

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**rGO/MIL-101/PANI KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kevser GÜNDOĞAR

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

HAZİRAN 2020

**T.C.
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**rGO/MIL-101/PANI KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kevser GÜNDOĞAR
1178204102**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih SEMERCİ

HAZİRAN 2020

ÖNSÖZ

Metal organik kafesler metal iyonlarının organik bileşiklerle birbirine bağlanmasıyla oluşturulan oldukça gözenekli malzemelerdir. Süperkapasitörler elektrokimyasal olarak elektrik enerjisini depolayabilen sistemlerdir. Süperkapasitör elektrotlarının tasarlanmasında elektrot yapısının elektrolit iyonlarını adsorplayarak biriktirebilecek bir gözenek yapısına sahip olması önemlidir. Gözenekli karbonların süperkapasitör elektrodu potansiyeli geniş düzeyde araştırılmış olmasına rağmen metal organik kafeslerin süperkapasitör uygulamaları gelişme aşamasındadır.

Yüksek lisans tezinde gözenek yapısı iyice tanımlanmış MIL-101 ve kompozitleri mikrodalga ve hidrotermal yöntemlerle hazırlanmış, karakterize edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve tez yazımı aşamasında yardımcı olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye teşekkür ederim. Destekleriyle her zaman yanımda olan çalışma arkadaşlarım Akın SARIOĞLU ve Yunus GÜÇLÜ'ye teşekkür ederim. FT-IR ölçümlerini gerçekleştiren Doç. Dr. Mürsel ARICI'ya teşekkür ederim. FE-SEM ölçümlerinde destek sağlayan Halil EŞGİN'e teşekkür ederim. Tezin gerçekleştirilmesinde önemli yere sahip KLUBAP-139 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi'ne sağladığı maddi katkıdan ötürü Kırklareli Üniversitesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2020

Kevser GÜNDOĞAR
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM	39
3.1. MOF'ların Sentezi	41
3.2. Kompozitlerin Sentezi	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Sentez.....	45
4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu	46
4.2.1. Elementel Analiz	46
4.2.2. FT-IR Analizi	47
4.2.3. XRD Analizi	50
4.2.4. FE-SEM ve TEM Analizleri.....	51
4.2.5. Yüzey Alanı Ölçümü	56
4.3. Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri	61
4.3.1. MOF'ların Elektrokimyasal Özellikleri	61
4.3.2. İkili Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	64
4.3.3. Üçlü Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	91

KISALTMALAR

H₂BDC	: Benzen-1,4-dikarboksilik asit
MOF	: Metal organik kafes
MIL	: Material Institue Laviorier
CV	: Döngülü voltametri
GCD	: Galvanostatik şarjdeşarj
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
PANI	: Polianilin
PVDF	: Polivinildiflorür
MW	: Mikrodalga
HT	: Hidrotermal

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı metal organik kafeslerin süperkapasitör özellikleri	11
Çizelge 2.2 : MOF/rGO kompozitlerinin süperkapasitör özellikleri	24
Çizelge 3.1 : Sentezde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.	40
Çizelge 3.2 : rGO/MIL101-Cr ikili kompozitlerin sentezi için gerekli bileşen miktarları.....	43
Çizelge 3.3 : rGO/MIL-101(Fe) ikili kompozitlerin sentezi için gerekli bileşen miktarları.....	43
Çizelge 4.1 : MIL-101 ve kompozitlerinin elementel analiz sonuçları	47
Çizelge 4.2 : Malzemelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve boyutunun karşılaştırılması.	60
Çizelge 4.3 : MIL-101'lerin CV yardımıyla hesaplanan spesifik kapasitansları.	64
Çizelge 4.4 : İkili kompozitlerin 0,5 M Na ₂ SO ₄ ile CV yardımıyla hesaplanan spesifik kapasitansları.	65
Çizelge 4.5 : MIL-101(Cr)-HT içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.....	69
Çizelge 4.6 : MIL-101(Cr)-MW içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.....	70
Çizelge 4.7 : MIL-101(Fe) içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.....	71
Çizelge 4.8 : Malzemelerin kronopotansiyometri ile hesaplanan spesifik kapasitansları.*	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : (a) Cu-BTC (b) MIL-100 (c) CPO-27 kafes yapılarının gösterimi	3
Şekil 1.2 : MIL-101'in yapısının gösterimi.	4
Şekil 1.3 : Çeşitli karbon bileşikleri ve grafenin gösterimi	5
Şekil 2.1 : MOF ve MOF'lardan üretilen malzemelerle elektrik depolanması	9
Şekil 2.2 : (a) MIL-100 (Fe-BTC)'ün kafes yapısı ve (b) MIL-100'ün döngülü	12
Şekil 2.3 : (a) MOF'ların CV eğrileri ve (b) Şarj/deşarj eğrileri	14
Şekil 2.4 : Co-MOF filmin (a) SEM görüntüsü (b) Çeşitli elektrolitlerde CV	17
eğrileri (c) 1000 döngüye kadar CV eğrileri ve (d) Şarj/deşarj eğrileri	17
Şekil 2.5 : (a) Co-MOF kristalinin katmanlı yapısı (b) CV eğrileri (c) Şarj/deşarj	19
kararlılığı ölçümü ve (d) XRD desenleri	19
Şekil 2.6 : (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ yapısı (b) CV eğrileri (c) Şarj/deşarj eğrileri (d) Nyquist ...	21
eğrisi.	21
Şekil 2.7 : (a) Co-MOF'un molekül yapısı (b) TEM görüntüsü (c) CV eğrileri ve (d) Şarj/deşarj ölçümü	22
Şekil 2.8 : (a) MIL-101 (Cr, Mg)'nin yüzey görüntüsü (b) CV eğrisi	23
Şekil 2.9 : (a) MOF/grafen elektrodunun şematik gösterimi (b) Elektrokimyasal ...	24
ölçüm sonuçlarının gösterimi	24
Şekil 2.10 : rGO/HKUST-1 kompozitinin (a) CV eğrileri (b) Şarj/deşarj eğrileri ...	25
Şekil 2.11 : (a) MOF-5'e Ni(II) eklenmesi (b) Grafenle kompozitleştirilmesi (c) ...	27
kompozitlerin CV ve (d) Nyquist eğrileri	27
Şekil 2.12 : (a) Cu-MOF'un 3D yapısının gösterimi (b) rGO/Cu-MOF'un SEM	
görüntüsü (c) Cu-MOF'un CV eğrisi (d) rGO/Cu-MOF'un CV eğrisi ..	28
Şekil 2.13 : (a) ZIF/GO yapılarının sentezi (b) Tabakalı yapının SEM görüntüsü	29
(c) ZIF-LDH/GO'nun ve (d) ZIF-C/G'in CV eğrileri	29
Şekil 2.14 : Ni-MOF/GO kompozitinin oluşumu ve elektrokimyasal özellikleri.	30
Şekil 2.15 : (a) PANI@MIL-101(Cr) XRD desenleri (b) CV ölçümü	31
Şekil 2.16 : (a) UIO-66/PPy elektrodun hazırlanması (b) CV ölçümleri	32
(c) Şarj /deşarj ölçümü	32
Şekil 2.17 : ZIF-67'nin PANI ile kompozitleştirilmesi (a) Şematik gösterim (b)	
SEM görüntüsü	33
Şekil 4.1 : MIL-101(Cr)-HT ve rGO/MIL-101(Cr)-HT kompozitlerinin FT-IR	
spektrumları	48
Şekil 4.3 : MIL-101(Fe) ve rGO/MIL-101(Fe) kompozitlerinin FT-IR	
spektrumları	49
Şekil 4.6 : MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Cr)-MW kompozitlerinin XRD	
desenleri.	50
Şekil 4.7 : MIL-101(Fe) ve MIL-101(Fe) kompozitlerinin XRD desenleri.	51
Şekil 4.8 : MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.	52

Şekil 4.9 : MIL-101(Cr)-MW ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.10 : MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.11 : Üçlü kompozitlerin TEM görüntüleri.	56
Şekil 4.14 : MIL-101(Fe) (b) rGO-6/MIL-101(Fe) ve (c) rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI ve kompozitlerinin 77 K’de N ₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu eğrileri	60
Şekil 4.15 : MIL-101 türlerinin 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve 2M KOH’daki CV eğrileri.	63
Şekil 4.16 : Farklı miktarlarda rGO içeren (a) MIL-101(Cr)-HT (b) MIL-101(Cr)-MW ve (c) MIL-101(Fe) ikili kompozitlerin CV eğrileri.	65
Şekil 4.17 : (a ve b) rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, (c ve d) rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve (e ve f) rGO-6/MIL-101(Fe)’ın 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve 2 M KOH’daki CV eğrileri	68
Şekil 4.18 : (a ve b) rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI (c ve d) rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI ve (e ve f) rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI’nin çeşitli hızlardaki CV eğrileri.....	73
Şekil 4.19 : (a ve b) MIL-101(Cr)-HT, (c ve d) MIL-101(Cr)-MW ve (e ve f) MIL-101(Fe)’nın ikili ve üçlü kompozitlerinin 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve 2 M KOH’daki döngülü voltametri eğrilerinin karşılaştırılması	74
Şekil 4.20 : (a) MIL-101(Cr)-HT (b) MIL-101(Cr)-MW (c) MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin 2 M KOH’da 1 A/g’da kronopotansiyometri eğrileri	76
Şekil 4.21 : MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerinin (a) 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve (b) 2 M KOH’daki Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 4.22 : MIL-101(Cr) ve kompozitlerinin (a) 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve (b) 2 M KOH’daki Nyquist eğrileri.....	78
Şekil 4.23 : MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin (a) 0,5 M Na ₂ SO ₄ ve (b) 2 M KOH’daki Nyquist eğrileri	79
Şekil 4.24 : rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI’nin (a) döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi.....	80
Şekil 4.25 : rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI’nin (a) döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi.....	81
Şekil 4.26 : rGO-6/MIL-101(Fe)-MW/PANI’nin (a) döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi.....	81

rGO/MIL-101/PANI KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Yenilenebilir enerjiye yapılan yatırımların artması ve taşınabilir elektroniklerin yaygınlaşması sebebiyle elektrik enerjisi depolama ihtiyacı doğmuştur. Lityum iyon pilleri ve süperkapasitörler elektrik enerjisini elektrokimyasal olarak depolayabilen iki önemli teknolojidir. Süperkapasitörler üstün güç yoğunlukları ile öne çıkarken enerji yoğunlukları lityum iyon pillerinin altındadır. Bu sebeple süperkapasitörlerin güç yoğunluklarından feragat etmeden, enerji yoğunluklarını arttırmak araştırma konusu olmuştur. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere hazırlanan malzemelerin gözenekli, elektrolit içerisinde uzun süre kararlı, elektriksel iletkenliği ve yük aktarım yeteneği yüksek olması istenmektedir.

Metal organik kafesler, ligantların metal iyonlarını birbirine bağlamasıyla oluşan gözenekli malzemelerdir. MOF'lar çoğu zaman elektrolitler ile iyi etkileşebilen gözenek yapısıyla süperkapasitör uygulamaları için aranan özelliklere sahiptir. Ancak elektriksel iletkenliklerinin düşük olması elektrokimyasal uygulamalardaki performanslarını olumsuz etkilemektedir. MOF'ların süperkapasitif özellikleri araştırılmaya başlanmıştır ancak MOF sınıfı malzemelerin elektrokimyasal enerji depolama mekanizması hakkında hala yeterli seviyede bilgiye ulaşılamamıştır.

İletken polimerler ailesinden polianilinin (PANI), süperkapasitör ve lityum iyon pillerindeki uygulamaları iletkenlik artırıcı olarak araştırılmıştır. PANI'nin morfolojisi de elektrokimyasal ölçümün sonucuna önemli derecede etki yapmaktadır. PANI'in esnek doğası diğer malzemelerle kolay bir şekilde kompozitleşmesine olanak tanır. PANI, grafen gibi malzemelerle kompozitlendiğinde daha yüksek kararlılık, yüksek iletkenliğe sahip nanokompozitlerin oluşturmaktadır.

Tez çalışmasında MIL-101(Cr) ve MIL-101(Fe)'nin indirgenmiş grafen oksit ve polianilin ile yeni nanokompozitleri hazırlanmıştır. MIL-101(Cr) ve ikili kompozitleri hem hidrotermal hem de mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan malzemeler elementel analiz, FT-IR, XRD, FE-SEM ve 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu analizleri ile karakterize edilmiştir. Kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri 0,5 M Na₂SO₄ ve 2M KOH içerisinde döngülü voltametri (CV), galvanostatik şarj deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle araştırılmıştır. Kompozitlerin grafen ilavesiyle EDLC tipi kapasitif özellikleri gelişirken, PANI ilavesiyle ise psedokapasitif özelliklerinde iyileşme gerçekleştiği gözlenmiştir. GCD yöntemiyle en yüksek spesifik kapasitans değerine rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI kompoziti ile ulaşıldığı belirlenmiştir. Grafen ilavesiyle MOF'ların iç dirençlerinin azaldığı EIS ile belirlenmiştir. İçeren üçlü kompozitlerin şarj/deşarj kararlılığı testlerinde ilk 500 döngüde kapasitansın geliştiği 1000. döngüye kadar da kararlı kaldığı tespit edilmiştir. MIL-101(Fe) içeren üçlü kompozitin ise 1000. Döngüye kadar kapasitansının kararlılığını sürdürdüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Metal Organik kafesler, Nanokompozitler, Süperkapasitör

PREPARATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF RGO/MIL-101/PANI COMPOSITES

SUMMARY

Due to the increase in investments in renewable energy and the widespread use of portable electronics, electrical energy storage needs have arisen. Lithium ion batteries and supercapacitors are two important technologies that can store electrochemical electrical energy. While supercapacitors stand out with their superior power densities, their energy densities are below lithium ion batteries. For this reason, it has been the subject of research to investigate increasing the energy densities without sacrificing the power densities of the supercapacitors. Materials prepared for use in supercapacitor applications should be porous, long-term stable in the electrolyte, high electrical conductivity and charge transfer capability.

Metal organic frameworks are porous materials formed by ligating metal ions to metal ions. MOFs have often sought for supercapacitor applications with their pore structure that can interact well with electrolytes. However, low electrical conductivity affects their performance in electrochemical applications negatively. Supercapacitive properties of MOFs are being investigated, but sufficient information about the electrochemical energy storage mechanism of MOF class materials has not been reached yet.

Applications of polyaniline (PANI) from the family of conductive polymers in supercapacitors and lithium-ion batteries have been investigated as conductivity enhancers. It has a significant effect on the result of electrochemical measurement in PANI's morphology. The flexible nature of PANI allows it to be easily composited with other materials. When PANI is composite with materials such as graphene, it creates higher stability, high conductivity nanocomposites.

In the thesis, new nanocomposites were prepared with reduced graphene oxide and polyaniline of MIL-101(Cr) and MIL-101(Fe).

MIL-101(Cr) and its binary composites were synthesized by both hydrothermal and microwave method. The prepared materials are characterized by elemental analysis, FT-IR, XRD, FE-SEM and N₂ adsorption and desorption analysis at 77 K. Electrochemical properties of composites were investigated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods in 0.5 M Na₂SO₄ and 2M KOH. While EDLC type capacitive properties improved with the addition of graphene in composites, an improvement in pseudocapacitive properties was observed with the addition of PANI. It has been determined with the GCD method that the highest specific capacitance value is reached with the rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI composite. It was determined by EIS that the internal resistance of MOFs decreased with the addition of graphene. In

the charge / discharge stability tests of the ternary composites gradually increased in the first 500 cycles, the capacitance remained stable up to the 1000th cycle. The ternary composite containing MIL-101 (Fe) maintained its stability up to the 1000th cycle.

Key words: Metal organic framework, nanocomposites, supercapacitors



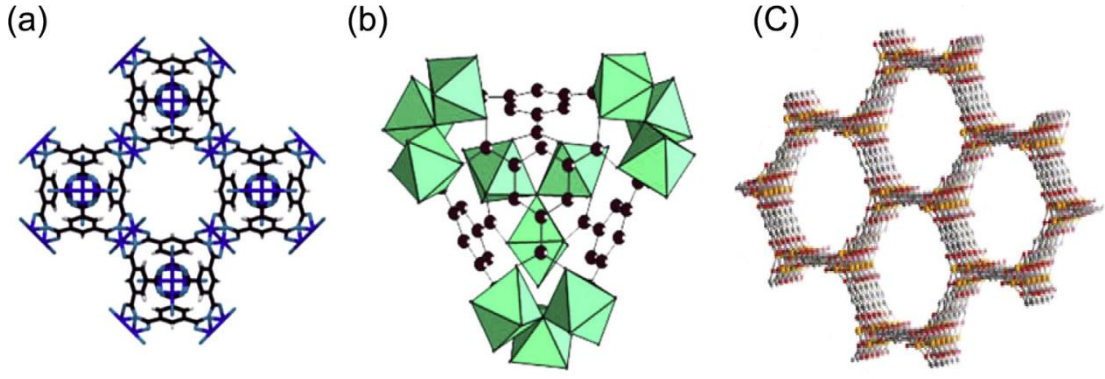
1. GİRİŞ

Endüstriyelleşmenin artmasıyla enerji tüketimi artmıştır ve bu yüksek miktardaki enerji talebi fosil yakıtlardan karşılandığı için önemli miktarda CO₂ gazı açığa çıkmıştır. İnsan eliyle üretilen yüksek miktardaki CO₂ başlıca küresel ısınma olmak üzere birçok çevre sorununa sebep olmuştur [1-3]. Fosil yakıtların yerine yenilenebilir kaynaklardan çevreye duyarlı bir şekilde enerji üretmek mümkündür. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaştıkça fosil yakıtlarının kullanımı azalacak ve bu sayede küresel ısınmanın etkileri azalacaktır. Ancak rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları kesintili bir yapıdadır bu sebeple yenilenebilir yöntemlerle üretilen elektrik enerjisinin depolanması gerekmektedir [4]. Elektrikli otomobiller fosil yakıt tüketmediği için daha çevreci olarak görülmektedir. Elektrikli araçların kullanımı ile fosil yakıt tüketiminin azalmasına yardımcı olması planlanmaktadır [5]. Bu tür araçların çalışması için yüksek miktarda enerji depolayan sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır [6, 7]. Lityum iyon pilleri ve süperkapasitörler elektrik enerjisini elektrokimyasal olarak depolayabilen sistemlerdir [8, 9]. Lityum iyon pilleri 120 - 200 Wh/kg aralığında değişen yüksek enerji yoğunluğuna sahip en hafif elektrik enerjisi depolama yöntemi olup elektrikli taşıtlardan elektronik cihazlara kadar geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır [10]. Süperkapasitörler, 2 – 5 kW/kg aralığında değişen ve lityum iyon pillerine kıyasla daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir [11]. Süperkapasitörlerin diğer bir üstünlüğünün ise yüksek çevrim ömrüdür ancak süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu lityum iyon pillerine göre düşüktür. Elektrokimyasal olarak elektrik depolayan lityum iyon pilleri ve süperkapasitörler başlıca pozitif ve negatif elektrot, elektrotları birbirinden ayıran separatör ve elektrolitten oluşmaktadır. Süperkapasitörler, elektrot ve elektrolit ara yüzeyindeki katmanlarda elektrik yükünü depolayabilen cihazlardır. Şu anda süperkapasitörler, bellek yedekleme sistemleri, endüstriyel enerji/güç yönetimi cihazlarında uygulamaları kullanımı bulunmaktadır [12]. Süperkapasitörler Airbus A380'in acil durum kapılarında kullanım alanı bulmuş durumdadır [13].

Süperkapasitörlerin enerji depolama mekanizmaları elektriksel çift katmanlı kapasitans (EDLC) ve psedökapasitans olmak üzere iki sınıfta değerlendirilebilmektedir [14]. EDLC, elektrot ve elektrolit ara yüzeyi arasında iyonların fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Genellikle elektrot aktif malzeme olarak yüksek yüzey alanı, iyi iletkenlik gibi özellikleriyle karbon temelli (örneğin, aktif karbon, grafen, karbon nanotüp) kullanımı araştırılmaktadır [15].

Süperkapasitörlerin psedökapasitif olarak elektrik yüklerini depo etmesi, elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen redoks reaksiyonları ile gerçekleştiği düşünülmektedir [16]. Psedökapasitif elektrot aktif malzemelere örnek olarak metal oksitler (NiO, RuO₂, MnO₂ vb.) ve iletken polimerler verilebilir [17]. Bu malzemelerin spesifik kapasitansları karbon temelli EDLC süperkapasitör elektrotlara göre genelde daha yüksek olduğu belirlenmiştir [18]. Çoğu durumda psedökapasitif nanoyapılı malzemelerin kapasitansı hem faradaik hem de EDLC'lerden kaynaklanmaktadır [19]. Yüksek performanslı süperkapasitörde aktif malzemeler geliştirmek için; aktif malzemenin elektrolit ile daha iyi etkileşebilmesi için yüksek yüzey alanı, çok miktarda elektroaktif grup ve iyi iletkenlik gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Elektroaktif malzemelerle hazırlanan psedökapasitif süperkapasitörlerin enerji yoğunlukları EDLC'ye göre genellikle daha yüksek olduğu bahsedilmişti ancak yüzey alanları EDLC tipi elektrotlara göre daha düşük olmasından dolayı iyonların elektrolitten ayrışmasını sınırlar. Böylece elektron – iyon transferini yavaşlatır ve EDLC'ye göre sınırlı bir güç yoğunluğu oluşturur. Ayrıca elektrot malzemesinde gerçekleşen redoks reaksiyonu, hızlı şarj/deşarj süresince tam olarak tamamlanamaz ve bu durum daha düşük hız kabiliyetine yol açabilir [20].

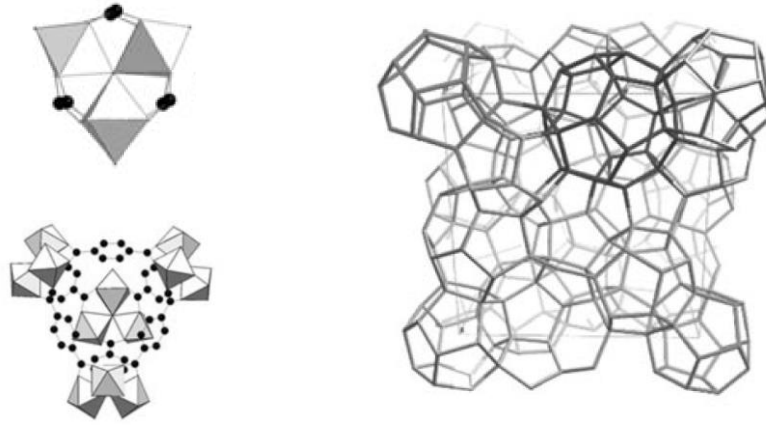
Metal organik kafesler (MOF), koordinasyon bağları ile üç boyutta genişleyen gözenekli malzemelerdir. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi MOF'lar geleneksel gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında farklı topolojilerde kafes yapıları, ayarlanabilir gözenek boyutu, geniş spesifik yüzey alanı ve çok sayıda aktif alan gibi avantajlara sahiptir [21].



Şekil 1.1 : (a) Cu-BTC (b) MIL-100 (c) CPO-27 kafes yapılarının gösterimi [22-24].

Gaz depolama ve gaz karışımlarının ayrılması, kataliz, sensör, ilaç salınımı, piller ve süperkapasitörler MOF'ların araştırılan uygulama alanlarındandır [25]. MOF'ların yapısı çözücü, reaksiyon sıcaklığı, pH değeri gibi sentez koşullarından etkilenebilir. Genel olarak MOF'ların hazırlanması için dört temel metot vardır; çözeltide doğrudan reaksiyon, hidrotermal/solvotermal sentez, mikrodalga destekli sentez, ultrasonik destekli sentez, elektrokimyasal sentezdir. MOF'ların sentezi metal tuzu, organik ligant ve yapı yönlendiricilerin önce bir çözücü içerisinde karıştırılması ve daha sonra reaktörlerde basınç altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Hidrotermal sentez adı verilen bu yöntemin kristal fazda yeni MOF'ların keşfedilmesini hızlandırdığı düşünülmektedir.

Ferey ve grubu 2005 yılında MIL-101(Cr) (*Material from Institut Lavoisier*) olarak isimlendirilen ve $\text{Cr}_3\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$; bdc = benzen-1,4-dikarboksilat) olarak formüle edilen oldukça yüksek yüzey alanına sahip $2367 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET, $p/p^0 = 0,1$) yapıyı sentezlediklerini bildirdiler [26]. MIL-101(Cr), μ_3 -okzo köprülü krom(III) trimerlerinin tereftalat ligantıyla köprülenmesiyle oluşmakta olduğu belirlenmiştir. Şekil 1.2'de gösterilen MIL-101, heterojen kataliz uygulamaları için gözenek pencerelerinin çoğu substratların geçişi için yeteri kadar büyük olduğu dikkate alınarak ideal bir katalizör olduğu düşünülmektedir. Oktahedral geometriye sahip Cr(III) iyonlarına bdc ligantları, akua ligantları, florür veya hidroksil iyonlarının koordine olduğu bilinmektedir. Koordine florür ve hidroksil iyonlarının aksine akua ligantı vakum ortamında uzaklaştırılabilir ve kataliz için substratın Cr(III) iyonu ile etkileşimin yolu açılabilir.



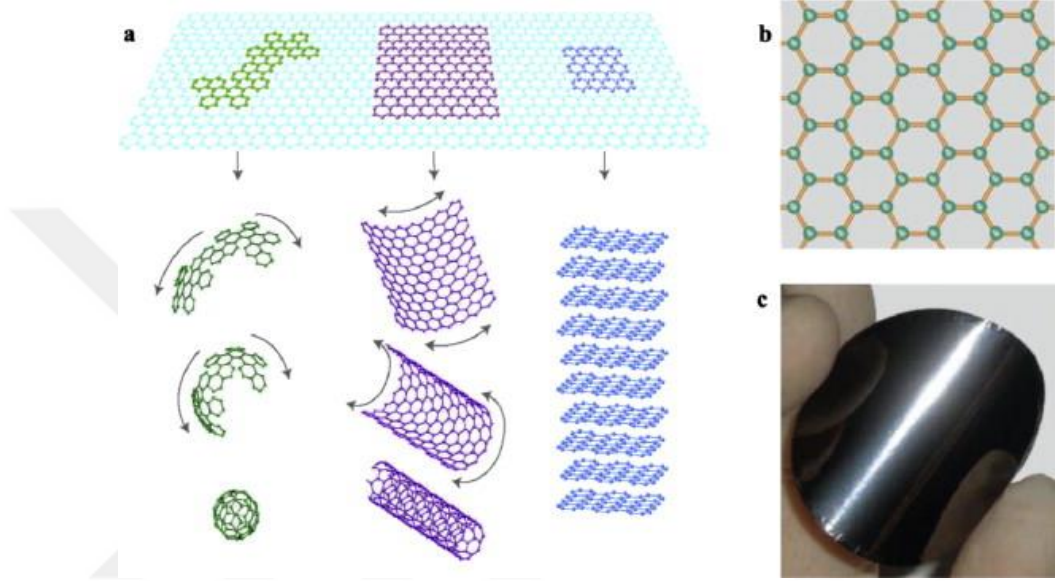
Şekil 1.2 : MIL-101'in yapısının gösterimi.

Sentez koşulları (pH değeri, çözücü, reaktantların konsantrasyonu ve oranı, metal iyonları, yardımcı iyonlar, reaksiyon sıcaklığı ve süresi) kristal üretiminde oldukça etkili olabilir [27]. MOF'ları yüksek verim ve saflıkta elde etmek için, bu koşulların koordinasyon kimyasının temel ilkelerine göre optimize edilmesi gerekir [28]. MOF'ların parçacık büyüklüğü ve morfolojisi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Çözünen madde konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının değişimini kontrol etmek malzemelerin parçacık boyutunu büyük ölçüde etkileyebilir. Mikrodalga veya ultrasonik sentez yöntemi yalnızca MOF'ların kafes yapımı için değil, aynı zamanda parçacık büyüklüğü ve boyut dağılımı konusunda da önemlidir [29]. Çünkü mikrodalga ve ultrasonik sentez yönteminde parçacıkların daha fazla büyümesini önlemek için gerçekleştirilen hızlı ve homojen ısıtma, yüksek çekirdeklenme hızına ve dolayısıyla reaktiflerin hızlı tüketimine yol açar [30, 31].

MOF'ların doğası gereği sahip olduğu bazı özelliklerden dolayı onların üstün gözenek özelliklerinden yeteri kadar istifade edilemez ve bu durum MOF'ların uygulama alanlarını sınırlar. Örneğin MOF'lar çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir, MOF gözenek duvarlarıyla reaktif bir tür etkileşse bile gözeneğe yeteri kadar elektron ulaşmadığı için gözenekteki reaktifin ölçümü elektrokimyasal yöntemle yapılamamakta ve bu durum onların elektrokimya uygulamalarında iyi performans göstermelerini engellemektedir [32].

Nanoteknoloji alanında yapılan araştırmalar neticesinde karbon nanoyapılar üzerinde önemli buluşlar gerçekleştirilmiştir [33]. Keşfedilen yeni karbon malzemelerine sıfır boyutlu fullerener ve bir boyutlu karbon nanotüp örnek olarak verilebilir. Fullerener keşfiyle ilgili yaptıkları araştırmalardan dolayı Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto ve

Richard E. Smalley 1996 yılı Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir [34]. Ayrıca paralel olarak istiflenmiş sp^2 hibritleşmesi yapan grafen tabakalarından meydana gelen grafitten tek bir grafen tabakası izole edilmiş ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır (Şekil 1.3) [35]. Andre Geim ve Konstantin Novoselov grafen konusunda yaptıkları araştırmalardan dolayı 2010 Nobel ödülü sahibi olmuşlardır [36]. İki boyutlu yapıya sahip olan grafen üstün elektronik, termal, elektrokimyasal ve mekanik özellikleri dikkat çekmektedir.



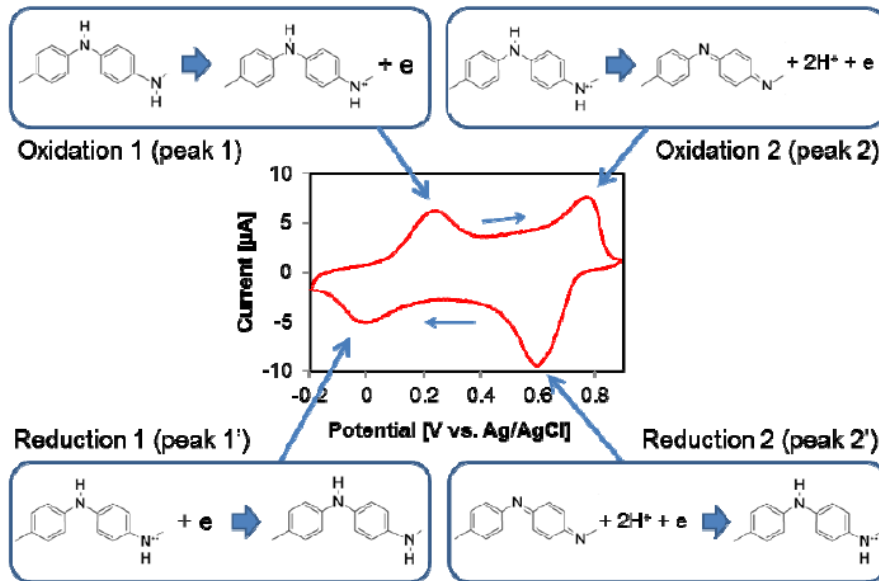
Şekil 1.3 : Çeşitli karbon bileşikleri ve grafenin gösterimi [33].

