar elde edilebilmekte ve hedef yüzey çok daha homojen kaplanabilmektedir [296]. Literatürde grafen, grafen oksit, karbon nanotüp gibi nanomalzemeler çeşitli yüzeyler üzerine elektrosprey yöntemi ile kaplanarak süperkapasitör [295, 297, 298], pil [299–

303], filtrasyon [304, 305], boya giderimi [306], yakıt pili [296], ve gaz sensörü [307, 308] gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalarda grafen, grafen oksit ve karbon nanotüp gibi malzemelerin elektrosprey işlemi çoğunlukla elektroüretim prosesi ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Bazı çalışmalarda elektrosprey ve elektroüretim prosesleri eşzamanlı gerçekleşirken [295, 298, 299, 301], bazı çalışmalarda sıralı kullanılarak katmanlı yapılar elde edilebilmektedir [304, 306, 309].

Bu çalışmada grafen, geniş yüzey alanına sahip karbon nanolif malzemesinin yüzeyine kaplanarak grafenin geniş yüzey alanı korunmuştur. Elektrosprey işleminde %4, %8 ve %20 gibi 3 farklı GO konsantrasyonu kullanılmıştır. Başlangıçta GO, PAN nanolif yüzeyine kaplanmış ve grafen plakaların adeta nanolifleri sardığı görülmüştür. Sonrasında gerçekleştirilen termal işlemler sırasında nanolif altlığın çapında azalmalar olmuş ve kaplamada kullanılan grafen oksit plakaları da termal işlem sonucunda indirgenerek grafen plakalara dönüşmüştür. Nanolif çaplarının küçülmesi sonucu nanoliflerin yüzeyini mükemmel bir şekilde saran grafen plakalar büzülmüş ve karbon nanolif yüzeylerinin pürüzlenmesine neden olmuştur. Alt ve üst yüzeyleri grafen ile kaplanan ve pürüzlülüğü arttırılan karbon nanolif elektrotların elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

6.2 Malzeme ve Yöntem

6.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şanghay, Çin) satın alınmıştır. Grafen oksit sentezlemek için (ultra ince kalite) grafit tozu Fisher Scientific'ten, potasyum permanganat ($KMnO_4$), fosforik asit (H_3PO_4 , %85), sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-98), hidroklorik asit (HCl , %37), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) ise Sigma-Aldrich (ABD)'ten temin edilmiştir. N, N-dimetilformamid (DMF, ağırlıkça \geq %99), dimetil sülfoksit (DMSO, ağırlıkça %99,9) Acros Chemical'dan (ABD) satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler deiyonize (DI) su ile hazırlanmıştır.

6.2.2 Grafen oksit sentezi ve grafen oksit elektrosprey dispersiyonunun hazırlanması

Sentezi ve karakterizasyonu 5. bölümde bahsedilen grafen oksit, PAN nanolif yüzeyine elektrosprey edilmek amacı ile kullanılmıştır. Yukarıda detaylı değinildiği için bu bölümde sentezine bu bölümde tekrardan bahsedilmemiştir.

Elektrosprey edilmek için grafen oksit dispersiyonu 1 mg/ml konsantrasyonunda su/izopropil alkol (hacimce 1:1 oranında) içerisinde hazırlanmıştır. 150 mg GO, 75 ml DI su içerisinde dağıtmak için prop sonikatör ile 1 saat boyunca sonike edilmiştir. Sonrasında karışım içerisinde 75 ml izopropil alkol ilave edilerek 30 dk daha sonikasyon gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan stok dispersiyon elektrosprey çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 6.1’de GO dispersiyonu hazırlama prosesi şematize edilmiştir.



Şekil 6.1 : GO dispersiyonunun hazırlanma prosesi.

6.2.3 PAN nanolif üretimi

GO elektrosprey edilmiş PAN nanoliflerin hazırlanması için önceki bölümlerde optimizasyonu belirtilen şartlar kullanılmıştır ve her bir numune için eşit miktarda PAN solüsyonu kullanılarak nanolif yüzeyler elde edilmiştir. Öncelikle 61,67 g DMF, 30,83 g DMSO karışımı içerisinde (kütlece 2:1 oranında DMF/DMSO solvent karışımı) 7,5 g PAN (kütlece %7,5 PAN solüsyonu) ilave edilerek 80 °C’de gece boyunca manyetik karıştırma altında çözüldürülmüştür. Elde edilen %7,5’lik PAN çözeltisinden her bir nanolif yüzey için 10 ml kullanılarak oda sıcaklığında elektroüretim cihazı (Nanospinner24, Inovenso Co., Türkiye) ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanolif üretmek için, diğer çalışmalarda kullanılan üretim şartları (uç-toplayıcı mesafesi 17,5 cm, besleme hızı 2 ml/saat, uygulanan voltaj 28 kV, ve

alüminyum tamburun dönme hızı 500 devir/dakika) kullanılmıştır. Çizelge 6.1’de 100 g, %7,5’lik PAN solüsyonun bileşim ve fraksiyonları görülmektedir.

Çizelge 6.1 : 100 g %7,5’lik PAN solüsyonunun bileşimi.

Kimyasal Adı	Yoğunluk (g/ml)	Kütle (g)	Kütlesel Fraksiyon	Hacim (ml)	Hacimsel Fraksiyon
PAN	1,184	7,5	0,075	6,334	0,064
DMF	0,944	61,67	0,617	65,324	0,655
DMSO	1,1	30,83	0,308	28,030	0,281

Not: Hesaplama 100 g %7,5’luk PAN solüsyonu için yapılmıştır.

6.2.4 Grafen oksit elektrosprey edilmiş (GO-ES) PAN nanolif üretimi

Elde edilen %100 PAN nanolifler üzerine 3 farklı oranda GO dispersiyonu elektrosprey edilerek GO-ES PAN nanolifler elde edilmiştir. Kullanılan çözelti miktarları Çizelge 6.2’te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. GO elektrosprey işlemi sonrası elde edilen numunede kütlece %4, %8 ve %20 GO içerecek şekilde numuneler hazırlanmış ve her bir numunenin alt ve üst yüzeylerine eşit miktarlarda GO dispersiyonu püskürtülmüştür. Elektrosprey prosesinde uç-toplayıcı arası mesafe 7,5 cm, besleme hızı 10 ml/saat, uygulanan voltaj 38,5 kV, ve alüminyum tamburun dönme hızı 500 devir/dakika olarak belirlenmiştir. PAN nanolif üretimi ve sonrasındaki GO elektrosprey işleminin şematik gösterimi Şekil 6.2’te gösterilmiştir. Şekil 6.3’te ise elektrosprey öncesi ve sonrası PAN nanolif görüntüsü görülmektedir.

6.2.5 Malzeme karakterizasyonu

Numunelerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 5 kV ayarlanmış alan emisyon elektron tabancası ve 5,4-8,6 mm çalışma mesafesi aralığında incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan grafen oksitin karakterizasyonu 5. Bölümde ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

6.2.6 GO-ES KNF elektrotların elektrokimyasal özellikleri

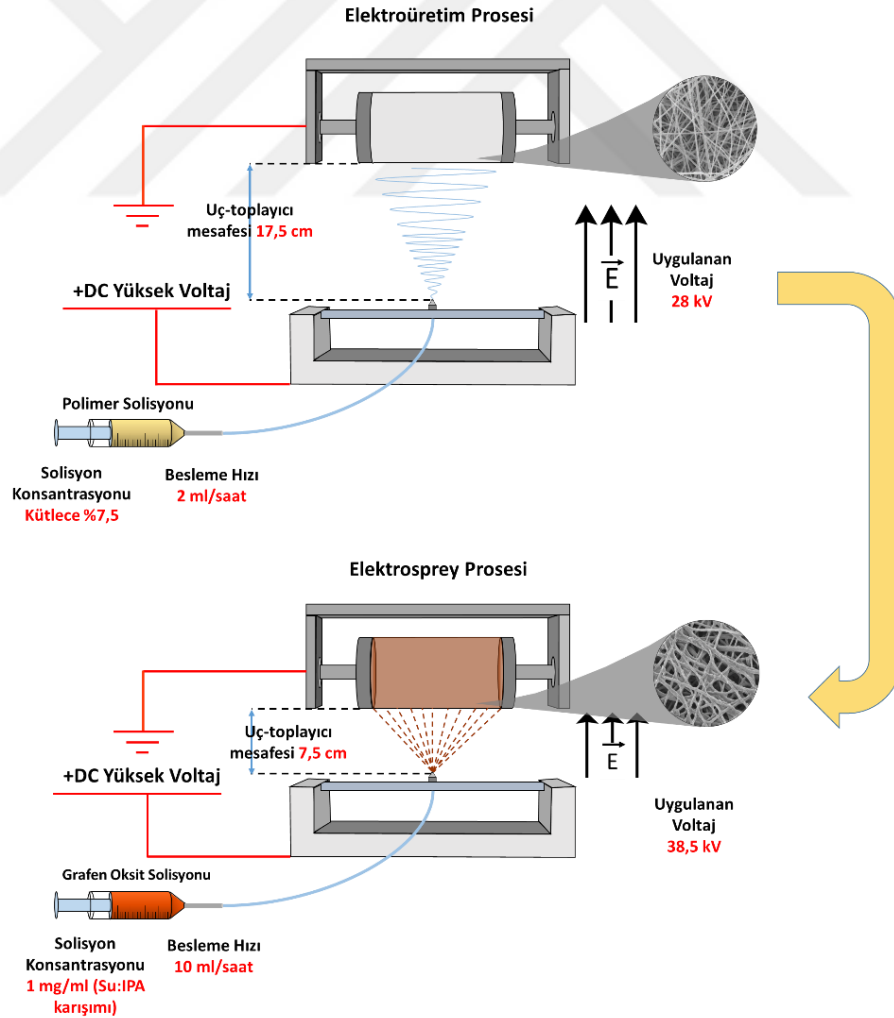
GO-ES KNF elektrotların elektrokimyasal özellikleri, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip elektrokimyasal iş istasyonu (CH-Instrument 608E) ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl (1M KCl) elektrodu ve Pt teli sırasıyla referans ve karşı elektrotlar olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve

elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak kullanılan 1M H₂SO₄ içinde gerçekleştirilmiştir. Her analizde CV ve GCD ölçümlerinin ilk döngüsü değerlendirilmeye alınmamıştır. CV testleri, 0,5 mV/s ile 100 mV/s arasında değişen tarama hızlarında -0,5V - +0,5 V potansiyel aralıklığında gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri, oda sıcaklığında 0,086V'ta 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında yapılmıştır.

Çizelge 6.2 : Elektrosprey prosesinde kullanılan GO dispersiyon bileşim ve miktarları.

Numune Adı	PAN Solüsyon Hacmi (ml)	PAN Kütlesi (g)	GO Kütlesi (mg)	GO Dispersiyonu Solvent Miktarı (ml)	Su (ml)	IPA (ml)
%4GO-ES KNF	10	0,752	30,093	30,093	15,047	15,047
%8GO-ES KNF	10	0,752	30,093	60,186	30,093	30,093
%10GO-ES KNF	10	0,752	30,093	150,465	75,235	75,235

Not: Tabloda belirtilen miktardaki GO dispersiyonu 2 eşit hacime bölünerek PAN nanolif alt ve üst yüzeylerine elektrosprey edilmiştir.



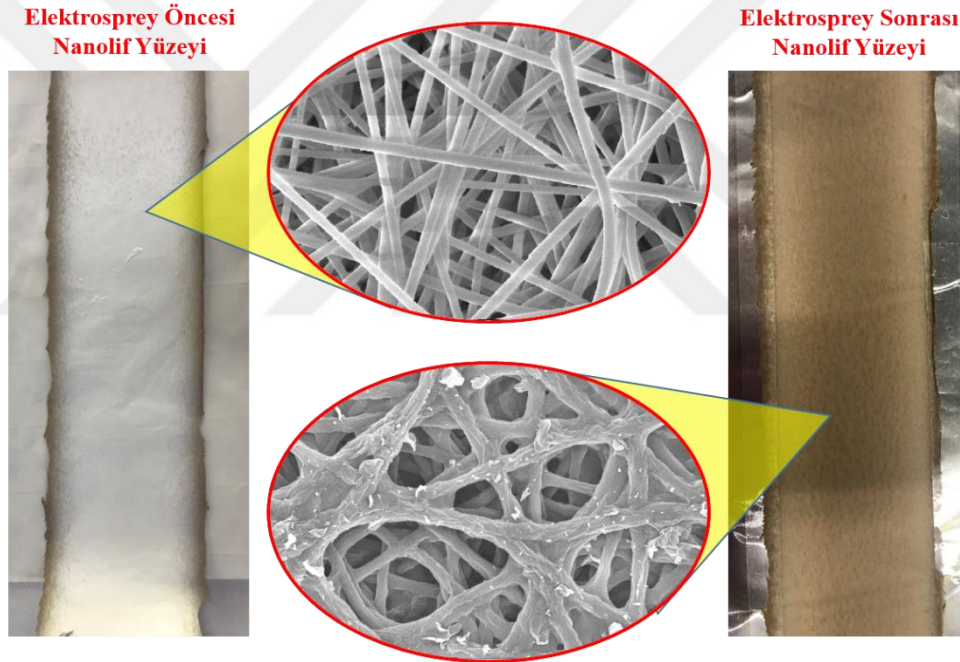
Şekil 6.2 : Elektroüretim ve elektrosprey proseslerinin şematik gösterimi.

Gravimetrik kapasitans, CV için Denklem 6.1 [8, 106–111] kullanılarak fakat GCD lineer olmayan bir karakteristik göstermesi sebebi ile Denklem 6.2 [114–117] kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır:

$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_b} I(V)dV}{2mv(V_b - V_a)} \quad (6.1)$$

$$C_{sc} = \frac{2I \times \int Vdt}{m\Delta V^2} \quad (6.2)$$

Burada; C_s ve C_{sc} (F/g) spesifik kapasiteler, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık, V_a ve V_b (V) yüksek ve düşük potansiyel sınır, Δt (s) deşarj zamanı ve I (A) deşarj akımıdır.



Şekil 6.3 : Elektrosprey işlemi ve sonrası PAN nanolifli yapı görüntüsü.

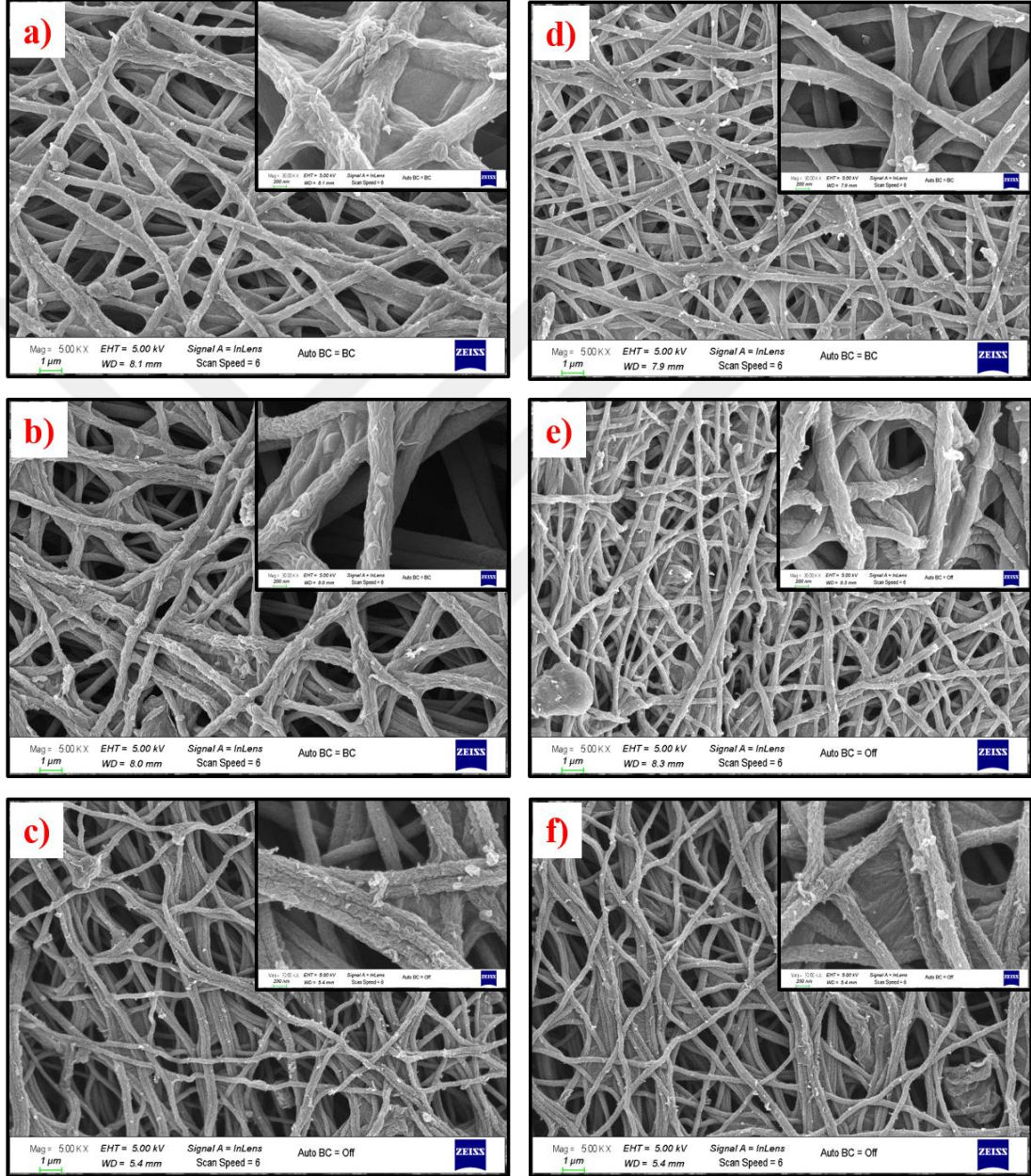
6.3 Bulgular ve Tartışmalar

6.3.1 Morfoloji

Şekil 6.4'te %4GO-ES nanolif numunesinin elektrosprey, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrası alt ve üst yüzeylerinin SEM görüntüleri görülmektedir.

Elektrosprey işlemi sonrası GO plakaların nanolif yüzeylerini mükemmel bir şekilde sardığı, stabilizasyon işlemi sonrası nanolif çaplarında küçülmeler sebebi ile

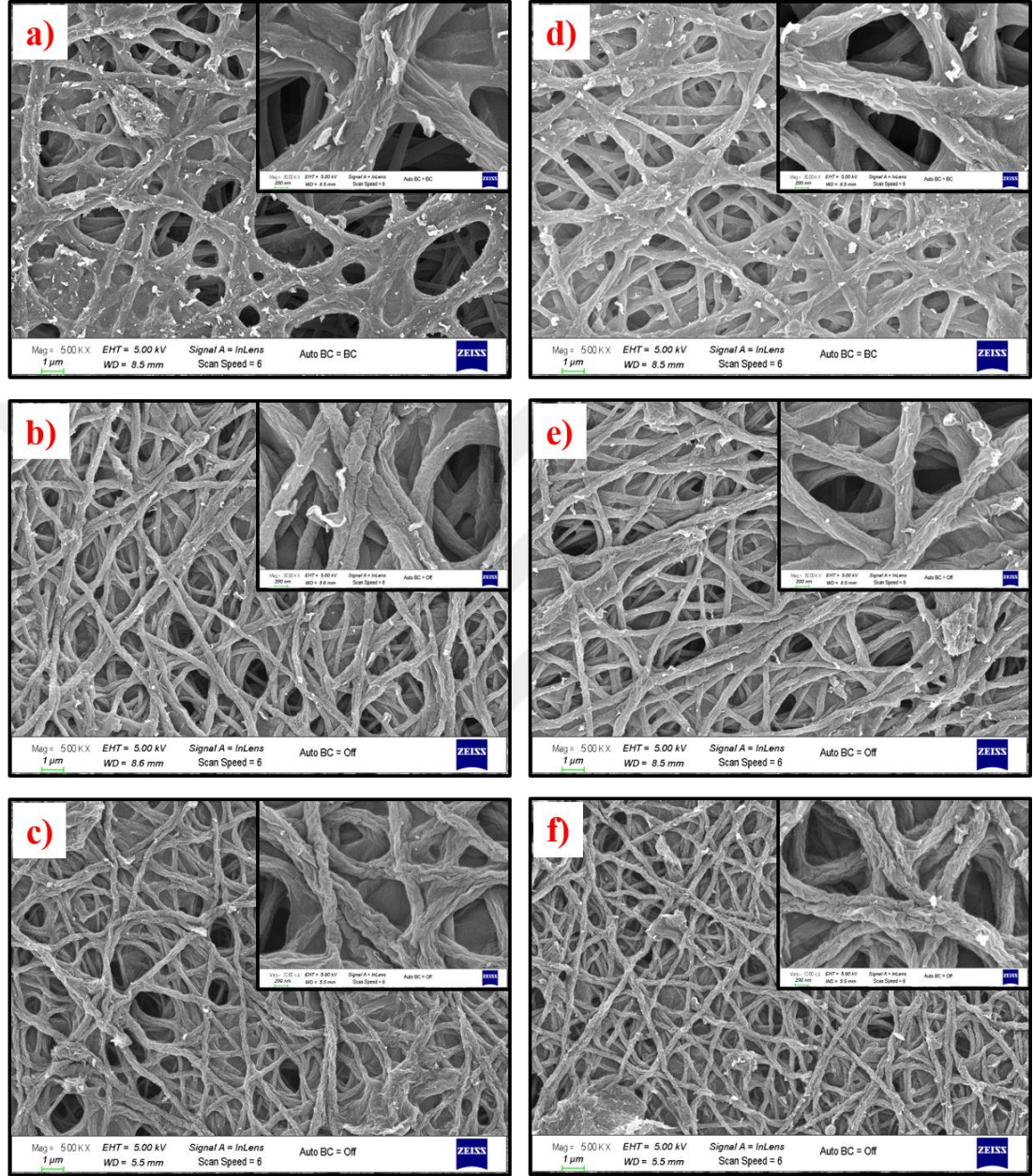
yüzeydeki buruşukluğun arttığı ve karbonizasyon sonrası daha ince ve çok daha pürüzlü grafen kaplı nanolif yüzeyler elde edildiği görülmüştür. Alt ve üst yüzey görüntülerinin ise oldukça benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 6.5'te ise %8GO-ES nanolif yüzeylerin elektrosprey, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemi sonrası alt ve üst yüzey SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 6.4 : %4GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey a) elektrosprey, b) stabilizasyon, c) karbonizasyon; alt yüzey d) elektroüretim, e) stabilizasyon, f) karbonizasyon.