Metal organik kafesler ayarlanabilir gözenek yapısıyla başta adsorpsiyon temelli uygulamalar olmak üzere birçok uygulamada başarı ile çalışılabilirken onların elektriksel olarak yeterli biçimde iletken olmaması elektrokimyasal uygulamalarını sınırlamaktadır [37]. Bununla birlikte MOF'un gözenek yapısından faydalanmak için elektriksel iletkenliği kendisinden daha iyi olan malzemelerle kompozit yapmak akılcı bir çözüm olabilmektedir. Grafen, MOF'ların iletkenliğini arttırmak için iki boyutlu önemli bir malzemedir [38]. Ayrıca grafenin oksitlenmiş yapısı olan grafen oksit'in üzerindeki iyonik gruplar ile MOF arasında bağlar kurularak MOF'ların grafene tutunması sağlanabilmektedir. MOF/grafen kompozitleri ile MOF'ların elektriksel iletkenliğinin geliştiği görülmüştür [39]. Bu sebeple MOF'ların grafen ile kompozit oluşturması süperkapasitörler için uzun çevrim ömrü ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır.

Süperkapasitör ailesinden psedokapasitif malzemelerin diğer bir örneği de iletken polimerlerdir [40, 41]. İletken polimerler yüksek iletkenlikleri, yüksek spesifik kapasitans, esneklik ve üretim kolaylığı gibi avantajları da beraberinde getirmektedir. Polianilin(PANI), polipirol(Ppy), poli(3,4-etilendioksotiyofen) (PEDOT) gibi iletken polimerler 1960'ta keşfedilmesinden bu yana enerji depolama, sensörler ve elektrokromik cihazlar için araştırılmıştır [42]. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa iletken polimerler konusunda yaptıkları keşiflerden dolayı 2000 yılı Nobel ödülü sahibi olmuşlardır [43].

Tarihsel olarak anilin siyahı olarak adlandırılan polianilin (PANI), hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenebilen iletken bir polimerlerdir [44]. Polianilin üzerine yapılan ilk çalışmalar 1886 yılında başlamış olmakla birlikte potansiyel elektrokimyasal uygulamaları Heeger ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmalara dayanmaktadır. İletken polimerler, polimer iskeleti boyunca konjuge bir bağ sistemi sayesinde iletken hale gelmektedir [45].

Genel olarak PANI, elektrolit olarak 1M HCl içerisindeki döngülü voltametri eğrisinde üç redoks piki verdiği bilinmektedir [46]. Bu üç pik p-benzokinon ve hidrokinon arasındaki geçişi, yalıtkan formu olan lökaemaraldin ve emeraldin tuzu arasındaki geçişi ve emeraldin, penigranilin formu arasındaki geçişini gösterdiği belirtilmiştir [46, 47]. PANI'nin elektrokimyasal olarak değişen konformasyonları Şekil 1.4'de gösterilmektedir.



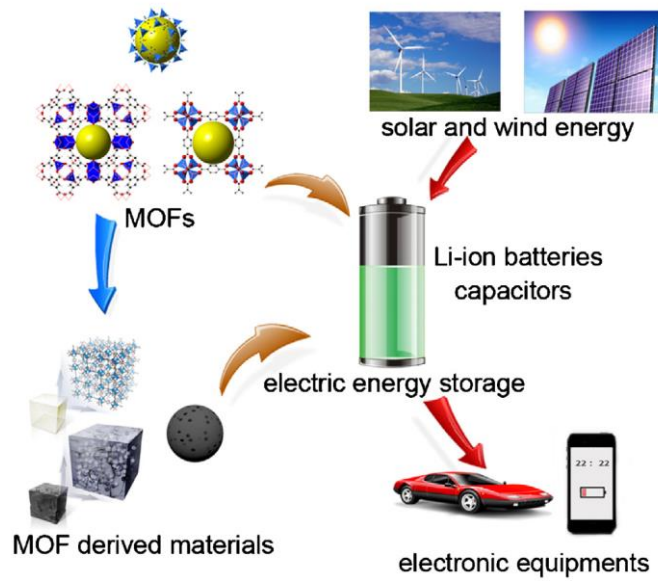
Şekil 1.4 : PANI'nin çeşitli konformasyonları [47].

İletken polimerler ailesinden polianilinin (PANI), süperkapasitör ve lityum iyon pillerindeki uygulamaları iletkenlik arttırıcı olarak kapsamlı bir biçimde araştırılmıştır [48, 49]. PANI'nin morfolojiside elektrokimyasal ölçümün sonucuna önemli derecede etki etkidiği bildirilmiştir [50]. PANI nanotel yapıları malzemelerin elektrolit iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırdığı belirlenmiştir [51]. Ayrıca PANI'in esnek doğası diğer malzemelerle kolay bir şekilde kompozitleşmesine olanak tanır. Örneğin grafen oksit ile PANI'nin çeşitli kompozitleri hazırlanmış ve süperkapasitör uygulamaları araştırılmıştır [52]. PANI, grafen gibi malzemelerle kompozitleştirildiğinde daha yüksek kararlılık, yüksek iletkenliğe sahip nanokompozitlerin oluştuğu bildirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamız kapsamında rGO/MIL101-(Cr)/PANI ve rGO/MIL-101(Fe)/PANI kompozitleri hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri yardımıyla sentezlenmiştir. MOF ve kompozitlerin karakterizasyonları tamamlandıktan sonra elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır.

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metal organik kafesler geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu ve aktif metal iyonlarının miktarının çok olması ve homojen yayılması gibi özellikleri nedeniyle süperkapasitör elektrotları için önemli bir potansiyele sahiptir [53, 54]. Sahip oldukları geniş yüzey alanı ile elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşin gerçekleşmesi beklenmektedir. Ayrıca ayarlanabilir gözenek boyutu elektronların ve elektrolit iyonlarının hızlı taşınmasını sağlarken, bol miktarda bulunan metal iyonları psedökapasitans özelliği sağlaması beklenmektedir. Bu özellikleri ile güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerjisinden üretilen elektrik MOF içeren lityum iyon pili veya süperkapasitörlerde depolanabilir ve elektrikli araçlar ve taşınabilir elektroniklerde kullanılabilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : MOF ve MOF’lardan üretilen malzemelerle elektrik depolanması [55].

MOF'ların süperkapasitör özelliği iki veya üç elektrotlu olarak ölçülebilmektedir. MOF'ları elektrot olarak hazırlarken, genellikle iletkenliği arttırmaya yardımcı karbon

siyahı ve elektrot üzerinde tutunma yeteneğini arttıran teflon veya PVDF (polivinilidendiflorür) gibi bağlayıcı malzemelerle karıştırılıp nikel köpük veya paslanmaz çelik gibi bir akım toplayıcının üzerine yerleştirilirler. Üç elektrotlu ölçümde MOF'lar çalışma elektrotu olarak değerlendirilirken, platin tel (veya levha) karşıt elektrot, Ag/AgCl veya kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılabilir. Eğer iki elektrotlu bir ölçüm tasarlanırsa, MOF yine çalışma elektrodu olarak değerlendirilir, referans ve karşıt elektrotta ise ya yine bir MOF elektrodu ya da aktif karbon gibi başka bir tür içeren bir elektrot kullanılabilir.

MOF'lar süperkapasitör uygulamalarında MOF'un kendisi doğrudan araştırma konusu olabilirken, MOF'ların hava ortamında 400 °C kalsine edilmesiyle metal oksit veya inert ortamda piroliz edilmesi ve daha sonra asitle yıkanmasıyla elde edilen karbonlarla araştırma yapılabilir. MOF'lar elektrolitle etkileşimi yüksek olması için iyi derecede gözenekli olmakla birlikte elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Bu sebeple MOF'larla çalışılırken grafen veya iletken polimerlerle kompozitleştirilerek elektrokimyasal uygulamaları araştırılabilir. Tez konumuzda MIL-101 ve kompozitlerine odaklandığı için tez metninin literatür özeti bölümünde yalnızca MOF'ların kendilerinin ve kompozitlerinin kapasitif özellikleri üzerinde durulacak, MOF'larda elde edilen metal oksit veya karbonlar literatür özeti dışında tutulacaktır.

MOF'ların süperkapasitör uygulamasıyla ilgili ilk çalışma 2012 yılında Raúl Díaz ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmada kullanılan aktif malzeme olan Co₈-MOF-5 [56] sentezlendikten sonra nikel köpük üzerinde karbon siyahı ve PTFE ile karıştırılarak elektrot hazırlanmıştır. Elektrolit olarak 0,1 M TBAPF₆ (tetrabütillamonyum hekzaflorofosfat)'in asetonil ile hazırlanan çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan malzemenin yeterli elektriksel iletkenliğe sahip olduğu ve neredeyse ideal kapasitans sergilediği bildirilmiştir. Ancak hazırlanan elektrotun oldukça sınırlı bir elektrokimyasal performans sergilediği bildirilmiştir.

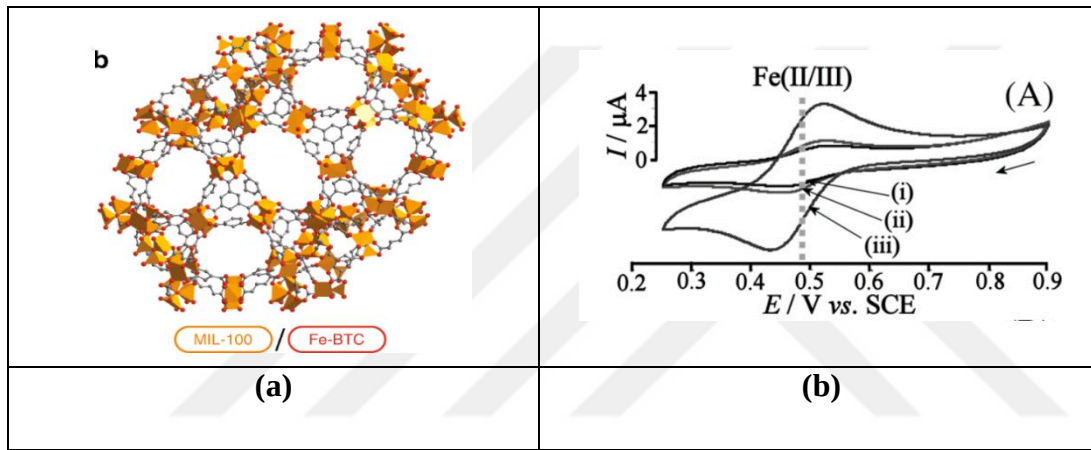
Lee ve arkadaşları süperkapasitörler için kobalt nitrat ve tereftalik asit kullanarak 100 °C'de Co(II) içeren MOF'lar sentezlediklerini bildirmişlerdir [57]. 1 M LiOH'de 0,6 A/g akım yoğunluğunda 206,76 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğu ölçülmüştür. Co-MOF içeren elektrot 1000 şarj deşarj döngüsünden sonra başlangıç kapasitansının %98,5'ini koruduğu belirlenmiştir.

Çizelge 2.1 : Bazı metal organik kafeslerin süperkapasitör özellikleri.

MOF Yapısı	Elektrolit	Akım yoğunluğu /Tarama Hızı	Spesifik Kapasitans (F/g)	Kaynak
MIL-100	0,1M Na ₂ SO ₄	5mV/s	34	[58]
Co-MOF	1M LiOH	0,6 A/g	206,76	[57]
Fe-MIL-88B-NH ₂	1M KOH	0,5 A/g	139	[59]
MIL-101-(Cr)	6M KOH	2 mV/s	300	[60]
MOF-199	6 M KOH	2 mV/s	750	[61]
Ni-MOF-24	6 M KOH	0,5 A/g	1127	[62]
Ni/Co-MOF	3 M KOH	1 A/g	1049	[63]

Demir içeren MOF'ların elektrokimyasal özellikleri ilk kez Babu ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Şekil 2.2) [64]. Çalışmada ticari olarak satışı bulunan Basolit F300 (Fe-BTC)'in elektrokimyasal incelenmesi, KCl, HCl ve NaOH gibi çeşitli sulu elektrolitler kullanılarak platin elektrot üzerine tutturularak araştırılmıştır. Elektrolit olarak çeşitli derişimlerde HCl çözeltisi kullanıldığında Fe(III/II)'nin indirgenme ve yeniden yükseltgenme geriliminin tersinir olduğu ve 0,48 V (vs. SCE) gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu voltametrik yanıtların orta-nokta geriliminin HCl derişiminden bağımsız olduğu ve böylece Fe-BTC yapısına H⁺ iyonunun girmediği düşünülmüştür. Gerilim tarama hızının pik akımı boyutuna etkisi 0,01-0,15 V/s'de araştırılmış ve kapasitansın değiştiği ancak faradaik yanıtın değişmediği görülmüştür. Fe-BTC'nin voltagramının elektrokimyasal mekanizmasının Fe-BTC bünyesindeki Fe(III) iyonlarının yavaşça çözünmesi, dolayısıyla akım yanıtını gecikmesi ve böylece elektrokimyasal sürecin kinetik olarak sınırlı (CE-tipi) olduğu şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca Fe-BTC NaOH içeren elektrolit içersindeki voltametrik özellikleri araştırılmıştır. Hidroksit iyonu varlığında oksidasyon pikinin hidroksit iyonu konsantrasyonuna bağlı olduğu ve böylece difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hidroksit iyonu varlığında elektrokatalitik oksijen gazı oluşumu görülmüştür. Döngülü voltagramı Randles-Sevcik eşitliğine göre analiz edildiğinde elektrot yüzeyine difüze olan hidroksit iyonuna karşılık gelen elektron miktarı hesaplanabilmektedir [65]. İlgili formüle göre hesaplandığında bir hidroksit iyonu için 0,63 elektronun oluştuğu hesaplanmıştır. Bu değerin bir elektronun altında olması elektrot ve elektrolit arasındaki yüzey sınırlamalarından kaynaklanabilmektedir. Bu

değerin bire yakın olduğu kabul edilirse Fe-BTC yüzeyinde hidroksit iyonu içeren elektrolit kullanıldığında hidroksit içeren yeni bir demir oksit bileşiğinin meydana geldiği biçimde açıklanabilir. O halde Fe-BTC'in kendi başına elektrokatalitik olarak aktif olmadığı elektrokatalitik özellikte sözkonusu yeni hidroksit içeren demir oksit bileşiğinin sorumlu olduğu düşünülmüştür. Fe-BTC içeren platin elektrot 0,6-1,0 V vs. SCE aralığında tarandığında hidroksit iyonlarını yükseltgeme tepkimesinde aktif olmadığı ancak gerilim 0,5 V'ın daha altına inildiğinde hidroksit iyonlarının oksidasyonunun başladığı görülmüştür. Söz konusu olayın Fe(III/II) asidik elektrolit içinde indirgenerek çözünme süreci ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak bu kez NaOH varlığında hidroksit içeren demir oksitlere dönüşümü gerçekleştiği önerilmiştir.



Şekil 2.2 : (a) MIL-100 (Fe-BTC)'ün kafes yapısı ve (b) MIL-100'ün döngülü voltametri eğrileri.

MOF'ların süperkapasitif davranışları araştırılmakla birlikte MOF sınıfı malzemelerin elektrik depolama mekanizması hakkında hala yeterli seviyede bilgiye ulaşılamamıştır. Bu çalışma kapsamında elektrolit olarak kullanılan hidrate iyonun boyutu ile elektrottaki elektrik yanıtı arasında bir ilişkinin bulunduğu tespit edilmiştir. En umut vadeden sonuca MIL-100(Fe) ile ulaşıldığı belirlenmiştir. MIL-100(Fe)'in kapasitansının aynı MIL-100(Fe)/karbon içeren kompozitlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçüm sürecinde elektrottaki Fe-MOF'ların indirgenerek çözünmesi bu tip malzemelerin uzun dönem şarj-deşarj kararlılıklarını sınırlandıkları bildirilmiştir.

Campagnol ve arkadaşları karbon siyahı ile daha iletken hale getirdikleri Fe(III) içeren MIL-100(Fe), MIL-88B(Fe) ve MIL-53(Fe) ile süperkapasitör elektrotu hazırlamış ve 1. Grup metal iyonlarının sülfatlı bileşiklerini içeren sulu elektrolitler içinde elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır [58]. Araştırmada kullanılan her üç

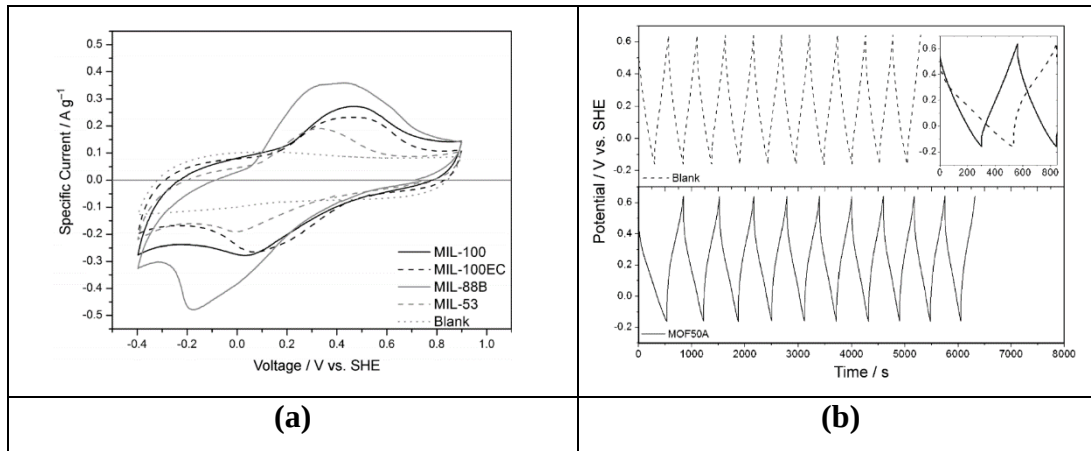
MOF'da aromatik polikarboksilat türü organik ligantlar ile Fe(III) iyonu içermektedir. MIL-100 yapısında ligant olarak 1,3,5-benzentrikarboksilat ligantı yer alırken, MIL-88B ve MIL-53'de 1,4-benzendikarboksilat ligantı bulunmaktadır. Bahsedilen gözenekli üç Fe-MOF'u arasındaki en önemli fark, MIL-100 farklı boyutlarda geniş pencereler içeren üç boyutlu bir gözenek sistemine sahiptir. MIL-53 yalnızca bir boyutlu kanallardan oluşmaktadır. MIL-88B ise trigonal bipiramit yapılı gözeneklerden oluşmaktadır. MIL-53 ve MIL-88B esnek kafeslere sahiptir ve gözenek pencereleri akua ligantı içerdiği durumda daha dardır. Akua ligantı yapıdan ayrılmasıyla gözenek pencereleri genişlemektedir. Buna karşın, MIL-100 adsorpsiyon veya desorpsiyon sırasında yapısal değişime uğramaz yani esnek değildir. MIL-53'de Fe(III) iyonları hidroksit köprülü zincir üzerinde bir boyutlu olarak dizilmişken MIL-88B ve MIL-100'de Fe(III) iyonları μ -okzo trimerleri oluşturmaktadır. Campagnol ve grubunun yaptıkları çalışmada, mikrokristal yapılı farklı gözenek özelliklerine sahip Fe-MOF'larının gözenek boyutları ve demir iyonlarında meydana gelen redoks reaksiyonlarının nasıl gerçekleştiği elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Elektrokimyasal uygulamayı çalışırken kullanılan elektrotlar %50 MOF ve %50 iletkenliği arttırıcı karbon türü ile hazırlanmıştır. Elektrot reaksiyonlarının kinetikleri farklı tarama hızlarındaki döngülü voltametri yöntemiyle (CV) ile ölçülmüştür. Ayrıca elektrolit içerisindeki farklı katyonlar ile MOF'ların gözenek pencereleri arasındaki ilişki incelenmiştir.

Elektrolit olarak 0,1 M Cs_2SO_4 kullanılarak döngülü voltametri ile ölçüldüğünde redoks potansiyel değerlerinin ($E_{1/2}$) MIL-100 için 0,22 V (vs. SHE), MIL-88B için +0,10 V (vs. SHE) ve MIL-53 için ise +0,16 V (vs. SHE) olduğu belirlenmiştir. 25 °C'deki Fe(III)/Fe(II)'in indirgenme potansiyeli olan +0,771V'dan farklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca spesifik kapasitans değerlerinin MIL-100 için 30,0 F/g, MIL-88B için 40,0 F/g, MIL-53 için 19,90 F/g olarak hesaplanmıştır. CV eğrilerinden Fe(III)/Fe(II)'den kaynaklanan psedokapasitansa ilave olarak karbon içerikten kaynaklı EDLC tipi kapasitans katkısı olduğu önerilmiştir.

Mössbauer spektroskopisine göre MIL-100(Fe)'de merkez iyonun +3 yükseltgenme basamağına sahip olduğu bilinmektedir. CV analizi anodik bölgede başlatıldığında anodik pik görülmemiş bu da demir merkezlerinin başlangıçta Fe(III)'de olduğunu desteklemektedir. Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenmesi için döngünün katodik bölgesinde bazı metal merkezlerinin öncelikle Fe(II)'ye indirgenmesi gerekmektedir.

Her bir döngüde yükseltgenen ve indirgenen metal iyonu miktarının tespit edilmesi için MOF içermeyen elektrotla karşılaştırılarak incelenmiştir. Her iki eğrinin alanlarının tarama hızına bölünüp MOF miktarı ile çarpılmasıyla MIL-100'deki redoks aktif gruplarının miktarı 0,07 C olarak hesaplanabilir. Her bir elektron Fe(II)'nin yükseltgenmesinden sorumlu ve deneyde 5 mg MOF kullandığımızı göz önüne alırsak ilk döngüdeki Fe(II) iyonlarının %3'ünün Fe(III)'e yükseltgendiği veya başka bir ifadeyle trimerik Fe gruplarının %9'unun yükseltgendiği hesaplanabilir. Bu sonuç MOF'un iletken karbonla iyice karışmadığından veya iletkenliğinin kötü olduğu ve elektronların MOF yüzeyine yayılmadığından kaynaklanabilmektedir. 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızında CV eğrileri incelenmiş fakat çözeltideki iyonların elektrotla etkileşebilmesi için yeterli zamanı bulamadığı için elektrokimyasal aktivenin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla 50 mV/s'nin üzerindeki tarama hızlarında psedokapasitans kaybedildiği belirlenmiştir.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi araştırılan tüm MOF'lar arasında MIL-88B en yüksek başlangıç akım yoğunluğuna sahiptir. Ancak MIL-88B'nin 50 döngü sonrasındaki kararlılığı MIL-100'den daha düşük olduğu belirlenmiştir. MIL-53 ise 100 döngü sonrasında elektrokimyasal etkinliğini tamamen kaybettiği görülmüştür. MIL-53-Fe'in CV'deki ilk beş döngüsü incelendiğinde akım yoğunluğunun giderek arttığı görülmüş bu durum Cs^+ iyonlarının MIL-53(Fe) içine yavaşça sızmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ancak beşinci döngünün ardından MIL-53'ün akım yoğunluğunun azaldığı görülmüş bu durum indirgenme çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

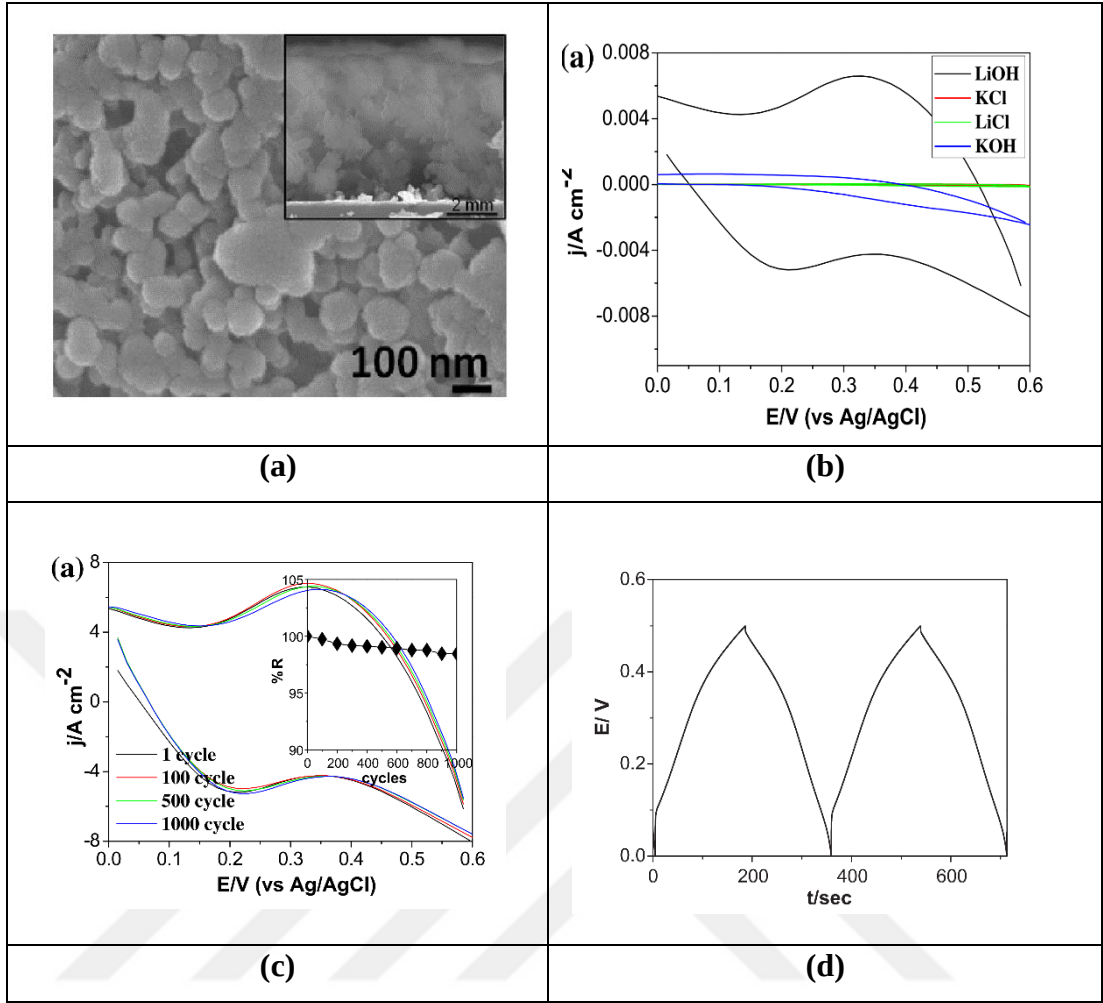


Şekil 2.3 : (a) MOF'ların CV eğrileri ve (b) Şarj/deşarj eğrileri.

Bununla birlikte Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} içeren elektrolitlerle de döngülü voltametri yardımıyla elektrolit iyonun etkisi araştırılmıştır. MOF gözenekleri ve elektrolit iyonlarının etkileşiminin en yüksek olduğu durumu gösteren indirgenme ve yükseltgenme pikleri farkının değerinin en düşük Cs^+ iyonunun olduğu durumda görülmüştür. MIL-100(Fe)'ün en büyük pencere çapının 0,86 nm olduğu düşünüldüğünde çözünmüş elektrolit katyonlarının çözücüsüyle birlikte MOF gözeneginden geçebilmektedir, dolayısıyla elektrolit iyonlarının gözenekten geçerken çözücüsünden ayrılması gerekmemektedir. MIL-100(Fe)'in en küçük gözenek çapı ise 2,5 nm'dir ve çözünmüş elektrolit katyonunun pencereden geçerek MOF yapısına girebilmesi için çözücü iyonlarından ayrılması gerekir. O halde, hidrasyon kabuğu çözeltide katyondan ayrılırsa daha yüksek bir akım yoğunluğunun ölçülmesi beklenmiştir. Bu sebeple en yüksek kapasitans ve en düşük pik fark değerlerinin en düşük çapa sahip iyonlar olan Li^+ veya Mg^{2+} kullanıldığında gerçekleşmesi beklenmektedir. Ancak, bu durumun aksine en yüksek kapasitans değerleri ve en düşük pik farkı Cs^+ ve K^+ iyonu varlığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Yüksek atom ağırlığına dolayısıyla düşük desolvasyon enerjisine sahip ve küçük hidrate iyon çapına sahip iyonları içeren elektrolitler MOF yapılarına daha hızlı girebildiği sonucuna ulaşılmıştır. MOF'ların şarjdeşarj kararlılığı pH = 7'de 0,1 M Cs_2SO_4 elektrolit ile 5 mV/s -0,4 ve 0,9 V (vs. SHE) aralığında 200 şarjdeşarj döngüsü içinde çalışılmıştır. 200 döngü ardından elektrotun redoks özelliklerini kaybettiği görülmüştür. Araştırılan MIL sınıfı MOF'ların nötral elektrolitlerde ve suda kararlı olduğu gözönüne alındığında Fe(III)/Fe(II) dönümünün MOF yapısına zarar verdiği dolayısıyla kafesin indirgenerek çözüldüğü düşünülmüştür.