Elektrosprey işlemi sonrası nanoliflerin etrafının sarıldığı fakat GO miktarının fazla olması sebebi ile gözenekliliğin azalmaya başladığı görülmüştür. Fakat stabilizasyon işlemi sonrası Bölüm 2'deki TGA sonuçlarında da değinildiği üzere malzeme

kütlesindeki azalmalar sebebi ile gözenekliliğin arttığı ve nanolif yüzeylerinin pürüzlendiği görülmüştür. Karbonizasyon işlemi sonrasında ise pürüzlülüğün arttığı ve nanolif çaplarının daha da azaldığı görülmüştür.

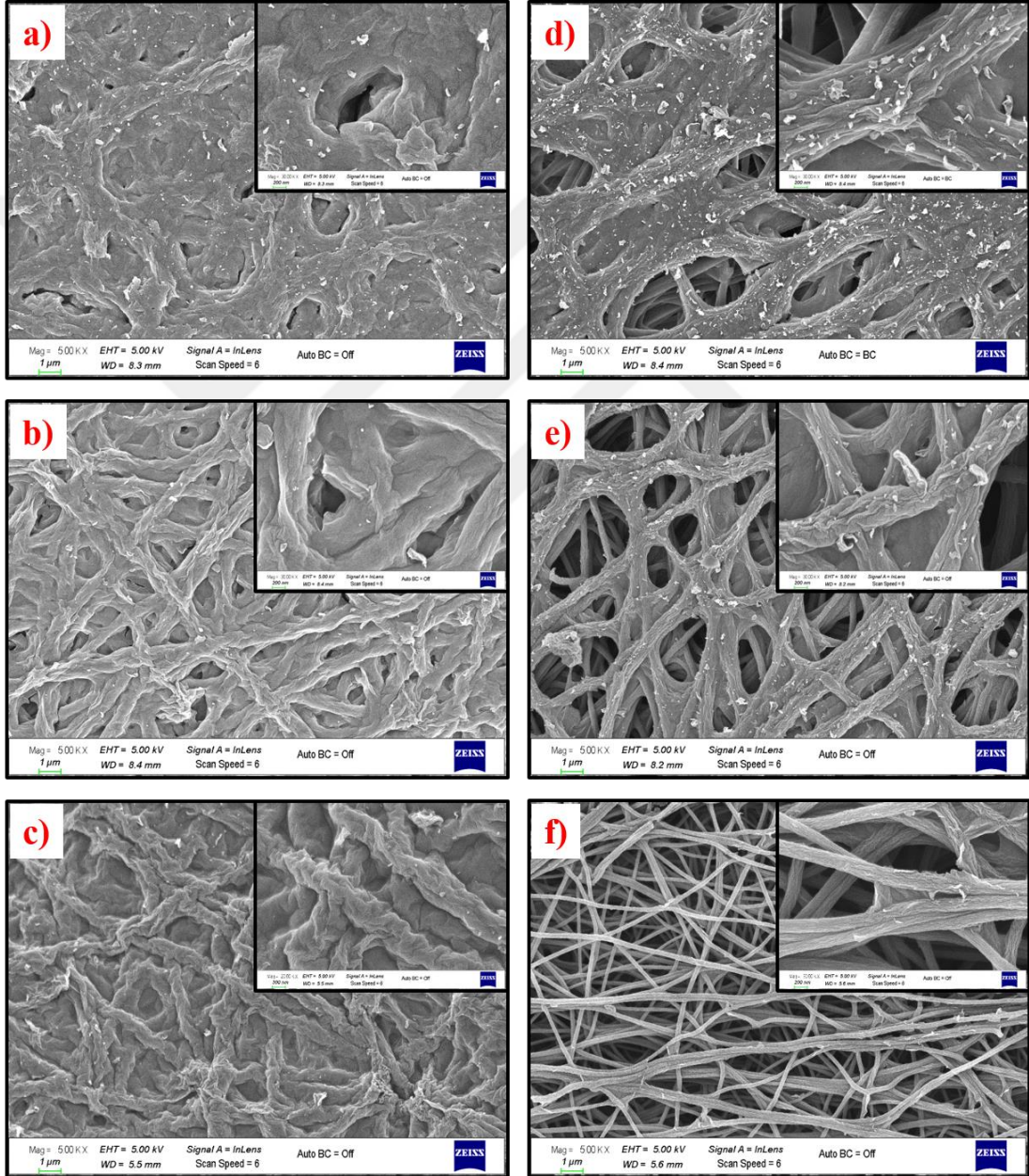


Şekil 6.5 : %8GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey **a)** elektrosprey, **b)** stabilizasyon, **c)** karbonizasyon; alt yüzey **d)** elektroüretim, **e)** stabilizasyon, **f)** karbonizasyon.

Şekil 6.6’da ise %20GO-ES nanolif numunelerinin elektrosprey, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrası SEM görüntüleri görülmektedir.

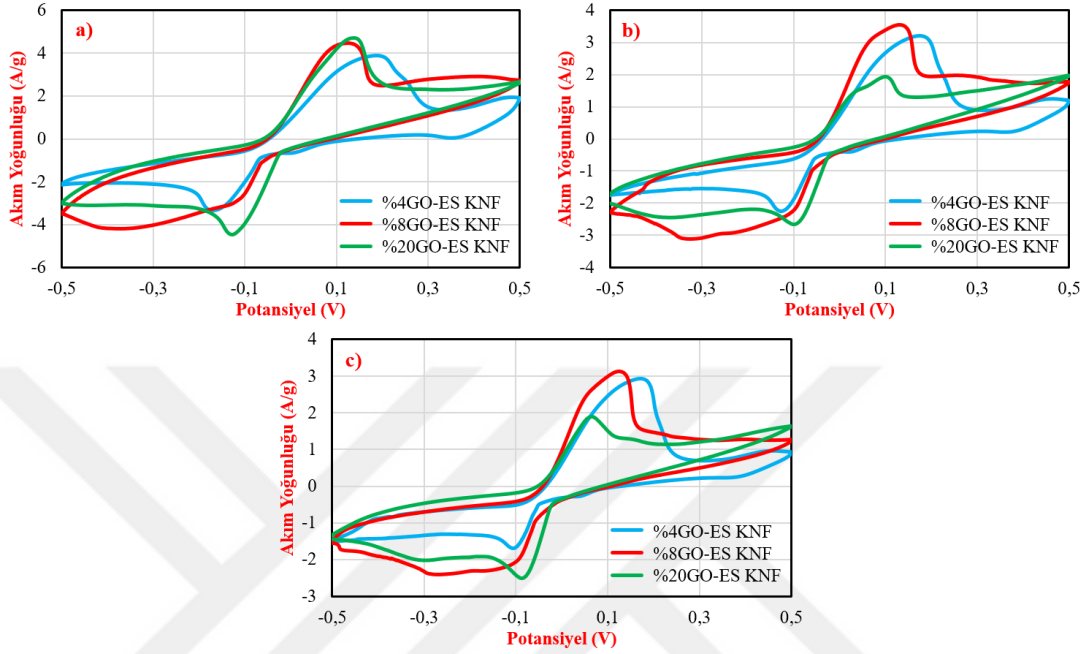
%20 gibi yüksek miktarda GO elektrosprey edilmesinin ardından, nanolifler arası gözenekler neredeyse ortadan kalkmış ve nanoliflerin tespitinde güçlük çekilmiştir.

Ayrıca, alt ve üst yüzelerde bir miktar farklılık gözlenmiştir. Stabilizasyon işlemi sonrasında nanoliflerin seçilebilir hale geldiği fakat gözeneklerin hala büyük oranda kapalı olduğu görülmektedir. Karbonizasyon işlemi sonrasında üst yüzeyde nanoliflerin belirgin halde olduğu ve grafen ile kaplı yüzeylerin pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Alt yüzeyde ise karbonizasyon işlemi sonrası gözenekliğin daha belirgin olduğu, karbon nanolif yüzeylerinin grafen plakaları ile kaplı ve pürüzlü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.6 : %20GO-ES KNF SEM görüntüleri; üst yüzey **a)** elektrosprey, **b)** stabilizasyon, **c)** karbonizasyon; alt yüzey **d)** elektroüretim, **e)** stabilizasyon, **f)** karbonizasyon.

Şekil 6.7’de %4GO-ES KNF, %8GO-ES KNF, %20GO-ES KNF’nin 5, 2, 1 mV/s farklı tarama hızlarında -0,5V - +0,5V potansiyel aralığındaki CV eğrileri gösterilmiştir. %8GO-ES KNF elektrotlar en geniş CV eğrilerine sahip olduğu GO konsantrasyonu %20’ye çıktığı zaman en küçük olduğu görülmektedir.

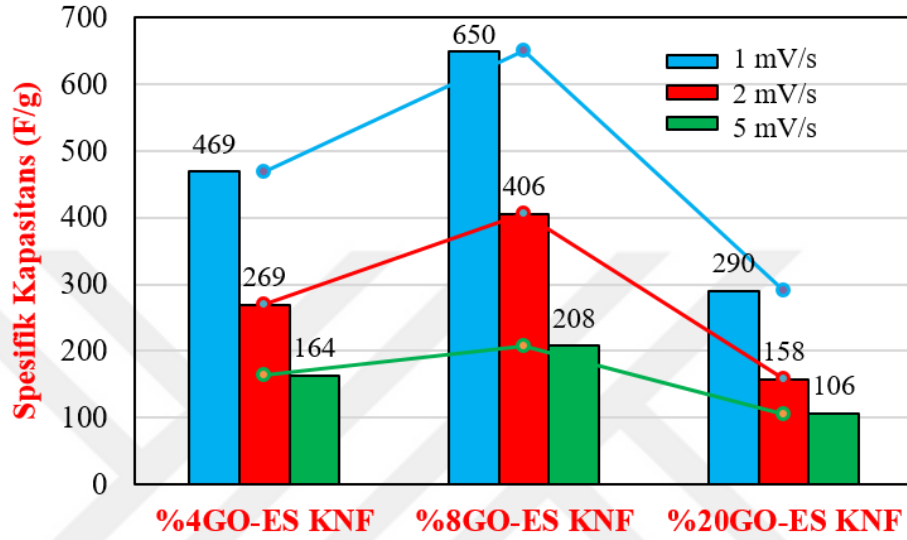


Şekil 6.7 : %4GO-ES KNF, %8GO-ES KNF, %20GO-ES KNF’nin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileri **a)** 5 mV/s, **b)** 2 mV/s, **c)** 1 mV/s.

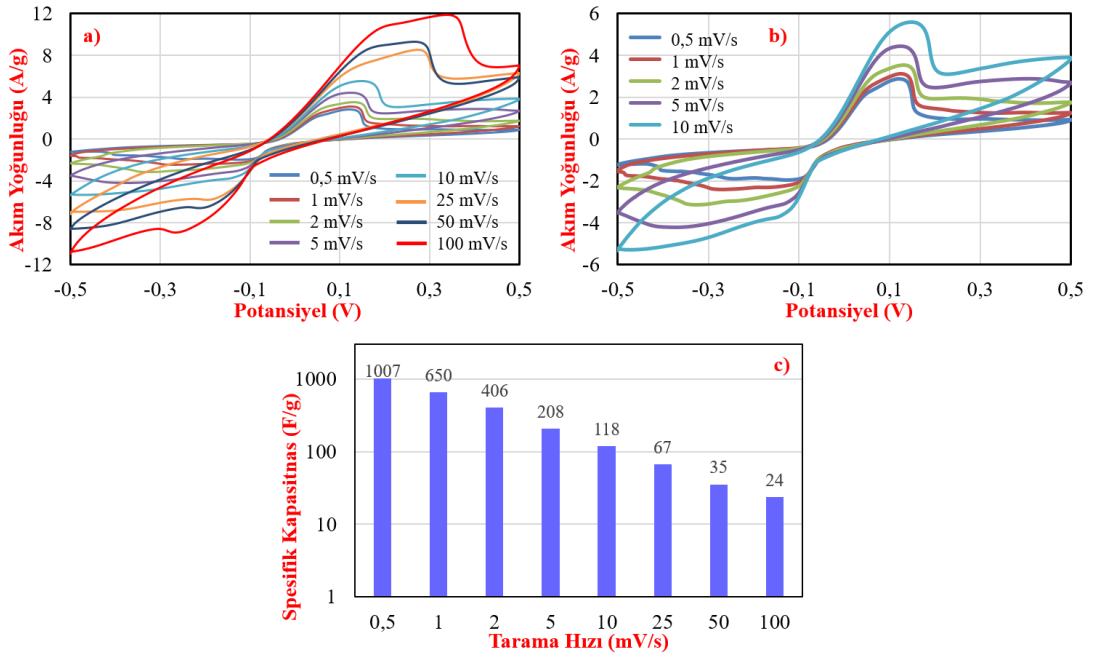
Şekil 6.8’te ise CV eğrilerinden Denklem 6.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri görülmektedir. 5 mV/s tarama hızında %4, %8, %20 GO-ES KNF elektrotların spesifik kapasitans değeri sırasıyla 164, 208, 106 F/g olarak hesaplanmıştır. Buradan görüleceği üzere en yüksek kapasitans değerlerine %8GO-ES KNF ile elde edildiği GO konsantrasyonunun %20’ye çıkarılması ile kapasitansın kayda değer bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu değerler SEM görüntüleri ile uyumluluk arz etmektedir. Şekil 6.6’daki SEM resimlerinde KNF yüzeylerinin büyük oranda grafen ile kaplandığı bunun da gözenekliliği azaltarak iyon transferini güçleştirdiği tahmin edilmektedir. En yüksek kapasitans değerlerinin elde edildiği %8GO-ES KNF elektrodu daha detaylı elektrokimyasal analizler için kullanılmıştır.

Şekil 6.9’da %8GO-ES-KNF’nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında CV eğrisi ve spesifik kapasitans değerleri gösterilmektedir. Tarama hızının artması ile elde edilen akım artmış bu da daha geniş CV eğrileri elde edilmesini sağlamıştır. Fakat tarama hızının artması ile iyonların elektrot yüzeyine penetre olması güçleşmekte dolayısıyla kapasitans değeri azalmaktadır [310]. Tarama hızının

düşük olması ile difüze olan iyonlar elektrot yüzeyine kolaylıkla erişebilmekte bu sayede daha fazla iyonun adsorbsiyon/desorpsiyonu mümkün olmaktadır [311]. Bu da spesifik kapasitans değerinin düşük tarama hızında daha yüksek olmasına neden olmaktadır. %8GO-ES KNF elektrodunun CV eğrilerinden Denklem 6.1 kullanılarak 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değeri sırası ile 1007, 650, 406, 208, 118, 67, 35 ve 24 F/g olarak hesaplanmıştır.

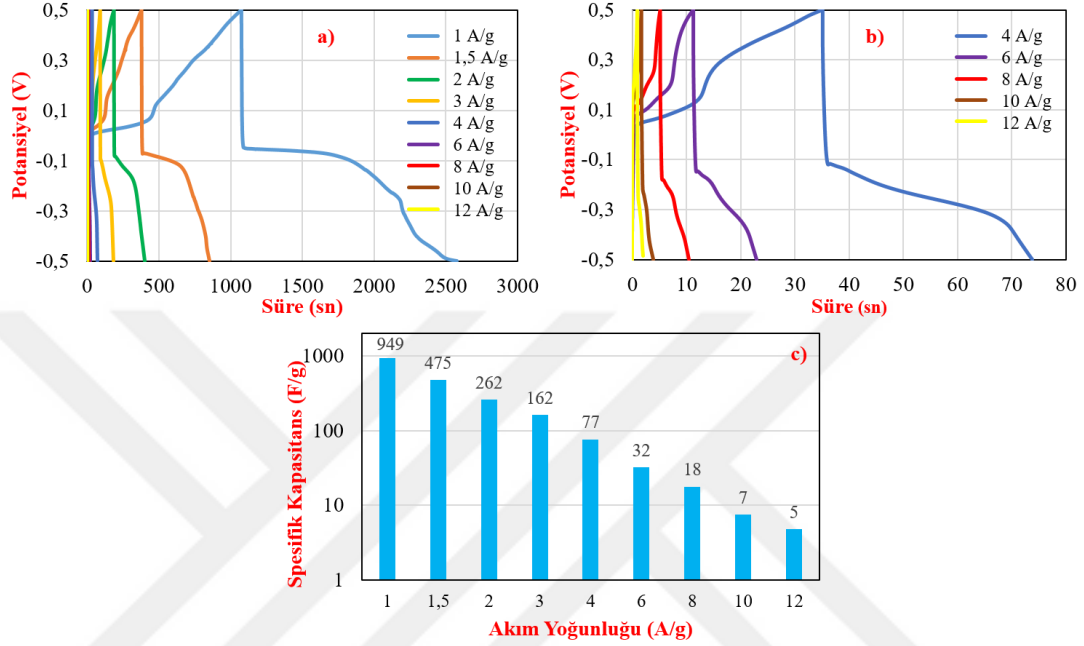


Şekil 6.8 : %4GO-ES KNF, %8GO-ES KNF, %20GO-ES KNF elektrotların farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değerleri.



Şekil 6.9 : a) %8GO-ES KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında çeşitli tarama hızlarında (0,5-100 mV/s) CV eğrileri, b) düşük tarama hızında (0,5-10 mV/s) yakınlaştırılmış CV eğrileri, c) %8GO-ES KNF'nin -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında farklı tarama hızlarında spesifik kapasitans değerleri.

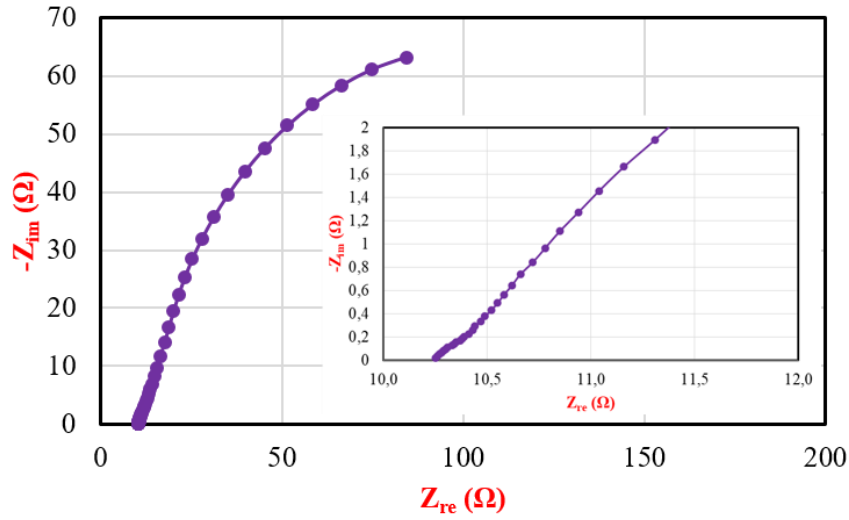
Şekil 6.10'da 1-12 A/g akım yoğunluklarında gerçekleştirilen şarj/deşarj eğrileri ve bu eğrilerden Denklem 6.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri görülmektedir. Şekil 6.10-a'daki GCD eğrileri kullanılarak Denklem 6.2 yardımıyla hesaplanan 1, 1,5, 2, 3, 4, 6, 8, 10 ve 12 A/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri sırası ile 949, 475, 262, 162, 77, 32, 18, 7 ve 5 F/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.10 : a) %8GO-ES KNF'nin farklı akım yoğunluğundaki (1-12 A/g) şarj-deşarj eğrileri, b) %8GO-ES KNF'nin yüksek akım yoğunluklarında (4-12 A/g) şarj-deşarj eğrileri, c) GCD eğrilerinden Denklem 6.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 6.11'de %8GO-ES KNF elektrodunun elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak elde edilen 0,1-10000 Hz aralığında 0,086V açık devre potansiyelindeki Nyquist eğrisi görülmektedir.

İdeal bir Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesindeki yarım daireyi ve düşük frekans bölgesindeki dikey bir çizgiyi göstermektedir. Nyquist eğrisinin Z_{re} eksenini ilk kestiği nokta eşdeğer seri direnci (R_{ESR}) temsil etmekte, oluşan yarı dairenin çapıda elektrot elektrolit arayüzeyindeki şarj transfer direncini (R_{ct}) göstermektedir [120–123]. Diğer taraftan, süperkapasitörler için arzu edilen bir özellik olan yüksek frekans bölgesindeki yarı-daire, %8GO-ES-KNF elektrodunun Nyquist eğrisinde gözlemlenmemiştir. Bu da R_{ct} değerinin çok küçük olması nedeniyle, elektron transferinin elektrokimyasal performansı sınırlamadığı anlamına gelmektedir [225]. Yapılan analiz sonucunda R_{ESR} 10,23 Ω olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.11 : P9-KNF elektrodunun Nyquist grafiği, iç şekilde yakınlaşımış Nyquist grafiği, (iç şekil) yüksek frekans bölgesine yakınlaştırılmış Nyquist grafiği.

6.4 Sonuçlar

Geliştirilmiş Hummers metodu ile üretilen grafen oksit, %4, 8 ve 20 gibi farklı oranlarda PAN nanolifin alt ve üst yüzeyine elektrosprey metodu ile kaplanmış, sonrasında GO-ES PAN nanolifler stabilize ve karbonize edilerek üst ve alt yüzeyi grafen ile kaplanmış karbon nanolif elektrotlar elde edilmiştir. FE-SEM analizi ile nanolif yüzeyinin başarılı bir şekilde grafen plakaları ile kaplanarak pürüzlü karbon nanolif yüzeyler tespit edilmiştir. GO miktarı artması ile üst ve alt yüzeydeki gözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Elde edilen GO-ES KNF elektrotların elektrokimyasal performansı 3 elektrot sistemiyle 1M'lık H₂SO₄ elektrolit içerisinde içerisinde CV, GCD ve EIS analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. En yüksek kapasitans değeri, %8GO-ES KNF elektrot ile -0,5V - +0,5V potansiyel aralığında 2 mV/s tarama hızında 406 F/g olarak ölçülmüştür. %8'den fazla GO-ES edilmiş numunenin kapasitans değerinde ise, nanolifler arasındaki gözenekliliğin azalması sebebiyle, bunun da iyon transferini zorlaştırılması sebebi ile düşüş gözlenmiştir.