Lee ve arkadaşları $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve tereftalik asit çözücü olarak DMF kullanarak 100 °C'de bekletilerek Co-MOF sentezlemişlerdir (Şekil 2.4) [57]. Daha sonra bir miktar MOF, polietilenglikol (PEG), etanol ve su karışımında yarı sıvı bir macun hazırlanıp ITO (indiyum içeren kalay oksit) üzerinde doktor blade yöntemiyle kaplanmıştır. Ardından doktor blade film 250 °C'de 1 saat boyunca bekletilerek organik bağlayıcı olan PEG'in uzaklaşması sağlanmıştır. Hazırlanan elektrotun çeşitli elektrolitlerde elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir ve elektrolit olarak LiOH çözeltisi kullanıldığında daha etkili sonuç alındığı belirlenmiştir. CV eğrilerinde gözlenen bir çift redoks piki tersinir elektrokimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak psodokapasitörlerin tipik CV eğrisine karşılık gelmektedir. Co-MOF'in

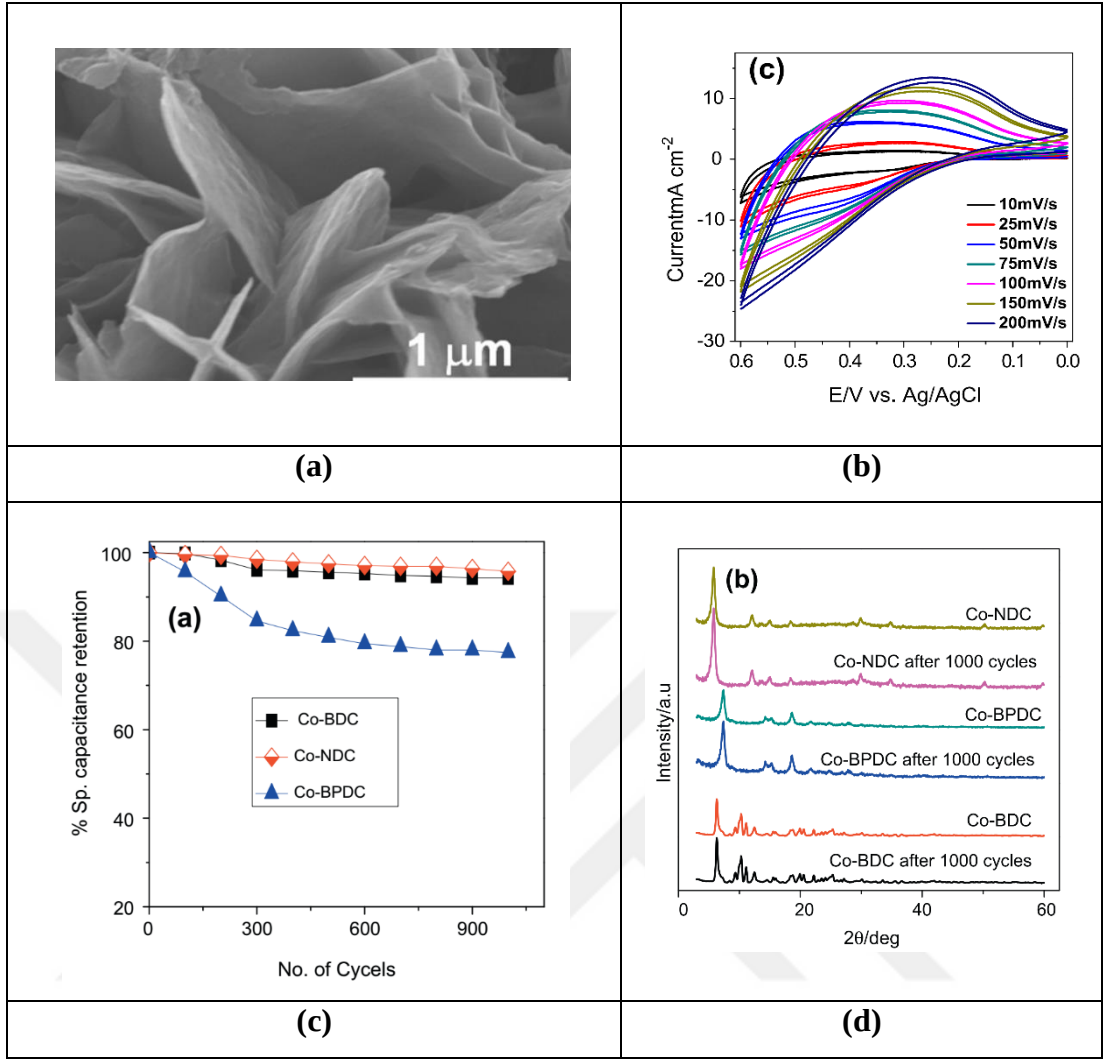
elektrokimyasal mekanizmasını daha iyi anlamak için, döngülü voltametri ölçümleri farklı tarama hızlarında 1 M LiOH çözeltisinde kaydedilmiştir. CV eğrisinin alanı tarama hızının artmasıyla arttığı görülmüştür. MOF filminin elektrokimyasal ölçümü ayrıca farklı derişimlerdeki LiOH çözeltisinde araştırılmış ve derişimin yükselmesiyle kapasitans değerinin arttığı görülmüştür. 1 M LiOH çözeltisindeki spesifik kapasitans değeri döngülü voltametri yöntemiyle 154,5 F/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca 1000 şarj deşarj döngüsündeki kararlılık testi gerçekleştirilmiş ve başlangıçtaki kapasitansının %1,5'ini kaybettiği belirlenmiştir. 1000 döngü ardından Co-MOF filmi FT-IR, XRD ve SEM yöntemleriyle karakterize edilmiş ve yapı bütünlüğünü korunduğu belirlenmiştir. Ayrıca Co-MOF'un LiOH, LiCl ve KCl içerisinde kararlı olduğu ancak KOH içerisinde bozulduğu tespit edilmiştir. 1000 döngü sonrası LiOH içerisinde faz değışimi gözlenmemiş ancak LiCl içerisinde yeni bir CoO fazının meydana geldiği görülmüştür. Elektrolit olarak LiCl kullanıldığında kötü elektrokimyasal performans göstermesinin sebebinin CoO fazının oluşumdan kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bunun sebebi olarak kobalt oksitler arasında elektrokimyasal olarak aktif fazın Co₃O₄ olduğu bilinmektedir. Co-MOF'unun LiOH çözeltisi içerisinde uzun şarj/deşarj döngüsünde kararlı olmasının nedeni her bir döngüde Co-MOF bağları ayrılıp yeni bağlar oluştuğu ve söz konusu bağın oldukça tersinir olduğundan kaynaklandığı önerilmiştir. Co-MOF ayrıca kronopotansiyometri yöntemiyle incelenmiş ve bu yöntemle göre kapasitans değeri 206,76 F/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.4 : Co-MOF filmin (a) SEM görüntüsü (b) Çeşitli elektrolitlerde CVeğrileri (c) 1000 döngüye kadar CV eğrileri ve (d) Şarj/deşarj eğrileri [57].

Lee ve arkadaşları bir diğer çalışmalarında benzen-1,4-dikarboksilik asit (H_2BDC), naftalen-2,6-dikarboksilik asit (H_2NPC) ve 4,4'-bifenildikarboksilik asit (H_2BPDC) ile farklı uzunlukta ligantlar kullanarak farklı gözenek boyutu ve yüzey alanına sahip Co-MOF'lar sentezlemişlerdir (Şekil 2.5) [66]. Co-MOF elektrodu ITO üzerine doktor blade yöntemiyle ince film olarak kaplanmıştır. Daha uzun ligantlar kullanılarak sentezlenen Co-MOF'un daha geniş yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Co-BDC'nin ortalama gözenek çapı 2,58 nm yüzey alanı ise 9,09 m^2/g , Co-NDC'nin 13,95 nm, 20,29 m^2/g , Co-BPDC'nin ise 78,96 nm ve 138,35 m^2/g olarak N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Gerçekte küçük gözenek çapının daha yüksek yüzey alanına yol açması beklenirken, tersi olması film oluştururken MOF'un kısmen bozunmasına veya gözenekteki çözücülerin yeterli biçimde uzaklaştırılamamasına bağlanmıştır. Ayrıca Co-MOF'ların farklı yüzey morfolojilerine sahip olduğu SEM görüntüleriyle araştırılmıştır. Co-MOF'ların elektrokimyasal özellikleri döngülü

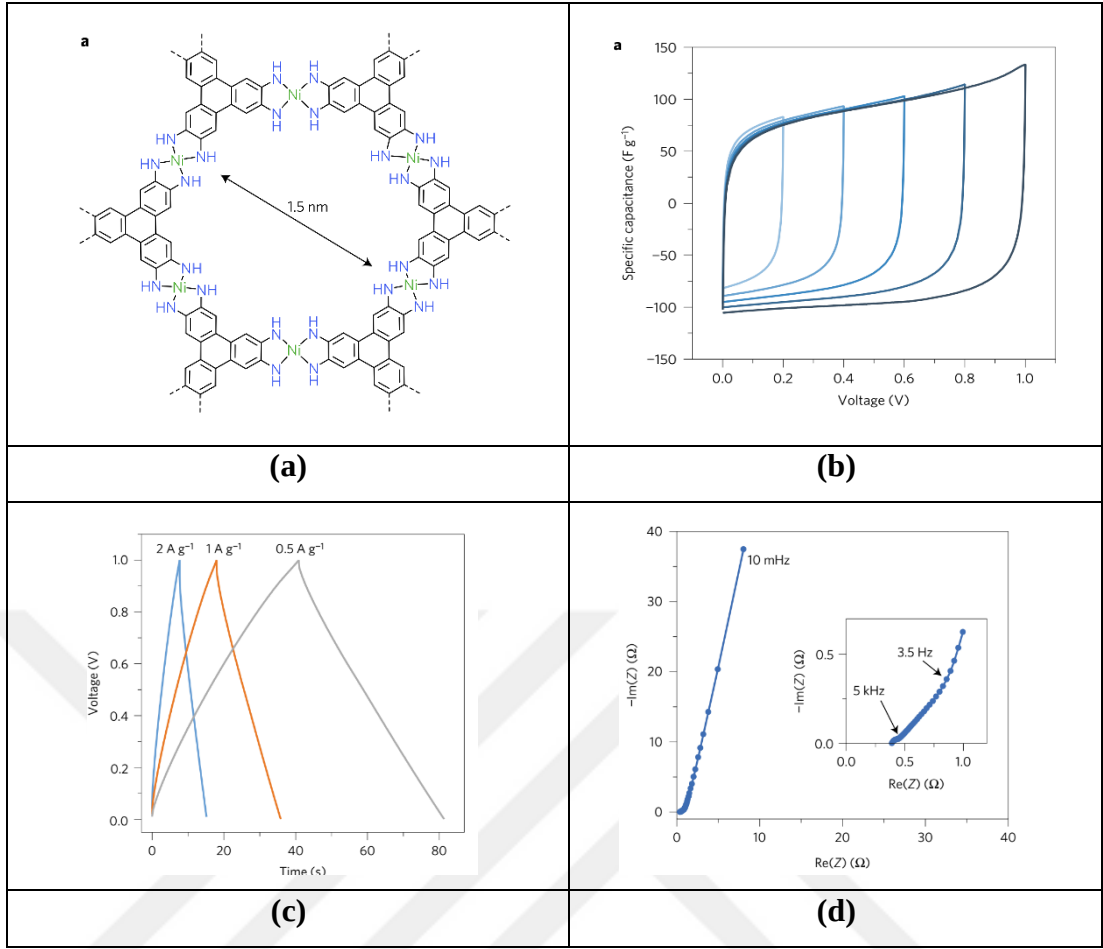
voltametri yöntemiyle 0,5 M LiOH çözeltisinde 0 – 0,6 V aralığında incelenmiştir. CV biçiminin ideal dikdörtgen biçiminde olmadığı bu sebeple yük depolama mekanizmasının redoks reaksiyonları vasıtasıyla psedokapasitif olarak gerçekleştiği söylenebilir. CV eğrileri kullanılarak ölçülen kapasitans değerleri 10 mV/s'de Co-BDC, Co-NDC ve Co-BPDC için sırasıyla 131,8, 147,3 ve 179,2 F/g olarak hesaplanmıştır. MOF film elektrotları psedokapasitif davranış sergilediği daha geniş yüzey alanına sahip Co-MOF'un daha yüksek süperkapasitör performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Co-MOF'ların galvanostatik şarj deşarj eğrileri 0,0 – 0,6 V aralığında 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım uygulanarak kaydedilmiştir. Co-BPDC'e kıyasla Co-BDC ve Co-NDC'de daha yavaş bir şarj kinetiğinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Co-BPDC'in şarj ve deşarj profilinin hazırlanan diğer Co-MOF'lara göre daha iyi olmasının nedeni olarak daha geniş gözenekte ve gözenekleri birbirine bağlı mikroyapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2.5 : (a) Co-MOF kristalinin katmanlı yapısı (b) CV eğrileri (c) Şarj/deşarj kararlılığı ölçümü ve (d) XRD desenleri [66].

Mircea Dinca grubu yüksek elektrik iletkenliğine sahip yeni bir MOF sınıfı olan $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hekzaiminotrifenilen})_2$ ($\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$),’i sentezlendiklerini bildirdiler (Şekil 2.6) [67]. İletken MOF ile hazırlanan elektrotun elektrokimyasal karakterizasyonu döngülü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ tozunun platin üzerine kaplanmasıyla hazırlanmış 0,02 V ve – 0,6 V aralığında katodik olarak 0,02 V ve 0,5 V aralığında ise anodik özellikleri incelenmiştir. Buradan çalışma aralığının yaklaşık olarak 1,0 V olduğu görülmektedir. Anodik bölgedeki ölçümde 0,5 V’u geçip 0,7 V’a ulaşıldığında yarı-tersinir yükseltgenme piki görülmüş ancak X-ışını absorpsiyon spektroskopisi ölçümüyle yükseltgenmenin Ni(II)’den kaynaklanmadığı belirlenmiş ve muhtemelen ligantın yükseltgendiği düşünülmüştür. Anodik bölgede 1,4 V’un aşılması durumunda elektrotun tersinmez olarak indirgenmesi sebebiyle bozulduğu belirlenmiştir. 1,0

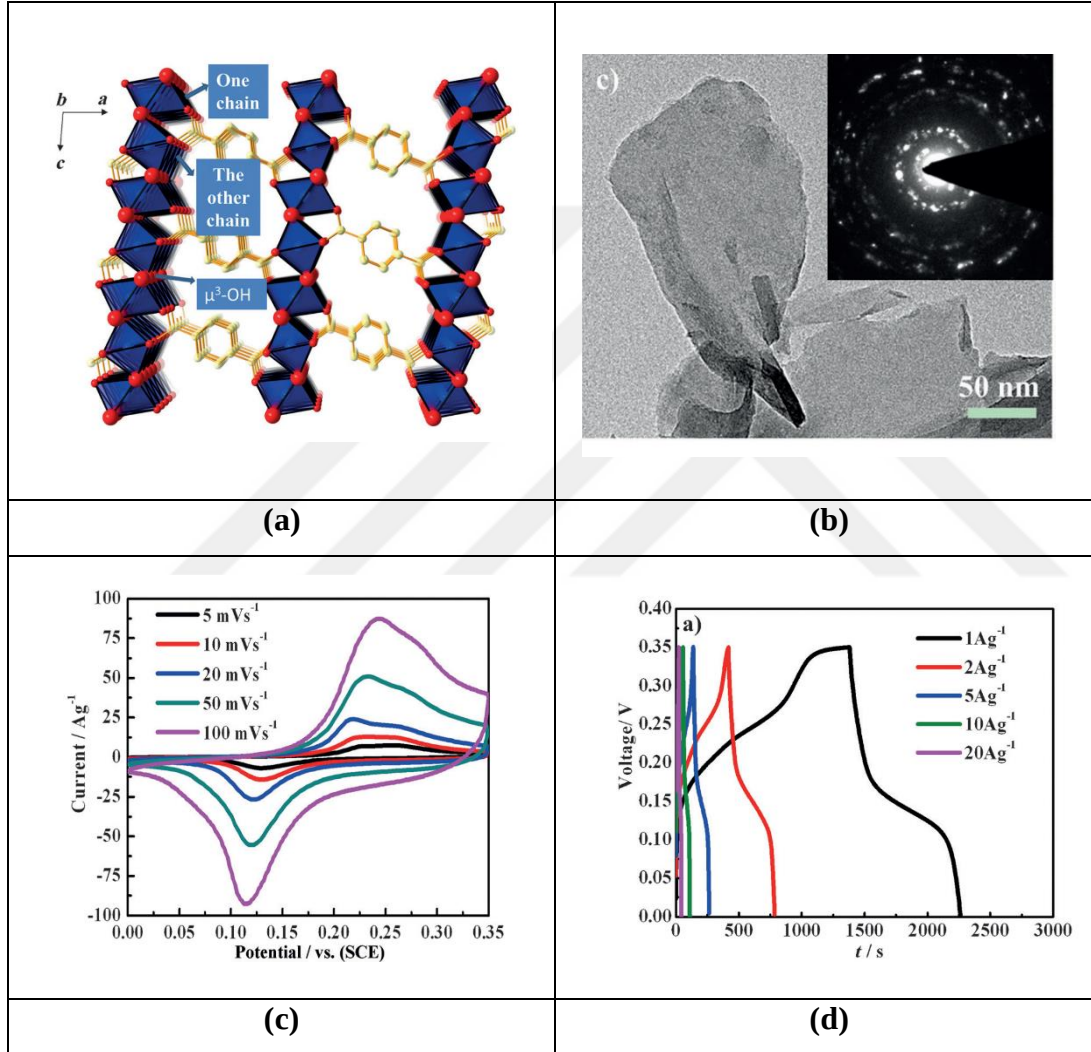
V'luk çalışma penceresinde tamamen kapasitif yanıt olarak değerlendirilerek $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ ile iki elektrotlu simetrik kapasitör hazırlanmıştır. Simetrik hücrenin CV ve galvanostatik şarj deşarj eğrileri sırasıyla neredeyse dikdörtgen biçiminde ve üçgen biçiminde olduğu görülmüştür. GCD yöntemiyle 0,05 A/g'da ölçülen gravimetrik kapasitansının 111 F/g olduğu tespit edilmiştir. Kapasitans değerinin gözeneklere iyonların erişiminin kısıtlanacağı için artan akım yoğunluğunda azalması beklenmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle eşdeğer seri direnç (ESR) elektrolitin, membranın ve elektrotun iç direnci ve akım toplayıcının direncinin toplamı olarak değerlendirilmektedir. ESR'nin yüksek olması EDLC'nin enerji verimliliğini azaltarak olumsuz etkilediği bilinmektedir. $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 'nin eşdeğer direnci 0,47 ohm olarak hesaplanmıştır. Söz konusu değer grafen içeren elektrotların 3,2-4,6 ohm olan ESR'sinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Temas direnci elektrolitin elektroda difüzyon mekanizmasını daha iyi anlamak için 62 kHz ve 10 mHz aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışılmıştır. Simetrik hücrenin Nyquist eğrisinde düşük frekans bölgesinde doğrusal bir bölge görülmüştür. Söz konusu bölge süperkapasitörlerde gözlenen dirsek bölümü 3,5 Hz'de bulunan Warburg geçişi olarak isimlendirilen doğrusal bölgedir ve gözenekli elektroda elektrolitin difüzyon limitini göstermektedir. Sonuç olarak $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 'nin iletkenliğinin oldukça yüksek olması aktif elektrot içerisindeki elektron transferi sorununu önemli derecede çözdüğü ifade edilmiştir. Elektrot üzerindeki iyon taşınması da pelet hazırlanmasındaki basıncın artırılmasıyla iyileştiği Warburg bölgesindeki omuzun 0,3 Hz'e kadar düştüğü görülmüştür. İki elektrotlu simetrik hücrenin şarj deşarj kararlılığı 0 – 1 V aralığında 2 A/g akım yoğunluğunda 10000 döngü boyunca çalışılmıştır. 10000 döngü sonunda başlangıç kapasitansının yalnızca %10'unun azaldığı tespit edilmiştir. XAS yöntemiyle elektrotun kimyasal kararlılığı araştırılmış ve yok denecek kadar az bozunma görülmüştür.



Şekil 2.6 : (a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ yapısı (b) CV eğrileri (c) Şarj/deşarj eğrileri (d) Nyquist eğrisi [67].

Jie Yang ve arkadaşları yeni bir süperkapasitör elektrodu olarak iletken bir ağa sahip tabaka yapılı Co-MOF sentezlediklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.7) [68]. Co-MOF'un tek kristal analiziyle elde edilen yapısı incelendiğinde, Co-MOF'un iki boyutlu tabaka yapısı iki farklı tipteki birbirleriyle kenar paylaşan $[\text{CoO}_6]$ oktahedral zincirlerin μ_3 -OH grubu ile birbirine bağlanmasıyla oluştuğu sözkonusu iki boyutlu yapılarında birbirlerine tereftalat ligantıyla bağlandığı belirlenmiştir. Co-O-Co zincirlerinin yapıboyunca ilerlemesi iletken bir yapı oluşturduğu düşünülmüştür. TEM analizi gerçekleştirildiğinde Co-MOF'un iki boyutlu bir yapıda oluştuğu gözlenmiştir. Co-MOF içeren elektrot aktif malzeme, asitlen siyahı ve PTFE'nin belirli oranda karıştırılması ardından nikel köpük üzerine basılmasıyla hazırlanmıştır. Elektrodun CV eğrileri incelendiğinde anodik bölgede iki pik, katodik bölgede ise bir pik meydana geldiği ve psedokapasitif malzemelerin tipik CV eğrileriyle uyduğu bildirilmiştir. Anodik bölgede yaklaşık 0,23 ve 0,26 V'da gelen iki pikin önce Co(II)'nin Co(III)'e ardından ise Co(III)'ün Co(IV)'e dönüşmesine ilişkin olduğu düşünülmüştür. Katodik

bölgede ise yaklaşık 0,13 V'da bir adet pik bulunduğu gözlenmiştir. Katodik bölgede daha az pik gelmesinin nedeni difüzyon süresinin kısa olmasından kaynaklanabilir. Bu durum kobalt oksit veya kobalt hidroksit'in CV eğrilerindeki katodik bölgede de gözlenebilmektedir. Hazırlanan malzemenin spesifik kapasitans değerleri galvanostatik şarj deşarj eğrileri incelenerek hesaplanmıştır. Co-MOF içerekt elektrot 1 A/g'da 2564 F/g'lık oldukça yüksek bir kapasitans sergilemiştir. 3000. şarj/deşarj döngüsünde başlangıç kapasitansının %95,8'ini koruduğu belirlenmiştir.

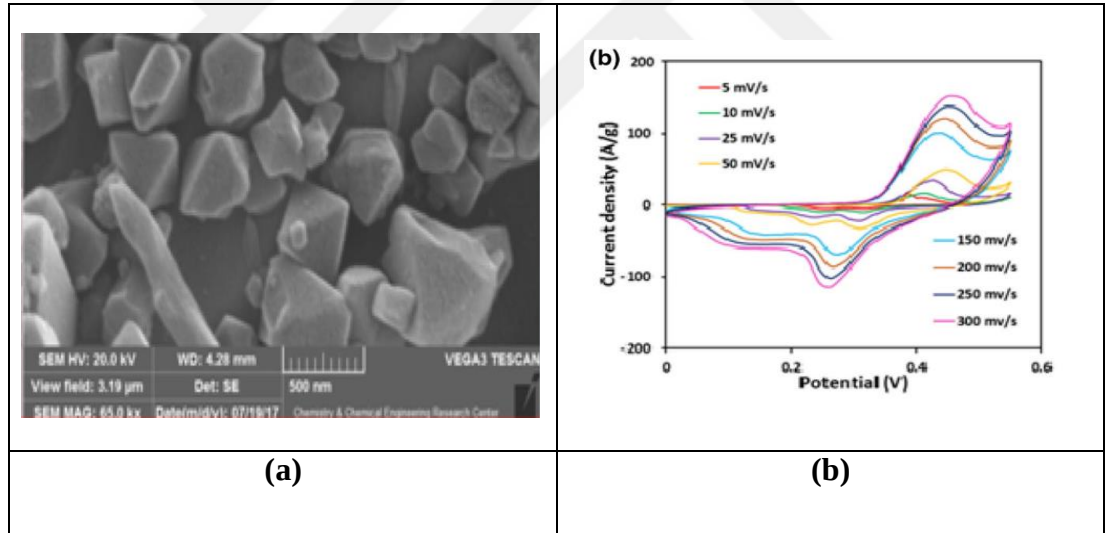


Şekil 2.7 : (a) Co-MOF'un moleköl yapısı (b) TEM görüntüsü (c) CV eğrileri ve (d) Şarj/deşarj ölçümü [68].

Grafen son yıllarda süperkapasitörler uygulamalarında yaygın biçimde kullanıldığı görülmüştür. Grafen'in yüksek iletkenliği, kimyasal/termal kararlılığı ve geniş yüzey alanı açısından süperkapasitörlerde aranan özelliklerdir. MOF'ların elektriksel iletkenliği üzerinde araştırmalar yapılmakla birlikte, büyük çoğunluğunun elektriksel iletkenliği yeterince iyi değildir. Bu durum MOF'ların elektrokimyasal uygulamalarını

sınırlamaktadır. MOF'ları elektriksel iletkenliği daha yüksek olan bir malzemeyle kompozitleştirmek onların iletkenlik sorunu için bir çözüm olarak görülmüştür. Tez çalışmasının literatür özeti bölümünün bundan sonraki kısmında grafen ve MOF kompozitlerinin genel özellikleri ve süperkapasitör uygulamalarına yer verilecektir.

Ali Farisabadi ve arkadaşları Mg^{2+} içeren MIL-101(Cr) bileşiklerinin hidrotermal sentez yöntemiyle hazırladıklarını ardından indirgenmiş grafen oksit ile kompozitleştirdiklerini bildirmişlerdir (Şekil 2.8) [69]. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal özellikleri 6 M KOH içerisinde üç elektrotlu yöntemle araştırılmıştır. 1A/g'da MIL-101(Cr)/rGO'nun kapasitansı 137,46 F/g olarak hesaplanmışken MIL-101(Cr),Mg/rGO'nun kapasitans değeri 261,41 F/g olarak ölçülmüştür. Mg^{2+} iyonu ilavesiyle kapasitans artışının ilave redoks reaksiyonlarıyla sonuçlanmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca aktif karbon kullanarak asimetrik cihaz tasarlanmış söz konusu cihazın 2000 şarjdeşarj döngüsü ardından başlangıçtaki kapasitans değerinin %86'nın muhafaza ettiği sonucuna ulaşılmıştır.



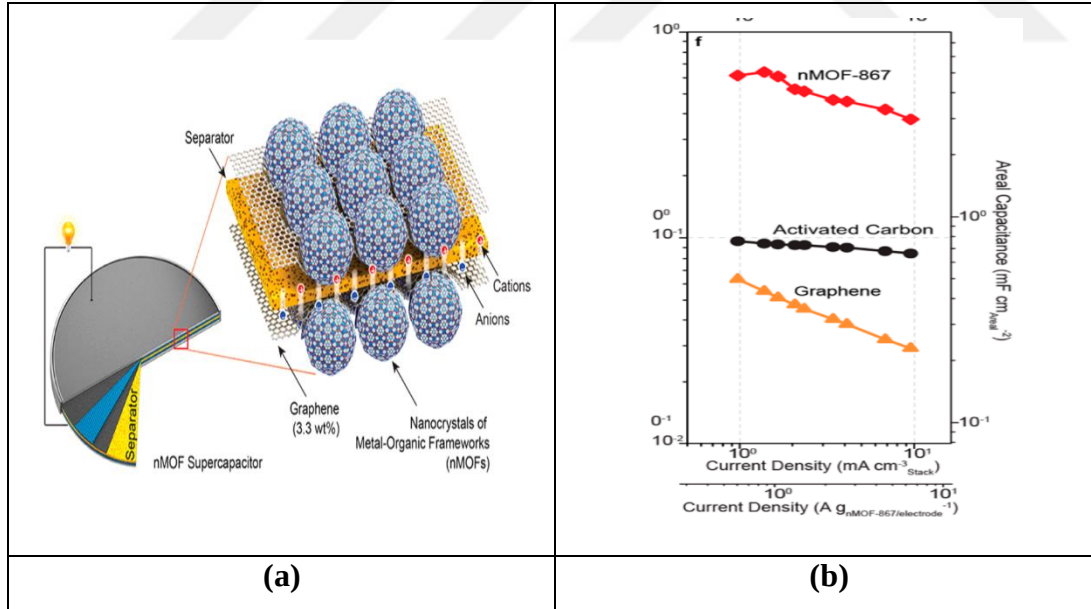
Şekil 2.8 : (a) MIL-101 (Cr, Mg)'nin yüzey görüntüsü (b) CV eğrisi [69].

Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi MOF'ların grafen ile kompozit oluşturması süperkapasitörler için uzun çevrim ömrü ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar oluşturmaktadır.

Çizelge 2.2 : MOF/rGO kompozitlerinin süperkapasitör özellikleri.

MOF/GO	Elektrolit	Akım yoğunluğu/ Tarama Hızı	Spesifik Kapasitans(F/g)	Kaynak
Ni-MOF-5/rGO	1 M KOH	1 mV/s	758	[70]
Ni-BDC/GO	2 M KOH	1 A/g	2192,4	[71]
ZIF-67 türevi LDH/GO Filmi	6 M KOH	1 A/g	273	[72]
ZIF-8/GO	6 M KOH	10 mV/s	400	[73]
ZIF-67/GO	6 M KOH	5 mV/s	252	[73]

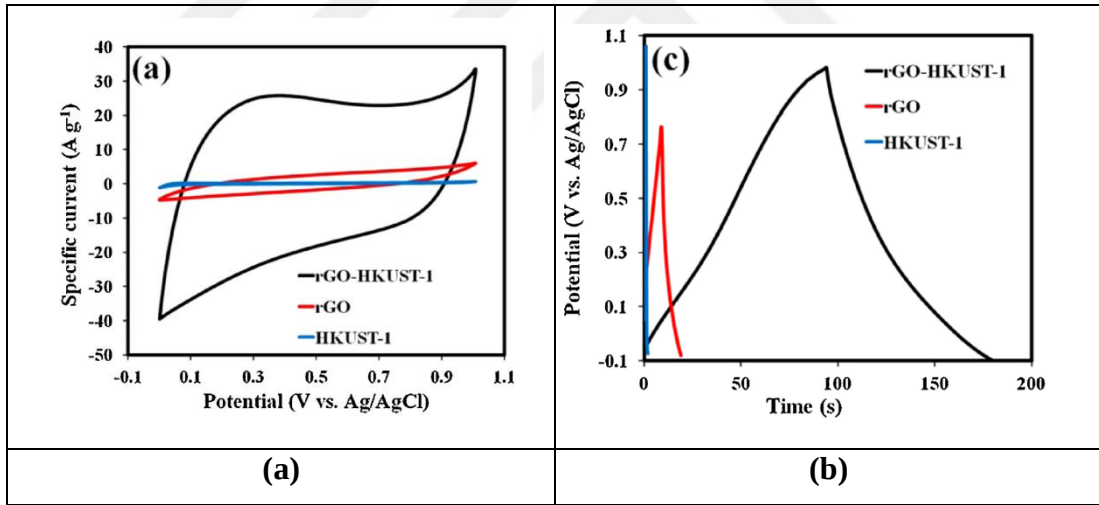
Yaghi grubu nanokristal yapılı 23 adet metal organik kafeslerin süperkapasitör uygulamalarını araştırmışlardır. MOF'lar grafenle katkılanarak film elektrotlar oluşturulmuştur (Şekil 2.9) [74]. Bu 23 MOF arasında en yüksek performansı 5,09 mF/cm² ile Zr içeren MOF'un sergilediği ve ticari olarak süperkapasitör uygulamaları için satılan aktif karbondan altı kat daha yüksek performans sergilediği bildirilmiştir.



Şekil 2.9 : (a) MOF/grafen elektrodunun şematik gösterimi (b) Elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının gösterimi [74].

Pattarachai Srimuk ve grubu indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve HKUST-1 (Hong Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi) ile hazırladıkları kompozit malzemenin süperkapasitör uygulamalarını araştırdıklarını duyurdular (Şekil 2.10) [75].