7. KARBON NANOLİF İPLİK ÜRETİMİ VE SÜPERKAPASİTÖRLERDE ELEKTROT OLARAK KULLANIMI

7.1 Giriş

Elektronik teknolojilerin esnek ve uzayabilen formlara getirilmesi son yıllarda büyük ilgi çeken, giyilebilir elektronik ve akıllı tekstil uygulamalarının önünü açan sıradışı gelişmelerdendir [312]. Elektronik araçlar (elektronic devices) 3-boyutlu yapılardan 2-boyutlu yapılara indirgenerek tekstil yüzeylerine uygulanabildiği gibi, 1-boyutlu lif yüzeylerine indirgenmesi bu yapılara ultra esneklik, dokuya adapte olabilirlilik ve dokunabilirlilik gibi üstün özellikler sağlamaktadır [313]. Bu şekilde geliştirilen lif elektronikler enerji hasadı [314–321], enerji depolama [322–328] ve sensör [329] gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Akıllı tekstil ürünlerinin yaygınlaşabilmesi için bu ürünlerinin enerji ihtiyaçlarının sağlanması büyük önem arz etmektedir. Konvansiyonel bataryaların ağırlık, kısa pil ömrü, uzun şarj süresi, ağır metal içeriği ve esnek uygulamalara uygun olmama gibi dezavantajları sebebi ile araştırmalar alternatif enerji depolama araçları üzerine yoğunlaşmaktadır [328, 330–333]. Süperkapasitörler, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalar ile yüksek güç yoğunluğuna sahip kapasitörler arasında köprü görevi gören enerji yoğunlukları arttırılarak birçok uygulamada bataryaların yerini alabileceği öngörülen enerji depolama araçlarıdır [333]. Süperkapasitörler esnek malzemelerden üretilebilir, çevre dostu olma, hafiflik, uzun ömür, hızlı şarj/deşarj edilebilir, yüksek enerji ve güç yoğunluğu gibi üstün özelliklere sahiptir [15, 45, 164–170, 334, 335]. Bu üstün özelliklerde süperkapasitörleri enerji depolayabilen akıllı tekstiller için en önemli aday konumuna sokmaktadır.

Lif esaslı süperkapasitörlerin geliştirilmesinde en kritik komponenti, lif elektrotlar oluşturmaktadır. Grafen iplik [326, 336–339], KNT iplik [340–344] gibi elektrot malzemeleri ile üretilen çok çeşitli iplik süperkapasitör çalışmaları literatüre girmiştir. Bu malzemelere alternatif olarak karbon nanolif ipliklerin üretilmesi ve süperkapasitör elektrodu olarak kullanılması üzerine birkaç çalışma mevcuttur [345]. Bu çalışmalarda

PAN nanolif elektroretim sırasında genellikle konik bir toplayıcı üzerinde toplanıp sonrasında büküm işlemi ile PAN nanolif iplikler oluşturulmakta, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrasında karbon nanolif iplikler elde edilmektedir [329, 345–349].

Elektroretim sırasında nanoliflerin konik toplayıcı üzerinde toplanması ile gerçekleştirilen nanolif iplik üretim yöntemi sürekli iplik üretim imkanı sağlamak ile birlikte, üretim sırasında süreklilik sağlanmasının zorluğu, nanolif çap değerlerinin kontrolünün güçlüğü gibi bazı devavantajları mevcuttur. Bu çalışmada optimum şartları önceki çalışmalarda belirlenmiş ve farklı hızlarda döndürülebilen alüminyum tambur üzerine biriktirilen homojen PAN nanolif filmler belirli genişlikte kesilip bükülerek iplik haline getirilmiştir. Üretilen PAN nanolif iplikler stabilize ve karbonize edilerek esnek karbon nanolif iplikler elde edilmiştir. Sonrasında karbon nanolif ipliklerin elektrokimyasal özellikleri karakterize edilerek süperkapasitör elektrodu olarak kullanımı incelenmiştir.

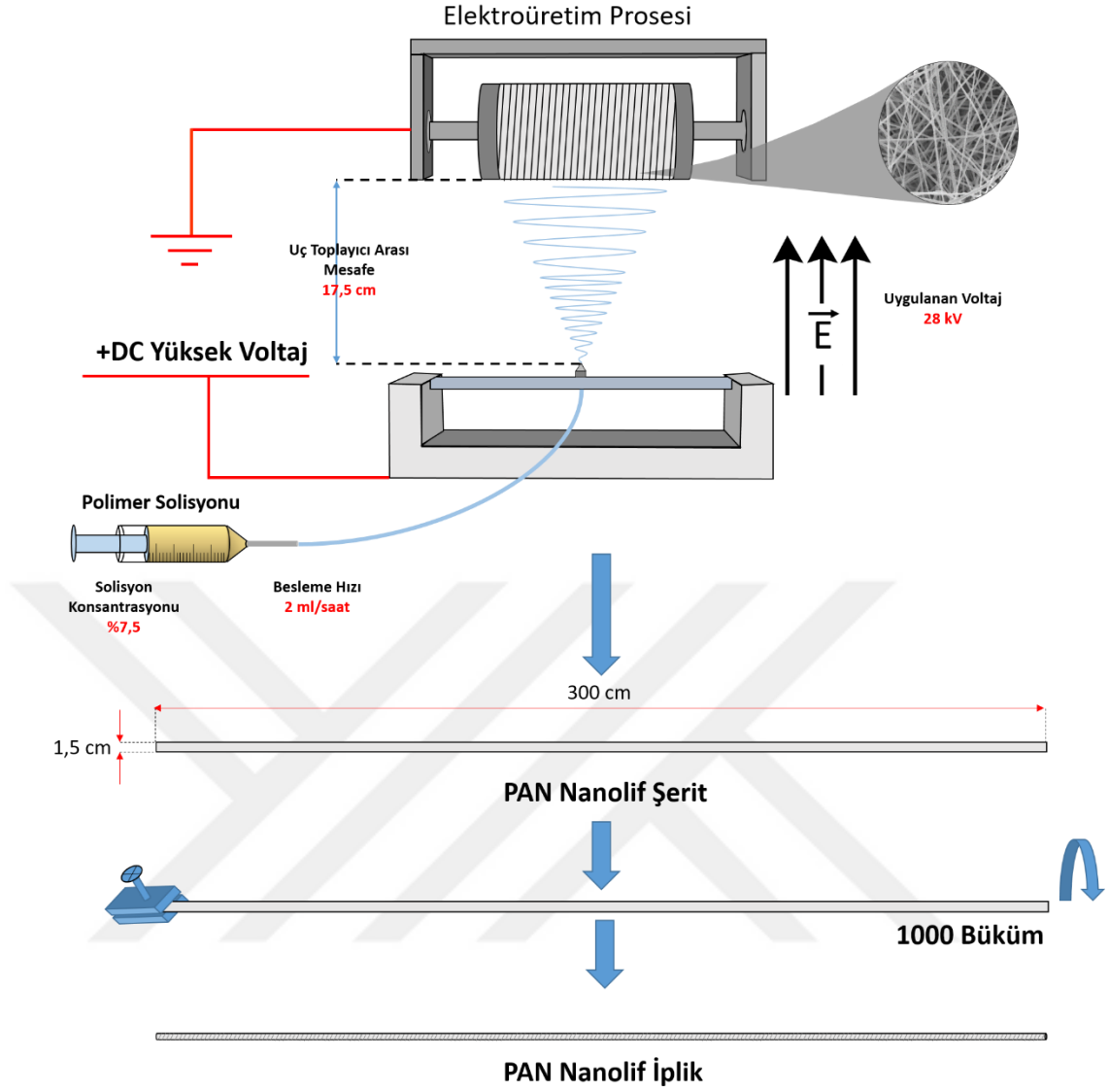
7.2 Malzeme ve Yöntem

7.2.1 Malzemeler

Poliakrilonitril (PAN) ($M_w = 150000$ g/mol) J&K Scientific'ten (Şanghay, Çin) satın alınmıştır. N, N-dimetilformamid (DMF, ağırlıkça ≥ 99), dimetil sülfoksit (DMSO, ağırlıkça %99,9), sülfürik asit (H_2SO_4 , %95-98) Acros Chemical'dan (ABD) satın alınmış ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler deiyonize (DI) su ile hazırlanmıştır.

7.2.2 PAN nanolif iplik üretimi

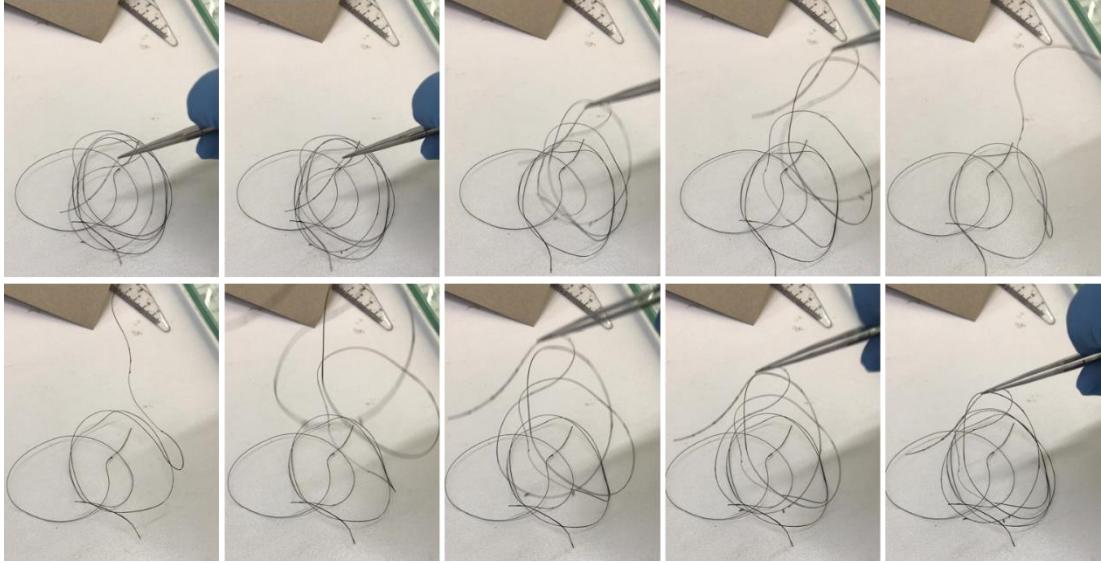
Nanolif üretimi için Inovenso Nanospinner 24 elektroretim cihazı tambur aparatı ile birlikte kullanılmıştır. Bu amaçla 1,5 cm en ve 300 cm boyundaki alüminyum folyo şerit tambur üzerine açıyla sarılmış ve optimize edilen şartlarda (17,5 cm uç toplayıcı arası mesafe, 10 ml %7,5 PAN içeren DMF:DMSO (2:1) çözeltisi, 17,5 cm mesafe, 2 ml/saat besleme hızı, 28 kV uygulanan voltaj) elektroretim gerçekleştirilmiştir. Üretim sonunda alüminyum folyo şerit tambur üzerinden sökülüştür. Sonrasında 0,5 cm eninde kesilen 300 cm uzunluğundaki PAN nanolif yüzeyin bir tarafı sabitlenerek 333 büküm/metre uygulanmıştır. PAN nanolif iplik üretiminin şematik gösterimi Şekil 7.1'de görülmektedir.



Şekil 7.1 : PAN nanolif iplik üretim prosesinin şematik gösterimi.

7.2.3 KNF iplik üretimi

Bükülerek iplik formuna getirilmiş PAN nanolif iplikler cam beher etrafına sarılıp uç taraflarından sabitlendikten sonra oksijen ortamında 10 °C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye kadar ısıtılmış ve 300 °C'de 90 dk boyunca stabilize edilmiştir. Stabilizasyon işlemi sonrasında şekilsel olarak kararlılık kazanan stabilize edilmiş PAN nanolif iplikler argon ortamında 10 C/dk ile 280 °C'ye kadar ısıtılmış ve 60 dk 280 °C'de bekletilmiştir. Sonrasında 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C'ye kadar ısıtılmış ve 3 saat boyunca 1000 °C'de karbonize edilerek karbon nanolif iplikler elde edilmiştir. Karbon nanolif ipliklerin esnekliği Şekil 7.2'de gösterilmektedir. Karbonizasyon sonrası esnek nanolif ipliklerin aşağı ve yukarı yönlü hareket ettirilerek eğilip bükülebilmektedir.



Şekil 7.2 : Elde edilen karbon nanolif ipliğin esnekliğinin gösterimi.

7.2.4 Malzeme karakterizasyonu

Numunelerin yüzey morfolojisi alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu (FE-SEM) (Zeiss-Gemini 300) ile 5 kV ayarlanmış alan emisyonlu elektron tabancası ve 5,4-8,6 mm çalışma mesafesi aralığında incelenmiştir. Nanolif çaplarının hesaplanması için ImageJ 1.51j8 programı kullanılmıştır.

7.2.5 KNF iplik elektrotların elektrokimyasal özellikleri

KNF iplik elektrotların elektrokimyasal özellikleri, 3 elektrot konfigürasyonuna sahip elektrokimyasal iş istasyonu (CH-Instrument 608E) ile karakterize edilmiştir. Ag/AgCl (1M KCl) elektrodu ve Pt teli sırasıyla referans ve karşı elektrotlar olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrolit olarak kullanılan 1M H₂SO₄ içinde gerçekleştirilmiştir. Her analizde CV ve GCD ölçümlerinin ilk döngüsü değerlendirilmeye alınmamıştır. CV testleri, 0,5 mV/s ile 100 mV/s arasında değişen tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri, oda sıcaklığında 0,086 V'da 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında yapılmıştır. Gravimetrik kapasitans, CV ve GCD için sırasıyla Denklem 7.1 [8, 106–111] ve Denklem 7.2 [112, 113] kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır:

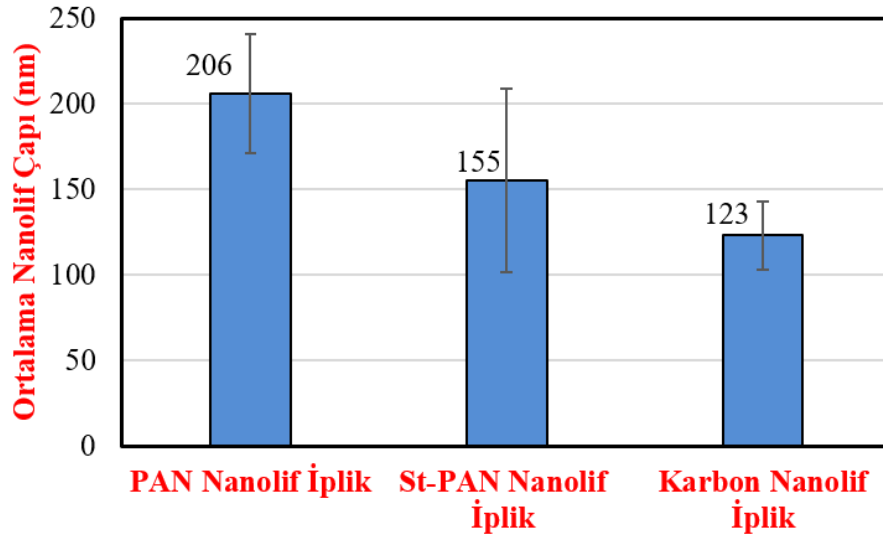
$$C_s = \frac{\int_{V_a}^{V_b} I(V) dV}{2mv(V_b - V_a)} \quad (7.1)$$

$$C_{sc} = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \quad (7.2)$$

Burada; C_s ve C_{sc} (F/g) spesifik kapasiteler, m (g) kullanılan aktif elektrot malzemelerinin kütlesi, v ($V s^{-1}$) tarama hızı, ΔV (V) potansiyel aralık, V_a ve V_b (V) yüksek ve düşük potansiyel sınır ve Δt (s) deşarj zamanıdır.

7.3 Bulgular ve Tartışmalar

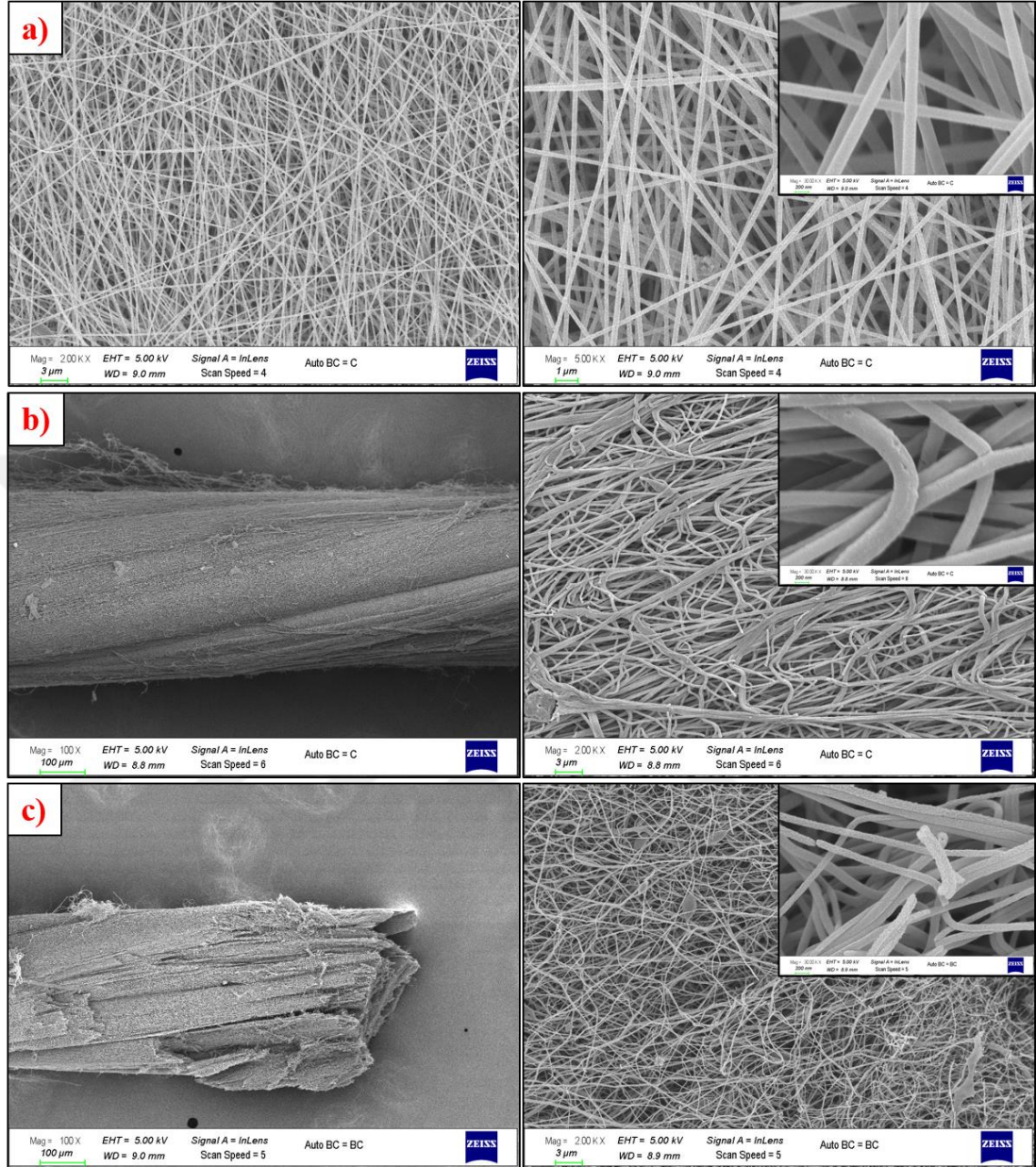
Şekil 7.3'te elde edilen nanolif ipliklerdeki nanolif ortalama çapları görülmektedir. Şekil 7.4'te PAN nanolif iplik, stabilize PAN nanolif iplik ve karbon nanolif ipliğin SEM görüntüleri görülmektedir. PAN nanoliflerin çapları 206 ± 35 nm iken, stabilizasyon sonrasında nanolif çapı 155 ± 54 nm'ye düşmüş, karbonizasyon sonrasında ise 123 ± 20 nm ortalama nanolif çapına sahip iplikler elde edilmiştir. Üretilen karbon nanolif ipliğin çapı ise yaklaşık $360 \mu m$ olarak ölçülmüştür. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere büküm ve termal işlemler sonrasında düzgün nanolif yapısının korunduğu gözlemlenmiştir. Fakat önceki çalışmalardaki karbon nanolif yüzeylerin aksine büküm sonrası elde edilen karbon nanoliflerde fazlaca kırılmaların olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.3 : Nanolif çap ortalamaları.

Şekil 7.5-a'da 0,5-100 mV/s arasında değişen tarama hızlarında 0-1V potansiyel aralığında karbon nanolif iplik elektrotların CV eğrileri görülmektedir. Şekil 7.5-b'de ise 0,5-5 mV/s tarama hızı aralığına odaklanılmıştır. Tarama hızı düştükçe CV eğrilerinin ideal EÇTK eğrilerine benzer dikdörtgene yakın (quasi rectangular) eğriler

göstermiş, tarama hızının artması ile bu şekilde uzaklaşmıştır. Buradan da tarama hızının etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

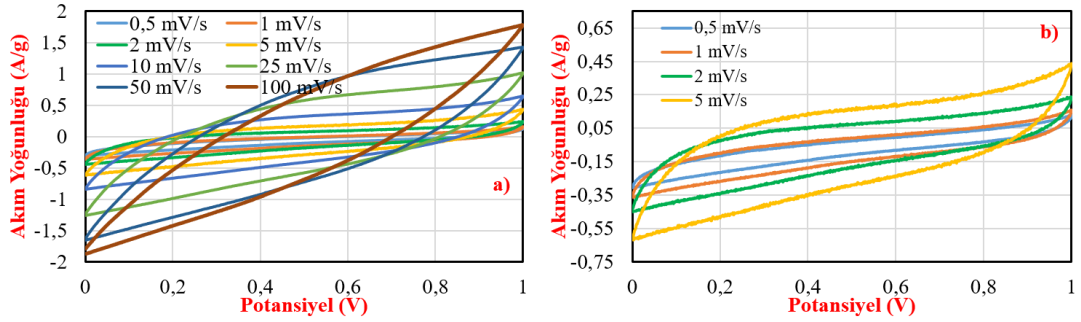


Şekil 7.4 : SEM görüntüleri a) PAN nanolif, b) stabilize PAN nanolif iplik, c) karbon nanolif iplik.