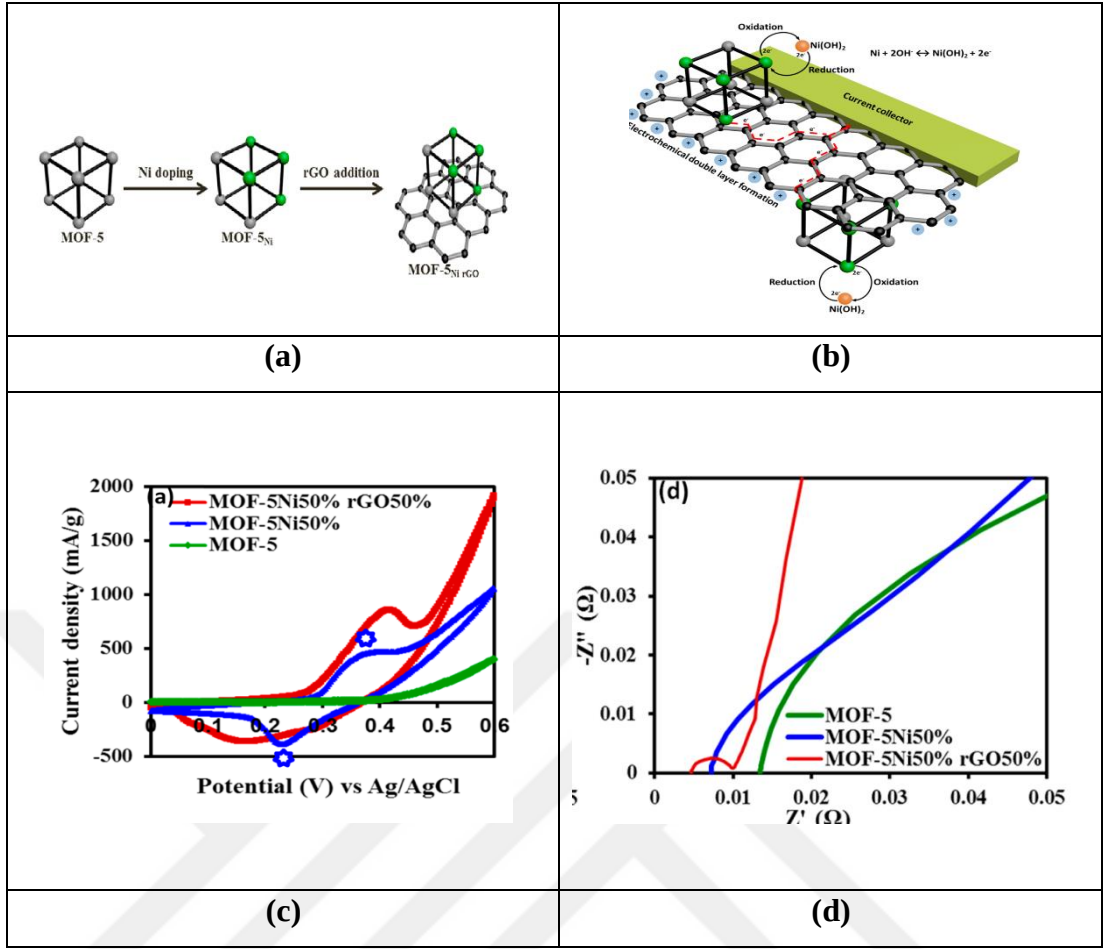
Saf HKUST-1 mikrogözenekli yapıda olup düşük iletkenliği onun elektrokimyasal uygulamasını sınırladığını bu sebeple rGO ile kompozitleştirilerek elektrokimyasal ölçüm için uygun bir elektrot malzemesi tasarlamışlardır. Yeni kompozit elektrot mezogözenekli yapıda olduğu ve iyi elektrokimyasal özellikler sergilediği bildirilmiştir. Kütlece %10 rGO içeren HKUST-1 1241 m²/g'lık yüzey alanına, 0,78 cm³/g'lık gözenek hacmine ve 8,2 nm'lik ortalama gözenek çapına sahiptir. Bu gözenek özellikleri elektrolit iyonlarının yapıya alınması ve geri salınması için uygun olduğu ifade edilmiştir. Kompozit malzeme esnek karbon fiber kağıda kaplanmak suretiyle elektrot hazırlanmıştır. Yarı hücre ile gerçekleştirilen ölçümde kompozit elektrodun kapasitansının elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanılmasıyla 1 A/g'da 385 F/g olduğu, yalnız MOF kullanıldığı durumda ise 0,5 F/g olarak gerçekleştiği ölçülmüştür. Ayrıca hazırlanan kompozit kullanılarak hazırlanan simetrik ve katı-hal süperkapasitörünün spesifik gücü 3,1 kW/kg, spesifik enerjisi ise 42 Wh/kg olarak ölçülmüştür. Ayrıca hazırlanan simetrik kapasitörün 3V'luk motoru 9 dakika boyunca çalıştırdığı belirtilmiştir.



Şekil 2.10 : rGO/HKUST-1 kompozitinin (a) CV eğrileri (b) Şarj/deşarj eğrileri [75].

Banerjee ve grubu Nikel iyonu içeren MOF-5 ile indirgenmiş grafen oksiti etkin bir biçimde kompozitleştirdiklerini ve yeni kompozitin süperkapasitör uygulamalarını araştırdıklarını bildirdiler (Şekil 2.11) [75]. MOF'un varlığı indirgenmiş grafen oksit tabakalarının yeniden istiflenmesini engellemiştir. Yüksek konsantrasyonda rGO uygulandığında MOF kristallerinin daha yüksek miktarda istiflenmiş rGO tabakaları üzerine konumlandığı ifade edilmiştir. Ni içeren MOF-5'de Ni iyonları iki elektron dönüşümünden sorumlu oldukları düşünülmüştür. Elektrolit olarak KOH içerisinde söz konusu iki elektronun Ni iyonu ile Ni(OH)₂ arasında etkin ve tersinir redoks

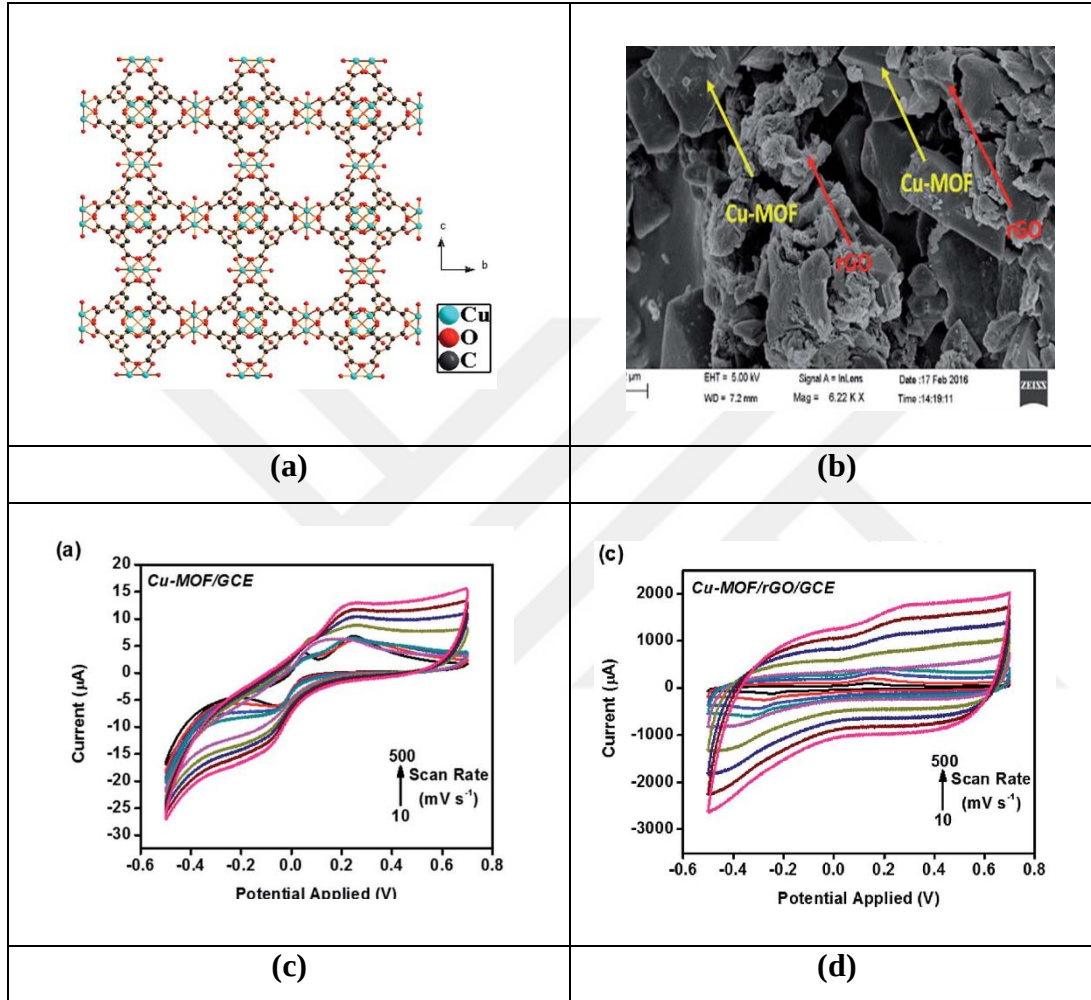
reaksiyonları gerçekleştirdiği önerilmiştir. Genellikle Ni içeren süperkapasitörlerde Ni(OH)_2 ile NiO arasında bir elektron transferine dayalı olduğu için çalışmada gerçekleşen elektron transferi prosesinin ilk kez görüldüğü ifade edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile yük aktarım dirençlerinin MOF-5 için 0,184 ohm, Ni içeren MOF-5 için 0,074 ohm ve rGO/Ni-MOF-5 için ise 0,006 ohm olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak ulaşılan yük aktarım direnci sonuçlarının kütle aktarım direncini etkilemediği düşünülmektedir. Kompozitte rGO bulunmasından kaynaklanan daha düşük yük transfer direncine sahip bu yeni redoks reaksiyonu sayesinde rGO/Ni içeren MOF-5'in kapasitansının 758 F/g olarak hesaplanmıştır. Yalnız MOF-5'in kapasitansı 100 F/g olduğu, rGO ve MOF-5'in fiziksel olarak karıştırıldığı durumda ise kapasitansı 240 F/g olduğu göz önünde bulundurulursa erişilen kapasitans değerinin sinerjik etkinin bir sonucu olarak gerçekleştiği düşünülebilir. Elektrokimyasal olarak aktif olmayan MOF'un rGO ile etkin bir biçimde kompozitleştirilmesi ile malzemenin enerji yoğunluğu 37,8 Wh/kg güç yoğunluğunun ise 227 W/kg olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.11 : (a) MOF-5'e Ni(II) eklenmesi (b) Grafenle kompozitlenmesi (c) kompozitlerin CV ve (d) Nyquist eğrileri [75].

Mohit Saraf ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmada Cu-MOF/rGO sentezlediklerini karakterize edildikten sonra süperkapasitör ve elektrokimyasal olarak nitrit iyonu sensörü uygulamalarının çalışıldığını bildirmişlerdir (Şekil 2.12) [76]. Kompozit malzemenin sentezinde grafen oksit, Hummers yöntemiyle hazırlanmış ardından NaBH_4 kullanarak indirgenmiştir. Cu-MOF ise benzen-1,3,5-trikarboksilik asit ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun difüzyon yöntemiyle sentezlemiştir. Ardından Cu-MOF ve rGO ultrasonik yöntemle etil alkol içinde kompozitlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler MOF içeren malzemenin camı karbon elektrot üzerine kaplanmasıyla hazırlanmış elektrolit olarak 1 M Na_2SO_4 kullanılmıştır. -0.5 – 0.7 V aralığında kaydedilen döngülü voltametri çalışmasında Cu-MOF'un iki adet anodik bir adet ise katodik pik gözlenmiştir. rGO'nun CV eğrisinin ise neredeyse dikdörtgen olduğu ve tipik EDLC davranışı sergilediği görülmüştür. Cu-MOF/rGO'nun CV eğrisinde ise sinerjik etkinin bir sonucu olarak Cu-MOF'den kaynaklanan redoks pikleri ve rGO'dan kaynaklanan dikdörtgensel EDLC tipi eğri'nin görüldüğü ifade edilmiştir. Sentezlenen

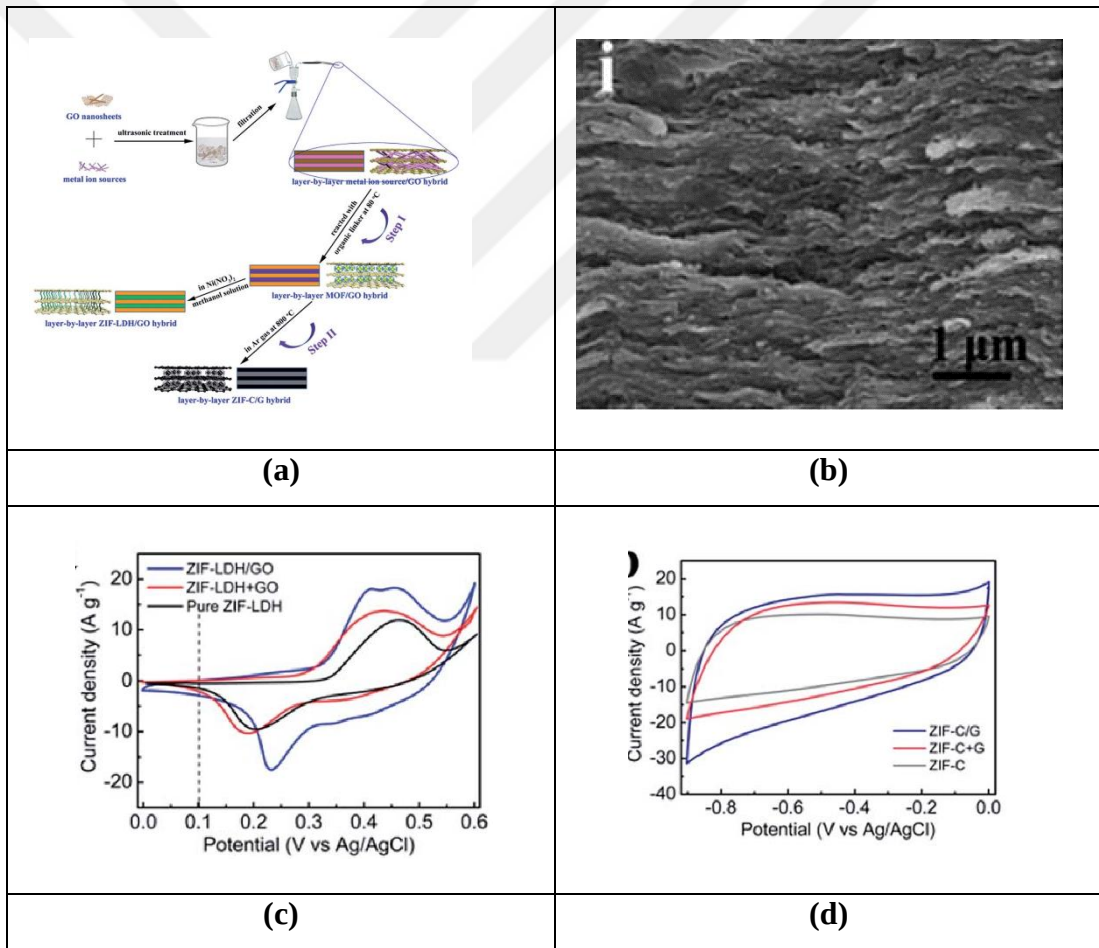
malzemelerin spesifik kapasitansları galvanostatik şarj deşarj ölçümü ile hesaplanmıştır. Buna göre Cu-MOF'un spesifik kapasitansı 85 F/g, rGO'nun 410 F/g, Cu-MOF/rGO'nun ise 685,33 F/g olarak belirlenmiştir. Cu-MOF, rGO ve Cu-MOF/rGO'nun 1000 şarj deşarj döngüsü sonrası kapasitans değerlerinin sırasıyla %62,49, %66,66 ve %71,01'ini koruduğu belirlenmiştir



Şekil 2.12 : (a) Cu-MOF'un 3D yapısının gösterimi (b) rGO/Cu-MOF'un SEM görüntüsü (c) Cu-MOF'un CV eğrisi (d) rGO/Cu-MOF'un CV eğrisi [76].

Dongbo Yu ve grubu başlangıç maddesi olarak suda çözünmeyen metal hidroksit nanoyapılar kullanarak önce metal hidroksitleri grafen tabakaları arasında yerleştirmiş ardından organik ligant ilave ederek tabakalar arasında MOF'lar hazırlamışlardır (Şekil 2.13) [72]. Ardından hazırladıkları ZIF-67/GO'yu Ni(NO₃)₂'ın etanoldeki çözeltisi ile reaksiyona sokarak ZIF-LDH/GO olarak isimlendirilen malzemeler hazırlamışlardır. Karakterize edilen malzemelerin hızlı ve tersinir yük aktarımı ve kütle aktarımına imkân tanıyan gözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. ZIF-LDH/GO kompozitinin

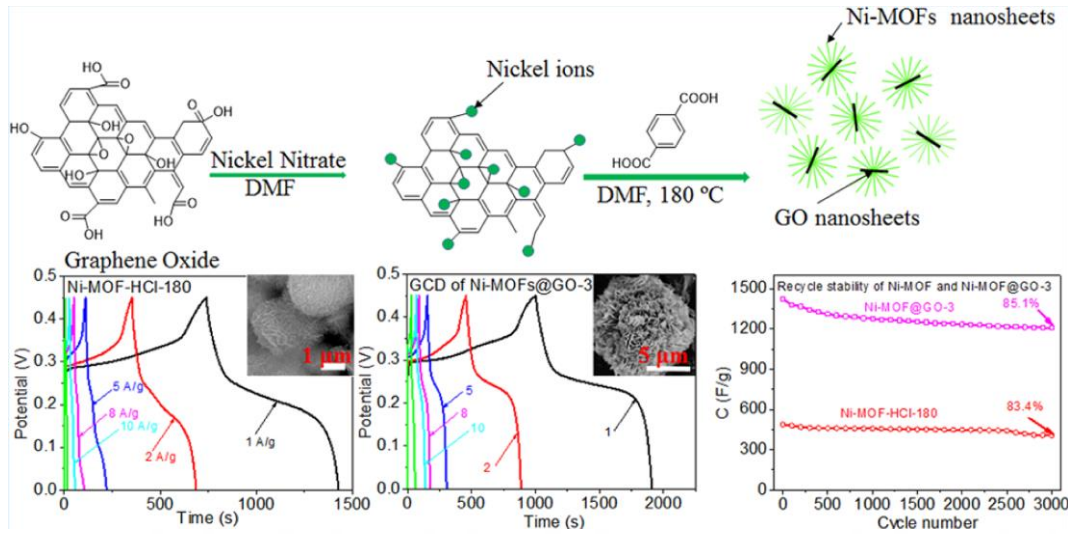
şarjdeşarj ölçümleriyle spesifik kapasitansları hesaplanmış ve 1 A/g'da 904,30 F/g olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan ZIF-C/G'nin spesifik kapasitansının 1 A/g'da 273 F/g olarak ölçülmüştür. ZIF-LDH/GO ve ZIF-C/G'nin şarjdeşarj kararlılıklarının %62,3 ve %70,7 olduğu belirlenmiştir. ZIF-LDH/GO (LDH = Double layered hydroxide), ZIF-8/GO'yu argon atmosferinde piroliz ederek ZIF-C/G hazırlamışlardır. Burada ZIF-LDH/GO'yu pozitif elektrot, ZIF-C/G'yi ise negatif elektrot olarak kullanarak asimetrik süperkapasitör tasarlanmıştır. Asimetrik süperkapasitörün 853,330 W/kg'daki güç yoğunluğundaki enerji yoğunluğu 50,5 Wh/kg olarak ölçülmüştür. Tabakalı yapıların süperkapasitör elektrotlarında umut vaat eden malzemeler olduğu ve bu konuda daha çok araştırma yapılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 2.13 : (a) ZIF/GO yapılarının sentezi (b) Tabakalı yapının SEM görüntüsü (c) ZIF-LDH/GO'nun ve (d) ZIF-C/G'in CV eğrileri [72].

Yingjie Zhou ve çalışma arkadaşları Ni-MOF ile GO kompozitini solvotermal yöntemle sentezlediklerini bildirdiler (Şekil 2.14) [71]. Sentez koşullarının kompozitin morfolojisine, gözenek özelliklerine ve elektrokimyasal özelliklerine etki ettiği

görülmüştür. Solvothermal yöntemle 180 °C'de modülatör olarak HCl kullanılmasıyla elde edilen Ni-MOF'un spesifik kapasitesinin 1 A/g'da 1457,7 F/g olarak kaydedilmiş sözkonusu MOF'a %3 GO ilavesiyle hazırlanan NiMOF/GO'nun ise spesifik kapasitesi 1 A/g akım yoğunluğunda 2192,4 F/g olarak ölçülmüştür. 10 A/g'da gerçekleştirilen 1000 şarjdeşarj döngüsünün ardından Ni-MOF'un %83,5 kararlı olduğu GO/MOF'nun ise %85,1 kararlı olduğu belirlenmiştir. Söz konusu malzemenin üstün elektrokimyasal özellikleri elektrolit etkileşimini yükselten çiçek benzeri morfolojisi veya grafenle kurduğu sinerjik etkiden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

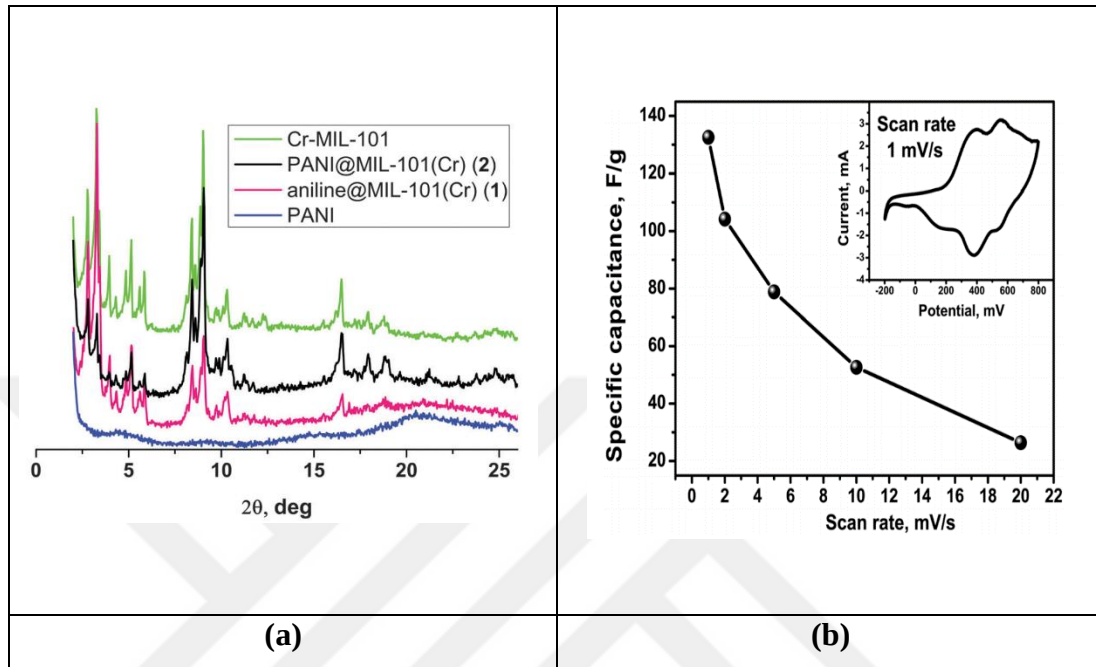


Şekil 2.14 : Ni-MOF/GO kompozitinin oluşumu ve elektrokimyasal özellikleri [71].

Grafenin yanısıra iletken bir polimer olan polianilin (PANI) bileşiğinin tersinir redoks reaksiyonları verebilmesi, iletkenliğinin yüksek olması ve plastik gibi esnek doğası sayesinde elektrokimyasal uygulamalar için ideal aday olarak görülmüş süperkapasitör uygulamaları yoğun olarak araştırılmıştır. Ayrıca grafen ile PANI'nin çeşitli kompozitleri hazırlanmış ve birbirlerinin elektrokimyasal performanslarını arttırdıkları görülmüş ve bu yüzden süperkapasitör uygulamaları detaylı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte tezimizin araştırma konusuna paralel olarak literatür özetinin bundan sonraki ve son kısmı MOF'ların polianilin kompozitleri ve süperkapasitör uygulamalarıyla sınırlandırılmıştır.

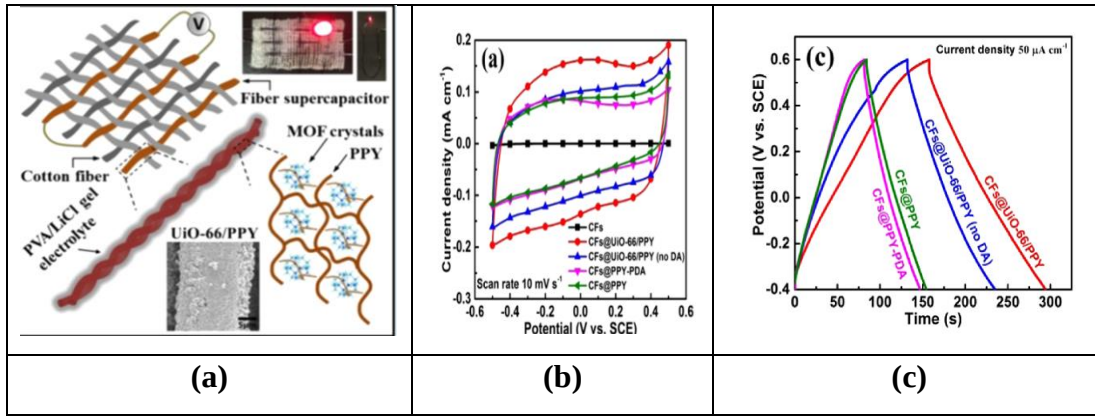
Aliev ve arkadaşları MIL-101 gözenekleri içerisinde polianilin sentezlediklerini ve CO₂ sorpsiyonu ile süperkapasitör özelliklerini araştırdıklarını bildirmişlerdir (Şekil 2.15) [77]. PANI@MIL-101(Cr) olarak isimlendirilen süperkapasitör elektrodunun elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri ile araştırılmıştır. Malzeme üç elektrotlu

sistemde akım toplayıcı olarak iridyum kaplanmış titanyum folyo kullanarak 1 M H_2SO_4 elektrolitte ölçülmüştür. Ölçümde potansiyel penceresi -0,2 – 0,8 V aralığı kullanılmıştır. PANI@MIL-101(Cr) içeren elektrodun spesifik kapasitesinin 135 F/g olarak hesaplanmıştır.



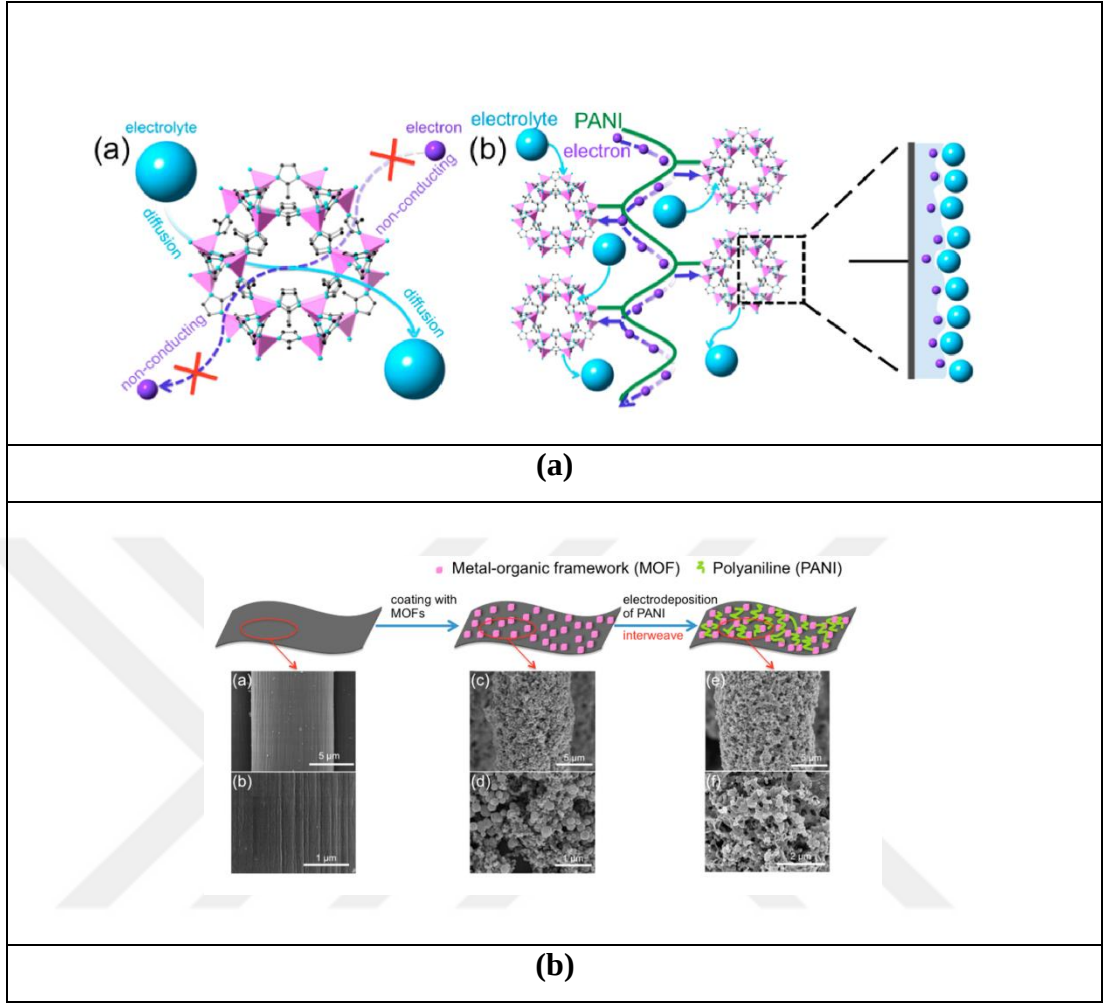
Şekil 2.15 : (a) PANI@MIL-101(Cr) XRD desenleri (b) CV ölçümü [77].

Kai Qi ve grubunun yaptığı çalışmada MOF ve polipirol kompoziti dopamin varlığında tek aşamada elektrobiriktirme yöntemiyle hazırlanmıştır (Şekil 2.16) [78]. Karbon ipliklere öncelikle UIO-66 ve polipirol kompoziti elektrobiriktirme yöntemiyle dopamin varlığında kaplanmıştır. Dopamin elektropolimerizasyon ile polidopamine dönüşerek kompozitin karbon iplik üzerinde kaplanmasını kolaylaştırmıştır. Ayrıca polidopaminin kompozitin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini ve şarj deşarj kararlılığını arttırdığı belirlenmiştir. UIO-66/polipirol kompoziti karbon ipliğe kaplandıktan sonra elektrolit görevi görecektir LiCl/Polivinilalkol ile kaplanmıştır daha sonra söz konusu iplikler bir birine sarılarak tamamı katı halde olan elektrot hazırlanmıştır. Tamamı katı halde olan kumaş yapılı süperkapasitör 0,206 F/cm²'lik mükemmel elektrokimyasal enerji depolama performansı sergilediği bildirilmiştir. 10000 şarj deşarj döngüsünde bile ilk kapasitesinin %89'unu korumayı başarmıştır. Ayrıca kumaş yapılı olduğu için eğilip bükülebilir bir yapıdadır ve bu eğip bükme işlemlerinde kapasitif özelliğini yitirmez. Söz konusu fonksiyonelliği ile tekstil endüstrisi için biçilmez kaftandır.