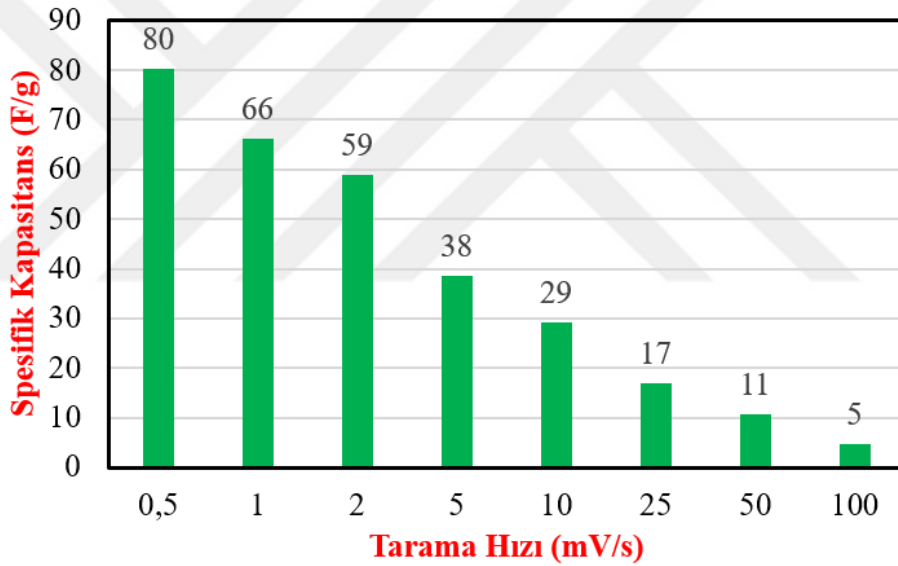
Şekil 7.6’da 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığındaki CV eğrilerinden Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanan kapasitans değerleri görülmektedir. 0,5, 1, 2, 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki spesifik kapasitans değeri sırasıyla 80, 66, 59, 38, 29, 17, 11 ve 5 F/g olarak ölçülmüştür.

Şekil 7.7’de karbon nanolif iplik elektrodun 0,2-2 A/g akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri görülmektedir. Şarj/deşarj eğrilerinin simetriğe yakın bir karakter gösterdiği

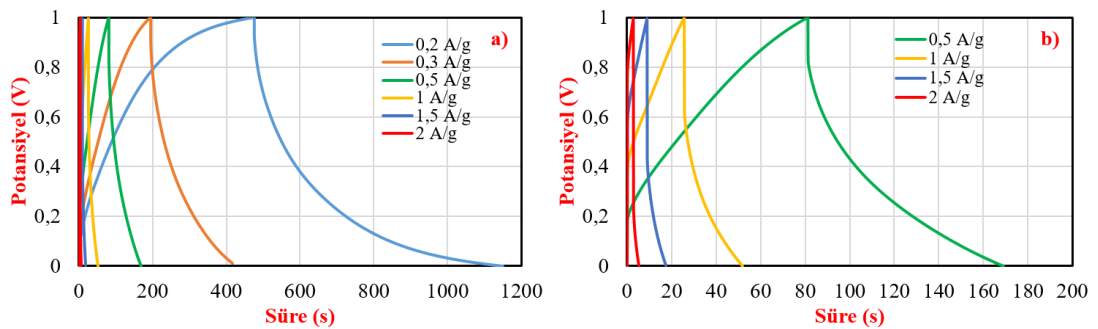
gözenmiştir. Şekil 7.8’de ise GCD eğrilerinden Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri grafiklenmiştir. 0,2, 0,3, 0,5, 1, 1,5 ve 2 A/g akım yoğunluklarındaki spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 145, 78, 53, 42, 30 ve 21 F/g olarak hesaplanmıştır.



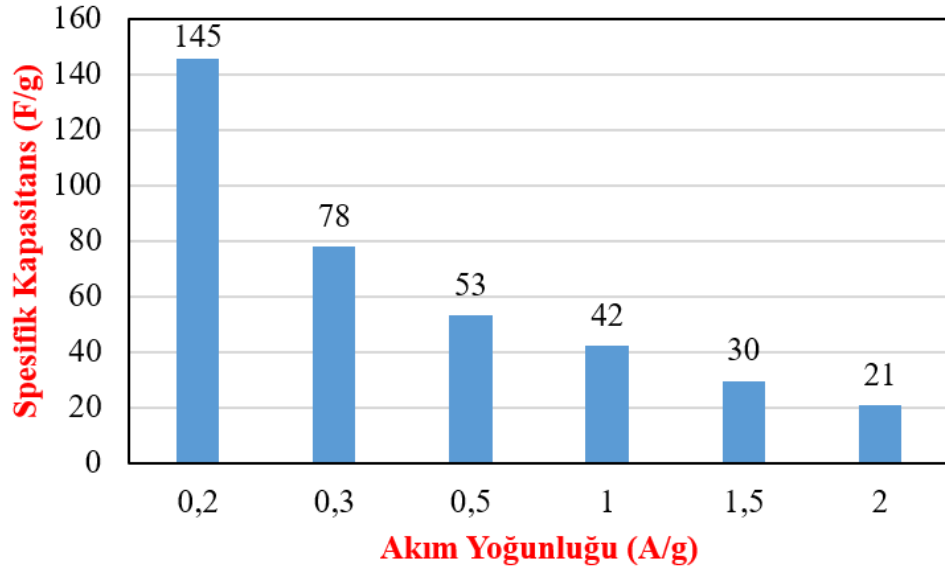
Şekil 7.5 : KNF iplik CV eğrileri a) 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığında b) 0,5-5 mV/s tarama hızı aralığında.



Şekil 7.6 : 0,5-100 mV/s tarama hızı aralığında CV eğrilerinden Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

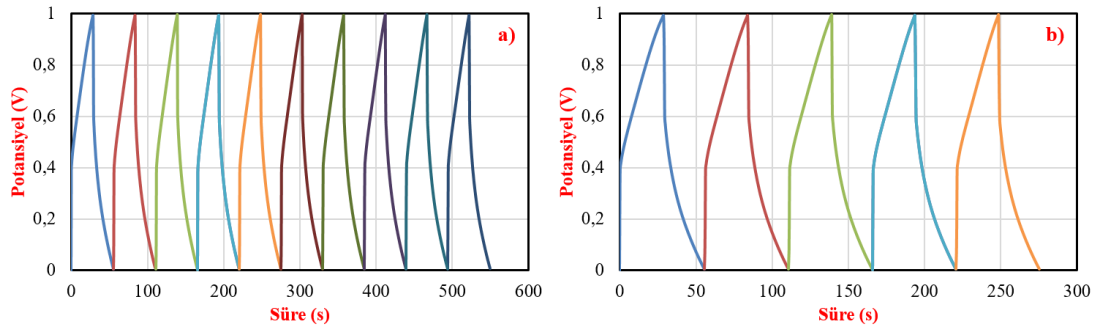


Şekil 7.7 : Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrileri a) 0,2-2 A/g akım yoğunluğu aralığında, b) 0,5-2 A/g akım yoğunluğu aralığında.

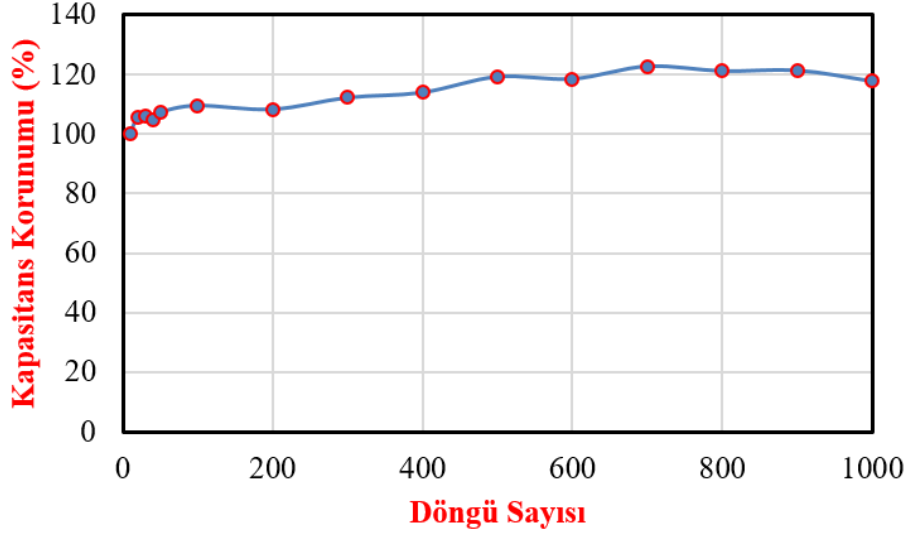


Şekil 7.8 : Farklı akım yoğunluklarındaki GCD eğrilerinden Denklem 7.2 kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri.

Şekil 7.9’da 1-10 ve 1-5 GCD döngüsü grafiğe geçirilmiştir. Döngü boyunca benzer karakterde şarj/deşarj eğrileri göstermektedir. Şekil 7.10’da ise 1 A/g akım yoğunluğunda 0-1V potansiyel aralığındaki 1000 şarj/deşarj döngüsü boyunca spesifik kapasitans meydana gelen değişim görülmektedir. Karbon nanolif iplik elektrodun spesifik kapasitans değeri yaklaşık 500 döngüye kadar %20’lik bir artış göstermiş ve sonrasında bu kapasitans değerinin korunduğu görülmüştür. İşmar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da 0,5 M H₂SO₄ elektrolitinin kullanıldığı sistemde spesifik kapasitans değerinin şarj/deşarj döngüsü sonrasında artış gösterdiği görülmüştür [45]. Bu artışın nedeni KNF iplik yüzeyinin kademeli olarak aktive olması ve elektrolit iyonlarının gözeneklere şarj/deşarj döngüsü sonrası daha iyi erişmiş olduğu düşünülmektedir [45, 350].



Şekil 7.9 : 1 A/g akım yoğunluğundaki GCD döngüleri **a)** 1-10 şarj/deşarj döngüsü, **b)** 1-5 şarj/deşarj döngüsü.



Şekil 7.10 : 1 A/g akım yoğunluğunda 1000 şarj/deşarj döngüsü boyunca kapasitans korunumu.

7.4 Sonuçlar

PAN nanolif iplikler tambur toplayıcı üzerinde elde edilen çap özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilir nanolif şeritlerin bükülmesi ile elde edilmiş; stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrasında ise karbon nanolif ipliklere dönüştürülmüştür. Büküm işlemi sonrasında stabil olmayan iplik yapısının, termal işlemler sonrasında stabil hale geldiği gözlemlenmiştir. Elde edilen karbon nanolif ipliklerin iplik çapı yaklaşık 360 μm olduğu, iplikte bulunan nanolif çap ortalamalarının ise 123 ± 20 nm olarak ölçülmüştür. Sonrasında KNF ipliklerin elektrokimyasal performansı 1 M'lık H_2SO_4 elektrolit içerisinde 3 elektrot sistemi ile CV ve GCD test metotları kullanılarak analiz edilmiştir. KNF iplik elektrodun spesifik kapasitans değeri 0,2 A/g akım yoğunluğunda 145 F/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca 1000 şarj/deşarj döngüsü boyunca kapasitans korunumu incelenmiştir. Spesifik kapasitans değeri 500 şarj/deşarj işlemine kadar yaklaşık %20 arttığı ve sonrasında bu kapasitans değerinin korunduğu görülmüştür.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bölüm 2’de PAN nanolif üretim parametrelerinin nanolif morfolojisi üzerine etkisi incelenmiş ve üretim parametreleri optimize edilmiştir. %7,5 PAN konsantrasyonu, 17,5 cm uç ve toplayıcı elektrot arası mesafe, 2 ml/saat besleme hızı, 28 kV uygulanan potansiyel ve 500 devir/dakika toplayıcı tambur hızı optimum nanolif üretim parametreleri olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında homojen ve stabil nanolifler ortalama 233 ± 32 nm çapta üretilerek karbon nanolif üretimi için öncül polimer kaynağı olarak kullanılmıştır. Karbon nanolif eldesi için PAN nanolif öncül malzemesi öncelikle hava ortamında $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de stabilize edilmiş, sonrasında argon atmosferinde kademeli olarak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ısıtılarak karbonize edilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyondan sonra nanolif çapları sırasıyla 209 ± 16 nm ve 140 ± 17 nm olarak hesaplanmıştır.

Bölüm 3’te farklı oranlarda PAN/PVA içeren hibrit nanolifler üretilmiş ve morfolojik analizleri yapılmıştır. Sonrasında PVA yapıdan suda çözünerek ve/veya termal işlemler sırasında bozunarak uzaklaştırılmış bu sayede gözenekli ve pürüzlü karbon nanolif elektrotlar elde edilmiştir. Ham KNF ve farklı oranlarda ve farklı PVA uzaklaştırma yöntemleri ile üretilen KNF’ler morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal açıdan birbiri ile kıyaslanmıştır. %33 PVA içeren hibrit nanoliften PVA’nın su içerisinde uzaklaştırılması ile elde edilen EK5 elektrodunun 5 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değerinin ham karbon nanolife kıyasla %64 geliştirildiği tespit edilmiştir. EK5 numunesinin 0,5 mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değeri 268 F/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca gözenekli karbon nanolif elektrotlar, 2500 test döngüsü boyunca spesifik kapasitansın yaklaşık %100’ü korunmuş ve üstün döngüsel stabilite sergilemiştir.

Bölüm 4’te ham karbon nanolif elektrotlar farklı kaplama kalınlıklarında PEDOT:PSS iletken polimeri ile kaplanarak hibrit elektrot yapıları elde edilmiş ve sonrasında morfolojik, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. 155,44 nm olan ham karbon nanolif çapı 3, 6 ve 9 kat PEDOT:PSS kaplanması sonrasında sırasıyla 172,82, 176,38, 194,45 nm olarak ölçülmüştür. 10 mV/s tarama hızında 1M H₂SO₄ elektrolit

içerisinde en yüksek spesifik kapasitans değerleri 9 kat PEDOT:PSS kaplama sonrasında 9P-KNF ile 175 F/g olarak elde edilmiş, bu değer ise ham karbon nanolifin spesifik kapasitans değerinden yaklaşık %75,9 fazla olduğu tespit edilmiştir. 2500 döngü sonrasında ise %80'lik bir kapasitans korunumuna sahip olduğu görülmüştür.

Bölüm 5'te PAN solüsyonu içerisine polimer miktarının ağırlıkça %1, 2, 5, 10 ve 20'si oranında GO ilave edilerek polimer karışımları elde edilmiş ve bu polimer çözeltileri kullanılarak GO katkılı PAN nanolif yüzeyler elde edilmiştir. Karbon nanolif üretimindeki termal işlemler sırasında, GO katkısı termal indirgenerek grafene dönüşmüş bu sayede farklı oranlarda grafen katkılı karbon nanolif elektrotlar elde edilmiştir. Grafitten yola çıkılarak sentezlenen grafen oksit ve katkılı karbon nanolifler kimyasal, morfolojik ve elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. %20 GO katkılı karbon nanolif elektrotların mekanik dayanımları yeterli olmadığı için elektrokimyasal olarak analiz edilememiş, en yüksek elektrokimyasal performans ise %10 GO katkılı karbon nanolif elektrot ile elde edilmiştir. KPGO10 elektrodunun spesifik kapasitans değeri 5 mV/s tarama hızında 164 F/g olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan hiyerarşik mikro/nano yapıdaki PANI sentezlenmiş ve en yüksek elektrokimyasal performansa sahip KPGO10 üzerinden süzülerek hibrit süperkapasitör elektrotlar elde edilmiştir. Yapıya PANI entegre edilmesi sonrasında spesifik kapasitans değerinin yaklaşık %20 geliştirildiği görülmüştür.

Bölüm 6'da ise PAN nanolif alt ve üst yüzeyine kütlece %4, 8 ve 20 gibi 3 farklı oranda GO dispersiyonu elektrosprey metodu ile kaplanmıştır. Elde edilen GO kaplanmış PAN nanolif yüzeyler stabilize ve karbonize edilerek grafen kaplı karbon nanolif elektrotlar elde edilmiştir. Termal işlemler sırasında nanolif yüzeyini saran GO plakaları termal indirgenerek grafene dönüşürken nanolif çaplarındaki küçülmeden dolayı grafen kaplı yüzeylerin pürüzlendiği gözlemlenmiştir. Elde edilen süperkapasitör elektrotları morfolojik ve elektrokimyasal olarak analiz edilmiştir. En yüksek elektrokimyasal performans %8 GO kaplanan elektrot ile elde edildiği, %20 GO kaplanan numunede grafenin nanolif gözeneklerini tıkaması sebebi ile iyon transferini zorlaştırdığı bu sebeple elektrokimyasal performansın düştüğü düşünülmektedir.

Bölüm 7'de yaklaşık 3 m uzunluğunda, 0,5 cm genişliğindeki PAN nanolif şeritlerin bükülmesi ile PAN nanolif iplikler elde edilmiş, sonrasında stabilize ve karbonize edilerek karbon nanolif ipliğe dönüştürülmüştür. Üretilen karbon nanolif ipliklerin

morfolojik ve elektrokimyasal performansları incelenmiştir. Karbon nanolif ipliğın CV ve GCD eğrileri incelendiğinde karakteristik EÇTK eğrilerine sahip olduğu görülmüştür. KNF iplik elektrodun spesifik kapasitans değeri 0,2 A/g akım yoğunluğunda 145 F/g olarak ölçülmüştür. Kapasitans korunumu testlerinde ise spesifik kapasitans değerinin 500 döngüye kadar yaklaşık %20 arttığı sonrasında 1000 döngüye kadar yaklaşık sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Üretilen bazı elektrotların 5 mV/s tarama hızında CV testi ile elde edilen spesifik kapasitans değerleri Çizelge 8.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 8.1 : Üretilen bazı elektrotların spesifik kapasitans değerleri.

Bölüm No	Örnek Adı	Test Metodu	Tarama Hızı	Potansiyel Aralık	Spesifik Kapasitans
Bölüm 3	K1	CV	5 mV/s	0-1V	96 F/g
	K5	CV	5 mV/s	0-1V	127 F/g
	EK5	CV	5 mV/s	0-1V	157 F/g
Bölüm 5	Ham KNF	CV	5 mV/s	0-1V	96 F/g
	KPGO1	CV	5 mV/s	0-1V	144 F/g
	KPGO2	CV	5 mV/s	0-1V	151 F/g
	KPGO5	CV	5 mV/s	0-1V	153 F/g
	KPGO10	CV	5 mV/s	0-1V	164 F/g
	PANI-KPGO10	CV	5 mV/s	0-1V	197 F/g
Bölüm 7	KNF İplik	CV	5 mV/s	0-1V	38 F/g
Bölüm 4	H-KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	171 F/g
	3P-KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	206 F/g
	6P-KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	256 F/g
	9P-KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	270 F/g
Bölüm 6	%4-GO ES KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	164 F/g
	%8-GO ES KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	208 F/g
	%20-GO ES KNF	CV	5 mV/s	-0,5V - +0,5V	106 F/g

Gerçekleştirilen çalışmalarda önemli bulgular elde edilmekle birlikte daha detaylı araştırmalar ile sonuçlar desteklenebilir. Gelecek çalışmalar için bazı öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Hiyerarşik PANI sentezi karbon nanolif varlığında gerçekleştirilerek PANI sentezinin karbon nanolif yüzeyinde gerçekleşmesi sağlanabilir, bu sayede iyon transferi daha hızlı olup elektrokimyasal performans geliştirilebilir.

- Karbon nanolif varlığında iletken polimer sentezi farklı monomer başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilerek monomer konsantrasyonunun polimer morfolojisine ve elektrokimyasal performansa etkisi incelenebilir.
- Elde edilen süperkapasitör elektrotlar kullanılarak katı-hal süperkapasitörler veya düğme tip süperkapasitör araçlar geliştirilerek performansları incelenebilir.
- Farklı konsantrasyonlarda GO katkılı PAN nanolif yüzeyler, bükülerek iplik formuna getirilip sonrasında grafen katkılı karbon nanolif iplik geliştirilmesinde kullanılabilir.
- Elde edilen PAN nanolif iplikler dokunarak veya örülerek, uygulanan proses ile karbon nanolif kumaş haline getirilerek elektrot performansları incelenebilir.
- Karbon nanolif ipliklerin uygun jel elektrolitler kullanılarak lif süperkapasitör formuna getirilmesi hakkında daha detaylı parametre çalışmaları yapılabilir.
- Bu çalışmadan elde edilen süperkapasitörler, enerji üreten bir güneş hücresi ya da nanojeneratör ile birlikte kullanılarak gerçek ortam performansı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Huggins, R. A.** (2015). *Energy storage: Fundamentals, materials and applications, second edition*. Springer International Publishing, Switzerland.
- [2] **Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J.** (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797–828.
- [3] **Chee, W. K., Lim, H. N., Zainal, Z., Huang, N. M., Harrison, I. ve Andou, Y.** (2016). Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4153–72.
- [4] **Zang, X., Li, X., Zhu, M., Li, X., Zhen, Z., He, Y., Wang, K., Wei, J., Kang, F. ve Zhu, H.** (2015). Graphene/polyaniline woven fabric composite films as flexible supercapacitor electrodes. *Nanoscale*, **7**, 7318–22.
- [5] **Kondawar, S. B.** (2015). *Conducting Polymer Nanocomposites for Supercapacitors Nanocomposites for Supercapacitors*. Smithers Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK.
- [6] **Url-2** (2019). Family tree of supercapacitor types. <<https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>>, date retrieved 21.10.2019.
- [7] **Zhang, L. ve Zhao, X. S.** (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520–31.
- [8] **Kim, B. K., Sy, S., Yu, A. ve Zhang, J.** (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems* pp 1–25.
- [9] **Zhang, Y., Sun, X., Pan, L., Li, H., Sun, Z., Sun, C. ve Tay, B. K.** (2009). Carbon nanotube-zinc oxide electrode and gel polymer electrolyte for electrochemical supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, **480**, L17–9.
- [10] **Kim, B. C., Hong, J. Y., Wallace, G. G. ve Park, H. S.** (2015). Recent Progress in Flexible Electrochemical Capacitors: Electrode Materials, Device Configuration, and Functions. *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500959.
- [11] **Muzaffar, A., Ahamed, M. B., Deshmukh, K. ve Thirumalai, J.** (2019). A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **101**, 123–45.
- [12] **Tomboc, G. M., Tesfaye Gadisa, B., Jun, M., Chaudhari, N. K., Kim, H. ve Lee, K.** (2020). Carbon Transition-metal Oxide Electrodes: Understanding the Role of Surface Engineering for High Energy Density Supercapacitors. *Chem. - An Asian J.*, **15**, 1628–47.
- [13] **Sengodu, P. ve Deshmukh, A. D.** (2015). Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: A review. *RSC Adv.*, **5**, 42109–30.
- [14] **Hossain, S. K. S. ve Hoque, M. E.** (2018). Polymer nanocomposite materials in energy storage: Properties and applications. In *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications: A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*

pp 240–82.

- [15] **Jost, K., Dion, G. ve Gogotsi, Y.** (2014). Textile energy storage in perspective. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 10776–87.
- [16] **Meet Gidwani, Anand Bhagwani ve Nikhil Rohra.** (2014). Supercapacitors: the near Future of Batteries. *Int. J. Eng. Invent.*, **4**, 22–7.
- [17] **Wang, Q., Sun, J. ve Chu, G.** (2005). Lithium ion battery fire and explosion. In *Fire Safety Science* pp 375–82.
- [18] **Ouyang, D., Chen, M., Huang, Q., Weng, J., Wang, Z. ve Wang, J.** (2019). A Review on the thermal hazards of the lithium-ion battery and the corresponding countermeasures. *Appl. Sci.*, **9**, 2483.
- [19] **Aili, D., Jensen, J. O. ve Li, Q.** (2014). Polymers for Fuel Cells. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* pp 1–13.
- [20] **Kalathil, A., Raghavan, A. ve Kandasubramanian, B.** (2019). Polymer Fuel Cell Based on Polybenzimidazole Membrane: A Review. *Polym. Technol. Mater.*, **58**, 465–97.
- [21] **Url-1, Gottesfeld, S.** (2000). The Polymer Electrolyte Fuel Cell : Materials Issues in a Hydrogen Fueled Power Source. <http://physics.oregonstate.edu/~hetheriw/energy/topics/doc/electrochemistry/fc/basic/The_Polymer_Electrolyte_Fuel_Cell.htm>, date retrieved 11.06.2020.
- [22] **Zhu, Y., Jiang, P., Zhang, Z. ve Huang, X.** (2017). Dielectric phenomena and electrical energy storage of poly(vinylidene fluoride) based high-k polymers. *Chinese Chem. Lett.*, **28**, 2027–35.
- [23] **Li, Q., Yao, F. Z., Liu, Y., Zhang, G., Wang, H. ve Wang, Q.** (2018). High-Temperature Dielectric Materials for Electrical Energy Storage. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **48**, 219–43.
- [24] **Chen, Q., Shen, Y., Zhang, S. ve Zhang, Q. M.** (2015). Polymer-Based Dielectrics with High Energy Storage Density. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **45**, 433–58.
- [25] **Furukawa, T.** (1989). Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, **18**, 143–211.
- [26] **Xu, H., Cheng, Z. Y., Olson, D., Mai, T., Zhang, Q. M. ve Kavarnos, G.** (2001). Ferroelectric and electromechanical properties of poly(vinylidene-fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2360–2.
- [27] **Chu, B., Zhou, X., Neese, B., Zhang, Q. M. ve Bauer, F.** (2006). Relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer for high energy density storage capacitors. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **13**, 1162–8.
- [28] **Xia, F., Cheng, Z., Xu, H., Li, H., Zhang, Q., Kavarnos, G. J., Ting, R. Y., Abdul-Sedat, G. ve Belfield, K. D.** (2002). High electromechanical responses in a poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer. *Adv. Mater.*, **14**, 1574–7.
- [29] **Arjun, D. ve Hayavadana, J.** (2014). Thermal energy storage materials (PCMs)

- for textile applications. *J. Text. Apparel, Technol. Manag.*, **8**, 1–11.
- [30] **Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C. ve Fong, H.** (2014). A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J. Mater. Sci.*, **49**, 463–80.
- [31] **Altin, Y., Yilmaz, H., Unsal, O. F. ve Bedeloglu, A. C.** (2020). Graphene oxide modified carbon fiber reinforced epoxy composites. *J. Polym. Eng.*, **40**, 415–20.
- [32] **Yuan, J. M., Fan, Z. F., Yang, Q. C., Li, W. ve Wu, Z. J.** (2018). Surface modification of carbon fibers by microwave etching for epoxy resin composite. *Compos. Sci. Technol.*, **164**, 222–8.
- [33] **Qiu, J., Li, J., Yuan, Z., Zeng, H. ve Chen, X.** (2018). Surface Modification of Carbon Fibres for Interface Improvement in Textile Composites. *Appl. Compos. Mater.*, **25**, 853–60.
- [34] **Liu, L., Yan, F., Li, M., Zhang, M., Xiao, L., Shang, L. ve Ao, Y.** (2018). Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **107**, 616–25.
- [35] **Alsaadi, M., Bulut, M., Erkliğ, A. ve Jabbar, A.** (2018). Nano-silica inclusion effects on mechanical and dynamic behavior of fiber reinforced carbon/Kevlar with epoxy resin hybrid composites. *Compos. Part B Eng.*, **152**, 169–79.
- [36] **Cheng, Y., Huang, L., Xiao, X., Yao, B., Yuan, L., Li, T., Hu, Z., Wang, B., Wan, J. ve Zhou, J.** (2015). Flexible and cross-linked N-doped carbon nanofiber network for high performance freestanding supercapacitor electrode. *Nano Energy*, **15**, 66–74.
- [37] **Jang, J., Bae, J., Choi, M. ve Yoon, S. H.** (2005). Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor. *Carbon N. Y.*, **43**, 2730–6.
- [38] **Gu, S. Y., Ren, J. ve Wu, Q. L.** (2005). Preparation and structures of electrospun PAN nanofibers as a precursor of carbon nanofibers. *Synth. Met.*, **155**, 157–61.
- [39] **Inagaki, M., Yang, Y. ve Kang, F.** (2012). Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Adv. Mater.*, **24**, 2547–66.
- [40] **Kim, C., Yang, K. S., Kojima, M., Yoshida, K., Kim, Y. J., Kim, Y. A. ve Endo, M.** (2006). Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2393–7.
- [41] **Wang, Z., Wu, S., Wang, J., Yu, A. ve Wei, G.** (2019). Carbon nanofiber-based functional nanomaterials for sensor applications. *Nanomaterials*, **9**, 1045.
- [42] **Lu, W., He, T., Xu, B., He, X., Adidharma, H., Radosz, M., Gasem, K. ve Fan, M.** (2017). Progress in catalytic synthesis of advanced carbon nanofibers. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13863–81.
- [43] **Thamer, B. M., El-Hamshary, H., Al-Deyab, S. S. ve El-Newehy, M. H.**

- (2019). Functionalized electrospun carbon nanofibers for removal of cationic dye. *Arab. J. Chem.*, **12**, 747–59.
- [44] **Karthikeyan, K. K. ve Biji, P.** (2016). A novel biphasic approach for direct fabrication of highly porous, flexible conducting carbon nanofiber mats from polyacrylonitrile (PAN)/NaHCO₃ nanocomposite. *Microporous Mesoporous Mater.*, **224**, 372–83.
- [45] **Ismar, E., Karazehir, T., Ates, M. ve Sarac, A. S.** (2018). Electrospun carbon nanofiber web electrode: Supercapacitor behavior in various electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 1–10.
- [46] **Kim, C. ve Yang, K. S.** (2003). Electrochemical properties of carbon nanofiber web as an electrode for supercapacitor prepared by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1216–8.
- [47] **Ra, E. J., Raymundo-Piñero, E., Lee, Y. H. ve Béguin, F.** (2009). High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper. *Carbon N. Y.*, **47**, 2984–92.
- [48] **Yan, X., Tai, Z., Chen, J. ve Xue, Q.** (2011). Fabrication of carbon nanofiber-polyaniline composite flexible paper for supercapacitor. *Nanoscale*, **3**, 212–6.
- [49] **Ma, C., Ruan, S., Wang, J., Long, D., Qiao, W. ve Ling, L.** (2018). Free-standing carbon nanofiber fabrics for high performance flexible supercapacitor. *J. Colloid Interface Sci.*, **531**, 513–22.
- [50] **Abeykoon, N. C., Bonso, J. S. ve Ferraris, J. P.** (2015). Supercapacitor performance of carbon nanofiber electrodes derived from immiscible PAN/PMMA polymer blends. *RSC Adv.*, **5**, 19865–73.
- [51] **Jadhav, S. A., Dhavale, S. B., Patil, A. H. ve Patil, P. S.** (2019). Brief overview of electrospun polyacrylonitrile carbon nanofibers: Preparation process with applications and recent trends. *Mater. Des. Process. Commun.*, **1**, e83.
- [52] **Li, D. ve Xia, Y.** (2004). Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Adv. Mater.*, **16**, 1151–70.
- [53] **Ma, G., Yang, D. ve Nie, J.** (2009). Preparation of porous ultrafine polyacrylonitrile (PAN) fibers by electrospinning. *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 147–50.
- [54] **Kumar, M., Hietala, M. ve Oksman, K.** (2019). Lignin-based electrospun carbon nanofibers. *Front. Mater.*, **6**, 62.
- [55] **Stojanovska, E., Pampal, E. S., Kilic, A., Quddus, M. ve Candan, Z.** (2019). Developing and characterization of lignin-based fibrous nanocarbon electrodes for energy storage devices. *Compos. Part B Eng.*, **158**, 239–48.
- [56] **Stojanovska, E., Serife Pampal, E. ve Kilic, A.** (2016). Activated Lignin Based Carbon Nanofibers As Binder-Free Anodes for Lithium Ion Batteries. *ECS Trans.*, **73**, 121–7.
- [57] **Gan, L., Zhong, Q., Geng, A., Wang, L., Song, C., Han, S., Cui, J. ve Xu, L.** (2019). Cellulose derived carbon nanofiber: A promising biochar

support to enhance the catalytic performance of CoFe₂O₄ in activating peroxymonosulfate for recycled dimethyl phthalate degradation. *Sci. Total Environ.*, **694**, 133705.

- [58] **Kuzmenko, V., Wang, N., Haque, M., Naboka, O., Flygare, M., Svensson, K., Gatenholm, P., Liu, J. ve Enoksson, P.** (2017). Cellulose-derived carbon nanofibers/graphene composite electrodes for powerful compact supercapacitors. *RSC Adv.*, **7**, 45968–77.
- [59] **Jung, K. H. ve Ferraris, J. P.** (2012). Preparation and electrochemical properties of carbon nanofibers derived from polybenzimidazole/polyimide precursor blends. *Carbon N. Y.*, **50**, 5309–15.
- [60] **Balan, B. K., Manissery, A. P., Chaudhari, H. D., Kharul, U. K. ve Kurungot, S.** (2012). Polybenzimidazole mediated N-doping along the inner and outer surfaces of a carbon nanofiber and its oxygen reduction properties. *J. Mater. Chem.*, **22**, 23668–79.
- [61] **Sode, K., Sato, T., Tanaka, M., Suzuki, Y. ve Kawakami, H.** (2013). Carbon nanofibers prepared from electrospun polyimide, polysulfone and polyacrylonitrile nanofibers by ion-beam irradiation. *Polym. J.*, **45**, 1210–5.
- [62] **Han, N. K., Ryu, J. H., Park, D. U., Choi, J. H. ve Jeong, Y. G.** (2019). Fabrication and electrochemical characterization of polyimide-derived carbon nanofibers for self-standing supercapacitor electrode materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47846.
- [63] **Wang, B., Lu, G., Luo, Q. P. ve Wang, T.** (2016). Free-Standing Porous Carbon Nanofiber Networks from Electrospinning Polyimide for Supercapacitors. *J. Nanomater.*, **2016**, 1–7.
- [64] **Lee, D. G. ve Kim, B. H.** (2016). MnO₂ decorated on electrospun carbon nanofiber/graphene composites as supercapacitor electrode materials. *Synth. Met.*, **219**, 115–23.
- [65] **Zhou, Z., Liu, T., Khan, A. U. ve Liu, G.** (2019). Block copolymer-based porous carbon fibers. *Sci. Adv.*, **5**, eaau6852.
- [66] **Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J. M. ve Kim, J. K.** (2016). Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Prog. Mater. Sci.*, **76**, 319–80.
- [67] **Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F. ve Mustafa, A.** (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1421–32.
- [68] **Zhu, D., Xu, C., Nakura, N. ve Matsuo, M.** (2002). Study of carbon films from PAN/VGCF composites by gelation/crystallization from solution. *Carbon N. Y.*, **40**, 363–73.
- [69] **Peng, H., Sun, X., Weng, W. ve Fang, X.** (2016). *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*. Academic Press.
- [70] **Mohd Abdah, M. A. A., Azman, N. H. N., Kulandaivalu, S. ve Sulaiman, Y.** (2020). Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors. *Mater. Des.*, **186**, 108199.

- [71] **Fong, K. D., Wang, T. ve Smoukov, S. K.** (2017). Multidimensional performance optimization of conducting polymer-based supercapacitor electrodes. *Sustain. Energy Fuels*, **1**, 1857–74.
- [72] **Yan, W., Li, J., Zhang, G., Wang, L. ve Ho, D.** (2020). A synergistic self-assembled 3D PEDOT:PSS/graphene composite sponge for stretchable microsupercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 554–64.
- [73] **Sadak, O., Prathap, M. U. A. ve Gunasekaran, S.** (2019). Facile fabrication of highly ordered polyaniline–exfoliated graphite composite for enhanced charge storage. *Carbon N. Y.*, **144**, 756–63.
- [74] **Zhang, H., Hu, Z., Li, M., Hu, L. ve Jiao, S.** (2014). A high-performance supercapacitor based on a polythiophene/multiwalled carbon nanotube composite by electropolymerization in an ionic liquid microemulsion. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17024–30.
- [75] **Wang, W., Sadak, O., Guan, J. ve Gunasekaran, S.** (2020). Facile synthesis of graphene paper/polypyrrole nanocomposite as electrode for flexible solid-state supercapacitor. *J. Energy Storage*, **30**, 101533.
- [76] **Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. ve Lee, J. H.** (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 783–810.
- [77] **Modarresi-Alam, A. R., Zeraatkar, V., Tabatabaei, F. A., Bazrafkan, M., Dastgerdi, A. S. ve Malekmakan, R.** (2019). A solid-state synthesis, mechanism, and characterization of high molecular weight poly (3-aminobenzenesulfonic acid) with FeCl₃ · 6H₂O as a binary oxidant and dopant. *J. Polym. Res.*, **26**, 1–16.
- [78] **Mav, I., Žigon, M., Šebenik, A. ve Vohlidal, J.** (2000). Sulfonated polyanilines prepared by copolymerization of 3-aminobenzenesulfonic acid and aniline: the effect of reaction conditions on polymer properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **38**, 3390–8.
- [79] **Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., Isikgor, F. H. ve Ouyang, J.** (2015). Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26**, 4438–62.
- [80] **Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A., Tinti, F. ve Camaioni, N.** (2012). Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **100**, 97–114.
- [81] **Gao, X., Zu, L., Cai, X., Li, C., Lian, H., Liu, Y., Wang, X. ve Cui, X.** (2018). High performance of supercapacitor from PEDOT:PSS electrode and redox iodide ion electrolyte. *Nanomaterials*, **8**, 335.
- [82] **Lee, J. H., Jeong, Y. R., Lee, G., Jin, S. W., Lee, Y. H., Hong, S. Y., Park, H., Kim, J. W., Lee, S. S. ve Ha, J. S.** (2018). Highly Conductive, Stretchable, and Transparent PEDOT:PSS Electrodes Fabricated with Triblock Copolymer Additives and Acid Treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 28027–35.
- [83] **Moon, I. K., Ki, B. ve Oh, J.** (2020). Three-dimensional porous stretchable

- supercapacitor with wavy structured PEDOT:PSS/graphene electrode. *Chem. Eng. J.*, **392**, 123794.
- [84] **Sinan, N. ve Unur, E.** (2020). PEDOT:PSS enhanced electrochemical capacitive performance of graphene-templated δ -mno₂. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **11**, 50–9.
- [85] **Trzciński, K., Szkoda, M., Nowak, A. P., Łapiński, M. ve Lisowska-Oleksiak, A.** (2019). Widening of the electroactivity potential range by composite formation - capacitive properties of TiO₂/BiVO₄/PEDOT:PSS electrodes in contact with an aqueous electrolyte. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **10**, 483–93.
- [86] **Ma, Y., Wei, N., Wang, Q., Wu, C., Zeng, W., Gao, Y., Xu, C., Huang, L. ve Zhao, J.** (2019). Ultrathin PEDOT:PSS/rGO Aerogel Providing Tape-Like Self-Healable Electrode for Sensing Space Electric Field with Electrochemical Mechanism. *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1900637.
- [87] **Magu, T. O., Agobi, A. U., Hitler, L. ve Dass, P. M.** (2019). A Review on Conducting Polymers-Based Composites for Energy Storage Application. *J. Chem. Rev.*, **1**, 19–34.
- [88] **Geim, A. K. ve Novoselov, K. S.** (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, **6**, 183–91.
- [89] **Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. ve Hone, J.** (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **321**, 385–8.
- [90] **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. G. ve A. A. F.** (2016). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*, **306**, 666–9.
- [91] **Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. ve de With, G.** (2012). Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technol.*, **221**, 351–8.
- [92] **Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. ve Lau, C. N.** (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, **8**, 902–7.
- [93] **Rao, C. N. R., Sood, A. K., Voggu, R. ve Subrahmanyam, K. S.** (2010). Some novel attributes of graphene. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 572–80.
- [94] **Tiwari, S. K., Sahoo, S., Wang, N. ve Huczko, A.** (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, **5**, 10–29.
- [95] **Sivudu, K. S. ve Mahajan, Y. R.** (2012). Challenges and opportunities for the mass production of high quality graphene: an analysis of worldwide patents. *Nanotech Insights*, **3**, 6–18.
- [96] **Bedeloglu, A. ve Tas, M.** (2016). Graphene and its production methods. *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.*, **16**, 544–54.
- [97] **Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. ve Tour, J. M.** (2010). Improved synthesis

- of graphene oxide. *ACS Nano*, **4**, 4806–14.
- [98] **Bourgeat-Lami, E., Faucheu, J. ve Noël, A.** (2015). Latex routes to graphene-based nanocomposites. *Polym. Chem.*, **6**, 5323–57.
- [99] **Aunkor, M. T. H., Mahbubul, I. M., Saidur, R. ve Metselaar, H. S. C.** (2016). The green reduction of graphene oxide. *RSC Adv.*, **6**, 27807–25.
- [100] **Hummers, W. S. ve Offeman, R. E.** (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339.
- [101] **Salas, E. C., Sun, Z., Lüttge, A. ve Tour, J. M.** (2010). Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS Nano*, **4**, 4852–6.
- [102] **Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J. M. D.** (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6426–32.
- [103] **Tas, M., Altin, Y. ve Celik Bedeloglu, A.** (2019). Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by L-ascorbic acid. *Diam. Relat. Mater.*, **92**, 242–7.
- [104] **Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C. R., Tascon, J. M. D. ve Zhang, J.** (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N. Y.*, **65**, 1–6.
- [105] **Pang, E. J. X., Pickering, S. J., Chan, A. ve Wong, K. H.** (2012). N-type thermoelectric recycled carbon fibre sheet with electrochemically deposited Bi₂Te₃. *AIP Conf. Proc.*, **1449**, 127–30.
- [106] **Yang, P. ve Mai, W.** (2014). Flexible solid-state electrochemical supercapacitors. *Nano Energy*, **8**, 274–90.
- [107] **Zhang, L. ve Gong, H.** (2015). Improvement in flexibility and volumetric performance for supercapacitor application and the effect of Ni-Fe ratio on electrode behaviour. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 7607–15.
- [108] **Marcelina, V., Syakir, N., Wyantuti, S., Hartati, Y. W., Hidayat, R. ve Fitrilawati.** (2017). Characteristic of Thermally Reduced Graphene Oxide as Supercapacitors Electrode Materials. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **196**, 012034.
- [109] **Nabi, G., Raza, W., Kamran, M. A., Alharbi, T., Rafique, M., Tahir, M. B., Hussain, S., Khalid, N. R., ul-Aain, Q., Malik, N., Ahmed, R. S. ve Cao, C. B.** (2020). Role of cerium-doping in CoFe₂O₄ electrodes for high performance supercapacitors. *J. Energy Storage*, **29**, 101452.
- [110] **Shaikh, S. ve Rabinal, M. K.** (2020). Rapid ambient growth of copper sulfide microstructures: Binder free electrodes for supercapacitor. *J. Energy Storage*, **28**, 101288.
- [111] **Wu, X., Yu, M., Liu, J., Li, S. ve Zhang, X.** (2020). sp³-Defect and pore engineered carbon framework for high energy density supercapacitors. *J. Power Sources*, **464**, 228203.
- [112] **Bhujel, R., Rai, S., Deka, U. ve Swain, B. P.** (2019). Electrochemical, bonding network and electrical properties of reduced graphene oxide-Fe₂O₃

- nanocomposite for supercapacitor electrodes applications. *J. Alloys Compd.*, **792**, 250–9.
- [113] **Agyemang, F. O., Tomboc, G. M., Kwofie, S. ve Kim, H.** (2018). Electrospun carbon nanofiber-carbon nanotubes coated polyaniline composites with improved electrochemical properties for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **259**, 1110–9.
- [114] **Mai, L. Q., Minhas-Khan, A., Tian, X., Hercule, K. M., Zhao, Y. L., Lin, X. ve Xu, X.** (2013). Synergistic interaction between redox-active electrolyte and binder-free functionalized carbon for ultrahigh supercapacitor performance. *Nat. Commun.*, **4**, 1–7.
- [115] **Elgendy, A., El Basiony, N. M., El-Taib Heakal, F. ve Elkholy, A. E.** (2020). Mesoporous Ni-Zn-Fe layered double hydroxide as an efficient binder-free electrode active material for high-performance supercapacitors. *J. Power Sources*, **466**, 228294.
- [116] **Asadi, R., Zardkhoshoui, A. M., Azizi, S. N. ve Hosseiny Davarani, S. S.** (2019). Designing an Advanced Supercapattery Based on CuCo₂S₄@Ni-Mo-S Nanosheet Arrays. *ChemElectroChem*, **6**, 5984–92.
- [117] **Liu, G., Song, X. Z., Zhang, S., Chen, X., Liu, S., Meng, Y. ve Tan, Z.** (2020). Hierarchical CuO@ZnCo-OH core-shell heterostructure on copper foam as three-dimensional binder-free electrodes for high performance asymmetric supercapacitors. *J. Power Sources*, **465**, 228239.
- [118] **Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P. ve Gogotsi, Y.** (2019). Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1902007.
- [119] **Yoo, H. D., Jang, J. H., Ryu, J. H., Park, Y. ve Oh, S. M.** (2014). Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors. *J. Power Sources*, **267**, 411–20.
- [120] **Kumar, N., Ginting, R. T., Ovhall, M. ve Kang, J. W.** (2018). All-solid-state flexible supercapacitor based on spray-printed polyester/PEDOT:PSS electrodes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **660**, 135–42.
- [121] **Zhang, D., Zhang, X., Chen, Y., Yu, P., Wang, C. ve Ma, Y.** (2011). Enhanced capacitance and rate capability of graphene/polypyrrole composite as electrode material for supercapacitors. *J. Power Sources*, **196**, 5990–6.
- [122] **Chee, W. K., Lim, H. N., Zainal, Z., Harrison, I., Huang, N. M., Andou, Y., Chong, K. F. ve Pandikumar, A.** (2017). Electrospun nanofiber membranes as ultrathin flexible supercapacitors. *RSC Adv.*, **7**, 12033–40.
- [123] **Kim, B. H. ve Yang, K. S.** (2014). Structure and electrochemical properties of electrospun carbon fiber composites containing graphene. *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3474–9.
- [124] **Mei, B. A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B. ve Pilon, L.** (2018). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 194–206.