Şekil 2.16 : (a) UIO-66/PPy elektrodun hazırlanması (b) CV ölçümleri (c) Şarj /deşarj ölçümü [78]

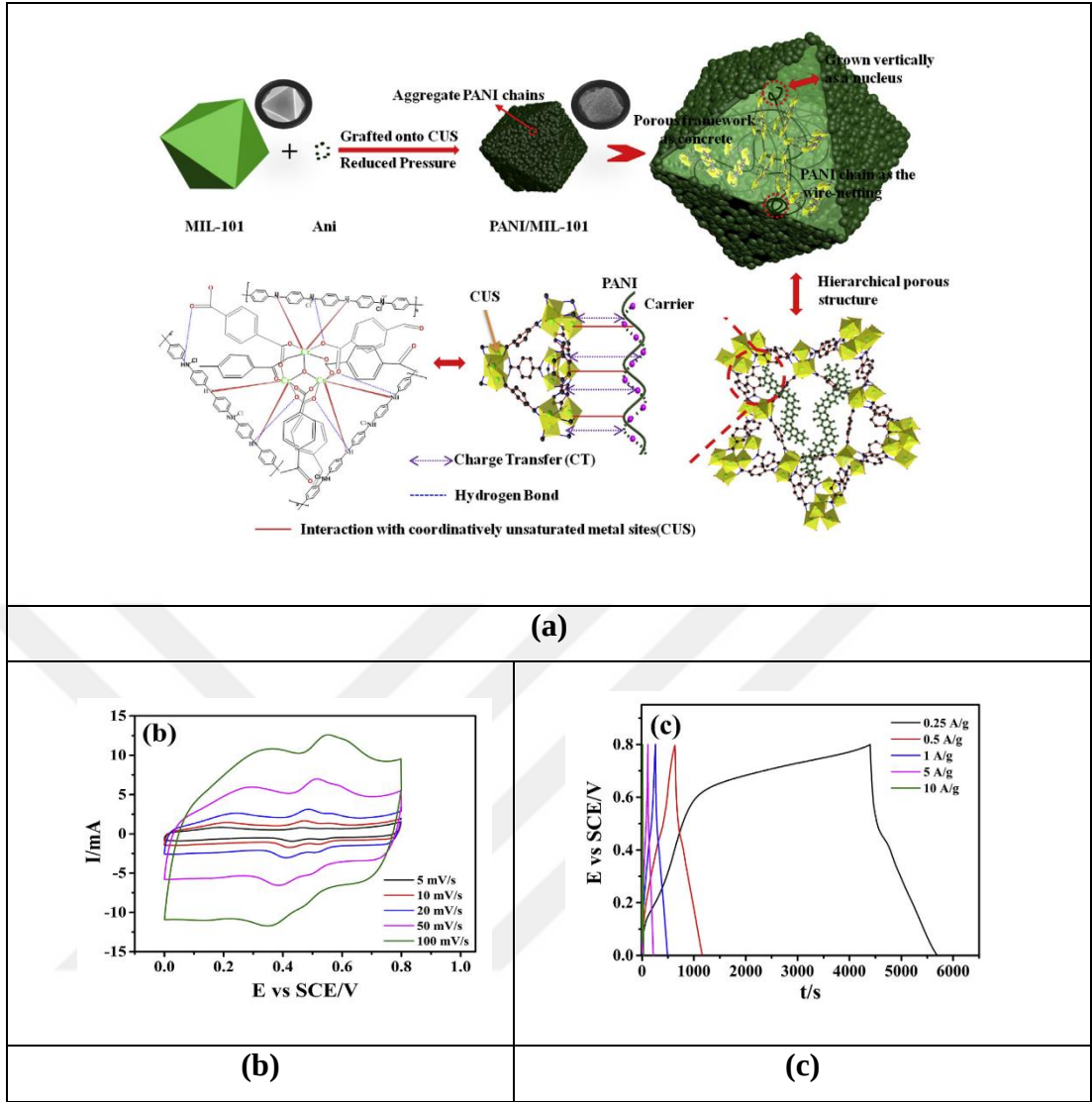
2015 yılında Lu Wang ve arkadaşlar Amerikan Kimya Topluluğu Dergisi (JACS) isimli dergide yaptıkları çalışmada, elektriksel direncini azaltmak amacıyla MOF'lar iletken polimer olan polianilin zincirleriyle elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle sarılmıştır (Şekil 2.17) [79]. MOF'ların elektrokimyasal uygulamalarında elektrolit ile etkileşebildikleri halde iletkenlikleri yeterli seviyede olmadığı için elektronla etkileşemez dolayısıyla onların zayıf iletkenliği elektrokimyasal özelliklerini sınırlamaktadır. Söz konusu çalışmada MOF'ların elektriksel iletkenliklerini arttırmak için karbon kumaş üzerinde ZIF-67 sentezlenmiş ardından üzerinde elektrokimyasal yöntemle PANI biriktirilmiştir. PANI-ZIF-67-CC olarak isimlendirilen esnek kompozit malzemenin süperkapasitör özellikleri üç elektrotlu hücrede elektrolit olarak 3 M KCl araştırılmıştır. CV ölçümünden edilen sonuca göre 10 mV/s'lik tarama hızında 2,146 F/cm² (371 F/g) kapasitansa ulaştığı belirlenmiştir. Yalnız başına PANI-CC'un spesifik kapasitansı 469 F/g'a ulaşmasına ve kapasitansın redoks reaksiyonları üzerinden sağlanmasına karşın ZIF-67 içeren kompozitteki PANI kütlece oranı %1 – 7 arasındadır. PANI-ZIF-67-CC kompozitinin kapasitansının elektrokimyasal olarak PANI'nin sinerjik katkısı olmakla birlikte daha çok EDLC kaynaklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aynı elektrot kullanılarak simetrik ve esnek katı halde bir süperkapasitör cihaz tasarlanıp ölçülmüştür. Cihazın yüzey kapasitansı 35 mF/cm², stack kapasitansı ise 116 mF/cm³'tür. En yüksek enerji yoğunluğu 0,0161 mWh/cm³ olarak hesaplanmışken en yüksek güç yoğunluğu ise 0,833 W/cm³ olarak belirlenmiştir. Tamamen katı olarak hazırlanan esnek süperkapasitör 0,1 mA/cm²'deki 2000 şarj/deşarj döngüsünden sonra bile başlangıçtaki kapasitansının %80'ini muhafaza etmiştir.



Şekil 2.17 : ZIF-67'nin PANI ile kompozitlenmesi (a) Şematik gösterim (b) SEM görüntüsü [79].

Quin Wang ve arkadaşlarının *Electrochimica Acta* dergisinde raporladıkları çalışmada MIL-101(Cr) gözeneklerinde polianilin sentezlenmiştir (Şekil 2.18) [80]. PANI'nin elektronca zengin imin grupları MIL-101 içerisindeki açık metal merkezlerine koordine olarak yük aktarımını kolaylaştırarak elektrokimyasal özelliklerini arttırdığı belirlenmiştir. Kompozitin sentezinde MIL-101 miktarı elektriksel iletkenliği zayıf olduğu için düşük tutulmuştur. PANI miktarı ise belirli bir konsantrasyonda etkili olduğu üzerine çıktığında kompozitlenmeden kaynaklanan sinerjik etkinin azaldığı belirlenmiştir. MIL-101 içeriğinin %20 tutulduğu ve 0,2 M anilin kullanılarak hazırlanan kompozitin spesifik kapasitesinin en yüksek olduğu ifade edilmiştir. Kompozitin elektrokimyasal özellikleri 0 – 0.8 V aralığında çalışılmıştır. PANI içeren elektrotların CV eğrisinde lekoemeraldin'den emeraldin'e ve emeraldin'den pernigranilin arasındaki geçişten kaynaklanan bir çift pik'in görülmesi

beklenmektedir. CV ölçümünde tarama hızının artmasıyla pozitif ve negatif akım değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum kompozitte yüksek tarama hızlarında redoks reaksiyonlarının eksilmesiyle açıklanabilir. PANI/MIL-101 kompoziti 1 A/g'da 633 F/g spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Döngü kararlılığı testleri gerçekleştirilmiş 10 A/g'da ilk deşarj eğrinden hesaplanan kapasitansının %60'ını koruduğu ölçülmüştür. Genellikle, şarj ve deşarjda polimer zincirinde meydana gelen kısıalma ve uzamalardan dolayı polimerlerin döngü kararlılıkları genellikle zayıf olarak gerçekleşmesi beklenmektedir. Katı olarak karbon kumaş üzerine hazırlanan simetrik süperkapasitör cihazı için elektrolit olarak PVA/H₂SO₄ kullanılmıştır. Cihazın spesifik kapasitansı 0,5 A/g'da 80 F/g olarak hesaplanmıştır. 10000 şarj deşarj döngüsü ardından ilk kapasitansının %81'ini koruduğu belirlenmiştir.

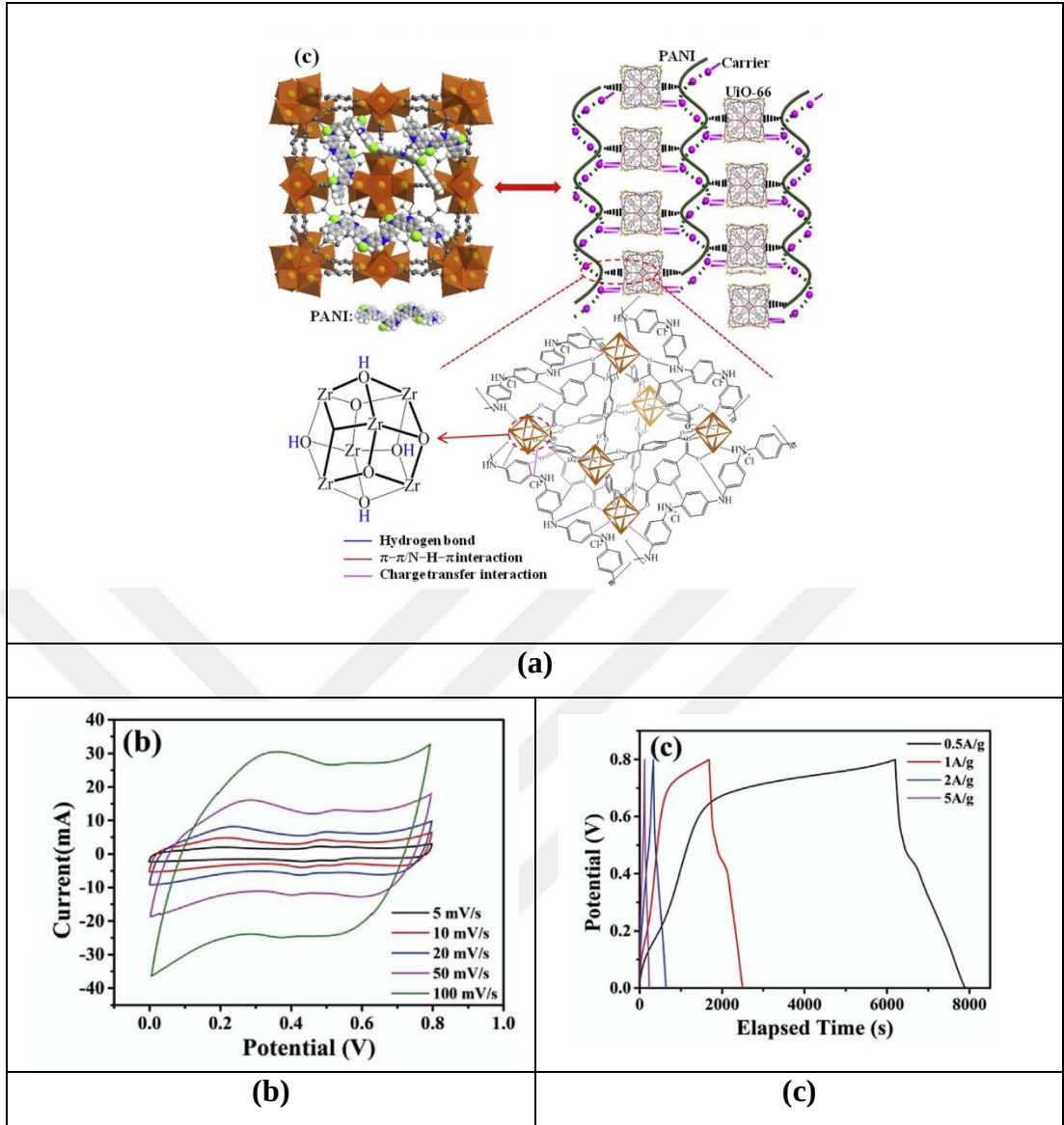


Şekil 2.18 : (a) MIL-101/PANI kompozitinin hazırlanması (b) CV eğrisi ve (c) Şarj/deşarj eğrisi [80].

ShuaiNan Guo ve grubunun 2016'da yayınladıkları çalışmada, süperkapasitör uygulamalarında araştırmak üzere sandviç yapılı MOF/PANI kompozitini sentezlediklerini bildirdiler [81]. 8-hidroksikinol ve $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bir Zn-MOF sentezlenmiş ardından piroliz edilerek karbon hazırlamıştır. Daha sonra MOF'dan elde edilen karbon üzerinde PANI kimyasal yükseltgenme polimerleşmesi yöntemiyle hazırlanmıştır. Karbon/PANI titanyum mesh üzerinde elektrot olarak hazırlanmıştır. Ardından $-0,2 - 0,8$ V aralığında CV yöntemiyle elektro kimyasal özellikleri araştırılmıştır. CV eğrilerinden karbon ile kompozitleştirilen PANI'nin CV alanının genişlediği görülmüştür. Gerçekleştirilen elektrokimyasal iyileşme üç başlıkta toplanmıştır. Bunlar, karbonize MOF ilavesiyle kompozitin elektriksel iletkenliği artmıştır. Sandviç yapılı kompozit elektronun geçiş mesafesini ve elektrolitin

difüzyon direncini azaltmıştır. Göreceli olarak narin yapılı polianilin şarjdeşarj süreçlerinde MOF'dan türetilen karbon tarafından korunmuştur. Şarjdeşarj ölçümlerinde simetrik ve doğrusal eğriler yüksek performans sergilediği belirtilmiştir. Sandaviç yapılı karbon/PANİ kompozitinin 1 A/g'da 477 F/g'lık spesifik kapasitans sergilediği Döngü kararlılığı testleri gerçekleştirilmiş 100 döngü sonundaki kaybın %10 civarında olduğu belirlenmiştir.

Journal of Power Sources (Güç kaynakları dergisi)'nde yayınlanan bir çalışmada, zirkonyum iyonu içeren MOF ailesinden UIO-66 gözenekleri içerisinde PANİ sentezlenmiştir (Şekil 2.19) [82]. PANİ ve UIO-66'nın kompozitleşmesi neticesinde sinerjik etkiden dolayı elektrokimyasal özelliklerinde iyileşme gerçekleşmiştir. 0,2 M anilin çözelti kullanıldığında %40'e kadar UIO-66 ilavesiyle kompozitin iletkenliğinin arttığı ancak %40'ın üzerine çıkıldığında kompozitin iletkenliğinin azaldığı belirlenmiştir. Benzer biçimde anilin derişimi 0,2 M'ın üzerine çıkıldığında polianilin zincirleri UIO-66 yerine birbirleriyle etkileşmesinden dolayı sinerjik etki ile kazanılan faydaların kaybolduğı görülmüştür. Hall etkisi ve bant aralığı ölçümü ile PANİ ile UIO-66 arasında gerçekleşen etkileşimlerin $\pi \cdots \pi$ ve $N-H \cdots \pi$ olabileceğı öngörülmüştür. Bu sinerjik etkileşimlerin sonucunda, PANİ'nin konjuge delokalize gruplarının uzunluğunun arttığı ve böylece UIO-66/PANİ kompozitinin yük taşıma kapasitesinin iyileştiğı düşünülmüştür. Buna ilave olarak, gözenekli UIO-66'nın gözeneklerinde yer alan polianilin zincirlerinin kompozitin iletkenliği arttırdığı önerilmiştir. Elektrokimyasal testlerde kompozit 1 A/g akım yoğunluğunda 1015 F/g'e kadar spesifik kapasitans gerçekleştirdiğı ölçülmüştür. Kompozit ayrıca 5000 döngü sonrası kararlılığını %91 korumakta olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.19 : (a) UIO-66/PANI'nin oluşum mekanizması (b) CV ve (c) Şarj /deşarj ölçümü.

3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Deneylerde kullanılan metal tuzları, ligant ve çözücüler analitik saflıkta satın alınmış olup ayrıca saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar, saflık ve marka bilgileri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



Çizelge 3.1 : Sentezde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Sıra	Kimyasal Adı	Safılık	Marka
1	Grafit tozu (C)	%99,9	Sigma Aldrich
2	1,4-benzendikarboksilik asit (H ₂ BDC)	%99	Acros
3	Krom(III)nitrat nanohidrat (Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)	%99	Acros
4	Demir(III)klorür pentahidrat (FeCl ₃ ·6H ₂ O)	%97	Alfa Aesar
5	Potasyum permanganat (KMnO ₄)	%99	Merck
6	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	%30	Carlo Erba Reagents
7	Potasyum hidroksit (KOH)	%85	Merck
8	Anilin	%99,5	Merck
9	Nikel köpük	%99,5	Jiujiang Xingli Beihai Composite Co.
10	Sodyum nitrat (NaNO ₃)	%99	Merck
11	Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄)	%99	Akbel Kimya
12	Amonyum Peroksidisülfat (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	%98	ChemSolute
13	Hidroklorik Asit (HCl)	%37	Fisher Chemical
14	N,N-Dimetilformamit ((CH ₃) ₂ NCOH)	% 99,9	VWR Chemical
15	Etanol(C ₂ H ₅ OH)	%99,9	Merck
16	Hidroflorik Asit (HF)	%48	Merck

Kompozitlerin sentezinde ilk basamakta MOF'lar sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci basamakta ise önce grafitten grafen oksit hazırlanmış ardından MOF'ların başlangıç maddeleri ve grafenin sudaki dispersiyonu yine MOF'ların sentezindeki yöntemle sentezlenerek ikili kompozitler (rGO/MOF) hazırlanmıştır. İkili kompozitlerin karakterizasyonu ile bu basamak tamamlanmıştır. Üçüncü basamakta ise belli miktardaki ikili kompozit yine belli oranlardaki anilin ve amonyum peroksidisülfat'ın asidik çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılarak üçlü kompozitler (rGO/MOF/PANI) elde edilmiştir. Kompozitlerin sentezine ilişkin bilgiler ilerleyen başlıkta detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. MOF'ların Sentezi

Mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanan MIL-101(Cr)-MW, hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Fe) literatürdeki yöntemlerle sentezlenmiştir [26, 83, 84]. Söz konusu MOF'ların sentezine ilişkin detaylar aşağıda verilmiştir.

MIL-101(Cr)-MW Sentezi: 3,20 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (8 mmol), 1,33 g H_2BDC (8 mmol) ve 40 mL deiyonize su 50 mL teflon reaktöre aktarılır çözününceye kadar karıştırılır. Ardında içerisine 290 μL HF (%48) ilave edildikten sonra 45 dakika daha karıştırılır. CEM marka MARS6 model mikrodalga sentez cihazı 600 W mikrodalga enerjisi uygulayarak 30 dakika içinde 230 °C'ye ulaşması ve bu sıcaklıkta 60 dakika beklemesi için programlanır. Soğumasının ardından reaktörler açılarak MIL-101(Cr) süzülerek alınır. Reaksiyona girmeyen H_2BDC kristallerini gidermek amacıyla DMF ve su ile yıkanır. Ardından MIL-101(Cr)'in gözeneklerinde yer alan H_2BDC 'dan gidermek için 400 mg MIL-101(Cr) 50 mL bir şişeye alınarak üzerine 30 mL etanol ilave edilir ve kapağı sıkıca kapatılır ve 120 °C'de 20 saat bekletilir sonra santrifüj yapılarak MIL-101(Cr)-MW izole edilir. Son olarak yapısında yer alan çözücü moleküllerini gidermek amacıyla 80 °C'de gece boyunca kurutulur.

MIL-101(Cr)-HT: MIL-101(Cr)-MW'e benzer biçimde sentezlenir farklı olarak mikrodalga yerine etüvde teflon kaplı asit sindirim bombasında 220 °C'de 8 saat bekletilir.

MIL-101(Fe): 1,350 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,9 mmol) ve 0,412 g H_2BDC (2,5 mmol) 30 mL DMF içerisinde çözülür. Ardından 50 mL teflon kaba içinde asit sindirim bombasına

aktarılır ve 110 °C’de 20 saat boyunca bekletilir. Reaktör oda sıcaklığına geldikten sonra açılır ürün süzülerek alınır. Gözeneklerdeki H₂BDC ligantını bertaraf etmek amacıyla sıcak DMF ve etanol ile yıkanır. Saflaştırılan ürün 150 °C’de kurutulur.

3.2. Kompozitlerin Sentezi

İkili kompozitlerin hazırlanmasında öncelikle grafit tozundan Hummer yöntemi kullanılarak grafen oksit sentezlenmiştir. Daha sonra MIL-101 senteziyle aynı yöntemde, MOF sentezinin başlangıç maddelerini içeren karışıma grafen oksitin sudaki çözeltisi ilave edilerek hazırlanmıştır. İkili kompozitlerin sentezine ilişkin bilgiler aşağıda verilmiştir [85].

Grafen oksit Sentezi: 2 g grafit tozu ile 2 g NaNO₃ 92 mL der. H₂SO₄ içerisinde karıştırılır. Ardından karışımın sıcaklığı bir buz banyosu yardımıyla 0 °C’ye kadar düşürülür ve üzerine 16 g KMnO₄ yavaş yavaş ilave edilir. Bir süre karışımın 0 °C’de karışması sağlandıktan sonra karışımın sıcaklığı 35 °C’ye getirilerek yaklaşık 12 saat boyunca karışması sağlanır. Reaksiyonu tamamlamak için 560 mL deiyonize su ve 12 mL %30’luk H₂O₂ çözeltisi ilave edilir. Süzgeç kağıdı yardımıyla süzülen ham ürün 5 kez 400 mL %5’lik HCl çözeltisi ile 70° C’de yıkanarak MnO₂’in giderilmesi sağlanır. En sonra olarak pH ~7’ye gelinceye kadar saf suyla yıkanır ve kurutulur.

MIL-101 türleri içerisinde %6, %9 ve %11 oranında indirgenmiş grafen oksit bulunacak biçimde sentezlenmiştir. MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Cr)-HT içeren ikili kompozitlerin sentezi için grafen oksit derişimi 1 mg/mL olacak biçimde suda ultrasonik yöntemle dispers edildi. Daha sonra bu homojen dispersiyondan 40 mL alındı ve çizelge 3.2’de verilen miktarda MIL-101’in başlangıç maddeleri olan Cr(NO₃)₃·9H₂O (g), H₂BDC ve HF eklenmiş ve ardından MIL-101’lerin sentezine benzer biçimde sentezlenip ve saflaştırıldı.

Çizelge 3.2 : rGO/MIL-101(Cr) ikili kompozitlerin sentezi için gerekli bileşen miktarları.

Kompozit	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	H ₂ BDC (g)	HF (μL)
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW	1,29 g (~3,2 mmol)	0,53 (~3,2 mmol)	116 (~3,2 mmol)
rGO-9/MIL-101(Cr)-MW	0,83 (~2,0 mmol)	0,34 (~2,0 mmol)	74 (~2,0 mmol)
rGO-11/MIL-101(Cr)-MW	0,66 (~1,65 mmol)	0,276 (~1,65 mmol)	60 (~1,65 mmol)
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	0,772 g (~1,9 mmol)	0,32 (~1,9 mmol)	69 (~1,9 mmol)
rGO-9/MIL-101(Cr)-HT	0,5 (~1,25 mmol)	0,21 (~1,25 mmol)	45 (~1,25 mmol)
rGO-11/MIL-101(Cr)-HT	0,4 (~1 mmol)	0,165 (~1 mmol)	36 (~1 mmol)

rGO/MIL-101(Fe) sentezinde ise Çizelge 3.3’de belirtilen oranlarda grafen oksit, FeCl₃·6H₂O ve H₂BDC karıştırılır ardından MIL-101(Fe) ile aynı koşullarda sentezlenir ve saflaştırılır.

Çizelge 3.3 : rGO/MIL-101(Fe) ikili kompozitlerin sentezi için gerekli bileşen miktarları.

İkili Kompozit	GO	FeCl ₃ ·6H ₂ O	H ₂ BDC (g)
rGO-6/MIL-101(Fe)	0,106 g	1,350 g (5 mmol)	0,412 g (2,5 mmol)
rGO-9/MIL-101(Fe)	0,159 g	1,350 g (5 mmol)	0,412 g (2,5 mmol)
rGO-11/MIL-101(Fe)	0,194 g	1,350 g (5 mmol)	0,412 g (2,5 mmol)

Üçlü kompozitlerin sentezi: rGO-6/MIL-101 içerikli ikili kompozitlerden 222,2 mg alınarak 20 mL etanol içerisinde 30 dakika boyunca sonikasyon uygulayarak dispers olması sağlanır. Üzerine oda sıcaklığında 191 μL anilin yavaş bir şekilde ilave edilir ardından anilini kompozit üzerinde homojen yaymak amacıyla 30 dakika daha sonikasyon uygulanır. Homojen dispersiyona 20 mL 1 M HCl içine 0,12 g amonyum peroksidisülfat ilave edilip homojen görüntü oluşana kadar 12 saat boyunca karıştırılır. Oluşan ürün santrifüjlenerek ayrılır ardından defalarca su ve etanol ile yıkanır ve 60 °C’de kurutulur.

Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu: MOF, ikili kompozitler ve üçlü kompozitlerin yapıları elementel analiz (Perkin Elmer 2400 Series II), FT-IR (Bruker Tensor 27), PXRD (RIGAKU SMARTLAB), FE-SEM (Tescan Mira 3), TEM (Hitachi HighTech HT7700) ve N₂ gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (Quantachrome Autosorb IQ2) yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Elektrokimyasal özelliklerinin ölçümü: MOF, ikili kompozitler ve üçlü kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH

kullanılarak döngülü voltametri (CV), galvanostatik şarj deşarj ve elektrokimyasal empedans ölçümü ile GAMRY Referans 600 marka cihazla araştırılmıştır.

Spesifik kapasitans değerleri CV eğrileri kullanılarak denklem 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{1}{ms\Delta V} \int_{V_a}^{V_c} I(v) dV \quad (3.1)$$

Burada,

$\int I dV$ = CV eğrisinin alanının integrali

ΔV = Voltaj penceresi (V)

M = aktif malzeme kütlesi (g)

s = tarama hızı, mV/s

C_s = Spesifik kapasitans değeri (F/g)

Spesifik kapasitans değerleri kronopotansiyometri yöntemi ile denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{\Delta V * m} \quad (3.2)$$

Burada,

I = Deşarj akımı (A)

Δt = Deşarj süresi (s)

ΔV = Voltaj penceresi

C_s = Spesifik kapasitans (F/g)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez

Tez çalışması kapsamında yapılan sentezlerde literatürdeki yöntemler dikkatli bir biçimde incelenerek tasarlanmıştır. Geniş gözenek penceresine sahip malzemelerle elektrotlit iyonlarıyla daha kolay etkileşebilmektedir. Tez kapsamında araştırılmak üzere oldukça gözenekli ve kimyasal olarak kararlı MIL-101 serisi MOF'lar elektrokimyasal uygulamalarda araştırmak için özellikle seçilmiştir. MOF yapısında yer alan metal iyonlarının redoks tepkimeleri sayesinde farklı elektrokimyasal özellikler sergilediği bilinmektedir. Aynı kafes yapısında farklı metal iyonları içeren MIL-101(Cr) ve MIL-101(Fe) sentezlenmiştir. Tezde çalışılan malzemelerin sentezi üç basamakta ifade edilebilir. İlk basamakta MIL-101 serisinden MIL-101(Cr) ve MIL-101(Fe) olmak üzere iki farklı MOF sentezlenmiştir. Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemiyle farklı gözenek yapısında ve farklı parçacık boyutlarında MOF'lar elde edilebilmektedir. Sentez yönteminin parçacık üzerine etkisini araştırmak amacıyla MIL-101(Cr) hidrotermal ve mikrodalga olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiş ve MIL-101(Cr)-MW, MIL-101(Cr)-HT olarak isimlendirilmiştir. MOF'lar elektrokimyasal uygulamalarının önündeki engellerden biri elektriksel iletkenliklerinin düşük olmasıdır. Tez çalışması kapsamında sentezlenen MIL-101 serisi MOF'ların iletkenliğini arttırmak amacıyla düşük miktarlarda indirgenmiş grafen oksit ile kompozitleştirilmiştir. Kompozitleşme tepkimesi MIL-101'ler ile aynı yöntemle yalnızca ortamda %6, %9 ve %11 oranlarında Hummer yöntemiyle hazırlanan grafen oksit ilave edilerek hazırlanmıştır. Sentezlenen ikili kompozitler rGO-6/MIL-101(Cr)-MW, rGO-9/MIL-101(Cr)-MW, rGO-11/MIL-101(Cr)-MW, rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-9/MIL-101(Cr)-HT ve rGO-11/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Fe), rGO-9/MIL-101(Fe) ve rGO-11/MIL-101(Fe) olarak isimlendirilmiştir. İletken polimerler elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan elektrotların elektriksel ve mekanik özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen üçüncü sentez adımı ise %6 indirgenmiş grafen oksit içeren mikrodalga ve hidrotermal yöntemlerle sentezlenen anilin monomerinin

potasyum peroksodisülfat varlığında ikili kompozitler üzerinde oksidatif polimerleşmesiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen üçlü kompozitler rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI, rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI olarak isimlendirilmiştir.

4.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında sentezlenen MOF'lar, ikili ve üçlü kompozitlerin C, H, N içerikleri elementel analiz, MOF'ların yapısındaki ligantlara ait gerilme titreşimleri FT-IR, faz saflıkları XRD, yüzey görüntüleri ve morfolojik özellikleri FE-SEM ve TEM analizleri, gözenek yapıları ve yüzey alanları 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yöntemiyle karakterize edilmiştir. Tüm analizlere ilişkin detaylı bilgiler ve tartışmalar ilerleyen bölümde verilmiştir.