- [125] **Ismar, E. ve Sarac, A. S.** (2016). Synthesis and characterization of poly (acrylonitrile-co-acrylic acid) as precursor of carbon nanofibers. *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1383–8.
- [126] **Ma, C., Wang, X., Ma, Y., Sheng, J., Li, Y., Li, S. ve Shi, J.** (2015). Carbon nanofiber/graphene composite paper for flexible supercapacitors with high volumetric capacitance. *Mater. Lett.*, **145**, 197–200.
- [127] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y. ve Çelik Bedeloğlu, A.** (2020). Poly(vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48517.
- [128] **Can, M. F., Avdan, L. ve Bedeloğlu, A. C.** (2015). Properties of biodegradable PVA/sepiolite-based nanocomposite fiber mats. *Polym. Compos.*, **36**, 2334–42.
- [129] **Bedeloğlu, A. C. ve Cin, Z. I.** (2019). Functional sol-gel coated electrospun polyamide 6,6/ZnO composite nanofibers. *J. Polym. Eng.*, **39**, 752–761.
- [130] **Bhullar, S. K., Rana, D., Lekesiz, H., Bedeloğlu, A. C., Ko, J., Cho, Y., Aytac, Z., Uyar, T., Jun, M. ve Ramalingam, M.** (2017). Design and fabrication of auxetic PCL nanofiber membranes for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. C*, **81**, 334–40.
- [131] **Tas, M., Memon, H., Xu, F., Ahmed, I. ve Hou, X.** (2020). Electrospun nanofibre membrane based transparent slippery liquid-infused porous surfaces with icephobic properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **585**, 124177.
- [132] **Tas, M., Xu, F., Ahmed, I. ve Hou, X.** (2020). One-step fabrication of superhydrophobic P(VDF-co-HFP) nanofibre membranes using electrospinning technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48817.
- [133] **Wu, M., Wang, Q., Li, K., Wu, Y. ve Liu, H.** (2012). Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1511–9.
- [134] **Al-Hazeem, N. Z. A.** (2018). Nanofibers and Electrospinning Method. In *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications* (George Kyzas, ed) pp 191–210. InTechOpen.
- [135] **Dasdemir, M., Topalbekiroglu, M. ve Demir, A.** (2013). Electrospinning of thermoplastic polyurethane microfibers and nanofibers from polymer solution and melt. *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1901–8.
- [136] **Beachley, V. ve Wen, X.** (2009). Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 663–8.
- [137] **Bakar, S. S. S., Fong, K. C., Eleyas, A. ve Nazeri, M. F. M.** (2018). Effect of Voltage and Flow Rate Electrospinning Parameters on Polyacrylonitrile Electrospun Fibers. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* vol 318 p 012076.
- [138] **Homayoni, H., Ravandi, S. A. H. ve Valizadeh, M.** (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydr. Polym.*, **77**, 656–61.
- [139] **Huan, S., Liu, G., Han, G., Cheng, W., Fu, Z., Wu, Q. ve Wang, Q.** (2015).

Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers. *Materials (Basel)*, **8**, 2718–34.

- [140] **Ojha, S.** (2017). Structure-property relationship of electrospun fibers. In *Electrospun Nanofibers* (Mehdi Afshari, ed) pp 239–53. Woodhead Publishing, Duxford, UK.
- [141] **Salas, C.** (2017). Solution electrospinning of nanofibers. In *Electrospun Nanofibers* (M. Afshari, ed) pp 73–108. Woodhead Publishing.
- [142] **McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H. ve Long, T. E.** (2004). Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters. *Macromolecules*, **37**, 1760–7.
- [143] **Korycka, P., Mirek, A., Kramek-Romanowska, K., Grzeczkwicz, M. ve Lewinska, D.** (2018). Effect of electrospinning process variables on the size of polymer fibers and bead-on-string structures established with a 23 factorial design. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 2466–78.
- [144] **Yuan, X. Y., Zhang, Y. Y., Dong, C. ve Sheng, J.** (2004). Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polym. Int.*, **53**, 1704–10.
- [145] **İkiz, Y.** (2009). Elektro Çekim Yöntemi İşlem Parametrelerinin PVA Nanolif Morfolojisine Etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg.*, **15**, 363–9.
- [146] **Tang, X. P., Si, N., Xu, L. ve Liu, H. Y.** (2014). Effect of flow rate on diameter of electrospun nanoporous fibers. *Therm. Sci.*, **18**, 1447–9.
- [147] **Megelski, S., Stephens, J. S., Bruce Chase, D. ve Rabolt, J. F.** (2002). Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, **35**, 8456–66.
- [148] **Mujica-Garcia, A., Navarro-Baena, I., Kenny, J. M. ve Peponi, L.** (2014). Influence of the processing parameters on the electrospinning of biopolymeric fibers. *J. Renew. Mater.*, **2**, 23–34.
- [149] **Chen, Y. P., Liu, H. Y., Liu, Y. W., Lee, T. Y. ve Liu, S. J.** (2019). Determination of electrospinning parameters' strength in Poly(D,L)-lactide-co-glycolide micro/nanofiber diameter tailoring. *J. Nanomater.*, **2019**, 1-8.
- [150] **Khajavi, R. ve Abbasipour, M.** (2017). Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process. In *Electrospun Nanofibers* pp 109–23.
- [151] **SalehHudin, H. S., Mohamad, E. N., Mahadi, W. N. L. ve Muhammad Afifi, A.** (2018). Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review. *Mater. Manuf. Process.*, **33**, 479–98.
- [152] **Sener, A. G., Altay, A. S. ve Altay, F.** (2011). Effect of voltage on morphology of electrospun nanofibers. In *ELECO 2011 - 7th International Conference on Electrical and Electronics Engineering* pp 324-I-328.
- [153] **Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. Do, Kim, S. S., Chun, D. H., Kim, H. Y. ve Lyoo, W. S.** (2004). Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric

- prepared by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1638–46.
- [154] **Wu, Y. K., Wang, L., Fan, J., Shou, W., Zhou, B. M. ve Liu, Y.** (2018). Multi-jet electrospinning with auxiliary electrode: The influence of solution properties. *Polymers (Basel)*, **10**, 572.
- [155] **Liu, Z., Ju, K., Wang, Z., Li, W., Ke, H. ve He, J.** (2019). Electrospun Jets Number and Nanofiber Morphology Effected by Voltage Value: Numerical Simulation and Experimental Verification. *Nanoscale Res. Lett.*, **14**, 310.
- [156] **Li, J., Su, S., Zhou, L., Kundrát, V., Abbot, A. M., Mushtaq, F., Ouyang, D., James, D., Roberts, D. ve Ye, H.** (2013). Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers. *J. Appl. Phys.*, **113**, 024313.
- [157] **Xu, W., Xin, B. ve Yang, X.** (2020). Carbonization of electrospun polyacrylonitrile (PAN)/cellulose nanofibril (CNF) hybrid membranes and its mechanism. *Cellulose*, **27**, 3789–804.
- [158] **Duan, Q., Wang, B. ve Wang, H.** (2012). Effects of stabilization temperature on structures and properties of polyacrylonitrile (PAN)-based stabilized electrospun nanofiber mats. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **51**, 2428–37.
- [159] **Gergin, I., Ismar, E. ve Sarac, A. S.** (2017). Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): A spectroscopic and electrochemical study. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **8**, 1616–28.
- [160] **Sabantina, L., Wehlage, D., Klöcker, M., Mamun, A., Grothe, T., García-Mateos, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Finsterbusch, K. ve Ehrmann, A.** (2018). Stabilization of electrospun PAN/gelatin nanofiber mats for carbonization. *J. Nanomater.*, **2018**, 1-12.
- [161] **Sabantina, L., Klöcker, M., Wortmann, M., Mirasol, J. R., Cordero, T., Moritzer, E., Finsterbusch, K. ve Ehrmann, A.** (2020). Stabilization of polyacrylonitrile nanofiber mats obtained by needleless electrospinning using dimethyl sulfoxide as solvent. *J. Ind. Text.*, **50**, 224–39.
- [162] **Aksoy, O. E., Ates, B. ve Cerkez, I.** (2017). Antibacterial polyacrylonitrile nanofibers produced by alkaline hydrolysis and chlorination. *J. Mater. Sci.*, **52**, 10013–22.
- [163] **Simon, P. ve Gogotsi, Y.** (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, **7**, 845–54.
- [164] **Winter, M. ve Brodd, R. J.** (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.*, **104**, 4245–69.
- [165] **Simon, P., Gogotsi, Y. ve Dunn, B.** (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, **343**, 1210–1.
- [166] **Zheng, Q., Cai, Z., Ma, Z. ve Gong, S.** (2015). Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3263–71.

- [167] Sun, Y., Sills, R. B., Hu, X., Seh, Z. W., Xiao, X., Xu, H., Luo, W., Jin, H., Xin, Y., Li, T., Zhang, Z., Zhou, J., Cai, W., Huang, Y. ve Cui, Y. (2015). A Bamboo-Inspired Nanostructure Design for Flexible, Foldable, and Twistable Energy Storage Devices. *Nano Lett.*, **15**, 3899–906.
- [168] Dong, L., Xu, C., Li, Y., Huang, Z. H., Kang, F., Yang, Q. H. ve Zhao, X. (2016). Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: A review by category. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 4659–85.
- [169] Lu, X., Yu, M., Wang, G., Tong, Y. ve Li, Y. (2014). Flexible solid-state supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2160–81.
- [170] Jost, K., Perez, C. R., McDonough, J. K., Presser, V., Heon, M., Dion, G. ve Gogotsi, Y. (2011). Carbon coated textiles for flexible energy storage. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 5060–7.
- [171] Yürüm, A. (2019). Sunflower Stalk Based Activated Carbon for Supercapacitors. *Hacettepe J. Biol. Chem.*, **47**, 235–47.
- [172] Ghosh, S., Santhosh, R., Jeniffer, S., Raghavan, V., Jacob, G., Nanaji, K., Kollu, P., Jeong, S. K. ve Grace, A. N. (2019). Natural biomass derived hard carbon and activated carbons as electrochemical supercapacitor electrodes. *Sci. Rep.*, **9**, 1–15.
- [173] Ma, F., Ding, S., Ren, H. ve Liu, Y. (2019). Sakura-based activated carbon preparation and its performance in supercapacitor applications. *RSC Adv.*, **9**, 2474–83.
- [174] Sadak, O., Sundramoorthy, A. K. ve Gunasekaran, S. (2018). Facile and green synthesis of highly conductive graphene paper. *Carbon N. Y.*, **138**, 108–17.
- [175] Ke, Q. ve Wang, J. (2016). Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. *J. Mater.*, **2**, 37–54.
- [176] An, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J. M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. S. ve Lee, Y. H. (2001). Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Functional Mater.*, **11**, 387–92.
- [177] Yu, C., Masarapu, C., Rong, J., Wei, B. Q. M. ve Jiang, H. (2009). Stretchable supercapacitors based on buckled single-walled carbon nanotube macrofilms. *Adv. Mater.*, **21**, 4793–7.
- [178] Lu, W., Qu, L., Henry, K. ve Dai, L. (2009). High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. *J. Power Sources*, **189**, 1270–7.
- [179] Wang, X., Xu, M., Fu, Y., Wang, S., Yang, T. ve Jiao, K. (2016). A Highly Conductive and Hierarchical PANI Micro/nanostructure and Its Supercapacitor Application. *Electrochim. Acta*, **222**, 701–8.
- [180] Eftekhari, A., Li, L. ve Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *J. Power Sources*, **347**, 86–107.
- [181] Wang, L., Zhang, C., Jiao, X. ve Yuan, Z. (2019). Polypyrrole-based hybrid

- nanostructures grown on textile for wearable supercapacitors. *Nano Res.*, **12**, 1129–1137.
- [182] **Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. ve Fauvarque, J. F.** (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *J. Power Sources*, **80**, 142–8.
- [183] **Kumar, N., Ginting, R. T., Ovhall, M. ve Kang, J. W.** (2018). All-solid-state flexible supercapacitor based on spray-printed polyester/PEDOT:PSS electrodes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **660**, 135–42.
- [184] **Xue, Q., Sun, J., Huang, Y., Zhu, M., Pei, Z., Li, H., Wang, Y., Li, N., Zhang, H. ve Zhi, C.** (2017). Recent Progress on Flexible and Wearable Supercapacitors. *Small*, **13**, 1701827.
- [185] **Sadak, O., Wang, W., Guan, J., Sundramoorthy, A. K. ve Gunasekaran, S.** (2019). MnO₂ Nanoflowers Deposited on Graphene Paper as Electrode Materials for Supercapacitors. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 4386–94.
- [186] **Sinan, N. ve Unur, E.** (2016). Fe₃O₄/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications. *Mater. Chem. Phys.*, **183**, 571–9.
- [187] **Xiang, C., Li, M., Zhi, M., Manivannan, A. ve Wu, N.** (2013). A reduced graphene oxide/Co₃O₄ composite for supercapacitor electrode. *J. Power Sources*, **226**, 65–70.
- [188] **Wang, H., Yi, H., Chen, X. ve Wang, X.** (2014). Asymmetric supercapacitors based on nano-architected nickel oxide/graphene foam and hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanotubes with ultrahigh-rate performance. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3223–30.
- [189] **Kim, B. H., Yang, K. S. ve Yang, D. J.** (2013). Electrochemical behavior of activated carbon nanofiber-vanadium pentoxide composites for double-layer capacitors. *Electrochim. Acta*, **109**, 859–65.
- [190] **Wu, Q., Xu, Y., Yao, Z., Liu, A. ve Shi, G.** (2010). Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. *ACS Nano*, **4**, 1963–70.
- [191] **He, G., Song, Y., Chen, S. ve Wang, L.** (2018). Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Sci.*, **53**, 9721–30.
- [192] **Peng, Y. Te ve Lo, C. T.** (2015). Electrospun porous carbon nanofibers as lithium ion battery anodes. *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 3401–10.
- [193] **Kim, C., Jeong, Y. Il, Ngoc, B. T. N., Yang, K. S., Kojima, M., Kim, Y. A., Endo, M. ve Lee, J. W.** (2007). Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs. *Small*, **3**, 91–5.
- [194] **Dirican, M., Yanilmaz, M. ve Zhang, X.** (2014). Free-standing polyaniline-porous carbon nanofiber electrodes for symmetric and asymmetric supercapacitors. *RSC Adv.*, **4**, 59427–35.
- [195] **Ji, L., Medford, A. J. ve Zhang, X.** (2009). Fabrication of carbon fibers with nanoporous morphologies from electrospun polyacrylonitrile/poly(L-

- lactide) blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **47**, 493–503.
- [196] **Wang, G., Qian, B., Wang, Y., Dong, Q., Zhan, F. ve Qiu, J.** (2016). Electrospun porous hierarchical carbon nanofibers with tailored structures for supercapacitors and capacitive deionization. *New J. Chem.*, **40**, 3786–92.
- [197] **Tran, C. ve Kalra, V.** (2013). Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors. *J. Power Sources*, **235**, 289–96.
- [198] **Zhao, H., Han, W., Lan, W., Zhou, J., Zhang, Z., Fu, W. ve Xie, E.** (2016). Bubble Carbon-nanofibers Decorated with MnO₂ Nanosheets as High-Performance Supercapacitor Electrode. *Electrochim. Acta*, **222**, 1931–9.
- [199] **Ji, L., Lin, Z., Medford, A. J. ve Zhang, X.** (2009). Porous carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile/SiO₂ composites as an energy storage material. *Carbon N. Y.*, **47**, 3346–54.
- [200] **Alexy, P., Bakoš, D., Crkoňová, G., Kolomaznik, K. ve Kršiak, M.** (2001). Blends of polyvinylalcohol with collagen hydrolysate: Thermal degradation and processing properties. *Macromol. Symp.*, **170**, 41–50.
- [201] **Zhao, W., Yamamoto, Y. ve Tagawa, S.** (1998). Radiation effects on the thermal degradation of poly(vinyl chloride) and poly(vinyl alcohol). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **36**, 3089–95.
- [202] **Peng, Z. ve Kong, L. X.** (2007). A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1061–71.
- [203] **Hassan, C. M., Trakampan, P. ve Peppas, N. A.** (2005). Water Solubility Characteristics of Poly(vinyl alcohol) and Gels Prepared by Freezing/Thawing Processes. In *Water Soluble Polymers* (Z. Amjad, ed) pp 31–40. Springer, Boston, MA.
- [204] **Sapalidis, A. A.** (2020). Porous Polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications. *Symmetry (Basel)*, **12**, 960.
- [205] **Alhosseini, S. N., Moztarzadeh, F., Mozafari, M., Asgari, S., Dodel, M., Samadikuchaksaraei, A., Kargozar, S. ve Jalali, N.** (2012). Synthesis and characterization of electrospun polyvinyl alcohol nanofibrous scaffolds modified by blending with chitosan for neural tissue engineering. *Int. J. Nanomedicine*, **7**, 25–34.
- [206] **dos Reis, E. F., Campos, F. S., Lage, A. P., Leite, R. C., Heneine, L. G., Vasconcelos, W. L., Lobato, Z. I. P. ve Mansur, H. S.** (2006). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Mater. Res.*, **9**, 185–91.
- [207] **Sabantina, L., Böttjer, R., Wehlage, D., Grothe, T., Klöcker, M., García-Mateos, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. ve Ehrmann, A.** (2019). Morphological study of stabilization and carbonization of polyacrylonitrile/TiO₂ nanofiber mats. *J. Eng. Fiber. Fabr.*, **14**, 1–8.
- [208] **Kim, M. N., Koh, J., Lee, Y. ve Kim, H.** (2009). Preparation of pva/pan Bicomponent nanofiber via electrospinning and selective dissolution. *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 274–82.

- [209] Wang, J. G., Yang, Y., Huang, Z. H. ve Kang, F. (2013). A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon-MnO₂ nanofiber electrodes. *Carbon N. Y.*, **61**, 190–9.
- [210] Yuan, L., Xiao, X., Ding, T., Zhong, J., Zhang, X., Shen, Y., Hu, B., Huang, Y., Zhou, J. ve Wang, Z. L. (2012). Paper-based supercapacitors for self-powered nanosystems. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **51**, 4934–8.
- [211] Cai, X., Peng, M., Yu, X., Fu, Y. ve Zou, D. (2014). Flexible planar/fiber-architected supercapacitors for wearable energy storage. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 1184–200.
- [212] Yan, D., Li, Y., Liu, Y., Zhuo, R., Geng, B., Wu, Z., Wang, J., Ren, P. ve Yan, P. (2015). Design and influence of mass ratio on supercapacitive properties of ternary electrode material reduced graphene oxide@MnO₂@ poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Electrochim. Acta*, **169**, 317–25.
- [213] Kyriakopoulos, G. L. ve Arabatzis, G. (2016). Electrical energy storage systems in electricity generation: Energy policies, innovative technologies, and regulatory regimes. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **56**, 1044–67.
- [214] Himanshu, Rao, S. S., Punnoose, D., Sathishkumar, P., Muralee Gopi, C. V. V., Bandari, N., Durga, I. K., Krishna, T. N. V. ve Kim, H. J. (2018). Development of novel and ultra-high-performance supercapacitor based on a four layered unique structure. *Electron.*, **7**, 121.
- [215] Dunn, B., Kamath, H. ve Tarascon, J. M. (2011). Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, **334**, 928–35.
- [216] Khaligh, A. ve Li, Z. (2010). Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art. *IEEE Trans. Veh. Technol.*, **59**, 2806–14.
- [217] Antiohos, D., Folkes, G., Sherrell, P., Ashraf, S., Wallace, G. G., Aitchison, P., Harris, A. T., Chen, J. ve Minett, A. I. (2011). Compositional effects of PEDOT-PSS/single walled carbon nanotube films on supercapacitor device performance. *J. Mater. Chem.*, **21**, 15987–94.
- [218] Abdin, Z. ve Khalilpour, K. R. (2018). Single and polystorage technologies for renewable-based hybrid energy systems. In *Polygeneration with Polystorage: For Chemical and Energy Hubs* (K. R. Khalilpour, ed) pp 77–131. Academic Press.
- [219] Abas, A., Sheng, H., Ma, Y., Zhang, X., Wei, Y., Su, Q., Lan, W. ve Xie, E. (2019). PEDOT:PSS coated CuO nanowire arrays grown on Cu foam for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **30**, 10953–60.
- [220] Weng, Y. T. ve Wu, N. L. (2013). High-performance poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate conducting-polymer supercapacitor containing hetero-dimensional carbon additives. *J. Power Sources*, **238**, 69–73.
- [221] Liu, K. K., Jiang, Q., Kacica, C., Derami, H. G., Biswas, P. ve Singamaneni,

- S. (2018). Flexible solid-state supercapacitor based on tin oxide/reduced graphene oxide/bacterial nanocellulose. *RSC Adv.*, **8**, 31296–302.
- [222] **Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. ve Gunatillake, P.** (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Adv.*, **5**, 37553–67.
- [223] **He, W. ve Zhang, X.** (2016). Conducting Polymer Aerogels. In *Conducting Polymers* p 49.
- [224] **Li, Y., Ren, G., Zhang, Z., Teng, C., Wu, Y., Lu, X., Zhu, Y. ve Jiang, L.** (2016). A strong and highly flexible aramid nanofibers/PEDOT:PSS film for all-solid-state supercapacitors with superior cycling stability. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17324–32.
- [225] **Zhao, D., Zhang, Q., Chen, W., Yi, X., Liu, S., Wang, Q., Liu, Y., Li, J., Li, X. ve Yu, H.** (2017). Highly Flexible and Conductive Cellulose-Mediated PEDOT:PSS/MWCNT Composite Films for Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 13213–22.
- [226] **Yin, C., Yang, C., Jiang, M., Deng, C., Yang, L., Li, J. ve Qian, D.** (2016). A Novel and Facile One-Pot Solvothermal Synthesis of PEDOT-PSS/Ni-Mn-Co-O Hybrid as an Advanced Supercapacitor Electrode Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 2741–52.
- [227] **S., S. R., Punnoose, D., Bae, J. H., Durga, I. K., Thulasi-Varma, C. V., Naresh, B., Subramanian, A., Raman, V. ve Kim, H. J.** (2017). Preparation and electrochemical performances of NiS with PEDOT:PSS chrysanthemum petal like nanostructure for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, **254**, 269–79.
- [228] **Ranjusha, R., Sajesh, K. M., Roshny, S., Lakshmi, V., Anjali, P., Sonia, T. S., Sreekumaran Nair, A., Subramanian, K. R. V., Nair, S. V., Chennazhi, K. P. ve Balakrishnan, A.** (2014). Supercapacitors based on freeze dried MnO₂ embedded PEDOT: PSS hybrid sponges. *Microporous Mesoporous Mater.*, **186**, 30–6.
- [229] **Lee, K. C., Chang-Jian, C. W., Cho, E. C., Huang, J. H., Lin, W. T., Ho, B. C., Chou, J. A. ve Hsiao, Y. S.** (2019). Surface modification of Ni(OH)₂ nanosheets with PEDOT:PSS for supercapacitor and bendable electrochromic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **195**, 1–11.
- [230] **Sami, S. K., Siddiqui, S., Shrivastava, S., Lee, N. E. ve Chung, C. H.** (2017). The Pine-Needle-Inspired Structure of Zinc Oxide Nanorods Grown on Electrospun Nanofibers for High-Performance Flexible Supercapacitors. *Small*, **13**, 1702142.
- [231] **Chen, Y., Xu, J., Yang, Y., Zhao, Y., Yang, W., Mao, X., He, X. ve Li, S.** (2016). The preparation and electrochemical properties of PEDOT:PSS/MnO₂/PEDOT ternary film and its application in flexible micro-supercapacitor. *Electrochim. Acta*, **193**, 199–205.
- [232] **Ge, Y., Jalili, R., Wang, C., Zheng, T., Chao, Y. ve Wallace, G. G.** (2017). A robust free-standing MoS₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film for

- supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, **235**, 348–55.
- [233] Yun, T. G., Park, M., Kim, D. H., Kim, D., Cheong, J. Y., Bae, J. G., Han, S. M. ve Kim, I. D. (2019). All-Transparent Stretchable Electrochromic Supercapacitor Wearable Patch Device. *ACS Nano*, **13**, 3141–50.
- [234] Su, Z., Yang, C., Xu, C., Wu, H., Zhang, Z., Liu, T., Zhang, C., Yang, Q., Li, B. ve Kang, F. (2013). Co-electro-deposition of the MnO₂-PEDOT:PSS nanostructured composite for high areal mass, flexible asymmetric supercapacitor devices. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12432–40.
- [235] Xu, Q., Lu, C., Sun, S. ve Zhang, K. (2019). Electrochemical properties of PEDOT: PSS /V 2 O 5 hybrid fiber based supercapacitors. *J. Phys. Chem. Solids*, **129**, 234–41.
- [236] Yin, C., Zhou, H. ve Li, J. (2019). Facile one-step hydrothermal synthesis of PEDOT:PSS/MnO₂ nanorod hybrids for high-rate supercapacitor electrode materials. *Ionics (Kiel)*, **25**, 685–95.
- [237] Li, X., Zhou, C., Shen, L., Zhou, W., Xu, J., Luo, C., Hou, J., Tan, R. ve Jiang, F. (2019). Flexible free-standing PEDOT:PSS/MnO₂ films as electrode material for supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 4632–42.
- [238] Zhang, C. (John), Higgins, T. M., Park, S. H., O'Brien, S. E., Long, D., Coleman, J. N. ve Nicolosi, V. (2016). Highly flexible and transparent solid-state supercapacitors based on RuO₂/PEDOT:PSS conductive ultrathin films. *Nano Energy*, **28**, 495–505.
- [239] Chang, Y., Zhou, W., Wu, J., Ye, G., Zhou, Q., Li, D., Zhu, D., Li, T., Nie, G., Du, Y. ve Xu, J. (2018). High-performance flexible-film supercapacitors of layered hydrous RuO₂/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) through vacuum filtration. *Electrochim. Acta*, **283**, 744–54.
- [240] Yang, W., Zhao, Y., He, X., Chen, Y., Xu, J., Li, S., Yang, Y. ve Jiang, Y. (2015). Flexible conducting polymer/reduced graphene oxide films: synthesis, characterization, and electrochemical performance. *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 222.
- [241] Su, F. ve Miao, M. (2014). Flexible, high performance Two-Ply Yarn Supercapacitors based on irradiated Carbon Nanotube Yarn and PEDOT/PSS. *Electrochim. Acta*, **127**, 433–8.
- [242] Khasim, S., Pasha, A., Badi, N., Lakshmi, M. ve Mishra, Y. K. (2020). High performance flexible supercapacitors based on secondary doped PEDOT-PSS-graphene nanocomposite films for large area solid state devices. *RSC Adv.*, **10**, 10526–39.
- [243] Li, B., Cheng, J., Wang, Z., Li, Y., Ni, W. ve Wang, B. (2018). Highly-wrinkled reduced graphene oxide-conductive polymer fibers for flexible fiber-shaped and interdigital-designed supercapacitors. *J. Power Sources*, **376**, 117–24.
- [244] Liu, Y., Weng, B., Razal, J. M., Xu, Q., Zhao, C., Hou, Y., Seyedin, S., Jalili, R., Wallace, G. G. ve Chen, J. (2015). High-Performance Flexible All-

Solid-State Supercapacitor from Large Free-Standing Graphene-PEDOT/PSS Films. *Sci. Rep.*, **5**, 17045.

- [245] **Yun, T. G., Kim, D., Kim, S. M., Kim, I. D., Hyun, S. ve Han, S. M.** (2018). Mulberry Paper-Based Supercapacitor Exhibiting High Mechanical and Chemical Toughness for Large-Scale Energy Storage Applications. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800064.
- [246] **Li, Z., Ma, Y., Wang, L., Du, X., Zhu, S., Zhang, X., Qu, L. ve Tian, M.** (2019). Multidimensional Hierarchical Fabric-Based Supercapacitor with Bionic Fiber Microarrays for Smart Wearable Electronic Textiles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 46278–85.
- [247] **Karade, S. S. ve Sankapal, B. R.** (2016). Room temperature PEDOT:PSS encapsulated MWCNTs thin film for electrochemical supercapacitor. *J. Electroanal. Chem.*, **771**, 80–6.
- [248] **Jalili, R., Razal, J. M. ve Wallace, G. G.** (2013). Wet-spinning of PEDOT:PSS/functionalized-SWNTs composite: A facile route toward production of strong and highly conducting multifunctional fibers. *Sci. Rep.*, **3**, 1–7.
- [249] **Zhu, Y., Li, N., Lv, T., Yao, Y., Peng, H., Shi, J., Cao, S. ve Chen, T.** (2018). Ag-Doped PEDOT:PSS/CNT composites for thin-film all-solid-state supercapacitors with a stretchability of 480%. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 941–7.
- [250] **Han, Y., Ding, B., Tong, H. ve Zhang, X.** (2011). Capacitance properties of graphite oxide/poly(3,4-ethylene dioxothiophene) composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 892–8.
- [251] **Sonia, T. S., Mini, P. A., Nandhini, R., Sujith, K., Avinash, B., Nair, S. V. ve Subramanian, K. R. V.** (2013). Composite supercapacitor electrodes made of activated carbon/PEDOT:PSS and activated carbon/doped PEDOT. *Bull. Mater. Sci.*, **36**, 547–51.
- [252] **Lei, C., Wilson, P. ve Lekakou, C.** (2011). Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, **196**, 7823–7.
- [253] **Yao, T., Li, Y., Liu, D., Gu, Y., Qin, S., Guo, X., Guo, H., Ding, Y., Liu, Q., Chen, Q., Li, J. ve He, D.** (2018). High-performance free-standing capacitor electrodes of multilayered Co₉S₈ plates wrapped by carbonized poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)/reduced graphene oxide. *J. Power Sources*, **379**, 167–73.
- [254] **Patil, D. S., Pawar, S. A., Shin, J. C. ve Kim, H. J.** (2018). MnO₂-Graphene Oxide-PEDOT:PSS Nanocomposite for an Electrochemical Supercapacitor. *J. Korean Phys. Soc.*, **72**, 952–8.
- [255] **Lee, H. U., Yin, J. L., Park, S. W. ve Park, J. Y.** (2017). Preparation and characterization of PEDOT:PSS wrapped carbon nanotubes/MnO₂ composite electrodes for flexible supercapacitors. *Synth. Met.*, **228**, 84–90.
- [256] **Cho, S., Kim, M. ve Jang, J.** (2015). Screen-Printable and Flexible RuO₂

- Nanoparticle-Decorated PEDOT:PSS/Graphene Nanocomposite with Enhanced Electrical and Electrochemical Performances for High-Capacity Supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 10213–27.
- [257] **Guan, X., Zhao, L., Zhang, P., Song, X., Liu, J. ve Gao, L.** (2019). Self-Supporting Electrode of High Conductive PEDOT:PSS/CNTs Coaxial Nanocables Wrapped by MnO₂ Nanosheets. *ChemistrySelect*, **4**, 2009–17.
- [258] **Yan, D., Liu, Y., Li, Y., Zhuo, R., Wu, Z., Ren, P., Li, S., Wang, J., Yan, P. ve Geng, Z.** (2014). Synthesis and electrochemical properties of MnO₂/rGO/PEDOT:PSS ternary composite electrode material for supercapacitors. *Mater. Lett.*, **127**, 53–5.
- [259] **Yuksel, R. ve Unalan, H. E.** (2015). Textile supercapacitors-based on MnO₂/SWNT/conducting polymer ternary composites. *Int. J. Energy Res.*, **39**, 2042–52.
- [260] **Ahmed, S., Rafat, M., Singh, M. K. ve Hashmi, S. A.** (2018). A free-standing, flexible PEDOT:PSS film and its nanocomposites with graphene nanoplatelets as electrodes for quasi-solid-state supercapacitors. *Nanotechnology*, **29**, 395401.
- [261] **Song, K., Wang, X., Wang, J., Zhang, B. ve Yang, R.** (2019). Bifunctional Conducting Polymer Coated CoFe₂O₄ Core-Shell Nanolayer on Carbon Fiber Cloth for 2.0 V Wearable Aqueous Supercapacitors. *ChemistrySelect*, **4**, 1685–95.
- [262] **Cheng, Q., Meng, C., Qian, Y., He, J. ve Dong, X.** (2020). Energy capacity enhancement of all-organic fabric supercapacitors by organic dyes: Old method for new application. *Prog. Org. Coatings*, **138**, 105439.
- [263] **Lee, M. ve Bae, J.** (2015). High-performance fabric-based electrochemical capacitors utilizing the enhanced electrochemistry of PEDOT:PSS hybridized with SnO₂ nanoparticles. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **36**, 2101–6.
- [264] **Wang, X., Gao, K., Shao, Z., Peng, X., Wu, X. ve Wang, F.** (2014). Layer-by-Layer assembled hybrid multilayer thin film electrodes based on transparent cellulose nanofibers paper for flexible supercapacitors applications. *J. Power Sources*, **249**, 148–55.
- [265] **Ma, Y., Wang, Q., Liang, X., Zhang, D. ve Miao, M.** (2018). Wearable supercapacitors based on conductive cotton yarns. *J. Mater. Sci.*, **53**, 14586–97.
- [266] **Altin, Y., Tas, M., Borazan, I., Demir, A. ve Bedeloglu, A.** (2016). Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT: PSS as alternative to ITO. *Surf. Coatings Technol.*, **302**, 75–81.
- [267] **Shi, H., Liu, C., Xu, J., Song, H., Lu, B., Jiang, F., Zhou, W., Zhang, G. ve Jiang, Q.** (2013). Facile fabrication of pedot:pss/polythiophenes bilayered nanofilms on pure organic electrodes and their thermoelectric performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 12811–9.
- [268] **Jiang, Q., Liu, C., Song, H., Xu, J., Mo, D., Shi, H., Wang, Z., Jiang, F., Lu,**

- B. ve Zhu, Z.** (2014). Free-standing PEDOT: PSS film as electrode for the electrodeposition of bismuth telluride and its thermoelectric performance. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 7540–51.
- [269] **Anto, P. L., Panicker, C. Y., Varghese, H. T. ve Philip, D.** (2006). Potential-dependent SERS profile of orthanilic acid on silver electrode. *J. Raman Spectrosc.*, **37**, 1265–71.
- [270] **He, S., Mukaida, M., Kirihara, K., Lyu, L. ve Wei, Q.** (2018). Reversible protonic doping in poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Polymers (Basel)*, **10**, 1065.
- [271] **Lobo, H. ve Bonilla, J. V.** (2003). *Handbook of Plastics Analysis*. CRC Press.
- [272] **Socrates, G.** (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. John Wiley & Sons Ltd, England.
- [273] **Altin, Y., Parin, F. ve Yildirim, K.** (2016). Kauçuk Karakterizasyonunda Termal Yöntemlerin Etkinliği. In *3rd Rubber Congress with International Participation*. Istanbul, Turkey.
- [274] **Cai, G., Darmawan, P., Cui, M., Wang, J., Chen, J., Magdassi, S. ve Lee, P. S.** (2016). Highly Stable Transparent Conductive Silver Grid/PEDOT:PSS Electrodes for Integrated Bifunctional Flexible Electrochromic Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501882.
- [275] **Liu, H. ve Liu, L.-M.** (2015). Advanced Technologies for Supercapacitors. In *Electrochemical energy: advanced materials and technologies* (P. K. Shen, C.-Y. Wang, S. P. Jiang, X. Sun and J. Zhang, ed) pp 451–77. CRC Press.
- [276] **Yang, Q., Pang, S. K. ve Yung, K. C.** (2014). Study of PEDOT-PSS in carbon nanotube/conducting polymer composites as supercapacitor electrodes in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, **728**, 140–7.
- [277] **Nam, D., Heo, Y., Cheong, S., Ko, Y. ve Cho, J.** (2018). Amphiphilic ligand exchange reaction-induced supercapacitor electrodes with high volumetric and scalable areal capacitances. *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 730–40.
- [278] **Xia, Y., Mo, Y., Meng, W., Du, X. ve Ma, C.** (2019). Graphene/carbon paper combined with redox active electrolyte for supercapacitors with high performance. *Polymers (Basel)*, **11**, 1355.
- [279] **Tas, M., Altin, Y. ve Bedeloglu, A.** (2019). Graphene and graphene oxide-coated polyamide monofilament yarns for fiber-shaped flexible electrodes. *J. Text. Inst.*, **110**, 67–73.
- [280] **Gan, J. K., Lim, Y. S., Pandikumar, A., Huang, N. M. ve Lim, H. N.** (2015). Graphene/polypyrrole-coated carbon nanofiber core-shell architecture electrode for electrochemical capacitors. *RSC Adv.*, **5**, 12692–9.
- [281] **Kim, S. Y., Yang, K. ve Kim, B. H.** (2014). Enhanced electrical capacitance of heteroatom-decorated nanoporous carbon nanofiber composites containing graphene. *Electrochim. Acta*, **137**, 781–8.
- [282] **Tai, Z., Yan, X., Lang, J. ve Xue, Q.** (2012). Enhancement of capacitance performance of flexible carbon nanofiber paper by adding graphene

nanosheets. *J. Power Sources*, **199**, 373–8.

- [283] **Shan, C., Wang, Y., Xie, S., Guan, H. Y., Argueta, M. ve Yue, Y.** (2019). Free-standing nitrogen-doped graphene-carbon nanofiber composite mats: electrospinning synthesis and application as anode material for lithium-ion batteries. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **94**, 3793–9.
- [284] **Choi, E. Y., Han, T. H., Hong, J., Kim, J. E., Lee, S. H., Kim, H. W. ve Kim, S. O.** (2010). Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *J. Mater. Chem.*, **20**, 1907–12.
- [285] **Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C. ve Shi, G.** (2008). Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856–7.
- [286] **Tuinstra F ve Koenig JL.** (1970). Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126–30.
- [287] **Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A. ve Car, R.** (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.*, **8**, 36–41.
- [288] **Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T. ve Ruoff, R. S.** (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.*, **45**, 1558–65.
- [289] **Long, Y., Wang, J., Lv, Y., Tao, C. an, Xia, L. ve Zhu, H.** (2012). Preparation and Characterization of graphene by the oxidation reduction method. *Adv. Mater. Res.*, **554**, 624–7.
- [290] **Zhao, J., Zhu, J., Li, Y., Wang, L., Dong, Y., Jiang, Z., Fan, C., Cao, Y., Sheng, R., Liu, A., Zhang, S., Song, H., Jia, D. ve Fan, Z.** (2020). Graphene Quantum Dot Reinforced Electrospun Carbon Nanofiber Fabrics with High Surface Area for Ultrahigh Rate Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 11669–78.
- [291] **Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. ve Ruoff, R. S.** (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228–40.
- [292] **Dreyer, D. R., Todd, A. D. ve Bielawski, C. W.** (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5288–301.
- [293] **Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J. M. D.** (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, **24**, 10560–4.
- [294] **Shao, Y., Wang, H., Zhang, Q. ve Li, Y.** (2013). High-performance flexible asymmetric supercapacitors based on 3D porous graphene/MnO₂ nanorod and graphene/Ag hybrid thin-film electrodes. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1245–51.
- [295] **Tebyetekerwa, M., Wang, X., Wu, Y., Yang, S., Zhu, M. ve Ramakrishna, S.** (2017). Controlled synergistic strategy to fabricate 3D-skeletal hetero-nanosponges with high performance for flexible energy storage applications. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 21114–21.
- [296] **Şanlı, L. I., Yarar, B., Bayram, V. ve Gürsel, S. A.** (2017). Electrospayed

catalyst layers based on graphene–carbon black hybrids for the next-generation fuel cell electrodes. *J. Mater. Sci.*, **52**, 2091–102.

- [297] **Samuel, E., Londhe, P. U., Joshi, B., Kim, M. W., Kim, K., Swihart, M. T., Chaure, N. B. ve Yoon, S. S.** (2018). Electrospayed graphene decorated with ZnO nanoparticles for supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, **741**, 781–91.
- [298] **Lee, J. H., Kim, J. A., Kim, J. M., Lee, S. Y., Yeon, S. H. ve Lee, S. Y.** (2017). Beyond slurry-cast supercapacitor electrodes: PAN/MWNT heteromat-mediated ultrahigh capacitance electrode sheets. *Sci. Rep.*, **7**, 1–8.
- [299] **Wang, F., Zhu, P., Pan, J., Li, C. ve Yang, Z.** (2017). A facile electrospinning and electrospaying synchronization technique for preparation of high performance MnO/C@rGO composite anodes for lithium storage. *RSC Adv.*, **7**, 48294–302.
- [300] **Lee, J. H., Kang, J., Kim, S. W., Halim, W., Frey, M. W. ve Joo, Y. L.** (2018). Effective Suppression of the Polysulfide Shuttle Effect in Lithium-Sulfur Batteries by Implementing rGO-PEDOT:PSS-Coated Separators via Air-Controlled Electrospay. *ACS Omega*, **3**, 16465–71.
- [301] **Wang, F., Cai, J., Yu, J., Li, C. ve Yang, Z.** (2018). Simultaneous Electrospinning and Electrospaying: Fabrication of a Carbon Nanofibre/MnO/Reduced Graphene Oxide Thin Film as a High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, **5**, 51–61.
- [302] **Fei, L., Yoo, S. H., Villamayor, R. A. R., Williams, B. P., Gong, S. Y., Park, S., Shin, K. ve Joo, Y. L.** (2017). Graphene Oxide Involved Air-Controlled Electrospay for Uniform, Fast, Instantly Dry, and Binder-Free Electrode Fabrication. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 9738–46.
- [303] **Ma, X. H., Wei, Y. Y., Liang, C. H., Zi, Z. F., Zhou, J. H., Dai, J. M. ve Zhu, X. Bin.** (2017). Three-dimensional MnO/reduced graphite oxide composite films as anode materials for high performance lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, **43**, 10873–80.
- [304] **Chen, L., Li, N., Wen, Z., Zhang, L., Chen, Q., Chen, L., Si, P., Feng, J., Li, Y., Lou, J. ve Ci, L.** (2018). Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application. *Chem. Eng. J.*, **347**, 12–8.
- [305] **Chen, L., Moon, J. H., Ma, X., Zhang, L., Chen, Q., Chen, L., Peng, R., Si, P., Feng, J., Li, Y., Lou, J. ve Ci, L.** (2018). High performance graphene oxide nanofiltration membrane prepared by electrospaying for wastewater purification. *Carbon N. Y.*, **130**, 487–94.
- [306] **Xu, Z., Li, X., Teng, K., Zhou, B., Ma, M., Shan, M., Jiao, K., Qian, X. ve Fan, J.** (2017). High flux and rejection of hierarchical composite membranes based on carbon nanotube network and ultrathin electrospun nanofibrous layer for dye removal. *J. Memb. Sci.*, **535**, 94–102.
- [307] **Taylor, A. P. ve Velásquez-García, L. F.** (2015). Electrospay-printed nanostructured graphene oxide gas sensors. *Nanotechnology*, **26**,

505301.