4.2.1. Elementel Analiz

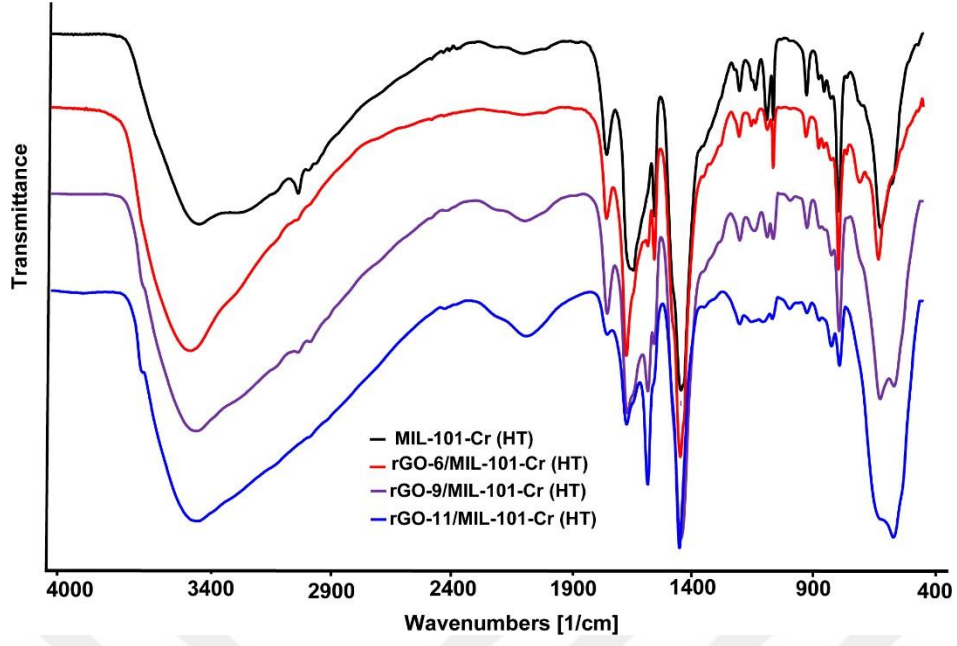
Hazırlanan MOF'ların kapalı formülleri ve kompozitlerin içerikleri elementel analiz yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 4.1). MIL-101(Cr)-HT'nin kapalı formülünün $\{Cr_3(\mu-O)(\mu-F)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 14H_2O\}_n$ olduğu belirlenmiştir. MIL-101(Cr)-MW'nin kapalı formülünün $\{Cr_3(\mu-O)(\mu-F)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O\}_n$ olduğu belirlenmiştir. MIL-101(Fe)'in kapalı formülünün $\{Fe_3(\mu-O)(\mu-Cl)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O\}_n$ olduğu hesaplanmıştır. MIL-101(Fe)'in elemental analizi sonuçlarında gözlenen azotun varlığı çözücü olarak kullanılan DMF'den kaynaklanabilir. İkili kompozitlerde grafen miktarının artmasıyla karbon içeriklerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak sentezde kullanılan grafenden daha düşük miktarda grafen varlığı gözlenmiştir. Üçlü kompozitlerde ise PANI ilavesiyle ortamdaki azot içeriğinin oluştuğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 : MIL-101 ve kompozitlerinin elementel analiz sonuçları.

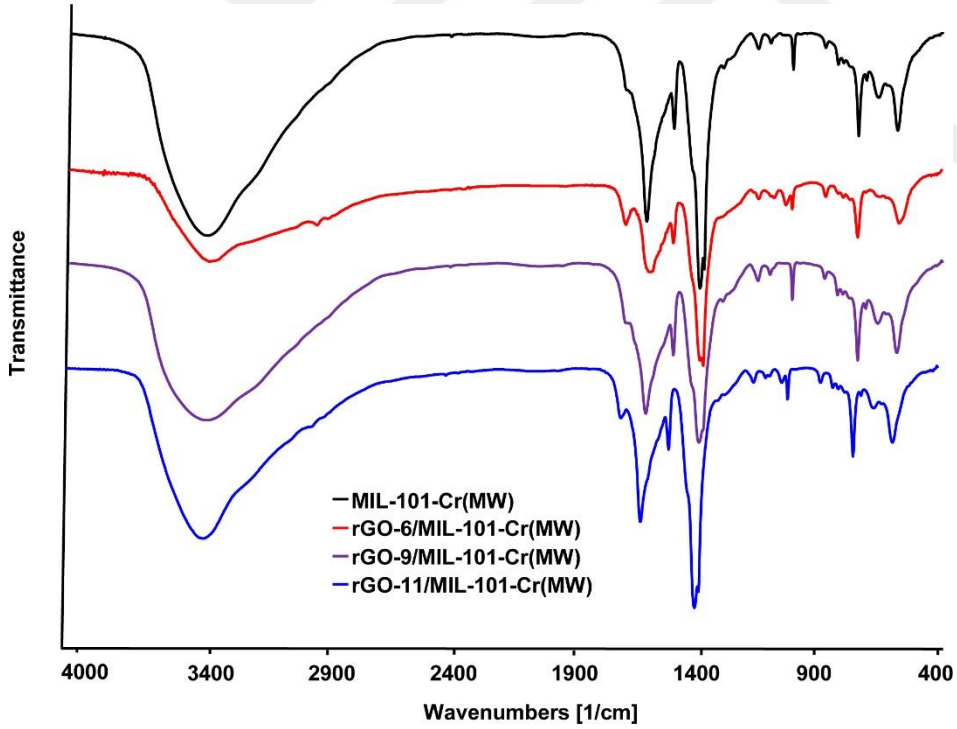
Malzeme	%C	%H	%N
$\{Cr_3(\mu-O)(\mu-F)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 14H_2O\}_n$	29,67	4,56	-
MIL-101(Cr)-HT	28,63	4,53	-
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	31,23	3,98	-
rGO-9/MIL-101(Cr)-HT	31,46	3,22	-
rGO-11/MIL-101(Cr)-HT	32,52	3,57	-
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI	34,85	5,69	2,92
$\{Cr_3(\mu-O)(\mu-F)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O\}_n$	38,16	2,67	-
MIL-101(Cr)-MW	38,27	4,48	-
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW	41,27	4,33	-
rGO-9/MIL-101(Cr)-MW	42,24	4,14	-
rGO-11/MIL-101(Cr)-MW	43,61	3,82	-
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI	45,60	4,98	3,77
$\{Fe_3(\mu-O)(\mu-Cl)(\mu-BDC)_3(H_2O)_2\} \cdot 2H_2O\}_n$	36,80	2,57	
MIL-101(Fe)	35,74	3,77	1,53
rGO-6/MIL-101(Fe)	39,84	3,70	1,89
rGO-9/MIL-101(Fe)	40,34	3,63	2,01
rGO-11/MIL-101(Fe)	44,09	3,51	1,76
rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI	45,51	3,59	4,96

4.2.2. FT-IR Analizi

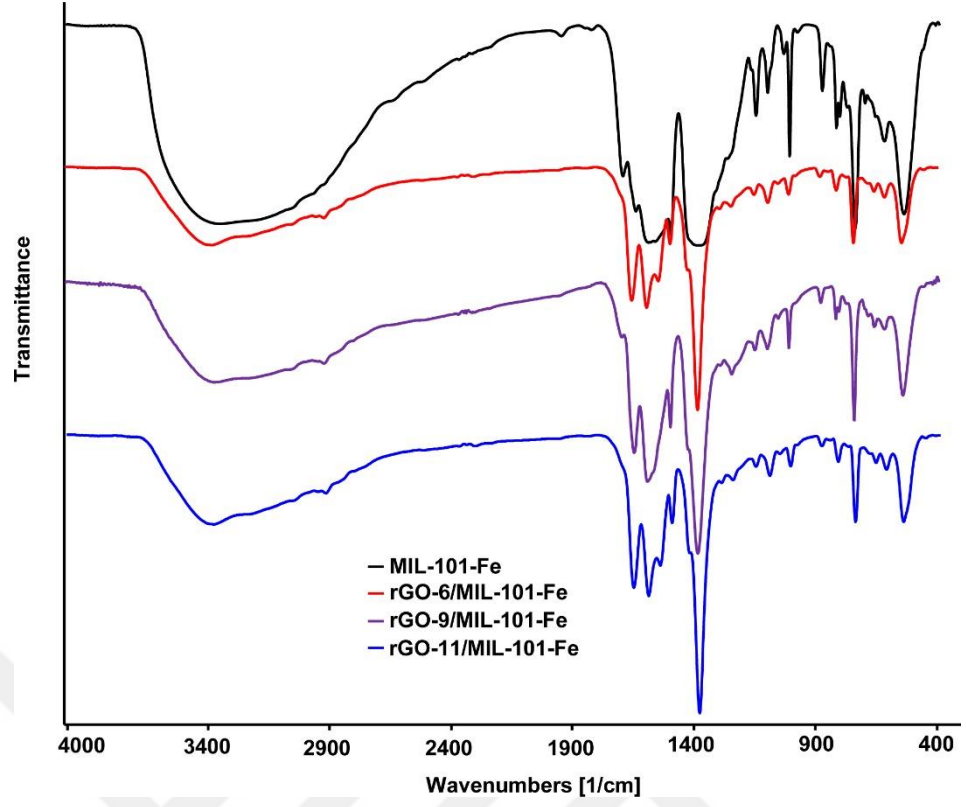
Sentezlenen MIL-101'lerin ve kompozitlerinin FT-IR analizleri 4000 – 400 cm⁻¹'de ve KBr ile pellet yapılarak ölçülmüştür. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi MIL-101'in yapısında yer alan benzen-1,4-dikarboksilat ligantının karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik karbonil gerilme titreşimleri 1600 – 1400 cm⁻¹'de görülmüştür. Grafen veya PANI katkısının çok düşük olmasından dolayı kompozitlerin FT-IR spektrumlarında bu bileşiklere ilişkin yeni bantlar gözlenmemiştir.



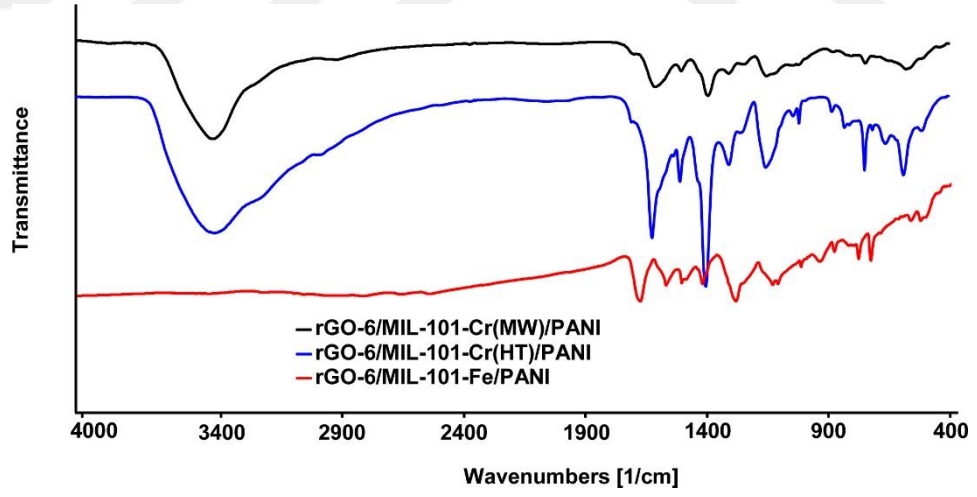
Şekil 4.1 : MIL-101(Cr)-HT ve rGO/MIL-101(Cr)-HT kompozitlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.2 : MIL-101(Cr)-MW ve rGO/MIL-101(Cr)-MW kompozitlerinin FT- IR spektrumları.



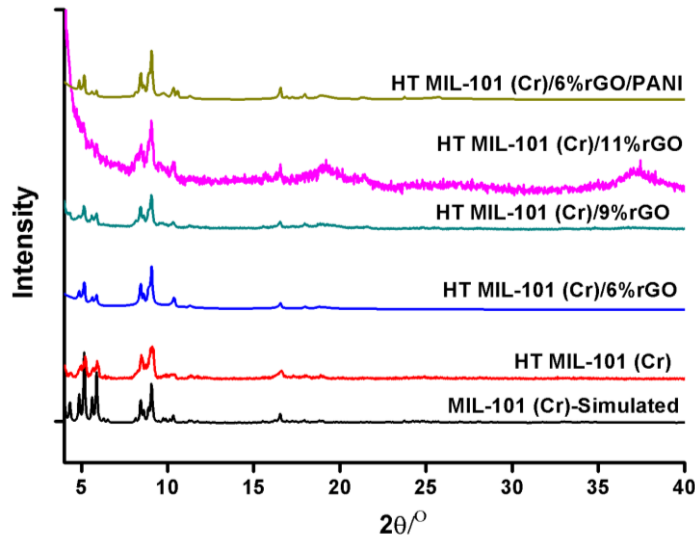
Şekil 4.3 : MIL-101(Fe) ve rGO/MIL-101(Fe) kompozitlerinin FT-IR spektrumları.



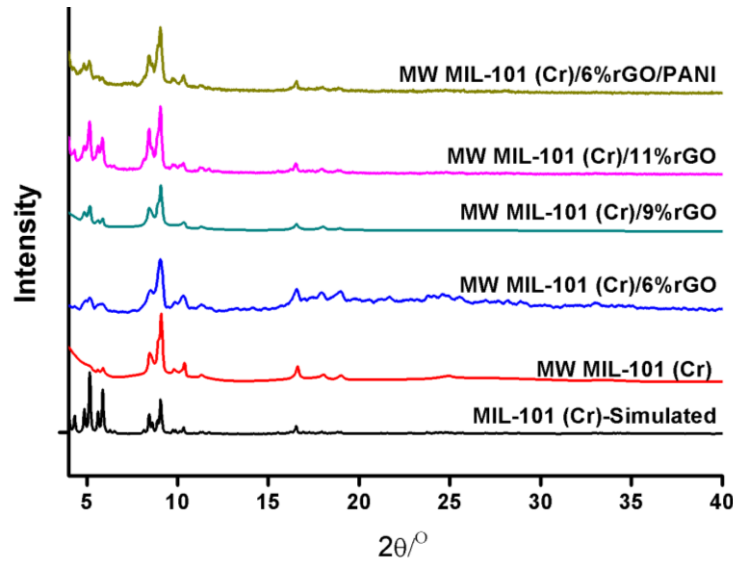
Şekil 4.4 : Üçlü kompozitlerin FT-IR spektrumları.

4.2.3. XRD Analizi

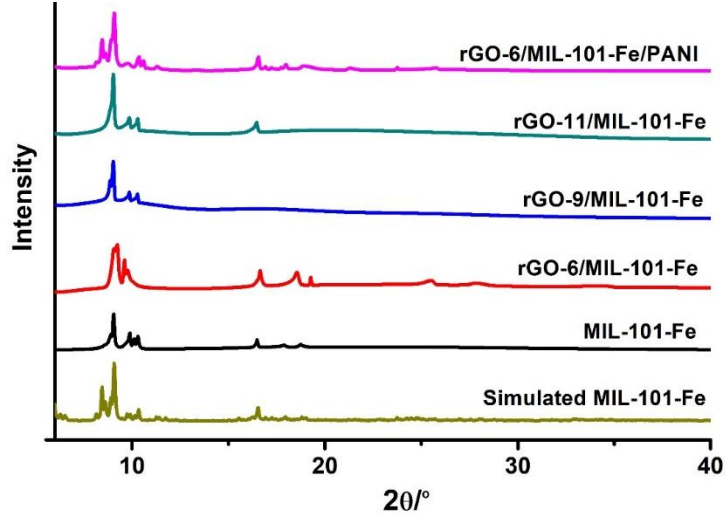
MOF'ların ve kompozitlerinin kristalliklerini tespit etmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. MOF'ların ve kompozitlerin XRD'leri literatürdeki MIL-101'lerin XRD desenleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görüldüğü gibi sentezlenen tüm kompozitlerin XRD desenleri literatürdeki MIL-101'in XRD deseniyle uyumlu olduğu görülmüştür. MIL-101'ler grafen ve polianilin ile kompozitleştirildiğinde kristalliklerini kaybetmedikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 : MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Cr)-HT kompozitlerinin XRD desenleri.



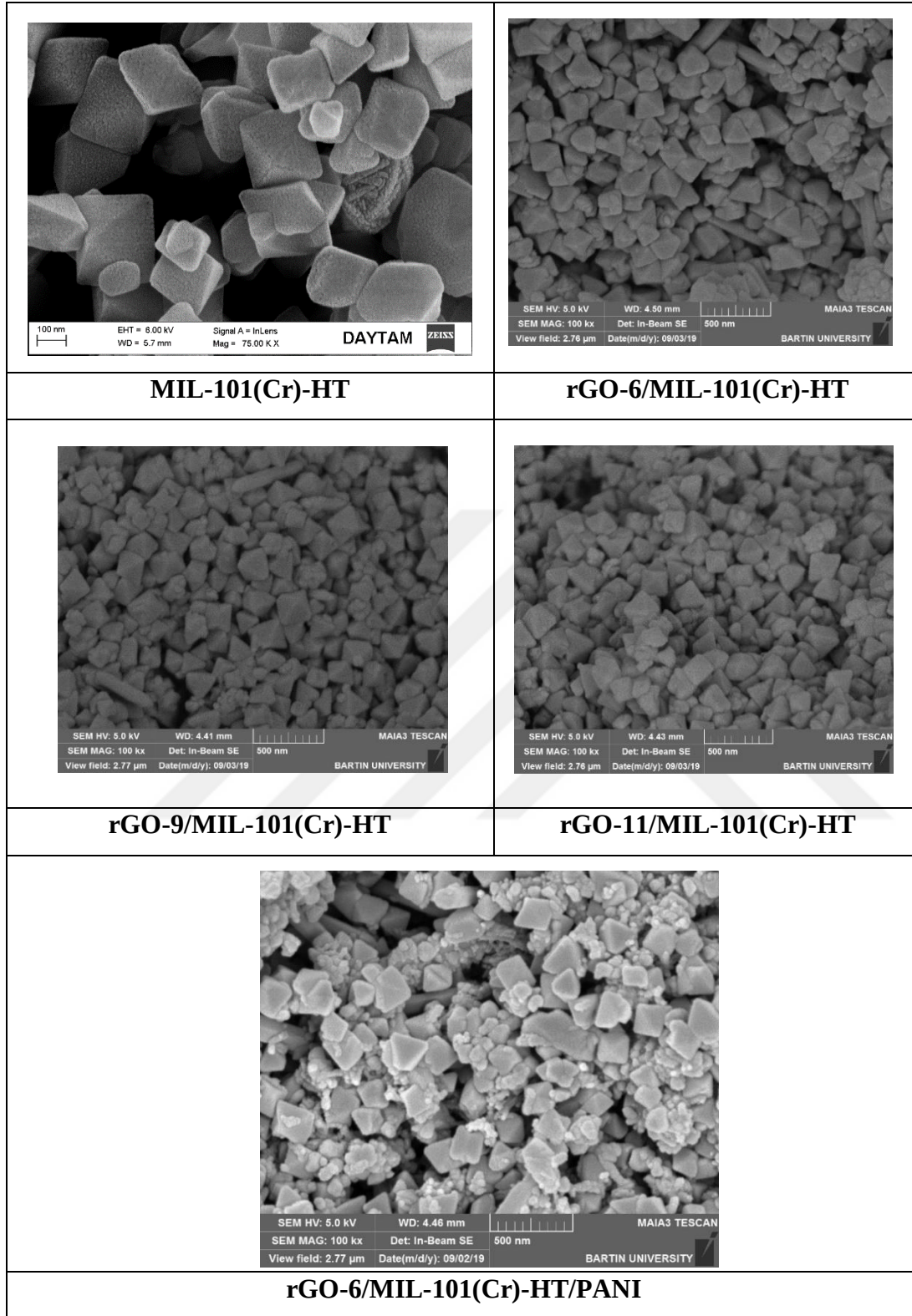
Şekil 4.6 : MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Cr)-MW kompozitlerinin XRD desenleri.



Şekil 4.7 : MIL-101(Fe) ve MIL-101(Fe) kompozitlerinin XRD desenleri.

4.2.4. FE-SEM ve TEM Analizleri

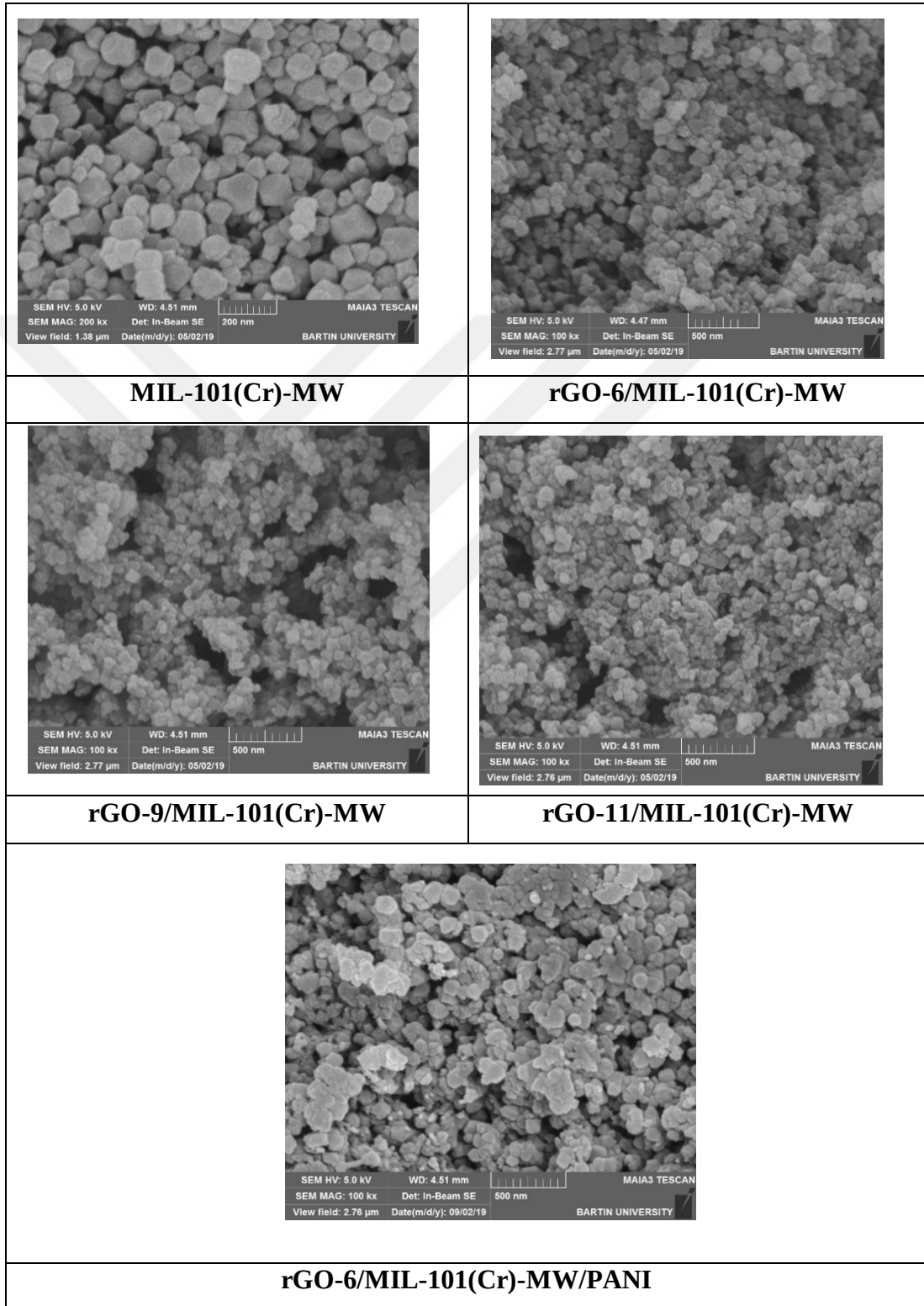
MOF'ların ve kompozitlerinin yüzey özellikleri ve morfolojileri FE-SEM ve TEM mikroskopi yöntemleriyle araştırılmıştır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen MIL-101(Cr)-HT'nin yüzey görüntüsü literatürle uyumludur [86, 87]. Oktahedral yapılı bir morfolojiye sahip olduğu ve 200 – 300 nm aralığında parçacık boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8). MIL-101(Cr)-HT'in grafen içeren kompozitlerinde grafen miktarının düşük olması ve daha büyük grafen parçacıklarının MOF kristallerinin altında kalması sebebiyle doğrudan gözlenememiştir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI kompozitinin FE-SEM görüntüsünde ise nanokristal yapılı MIL-101(Cr)-HT ilave olarak küresel ve amorf biçimli parçacıkların PANI'den kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.8 : MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.

MIL-101(Cr)-MW'in FE-SEM görüntüsü incelendiğinde parçacık boyutunun 100-150 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.9). MIL-101(Cr)-HT'nin grafenli kompozitleriyle benzer biçimde grafenin miktarının çok az ve mikron büyüklüğünde

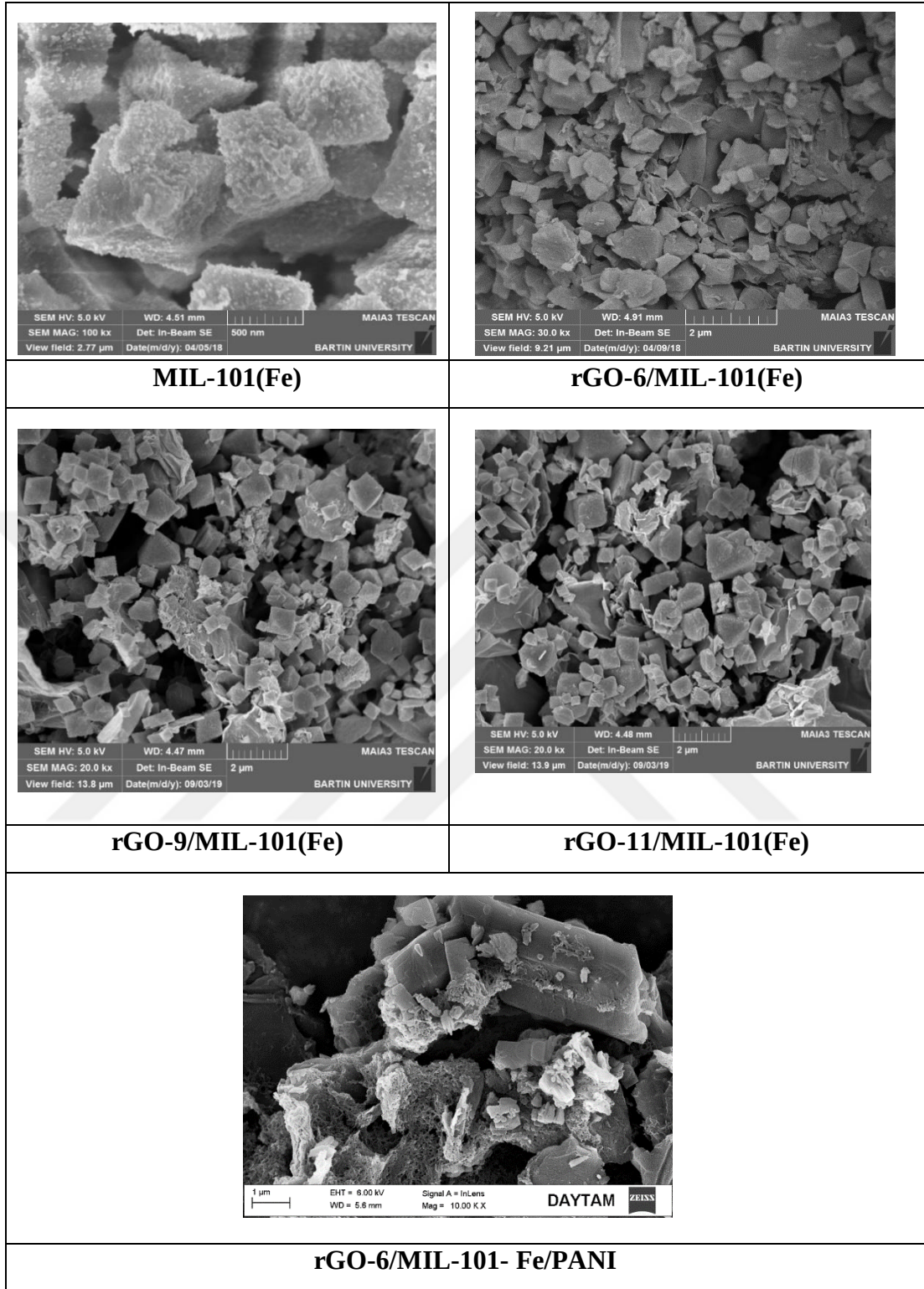
olması sebebiyle MIL-101(Cr)-MW nanokristallerinin altında kalmış olabileceği düşünülmüştür. Üçlü kompozit olarak rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI'nın yüzey görüntüsünde görece küçük ve küresel parçacıkların PANI'den kaynaklandığı öngörülmüştür.



Şekil 4.9 : MIL-101(Cr)-MW ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.

MIL-101(Fe)'in FE-SEM görüntüsü ile parçacık boyutunun 500-700 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.10). MIL-101(Fe)'in grafenli kompozitlerinde MIL-101(Fe) ve grafen benzer parçacık boyutlarında olduğu için grafenin tipik kırışmış yapılar biçiminde FE-SEM'de gözlenmiştir. Üçlü kompozitlerde ise rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nın yüzey görüntüsünde PANI'nın MIL-101(Fe) kristallerine yapışık ağ görünümlü parçacıkların PANI'den kaynaklandığı düşünülmüştür.

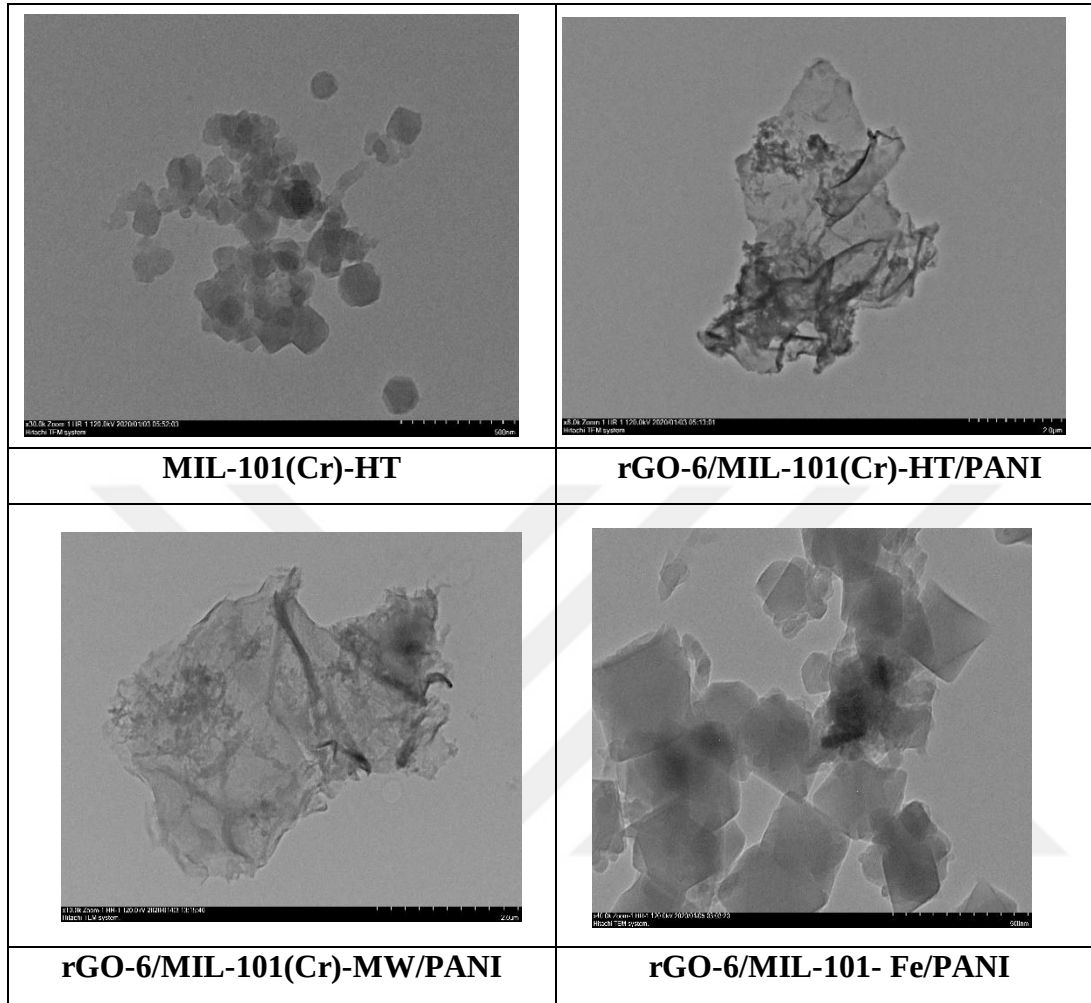




Şekil 4.10 : MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin FE-SEM görüntüleri.

MOF'ların ve üçlü kompozitlerin TEM görüntüleri alınarak kompozitleşme incelenmiştir (Şekil 4.11). MIL-101(Cr)-HT'un oktahedral parçacıkları TEM'den görülebilmektedir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI

ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nın TEM görüntüsünde mikron düzeyinde karakteristik grafen tabakası ve üzerinde MOF nanokristalleri ve PANI'ler görülebilmektedir.



Şekil 4.11 : Üçlü kompozitlerin TEM görüntüleri.

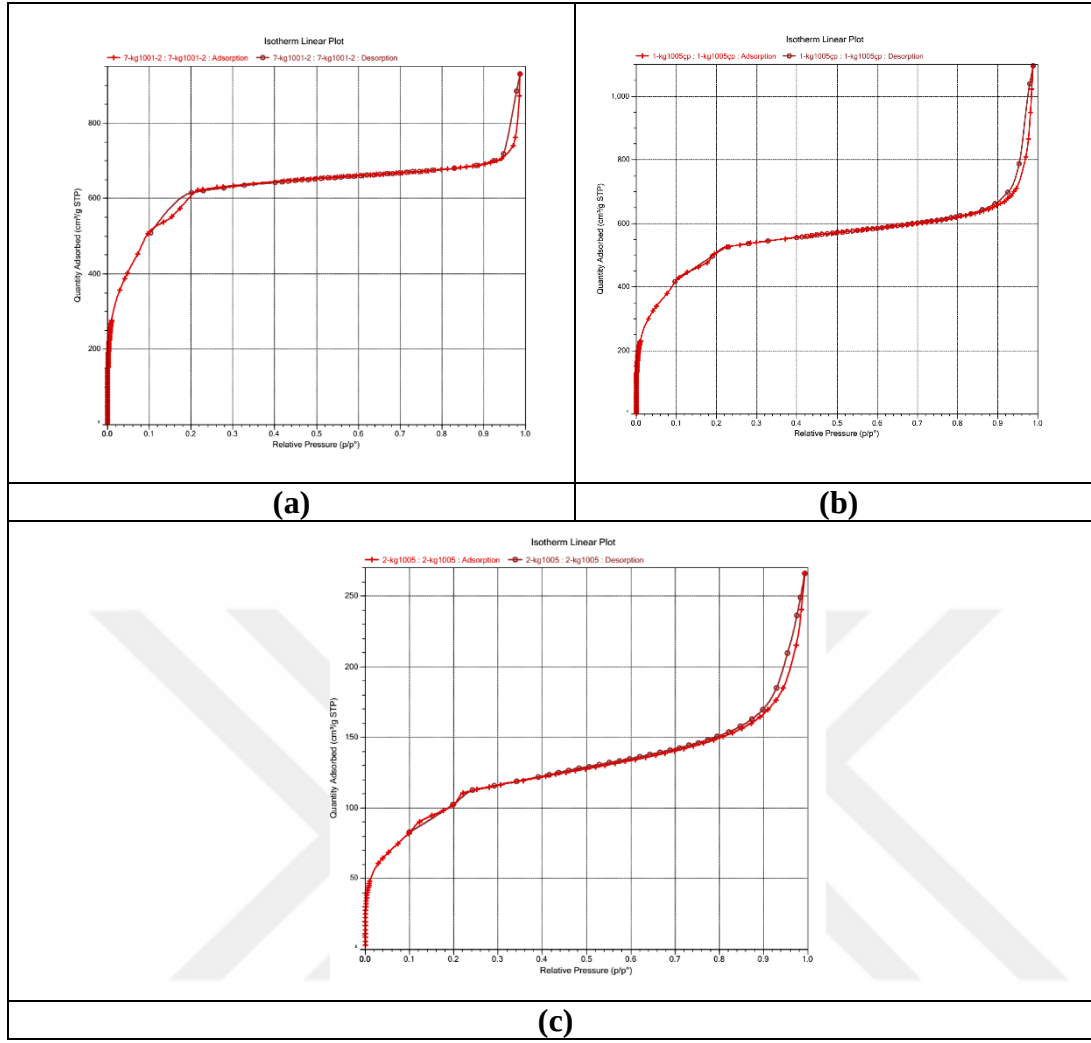
4.2.5. Yüzey Alanı Ölçümü

MOF'lar ve kompozitlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutları 77 K'de gerçekleşen N₂ gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri MIL-101(Cr)-HT ve kompozitleri için Şekil 4.12'de, MIL-101(Cr)-MW ve kompozitleri için Şekil 4.13'de, MIL-101(Fe) ve kompozitleri için Şekil 4.14'de ve hesaplanan yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutu Çizelge 4.2.'de verilmiştir. MOF'lar ve kompozitleri sentezlendikten sonra sıcak çözücülerle yıkanarak koordinasyona katılmayan ligantlarından arındırılmışlar. Ardından 77 K'deki azot gazı adsorpsiyonu desorpsiyonu analizi öncesi gözeneklerde yer alan çözücülerini gidermek için vakum altında 150 °C'de 8 saat

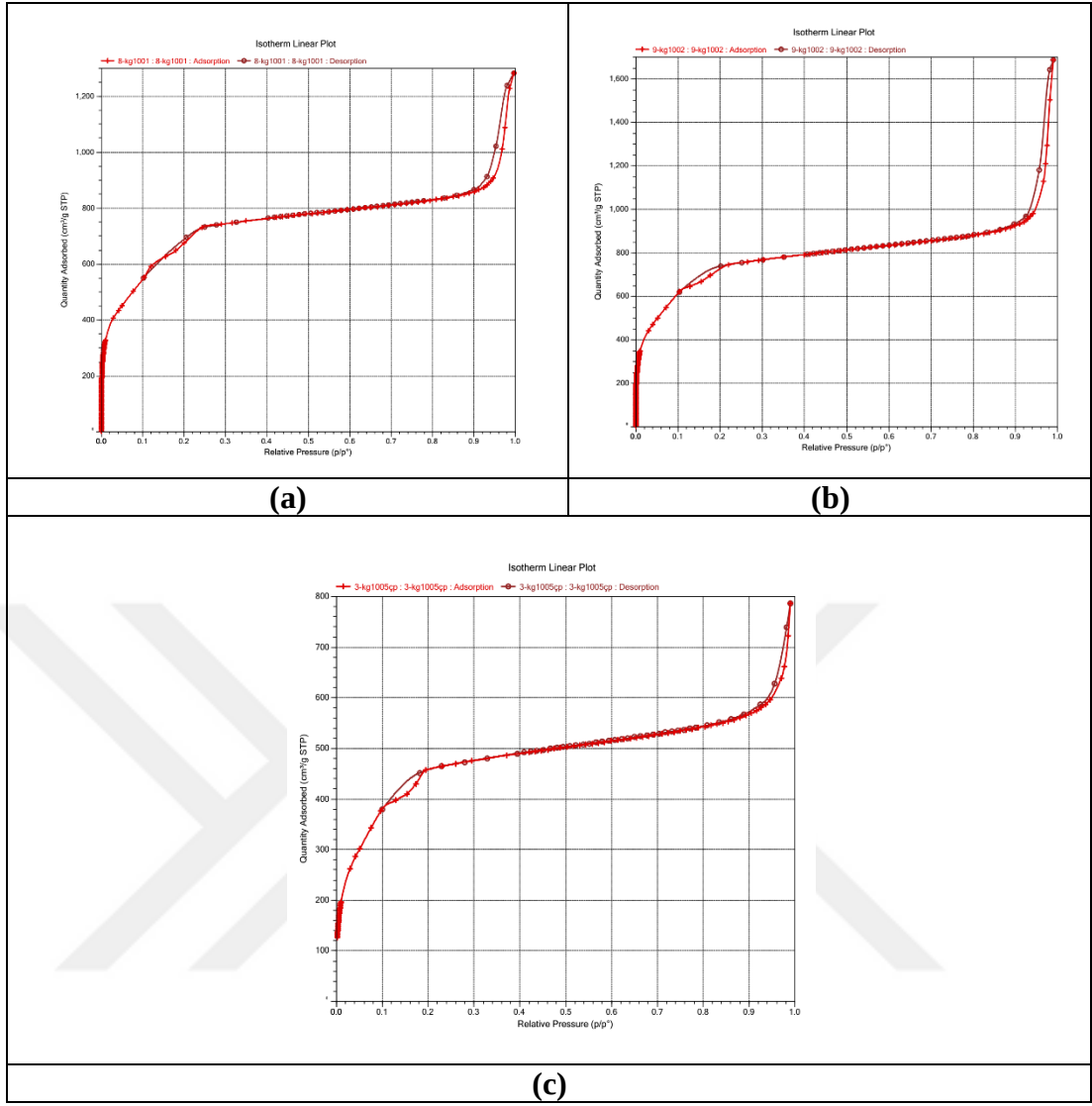
degaz işlemine tabi tutulmuştur. MOF ve kompozitlerinin yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine göre hesaplanmıştır.

MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe) yüzey alanları sırasıyla 2073, 2425 ve 287 m²/g olarak hesaplanmıştır. MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Cr)-MW'nın yüzey alanı literatürle uyumlu olmasına rağmen MIL-101(Fe)'nin yüzey alanı literatürdeki MIL-101(Fe)'den daha düşük olduğu görülmüştür [84, 88].

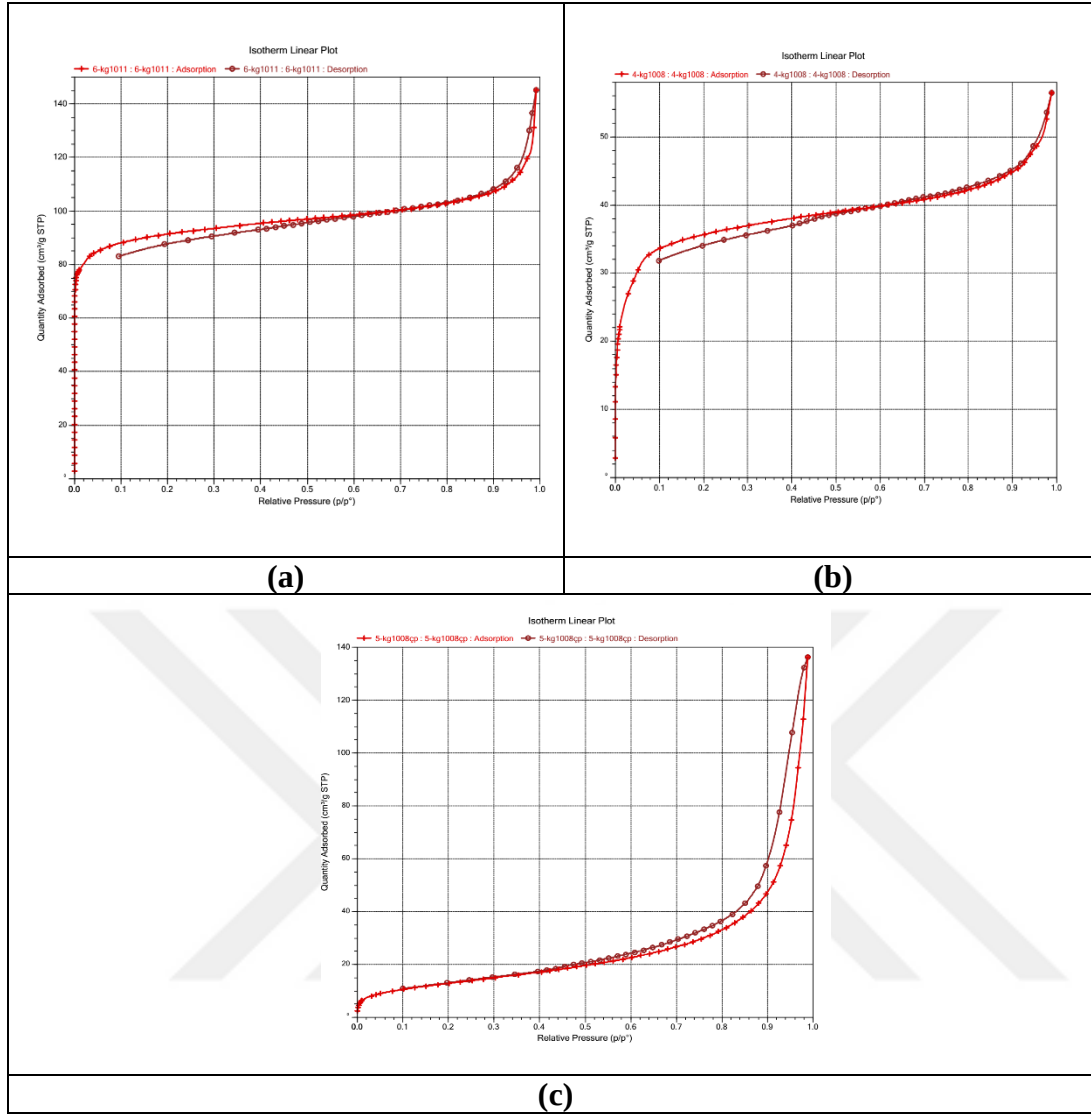
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW, rGO-6/MIL-101(Fe) 1729, 2469 ve 115 m²/g olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan MOF'ları düşük miktardaki grafen ile kompozitleştirildiğinde rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ve rGO-6/MIL-101(Fe)'nin yüzey alanının bir miktar azaldığı rGO-6/MIL-101(Cr)-MW'nın yüzey alanının ise değişmediği görülmüştür. rGO-6/MIL-101(Cr)-MW'nın yüzey alanının azalmamasının sebebi mikrodalga sentezi yönteminde grafenlerin MIL-101(Cr)-MW'nın yüzey alanını azaltmayacak biçimde düzenlenmesinden kaynaklanabilir. İkili kompozitlerin varlığında PANI sentezlenmesiyle hazırlanan üçlü kompozitlerin yüzey alanlarının ikili kompozitlerin yüzey alanlarından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PANI ile yüzey alanının bir miktar düşmesinin sebebi PANI'nin MOF yüzeyini kaplamasından dolayı gözenekleri kısmen kapatmasından kaynaklanabilir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI sırasıyla 1387, 1542 ve 47 m²/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.12 : (a) MIL-101(Cr)-HT (b) rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ve (c) rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI ve kompozitlerinin 77 K'de N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu eğrileri.



Şekil.4.13 : (a)MIL-101(Cr)-MW (b) rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve (c) rGO6/MIL-101(Cr)-MW/PANI ve kompozitlerinin 77 K’de N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu eğrileri.



Şekil 4.14 : (a) MIL-101(Fe) (b) rGO-6/MIL-101(Fe) ve (c) rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI ve kompozitlerinin 77 K’de N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu eğrileri.

Çizelge 4.2 : Malzemelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve boyutunun karşılaştırılması.

Malzeme Adı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
MIL-101(Cr)-HT	2073	1,09	2,11
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	1729	1,11	2,56
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI	1387	0,87	2,41
MIL-101(Cr)-MW	2425	1,41	2,32
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW	2469	1,55	2,51
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI	1542	0,92	2,39
MIL-101(Fe)	287	0,17	2,41
rGO-6/MIL-101(Fe)	115	0,08	2,57
rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI	47	0,11	9,38

4.3. Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri

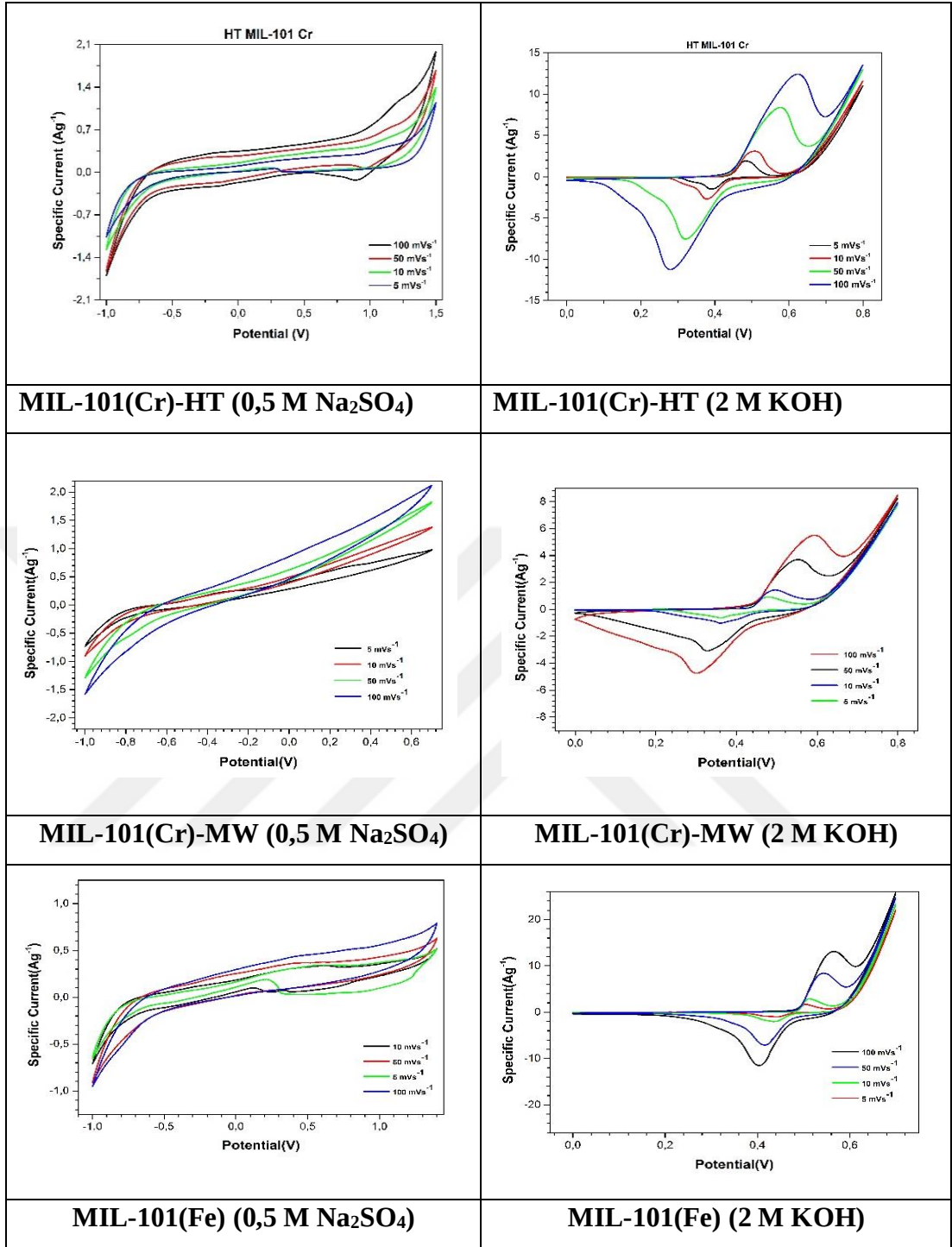
Cr(III) ve Fe(III) iyonları içeren MIL101'ler hidrotermal ve mikrodalga yardımıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan MOF'lar %6, %9 ve %11 olacak şekilde GO ile kompozit yapıldı. Ayrıca ikili kompozitler anilin monomerinin rGO/MOF kompoziti varlığında oksidatif polimerleşmesi ile işlemi ile üçlü kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için başlangıçta çeşitli miktarlarda (%6, %9 ve %11) rGO içeren ikili kompozitler hazırlanmıştır. İkili kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri yöntemi ile 5, 10, 50, 75 ve 100 mV/s tarama hızlarında hızlarında araştırılmıştır. Tarama hızı arttıkça malzemelerin kapasitans değerinin düştüğü görülmektedir. Bu belirgin düşüş, düşük tarama hızında aktif malzemelerin yüzeyinde yük aktarım işleminin daha kolay olmasından kaynaklanmaktadır.

0,5 M Na₂SO₄ elektrolitte gerçekleştirilen CV ölçümünde MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe)'in %6 oranında rGO içeren ikili kompozitlerin %9 ve %11 rGO içeren ikili kompozitlerden daha yüksek spesifik kapasitansa sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte MIL-101(Cr)-HT'nin %11 oranında rGO içeren ikili kompozitleri diğer kompozitlerden daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada bütünlük sağlamak adına üçlü kompozitlerin sentezinde %6 rGO içeren ikili kompozitler üzerinden devam edilmiştir. Çalışma kapsamında MOF'ların elektrokimyasal özelliğini araştırmak amacıyla rGO miktarı özellikle düşük tutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümlerde 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH olmak üzere iki farklı özellikte elektrolit kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında Na⁺ ve SO₄²⁻ iyonları MIL-101 gözeneklerinde geçebilir ve elektrokimyasal işlemlerde MIL-101 gözeneklerine dolarak etkileşebilir. 2 M KOH kullanıldığında ise OH⁻ iyonları MOF yapılarını bozarak ligantların yerine geçebilir bu sayede yeni hidroksitli veya karbonatlı bileşikler meydana getirebilir ve bu sayede yeni elektrokimyasal özelliğe sahip malzemelere ulaşılabilir. 2 M KOH kullanıldığında oluşan kapasitansın psedokapasitif olduğu düşünülmüştür.

4.3.1. MOF'ların Elektrokimyasal Özellikleri

MIL-101 türlerinin elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri ile araştırılmış ve 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH elektrolitlerindeki CV eğrileri Şekil 4.15'de CV eğrilerinden hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanıldığında ve $-1 - 0,7$ V'luk bir pencerede incelendiğinde MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe),’nin 50 mV/s ’deki spesifik kapasitanslarının sırasıyla 12,17, 27,64 ve 8,86 F/g olarak gerçekleştiği görülmüştür. MIL-101’lerin spesifik kapasitansları yüzey alanlarıyla uyumlu olduğu elektrolit iyonlarının gözeneklere zarar vermeden dolup boşaldığı biçiminde düşünülebilir [58]. MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe)’in elektrolit olarak 2 M KOH kullanıldığında CV eğrilerinin EDLC tipi süperkapasitörlerin sahip olduğu tipik dikdörtgen biçimindeki CV eğrisine benzemediği görülmüştür. Bu sebeple söz konusu MOF’ların 2 M KOH içerisindeki süperkapasitif özelliğinin psedokapasitif olduğu sonucuna varılmıştır. MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe)’nin 2 M KOH elektroliti içerisindeki spesifik kapasitansları ise sırasıyla 146,48, 79,54 ve 144,20 F/g olarak hesaplanmıştır. Her üç MOF’ta da benzer miktarda metal merkezi bulunduğu için benzer spesifik kapasitans değerlerine sahip olması beklenirken MIL-101(Cr)-MW’in spesifik kapasitansı diğer MOF’lardan daha düşük çıktığı belirlenmiştir. Mikrodalga sentezi ile hazırlanan ve aniden oluşan MIL-101(Cr)-MW kristallerinin aglomerasyonundan dolayı elektrolitin daha iç katmanlarda bulunan MIL-101(Cr)-MW’lara ulaşamamış olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.15 : MIL-101 türlerinin 0,5 M Na₂SO₄ ve 2M KOH'daki CV eğrileri.

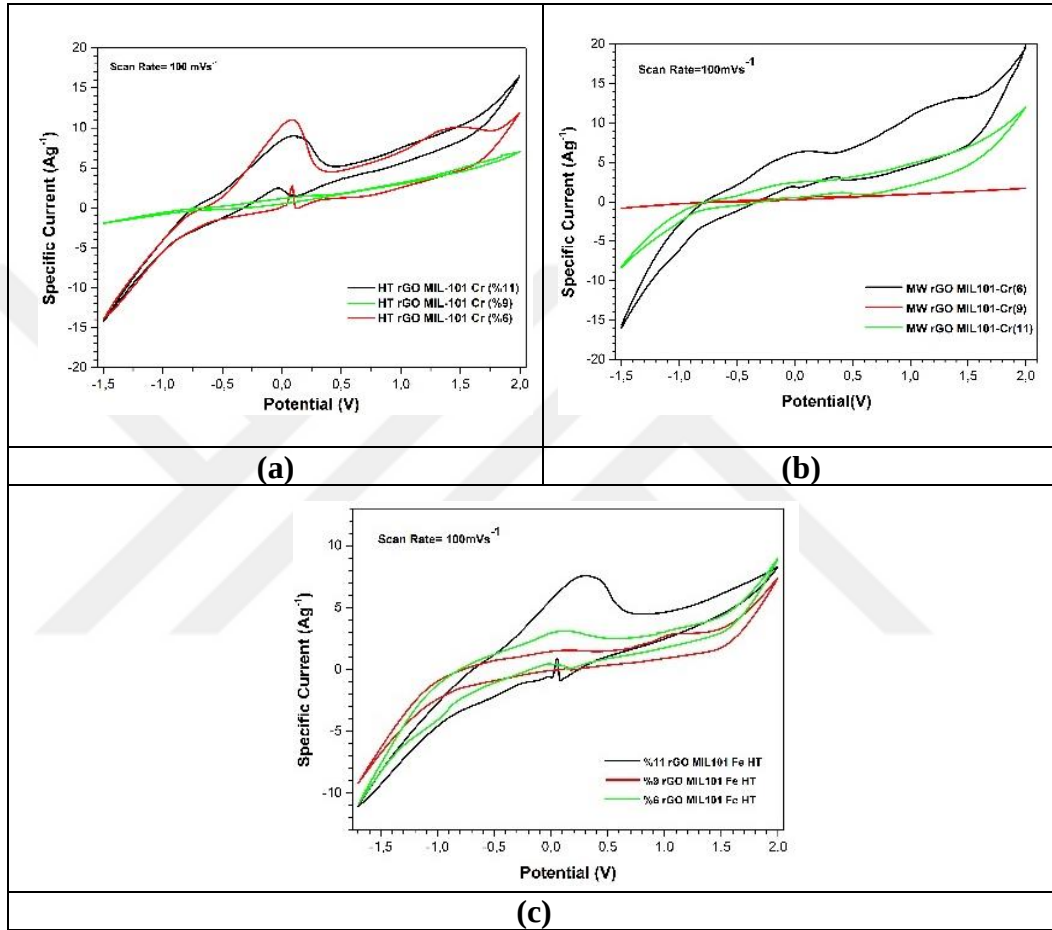
Çizelge 4.3 : MIL-101'lerin CV yardımıyla hesaplanan spesifik kapasitansları.

Malzeme	0,5 M Na ₂ SO ₄		2 M KOH	
	Tarama Hızı (mV/s)	Kapasitans Değeri (F/g)	Tarama Hızı (mV/s)	Kapasitans Değeri (F/g)
MIL-101(Cr)-HT	5	67,64	5	845,57
	10	45,69	10	474,59
	50	12,17	50	146,48
	100	7,29	100	95,32
MIL-101(Cr)-MW	5	162,31	5	486,33
	10	109,16	10	280,20
	50	27,64	50	79,54
	100	16,31	100	48,24
MIL-101(Fe)	5	70,35	5	917,89
	10	36,97	10	556,13
	50	8,86	50	144,20
	100	5,46	100	85,64

4.3.2. İkili Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri

MOF'ların %6, %9 ve %11 oranında rGO ile kompozitleştirilmesiyle ikili kompozitler hazırlanmıştır. İkili kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanılarak incelenmiştir ve CV eğrileri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de hesaplanan spesifik kapasitans miktarları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Sadece MOF'lar kullanıldığında -1 – 0,7 V aralığında gerçekleşen voltaj penceresi çok düşük miktardaki grafen ilavesiyle -1,5 – 2 V aralığına genişlediği belirlenmiştir [89]. MIL-101(Cr)-HT 50 mV/s'deki kapasitansı 12,17 F/g iken %6 rGO katkısıyla oluşan rGO-6/MIL-101(Cr)-HT'in spesifik kapasitansı 220 F/g'a ulaşmıştır. Çok düşük miktarda grafenle katkılanmasının sinerjik etki sebebiyle MOF'un elektrolit ile etkileşimini ve iletkenliğini arttırmak suretiyle elektrokimyasal özelliklerini geliştirdiği biçiminde yorumlanabilir. %9 rGO katkısı ile hazırlanan rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ikili kompozitinde ise 80,05 F/g'a düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi bu katkı miktarında kompozitleşme dinamiklerini etkilediği sonuçta oluşan ikili kompozitte elektrolit iyonlarının MIL-101(Cr)-HT yapısına ulaşmasını engellemesinden kaynaklanabilir. %11 rGO katkısı ile hazırlanan rGO-11/MIL-101(Cr)-HT ikili kompozitinden de ise hesaplanan spesifik kapasitans yeniden artarak 293 F/g'a ulaşmıştır. rGO-11/MIL-101(Cr)-HT'de yeniden artmasının sebebi sinerjik etkiden ziyade indirgenmiş grafen oksitin kendi kapasitansından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. MIL-101(Cr)-MW 50 mV/s'deki spesifik kapasitansı daha yüksek gözenekliliği sayesinde 27,64 F/g olarak belirlenmiştir. MIL-101(Cr)-MW'a %6 oranında grafen katkılıandığında

spesifik kapasitansı 241,10 %9 ve %11’de ise MIL-101(Cr)-HT ile benzer eğilimin sergilendiği görülmüştür. 50 mV/s’deki kapasitansı 8,86 F/g olarak belirlenen MIL-101(Fe)’in ise %6, %9 ve %11 oranında grafenle katkılanmasıyla spesifik kapasitans değişimi sırasıyla 86,14 F/g, 65,63 F/g ve 151,43 F/g olarak gerçekleşmiştir. Kısaca, çok düşük miktarda grafen ilavesiyle bile ikili kompozitlerin elektrokimyasal özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir.