- [308] **Varea, A., Monereo, O., Xuriguera, E., Daniel Prades, J. ve Cirera, A.** (2017). Electro spray as a suitable technique for manufacturing carbon-based devices. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **50**, 315301.
- [309] **Thampi, S., Nandkumar, A. M., Muthuvijayan, V. ve Parameswaran, R.** (2017). Differential Adhesive and Bioactive Properties of the Polymeric Surface Coated with Graphene Oxide Thin Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 4498–508.
- [310] **Mishra, N., Shinde, S., Vishwakarma, R., Kadam, S., Sharon, M. ve Sharon, M.** (2013). MWCNTs synthesized from waste polypropylene plastics and its application in super-capacitors. In *AIP Conference Proceedings* vol 1538 pp 228–36.
- [311] **Ghouri, Z. K., Barakat, N. M. ve Kim, H. Y.** (2015). Synthesis and Electrochemical Properties of MnO₂ and Co-Decorated Graphene as Novel Nanocomposite for Electrochemical Super Capacitors Application . *Energy Environ. Focus*, **4**, 34–9.
- [312] **Wicaksono, I., Tucker, C. I., Sun, T., Guerrero, C. A., Liu, C., Woo, W. M., Pence, E. J. ve Dagdeviren, C.** (2020). A tailored, electronic textile conformable suit for large-scale spatiotemporal physiological sensing in vivo. *npj Flex. Electron.*, **4**, 1–13.
- [313] **Xu, X., Xie, S., Zhang, Y. ve Peng, H.** (2019). The Rise of Fiber Electronics. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **58**, 13643–53.
- [314] **Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y. ve Sariciftci, N. S.** (2010). A Photovoltaic Fiber Design for Smart Textiles. *Text. Res. J.*, **80**, 1065–74.
- [315] **Celik Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y. ve Sariciftci, N. S.** (2010). Photovoltaic properties of polymer based organic solar cells adapted for non-transparent substrates. *Renew. Energy*, **35**, 2301–6.
- [316] **Bedeloglu, A. C., Koeppe, R., Demir, A., Bozkurt, Y. ve Sariciftci, N. S.** (2010). Development of energy generating photovoltaic textile structures for smart applications. *Fibers Polym.*, **11**, 378–83.
- [317] **Bedeloglu, A., Jimenez, P., Demir, A., Bozkurt, Y., Maser, W. K. ve Sariciftci, N. S.** (2011). Photovoltaic textile structure using polyaniline/carbon nanotube composite materials. *J. Text. Inst.*, **102**, 857–62.
- [318] **Borazan, I.** (2019). A study about lifetime of photovoltaic fibers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **192**, 52–6.
- [319] **Borazan, I., Bedeloglu, A. ve Demir, A.** (2015). The effect of MWCNT-PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic fiber device. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **9**, 347–52.
- [320] **Park, S., Kwon, Y., Sung, M., Lee, B. S., Bae, J. ve Yu, W. R.** (2019). Poling-free spinning process of manufacturing piezoelectric yarns for textile applications. *Mater. Des.*, **179**, 107889.
- [321] **Zhou, T., Zhang, C., Han, C. B., Fan, F. R., Tang, W. ve Wang, Z. L.** (2014).

- Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 14695–701.
- [322] **Yang, Z., Deng, J., Chen, X., Ren, J. ve Peng, H.** (2013). A highly stretchable, fiber-shaped supercapacitor. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **52**, 13453–7.
- [323] **Liu, N., Ma, W., Tao, J., Zhang, X., Su, J., Li, L., Yang, C., Gao, Y., Golberg, D. ve Bando, Y.** (2013). Cable-type supercapacitors of three-dimensional cotton thread based multi-grade nanostructures for wearable energy storage. *Adv. Mater.*, **25**, 4925–31.
- [324] **Le, V. T., Kim, H., Ghosh, A., Kim, J., Chang, J., Vu, Q. A., Pham, D. T., Lee, J. H., Kim, S. W. ve Lee, Y. H.** (2013). Coaxial fiber supercapacitor using all-carbon material electrodes. *ACS Nano*, **7**, 5940–7.
- [325] **Jiang, Q., Shang, Y., Sun, Y., Yang, Y., Hou, S., Zhang, Y., Xu, J. ve Cao, A.** (2019). Flexible and multi-form solid-state supercapacitors based on polyaniline/graphene oxide/CNT composite films and fibers. *Diam. Relat. Mater.*, **92**, 198–207.
- [326] **Aboutalebi, S. H., Jalili, R., Esrafilzadeh, D., Salari, M., Gholamvand, Z., Aminorroaya Yamini, S., Konstantinov, K., Shepherd, R. L., Chen, J., Moulton, S. E., Innis, P. C., Minett, A. I., Razal, J. M. ve Wallace, G. G.** (2014). High-performance multifunctional Graphene yarns: Toward wearable all-carbon energy storage textiles. *ACS Nano*, **8**, 2456–66.
- [327] **Park, H., Ambade, R. B., Noh, S. H., Eom, W., Koh, K. H., Ambade, S. B., Lee, W. J., Kim, S. H. ve Han, T. H.** (2019). Porous Graphene-Carbon Nanotube Scaffolds for Fiber Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 9011–22.
- [328] **Pu, X., Li, L., Liu, M., Jiang, C., Du, C., Zhao, Z., Hu, W. ve Wang, Z. L.** (2016). Wearable Self-Charging Power Textile Based on Flexible Yarn Supercapacitors and Fabric Nanogenerators. *Adv. Mater.*, **28**, 98–105.
- [329] **Yan, T., Wang, Z., Wang, Y. Q. ve Pan, Z. J.** (2018). Carbon/graphene composite nanofiber yarns for highly sensitive strain sensors. *Mater. Des.*, **143**, 214–23.
- [330] **Fang, L. H., Hassan, S. I. S., Rahim, R. B. A. ve Nordin, J. M.** (2015). A review of techniques design acoustic energy harvesting. In *2015 IEEE Student Conference on Research and Development, SCORed 2015* pp 37–42.
- [331] **Bakandritsos, A., Jakubec, P., Pykal, M. ve Otyepka, M.** (2019). Covalently functionalized graphene as a supercapacitor electrode material. *FlatChem*, **13**, 25–33.
- [332] **Ren, G., Ma, G. ve Cong, N.** (2015). Review of electrical energy storage system for vehicular applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **41**, 225–36.
- [333] **Zhao, C., Liu, Y., Beirne, S., Razal, J. ve Chen, J.** (2018). Recent Development of Fabricating Flexible Micro-Supercapacitors for Wearable Devices. *Adv. Mater. Technol.*, **3**, 1800028.
- [334] **Fic, K., Platek, A., Piwek, J. ve Frackowiak, E.** (2018). Sustainable materials

- for electrochemical capacitors. *Mater. Today*, **21**, 437–54.
- [335] **Liu, L., Yu, Y., Yan, C., Li, K. ve Zheng, Z.** (2015). Wearable energy-dense and power-dense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes. *Nat. Commun.*, **6**, 1–9.
- [336] **Qu, G., Cheng, J., Li, X., Yuan, D., Chen, P., Chen, X., Wang, B. ve Peng, H.** (2016). A Fiber Supercapacitor with High Energy Density Based on Hollow Graphene/Conducting Polymer Fiber Electrode. *Adv. Mater.*, **28**, 3646–52.
- [337] **He, N., Shan, W., Wang, J., Pan, Q., Qu, J., Wang, G. ve Gao, W.** (2019). Mordant inspired wet-spinning of graphene fibers for high performance flexible supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 6869–76.
- [338] **Chen, L., Liu, Y., Zhao, Y., Chen, N. ve Qu, L.** (2015). Graphene-based fibers for supercapacitor applications. *Nanotechnology*, **27**, 032001.
- [339] **Meng, Y., Zhao, Y., Hu, C., Cheng, H., Hu, Y., Zhang, Z., Shi, G. ve Qu, L.** (2013). All-graphene core-sheath microfibers for all-solid-state, stretchable fibriform supercapacitors and wearable electronic textiles. *Adv. Mater.*, **25**, 2326–31.
- [340] **Xu, P., Gu, T., Cao, Z., Wei, B., Yu, J., Li, F., Byun, J. H., Lu, W., Li, Q. ve Chou, T. W.** (2014). Carbon nanotube fiber based stretchable wire-shaped supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300759.
- [341] **Ren, J., Bai, W., Guan, G., Zhang, Y. ve Peng, H.** (2013). Flexible and weavable capacitor wire based on a carbon nanocomposite fiber. *Adv. Mater.*, **25**, 5965–70.
- [342] **Choi, C., Park, J. W., Kim, K. J., Lee, D. W., De Andrade, M. J., Kim, S. H., Gambhir, S., Spinks, G. M., Baughman, R. H. ve Kim, S. J.** (2018). Weavable asymmetric carbon nanotube yarn supercapacitor for electronic textiles. *RSC Adv.*, **8**, 13112–20.
- [343] **Jeong, J. H., Park, J. W., Lee, D. W., Baughman, R. H. ve Kim, S. J.** (2019). Electrodeposition of α -MnO₂/ γ -MnO₂ on Carbon Nanotube for Yarn Supercapacitor. *Sci. Rep.*, **9**, 1–8.
- [344] **Park, J. W., Lee, D. Y., Kim, H., Hyeon, J. S., De Andrade, M. J., Baughman, R. H. ve Kim, S. J.** (2019). Highly loaded MXene/carbon nanotube yarn electrodes for improved asymmetric supercapacitor performance. *MRS Commun.*, **9**, 114–21.
- [345] **Zhuang, X. P., Jia, K., Cheng, B., Feng, X., Shi, S. ve Zhang, B.** (2014). Solution blowing of continuous carbon nanofiber yarn and its electrochemical performance for supercapacitors. *Chem. Eng. J.*, **237**, 308–11.
- [346] **Xie, Z., Niu, H. ve Lin, T.** (2015). Continuous polyacrylonitrile nanofiber yarns: Preparation and dry-drawing treatment for carbon nanofiber production. *RSC Adv.*, **5**, 15147–53.
- [347] **Zhou, Y., He, J., Wang, H., Qi, K., Ding, B. ve Cui, S.** (2016). Carbon nanofiber yarns fabricated from co-electrospun nanofibers. *Mater. Des.*, **95**, 591–8.

- [348] **Demir, A., Acikabak, B. ve Ahan, Z.** (2018). Development of Carbon Nanofiber Yarns by Electrospinning. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* vol 460 p 012027.
- [349] **Chawla, S., Naraghi, M. ve Davoudi, A.** (2013). Effect of twist and porosity on the electrical conductivity of carbon nanofiber yarns. *Nanotechnology*, **24**, 255708.
- [350] **Zequine, C., Ranaweera, C. K., Wang, Z., Singh, S., Tripathi, P., Srivastava, O. N., Gupta, B. K., Ramasamy, K., Kahol, P. K., Dvornic, P. R. ve Gupta, R. K.** (2016). High performance and flexible supercapacitors based on carbonized bamboo fibers for wide temperature applications. *Sci. Rep.*, **6**, 31704.



9. ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Yasin ALTIN
Doğum Tarihi ve Yeri : 31.10.1988 – Yıldırım/BURSA
E-posta : yasin.altin@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2014, University of Wisconsin-Madison, Materials Science

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Mesleki Deneyim

- 2015-... Araştırma Görevlisi, Polimer Malzeme Mühendisliği, Bursa Teknik Üniversitesi
- 2014-2015 Araştırma Görevlisi, Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

Ödüller

- Journal of Applied Polymer Science-Wiley 2018-2019 En Çok İndirilen Yayın Ödülü (2020)
- 2. Uluslararası Organik Elektronik Malzeme Kongresi (OEMT2016) 3. En İyi Poster Ödülü (2016)
- Uludağ Tekstil İhracatçıları Birliği 7. Uluslararası Ar-Ge Proje Pazarı 2. En İyi Proje Ödülü (2015)
- Yurtdışı Lisansüstü Eğitim Bursu (2010) (Milli Eğitim Bakanlığı) (2010)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Makaleler

- **Yasin Altin**, Ayse Bedeloglu (2020). PAN Nanofiber Optimization as Precursor of Carbon Nanofibers for Supercapacitors, *Journal of Innovative Science and Technology (JISE)*, 4(2), 69-83.

Kitap Bölümleri

- **Yasin Altin**, Ayse Celik Bedeloglu (2020). Chapter 13 Textile-based Energy Storage. In *Advances in Functional and Protective Textiles*. Elsevier/Woodhead Publishing. 493-529, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820257-9.00019-9>

Kongre/Sempozyum Sunumları

- **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2020). Application of Graphene Reinforced Carbon Nanofiber for Supercapacitors, *6th International Fiber and Polymer Research Symposium (6th IF&PRS)*, Bursa, TURKEY.
- **Yasin Altin**, Ayse Bedeloglu (2018). Development of Porous Carbon Nanofiber Electrodes for Flexible Solid-State Supercapacitors, *VII. Polymer Science and Technology Congress with International Participation*, Eskisehir, TURKEY.
- **Yasin Altin**, Ayse Celik Bedeloglu (2017). Graphene Based Supercapacitor for Smart Textile Application, *International Materials Technologies and Metallurgy Conference*, İstanbul, TURKEY

DIĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Makaleler

- Omer Faruk Unsal, **Yasin Altin**, Ayse Bedeloglu (2020). Dielectric Properties of Polyaniline-Functionalized Carbon Nanotube/PDMS Nanocomposites, *Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering*, 25(2), 861-874.
- **Yasin Altin**, Hazal Yilmaz, Omer Faruk Unsal, Ayse Bedeloglu (2020). Graphene Oxide Modified Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Journal of Polymer Engineering*, 40(5), 415-420, <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0247>
- Pinar Terzioglu, **Yasin Altin**, Ayse Kalemtaş, Ayse Bedeloglu (2020). Graphene Oxide and Zinc Oxide Decorated Chitosan Nanocomposite Biofilms for Packaging Applications, *Journal of Polymer Engineering*, 40(2), 152-157, <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0240>
- Omer Faruk Unsal, **Yasin Altin**, Ayse Celik Bedeloglu (2020). Poly (vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, **48517**. <https://doi.org/10.1002/app.48517>
- Ismail Borazan, **Yasin Altin**, Ali Demir, Ayse Celik Bedeloglu (2019). Characterization of organic solar cells using semiconducting polymers with different bandgaps. *Journal of Polymer Engineering*, **39(7)**, **636-641**. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0052>
- Mahmut Tas, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2019). Reduction of graphene oxide thin films using a stepwise thermal annealing assisted by l-ascorbic acid. *Diamond*

and Related Materials, 92, 242-247.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.01.009>

- Ayşe Sezer Hicyılmaz, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2019). Polyimide Coated Fabrics with Multi-Functional Properties: Flame Retardant, UV Protective, and Water-Proof, *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47616. <https://doi.org/10.1002/app.47616>
- Mahmut Tas, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2019). Graphene and Graphene Oxide-Coated Polyamide Monofilament Yarns for Fiber Shaped Flexible Electrodes, *The Journal of The Textile Institute*, 110(1), 67-73. <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1460039>
- **Yasin Altin**, Kenan Yildirim (2016). Analytic Method for Differentiation of Silicon and Fluorine Rubber, *Kauçuk Derneği*, 60, 64-73.
- **Yasin Altin**, Mahmut Taş, İsmail Borazan, Ali Demir, Ayşe Bedeloğlu (2016). Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT:PSS as alternative to ITO, *Surface and Coatings Technology*, 302, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.058>
- Alireza Javadi, Qifeng Zheng, Francois Payen, Abdolreza Javadi, **Yasin Altin**, Zhiyong Cai, Ronald Sabo, Shaoqin Gong (2013). Polyvinyl Alcohol-Cellulose Nanofibrils-Graphene Oxide Hybrid Organic Aerogels, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 5969-5975. <https://doi.org/10.1021/am400171y>
- **Yasin Altin**, İlhan İrende, Hasan Arslanoglu, Fikret Tumen (2009). Potassium Extraction from the Pyrolysis Product of Vinasse-Carbonation Cake Mixtures and Methylene Blue Adsorption of Extraction Residue /*Firat Univ. Journal of Engineering* 21(1), 23-32,

Kitap Bölümleri

- Omer Faruk Unsal, Ayşe Sezer Hicyılmaz, Ayten Nur Yuksel Yilmaz, **Yasin Altin**, İsmail Borazan, Ayşe Celik Bedeloğlu (2020) Energy Generating Textiles. In *Advances in Functional and Protective Textiles*. Elsevier/Woodhead Publishing. 415-455, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820257-9.00017-5>
- **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2020). Nanomaterials with potential EMI shielding properties. In *Materials for Potential EMI Shielding Applications Processing, Properties and Current Trends*. Elsevier. 179-199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817590-3.00011-7>

Kongre/Sempozyum Sunumları

- Ayşe Sezer Hicyılmaz, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2018). Development of Multi-functional Polyimide Coated Fabrics, *4th International Fiber and Polymer Research Symposium (4th IF&PRS)*, Bursa, TURKEY
- Omer Faruk Unsal, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2017). Dielectric and Mechanical Properties of Conductive Polymer Functionalized Graphene/PDMS Nanocomposites, *International Materials Technologies and Metallurgy Conference*, İstanbul, TURKEY
- Mahmut Tas, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2017). A Green Approach For The Reduction of Graphene Oxide Thin Films Using Vitamin-C, *International Materials Technologies and Metallurgy Conference*, İstanbul, TURKEY

- Mahmut Tas, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2017). Investigation of Electrical, Optical and Morphological Properties of Graphene Coated Polyamide Monofilament Yarns, *16th International The Recent Progress Symposium on Textile Technology and Chemistry*, Bursa, TURKEY
- **Yasin Altin**, Gülsüm Aydın, Ayşe Kalemtaş, Ayşe Bedeloğlu (2017). Fabrication of Graphene Oxide/ZnO Nanoparticle Modified Fabric and Investigation of Antibacterial, UV Protecting and Thermal Properties, *2nd International Fiber and Polymer Research Symposium*, Bursa, TURKEY
- **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu (2016). Preparation of Graphene/Natural Rubber Nanocomposites, *3rd National Rubber Congress*, İstanbul, TURKEY
- **Yasin Altin**, Fatma Nur Parin, Kenan Yildirim (2016). Kauçuk Karakterizasyonunda Termal Yöntemlerin Etkinliği, *3rd National Rubber Congress*, İstanbul, TURKEY
- Okan Bilgiç, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu, Onur Saray, Ayşe Kalemtaş (2016). Fabrication of Alumina-Epoxy Interpenetrating Network Composites, *18th International Metallurgy & Materials Congress*, İstanbul, TURKEY
- **Yasin Altin**, Mahmut Taş, İsmail Borazan, Süleyman Güngör, Ali Demir, Ayşe Bedeloğlu (2016). Graphene/Silver Nanowires Hybrid Electrodes For Polymer-Based Organic Solar Cells, *2nd International Organic Electronic Material Technologies*, Çanakkale, TURKEY
- **Yasin Altin**, Süleyman Güngör, İsmail Borazan, Ali Demir, Ayşe Bedeloğlu (2016). Organic Solar Cells Using Polymers with Different Band Gaps, *2nd International Organic Electronic Material Technologies*, Çanakkale, TURKEY
- **Yasin Altin**, Süleyman Güngör, Ayşe Bedeloğlu (2016). Grafen ve İletken Polimer Katkılı Uzayabilen Kompozit Nanoliflerin Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, *1st International Fiber and Polymer Research Symposium*, Bursa, TURKEY
- Nigar Özey, **Yasin Altin**, Ayşe Bedeloğlu, Onur Saray, Ayşe Kalemtaş (2016). Production of Mullite-Epoxy Co-continuous Composites, *IMSTEC*, Nevşehir, TURKEY
- **Yasin Altin**, Süleyman Güngör, Ayşe Bedeloğlu (2016). P3HT/PCPDTBT/PCDTBT Based Organic Solar Cell, *IMSTEC*, Nevşehir, TURKEY
- **Yasin Altin**, Süleyman Güngör, Ayşe Bedeloğlu (2016). Thermal, Electrical and Mechanical Properties of Stretchable, Conductive Nanofiber Composites, *IMSTEC*, Nevşehir, TURKEY
- **Ayşe Bedeloğlu**, Yasin Altin, Mahmut Taş (2015). Flexible and Stretchable Conductive Graphene/Polymer Nanocomposite, *Graphene Related Technologies Laboratory to Industry*, İstanbul, TURKEY
- **Yasin Altin**, Mahmut Taş, Gökçenur Sağlam, Ayşe Bedeloğlu (2015). Flexible Nanocomposite Electrodes Alternative to ITO For Polymer-Based Organic Solar Cell Applications, *SOLARTR-3*, Ankara, TURKEY
- **Yasin Altin**, İlhan İrende, Hasan Arslanoglu, Fikret Tumen (2008). Potassium Extraction from the Pyrolysis Product of Vinasse-Carbonation Cake Mixtures and

Methylene Blue Adsorption of Extraction Residue, *8th National Chemical Engineering Congress, Malatya, TURKEY.*