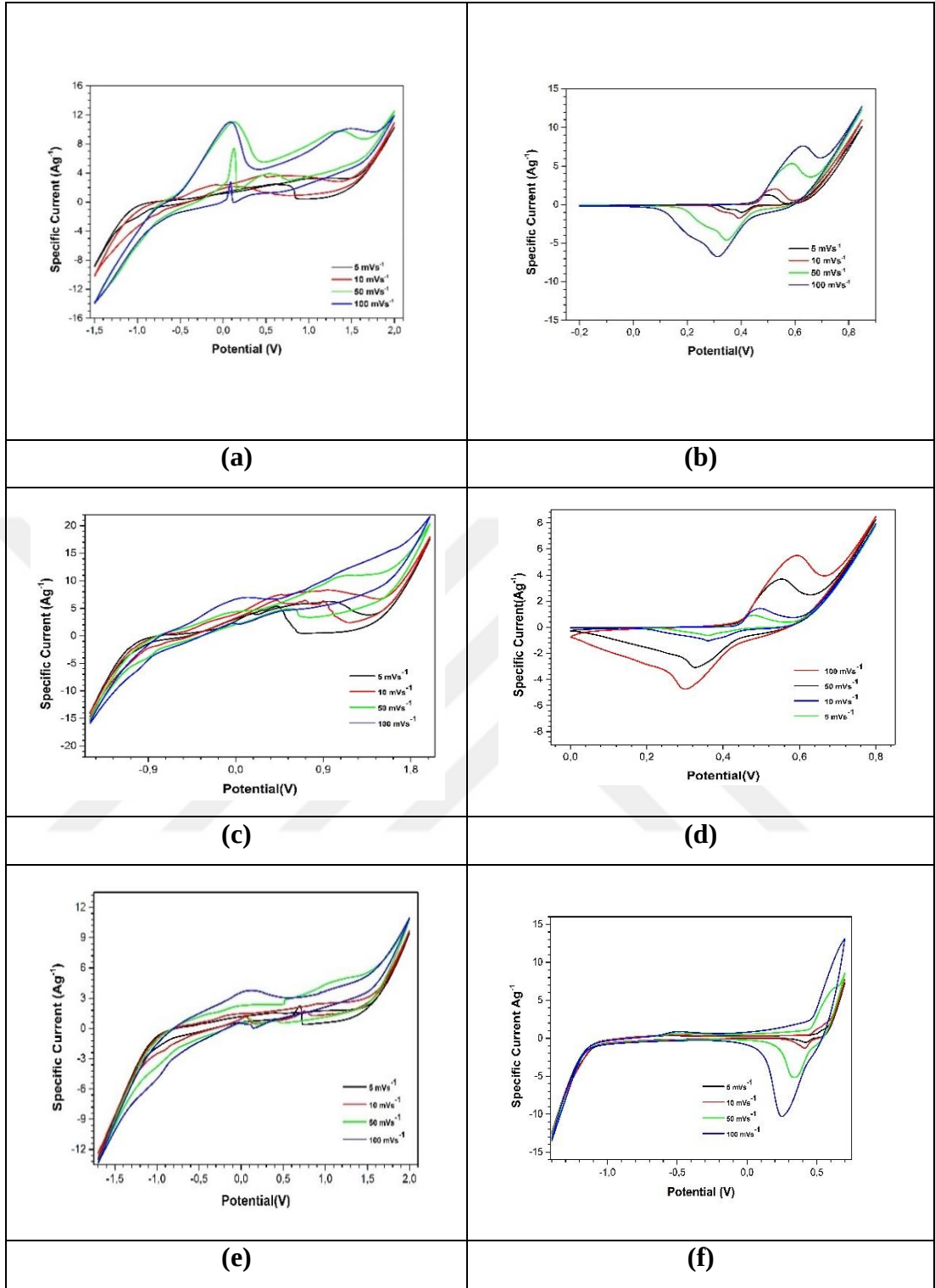


Şekil 4.16 : Farklı miktarlarda rGO içeren (a) MIL-101(Cr)-HT (b) MIL-101(Cr)-MW ve (c) MIL-101(Fe) ikili kompozitlerin CV eğrileri.

rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO-6/MIL-101(Fe)’in elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 2 M KOH kullanarak da incelenmiştir. 2 M KOH varlığında rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO 6/MIL-101(Fe)’nin spesifik kapasitans değerleri 50 mV/s tarama hızında sırasıyla 118,70, 78,30 ve 33,40 F/g olarak belirlenmiştir. 2 M KOH’daki önemli derece kapasitans düşüşünün nedeni olarak grafenin MOF’a kararlılık kazandırdığı bu sebeple elektroaktif türlere dönüşümünün zorlaştırıldığı biçimde yorumlanabilir.

Çizelge 4.4 : İkili kompozitlerin 0,5 M Na₂SO₄ ile CV yardımıyla hesaplanan spesifik kapasitansları.

Malzeme İsmi	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	10	537,31
	50	220,00
	75	174,46
	100	96,73
rGO-9/MIL-101(Cr)-HT	10	387,76
	50	80,05
	75	72,30
	100	51,42
rGO-11/MIL-101(Cr)-HT	10	914,53
	50	293,00
	75	197,75
	100	122,56
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW	10	1090,81
	50	241,10
	75	157,32
	100	131,02
rGO-9/MIL-101(Cr)-MW	10	196,75
	50	34,42
	75	21,71
	100	15,57
rGO-11/MIL-101(Cr)-MW	10	393,19
	50	90,22
	75	69,82
	100	47,53
rGO-6/MIL-101(Fe)	10	334,30
	50	86,14
	75	63,63
	100	48,65
rGO-9/MIL-101(Fe)	10	275,21
	50	65,63
	75	47,25
	100	33,69
rGO-11/MIL-101(Fe)	10	575,51
	50	151,43
	75	88,50
	100	72,55



Şekil 4.17 : (a ve b) $\text{rGO-6/MIL-101(Cr)-HT}$, (c ve d) $\text{rGO-6/MIL-101(Cr)-MW}$ ve (e ve f) rGO-6/MIL-101(Fe) 'ın $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve 2 M KOH 'daki CV eğrileri.

4.3.3. Üçlü Kompozitlerin Elektrokimyasal Özellikleri

Çok az miktardaki grafenin bile ikili kompozitin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği belirlendikten sonra %6 grafen içeren rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO-6/MIL-101(Fe) varlığında anilin monomerinin oksidatif polimerleştirilmesiyle üçlü kompozitler hazırlanmıştır. Üçlü kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH ile araştırılmıştır. Üçlü kompozitlerin CV eğrileri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’de hesaplanan spesifik kapasitans değerleri MIL-101(Cr)-HT kompozitleri için Çizelge 4.5’de, MIL 101-Cr(MW) kompozitleri Çizelge 4.6 ve MIL-101(Fe) kompozitleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında 50 mV/s’de MIL-101(Cr)-HT’nin spesifik kapasitansı 12,17 F/g iken, grafen katkılanmasıyla rGO-6/MIL-101(Cr)-HT 220 F/g’a ulaşmıştır. İkili kompozite PANI katkılanmasıyla hazırlanan rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI’nin spesifik kapasitansı 52,44 F/g düşmüştür. PANI ilavesiyle ikili kompozitin spesifik kapasitansının azalmasının gerekçesi PANI’nin MOF gözeneklerini kapattığı için elektrolit transferini azalttığı biçiminde yorumlanabilir. MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ve rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI’nin 2 M KOH’daki spesifik kapasitansları ise 50 mV/s’de 146,48, 118,70 ve 206,42 F/g olarak gerçekleşmiştir. Grafen katkısıyla azalan spesifik kapasitans PANI katkısıyla yeniden artmıştır. Bu durum PANI’nin oluşan Cr(III) bileşiklerinin kapasitif özelliğine katkı yaptığı biçiminde yorumlanabilir.

Çizelge 4.5 : MIL-101(Cr)-HT içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.

Malzeme İsmi	0,5 M Na ₂ SO ₄		2 M KOH	
	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)
MIL-101(Cr)-HT	5	67,64	5	845,57
	10	45,69	10	474,59
	50	12,17	50	146,48
	100	7,29	100	95,32
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	5	893,21	5	813,80
	10	537,31	10	466,26
	50	220,00	50	118,70
	100	96,73	100	68,38
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI	5	434,68	5	1469,94
	10	213,37	10	783,74
	50	52,44	50	206,42
	100	27,3	100	122,91

MIL-101(Cr)-MW, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI serisinin elektrokimyasal özellikleri hidrotermal yöntemle sentezlenen kompozitlerle benzer özelliklere sahiptir. 0,5 M Na₂SO₄ elektrolitte spesifik kapasitans değerleri şu sıralamayı izlemektedir: rGO-6/MIL-101(Cr)-MW > rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI > MIL-101(Cr)-MW (Çizelge 4.6). Elektrolit olarak 2 M KOH kullanıldığında ise spesifik kapasitans değerleri şu sıralamayı izlemektedir. rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI > rGO-6/MIL-101(Cr)-MW > MIL-101(Cr)-MW. Elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında grafenin MOF'un performansını iyileştirdiği 2 M KOH kullanıldığında ise PANI'nin katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

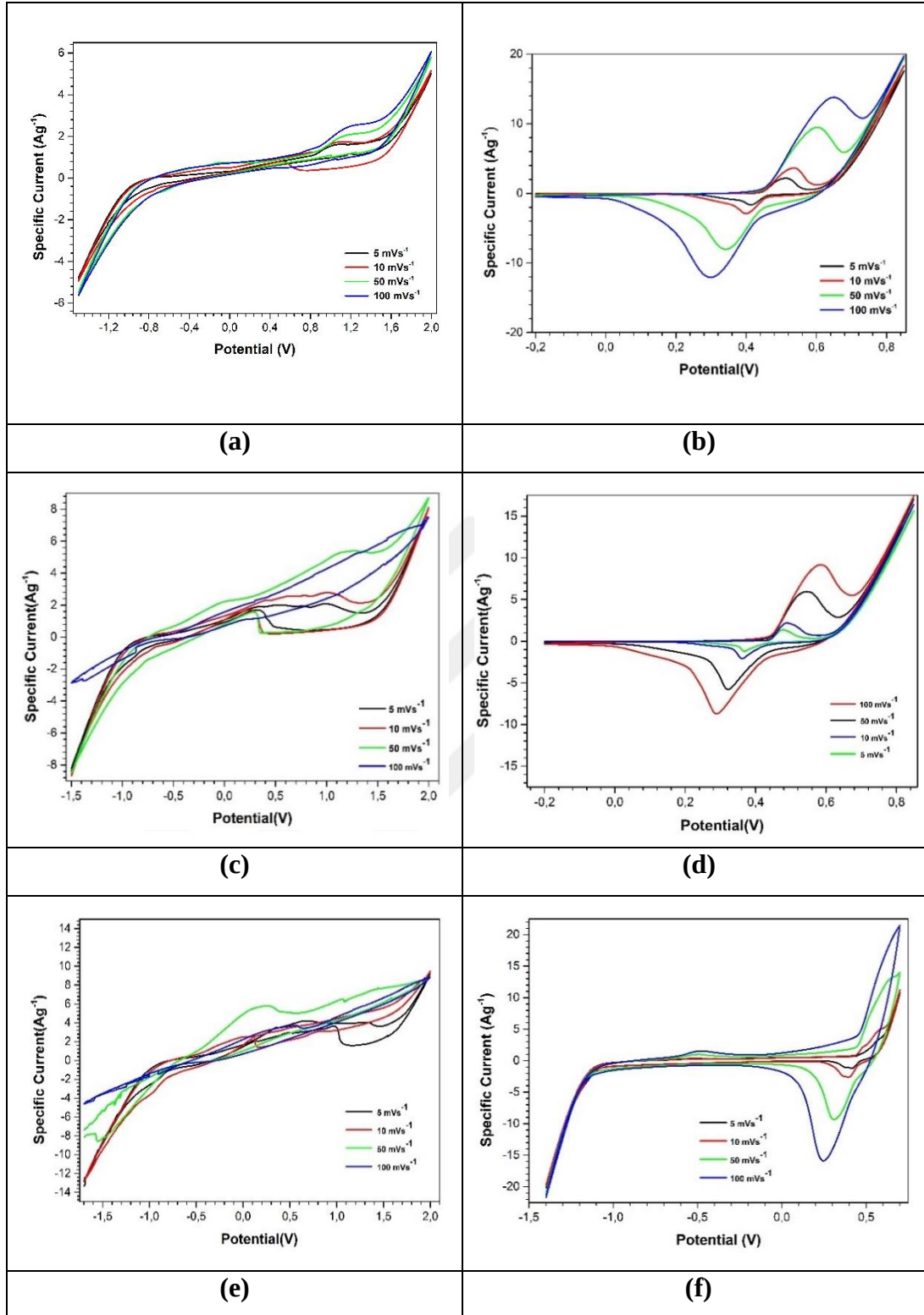
Çizelge 4.6 : MIL-101(Cr)-MW içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.

Malzeme	0,5 M Na ₂ SO ₄		2 M KOH	
	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)
MIL-101(Cr)- MW	5	162,31	5	486,33
	10	109,16	10	280,20
	50	27,64	50	79,54
	100	16,31	100	48,24
rGO-6/MIL- 101(Cr)-MW	5	1568,24	5	782,68
	10	1090,81	10	384,99
	50	241,10	50	78,30
	100	131,02	100	44,97
rGO-6/MIL- 101(Cr)- MW/PANI	5	636,50	5	1112,52
	10	346,58	10	586,26
	50	102,35	50	144,24
	100	56,67	100	86,39

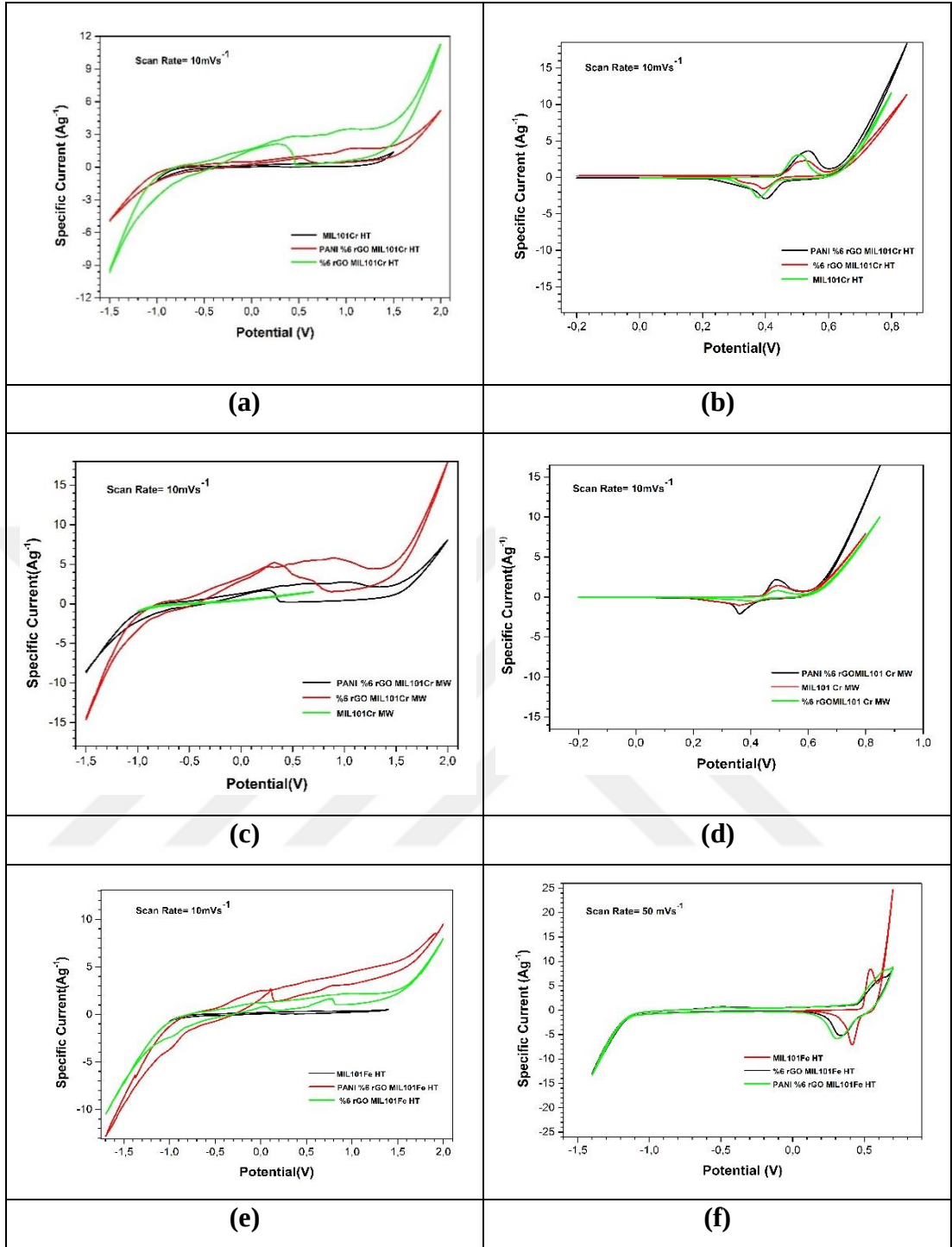
Fe(III) içeren MIL-101'lerde ise elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında grafen katkısı ve PANI katkısı kompozitin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). 0,5 M Na₂SO₄'da 50 mV/s'de MIL-101(Fe), rGO-6/MIL-101(Fe), rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nin spesifik kapasitansları 8,86, 86,14 ve 176,91 F/g olarak belirlenmiştir. 2 M KOH'da ise 50 mV/s'de MIL-101(Fe), rGO-6/MIL-101(Fe), rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nin spesifik kapasitansları sırasıyla 144,20, 33,40 ve 35,34 olarak değişmektedir. Burada grafen ve PANI kompoziti kararlaştırdığı için yeni ürünlerin oluşumu engellenmiş bu sayede spesifik kapasitans değerleri önemli oranda azaldığı öngörülmüştür.

Çizelge 4.7 : MIL-101(Fe) içeren kompozitlerin CV ile hesaplanan spesifik kapasitansları.

Malzeme	0,5 M Na ₂ SO ₄		2 M KOH	
	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Kapasitans Değeri (F/g)
MIL-101(Fe)	5	70,35	5	917,89
	10	36,97	10	556,13
	50	8,86	50	144,20
	100	5,46	100	85,64
rGO-6/MIL-101(Fe)	5	561,81	5	183,46
	10	334,3	10	103,86
	50	86,14	50	33,40
	100	48,65	100	25,76
rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI	5	1095,09	5	184,18
	10	651,68	10	102,18
	50	176,91	50	35,34
	100	154,27	100	26,68



Şekil 4.18 : (a ve b) rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI (c ve d) rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI ve (e ve f) rGO-6/MIL-101(Fe)-PANI'nin çeşitli hızlardaki 0,5 M Na_2SO_4 ve 2 M KOH elektrolitlerinde CV eğrileri.

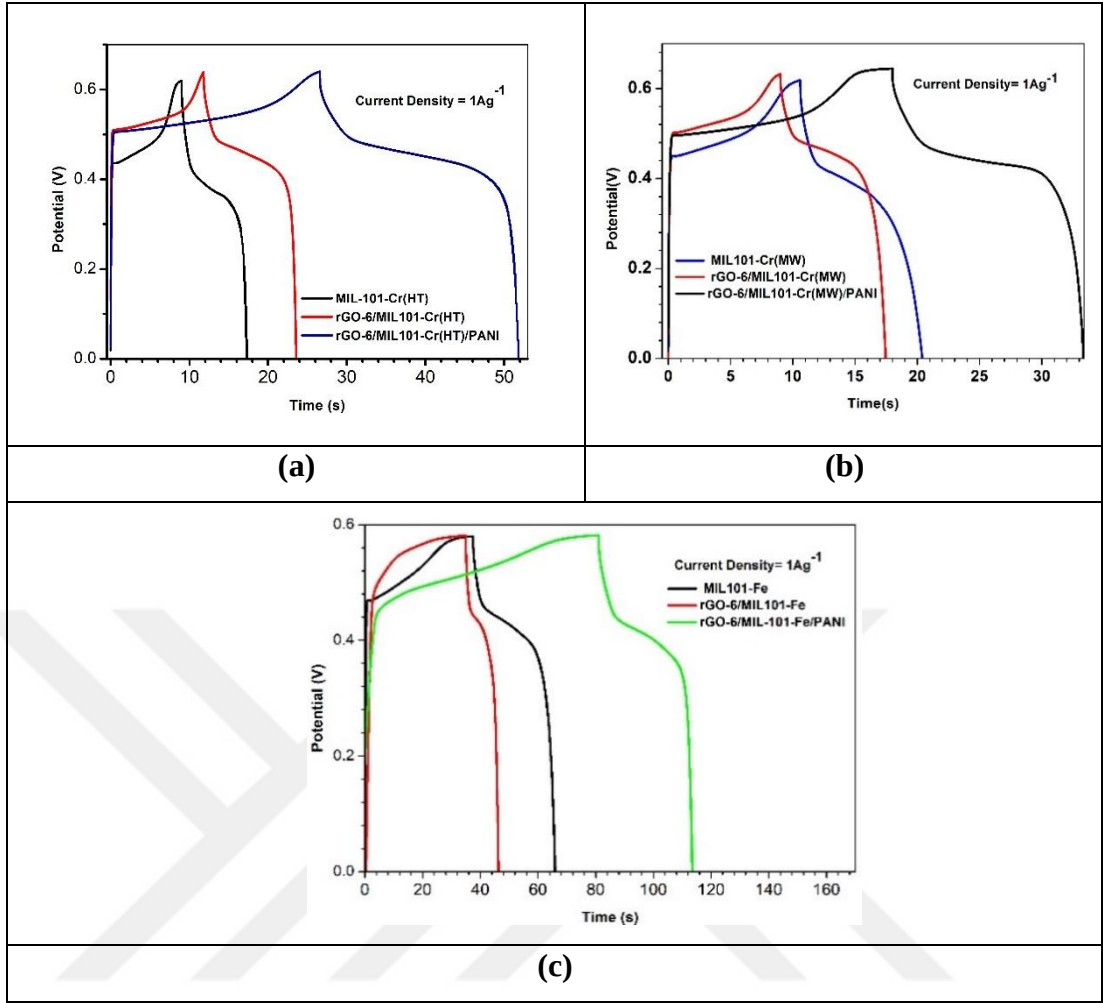


Şekil 4.19 : (a ve b) MIL-101(Cr)-HT, (c ve d) MIL-101(Cr)-MW ve (e ve f) MIL-101(Fe)'nin ikili ve üçlü kompozitlerinin 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH'daki döngülü voltametri eğrilerinin karşılaştırılması.

MOF'ların ve kompozitlerinin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 2 M KOH kronopotansiyometri yöntemiyle araştırılmıştır. Döngülü voltametri de gözlenen özellikler, kronopotansiyometri ölçümüyle benzerlik sergilemiştir. Elektrolit olarak 2 M KOH kullanılarak belirlenen kronopotansiyometri eğrileri Şekil 4.20'de ve

kronopotansiyometri yöntemiyle hesaplanan spesifik kapasitans değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ve rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI’nın 1 A/g’da 2 KOH’daki spesifik kapasitansları sırasıyla 12,24, 12,63 ve 31,72 F/g’dır. MIL-101(Cr)-MW, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI’nın spesifik kapasitansı 16,34, 10,56 ve 19,06 F/g olarak hesaplanmıştır. MIL-101(Fe), rGO-6/MIL-101(Fe) ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI spesifik kapasitans değerleri sırasıyla, 48,40, 21,91 ve 41,25 F/g olarak belirlenmiştir. Elektrolit olarak KOH kullanıldığında redoks reaksiyonlarından kaynaklanan psedokapasitif özellikte olduğu düşünülmektedir. Düşük miktarda rGO katkısının MIL-101(Cr)-HT’in elektrokimyasal özelliklerine katkı sağlamadığı ancak ortama PANI ilavesiyle spesifik kapasitans değerlerinde iyileşme olduğu görülmüştür. Bu durum PANI’nin psedokapasitif özelliklerinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.20 : (a) MIL-101(Cr)-HT (b) MIL-101(Cr)-MW (c) MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin 2 M KOH'da 1 A/g'da kronopotansiyometri eğrileri.

Çizelge 4.8 : Malzemelerin kronopotansiyometri ile hesaplanan spesifik kapasitansları.*

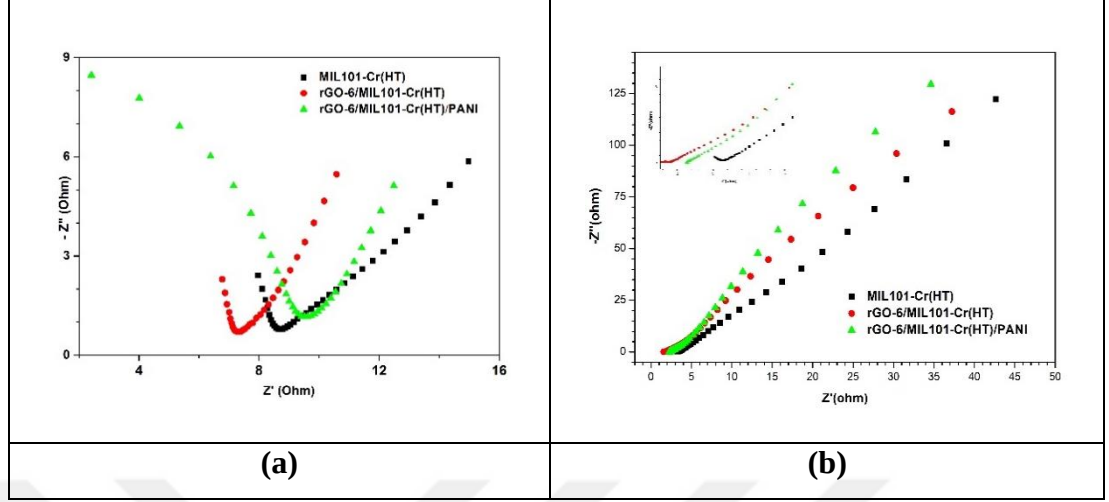
Malzeme	Spesifik kapasitans (F/g)
MIL-101(Cr)-HT	12,24
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT	12,63
rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI	31,72
MIL-101(Cr)-MW	16,34
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW	10,56
rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI	19,06
MIL-101(Fe)	48,40
rGO-6/MIL-101(Fe)	21,91
rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI	41,25
*1 A/g akım yoğunluğunda	

MOF ve kompozitlerini içeren elektrotların AC akımdaki direnç değerleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile 0,01 Hz-100000 Hz aralığında 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH kullanılarak araştırılmıştır. MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerinin elektrokimyasal empedans spektrumları (EIS) Şekil 4.21’de MIL-101(Cr)-MW ve kompozitlerinin EIS’leri Şekil 4.22’de MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin EIS’leri Şekil 4.23’de verilmiştir. Elektrotların Nyquist eğrileri incelendiğinde, Randle devrelerinde de gözlenen yüksek frekans bölgesindeki yarım daire şekli görülememiştir. Nyquist eğrilerinde Z'' değerinin en düşük olduğu noktadaki Z' değeri elektrotların iç direnci (R_s) olarak ifade edilebilir. Elektrotların iç direnç değeri MOF veya kompozitinin direnci, elektrolitin iyonik direnci ve aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında meydana gelen temas direncinin toplamı olarak düşünülebilir. Yüksek frekans bölgesinden gözlenen yük aktarım direnci (R_{ct}), elektrot-elektrolit arayüzeyindeki elektrolit iyonlarının aktarımında meydana gelen direncin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Orta frekans ile düşük frekans bölgesi arasındaki doğrunun açısının 45°’den büyük olması aktif malzemenin kimyasal davranışının difüzyon tarafından engellenmediğini ve yüklerin elektrot yüzeyine kapasitif olarak biriktirildiğini göstermektedir. Söz konusu açının büyümesiyle Warburg direnci olarak da isimlendirilen difüzyon direncinin azaldığı sonucu çıkmaktadır.

0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında R_s değerlerinin rGO-6/MIL-101(Cr)-HT < MIL-101(Cr)-HT < rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI sıralamasıyla değiştiği belirlenmiştir. MIL-101(Cr)-HT kompozitine grafen katkısıyla Na₂SO₄ etkileşimiyle direncinin azaldığı ancak PANI katkısıyla direncinin arttığı sonucuna varılmıştır. Düşük frekans bölgesindeki doğrunun açısı incelendiğinde rGO-6/MIL-101(Cr)-HT ve rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI’nın açısının MIL-101(Cr)-HT’a göre daha dik olduğu yani düşük miktarda grafen ve/veya PANI ilavesinin elektrolitin malzemeye difüzyonunun olumsuz etkilemediği sonucuna ulaşılmıştır.

Elektrolit olarak 2 M KOH kullanıldığında R_s değerlerinin sıralaması rGO-6/MIL-101(Cr)-HT < rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI < MIL-101(Cr)-HT biçiminde gerçekleştiği belirlenmiştir. Grafen katkısının toplam direnci azalttığı ancak PANI ilavesinin ikili kompozit üzerine yeni bir direnç oluşturduğu yine de ikili ve üçlü kompozitlerin R_s değerlerinin MIL-101(Cr)-HT’den düşük olduğu görülmüştür. Düşük frekans ile orta frekans bölgesinde gözlenen doğrunun açısının benzer olduğu rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI > rGO-6/MIL-101(Cr)-HT > MIL-101(Cr)-HT olduğu

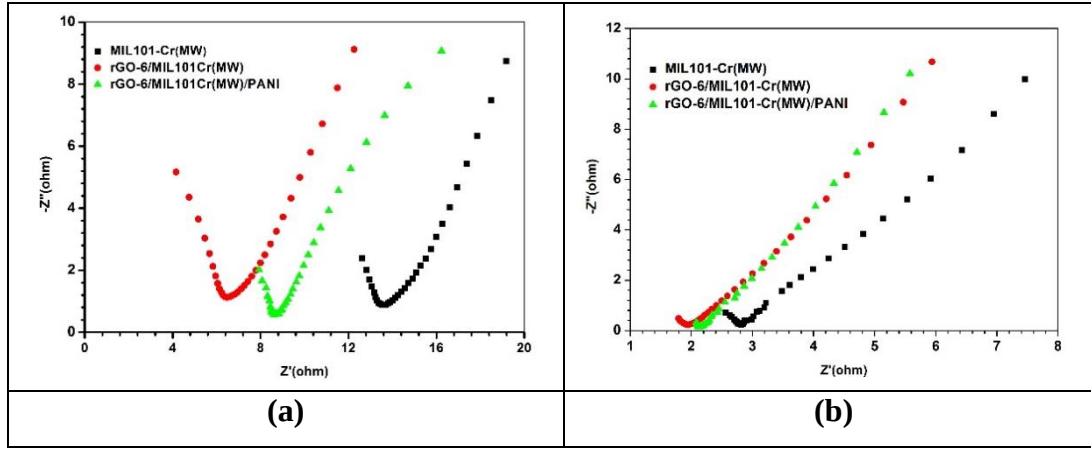
tespit edilmiştir. Yani, rGO ve PANI katkısı neticesinde 2 M KOH'un elektrotlara difüzyonunun etkilenmediği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.21 : MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerinin (a) 0,5 M Na₂SO₄ ve (b) 2 M KOH'deki Nyquist eğrileri.

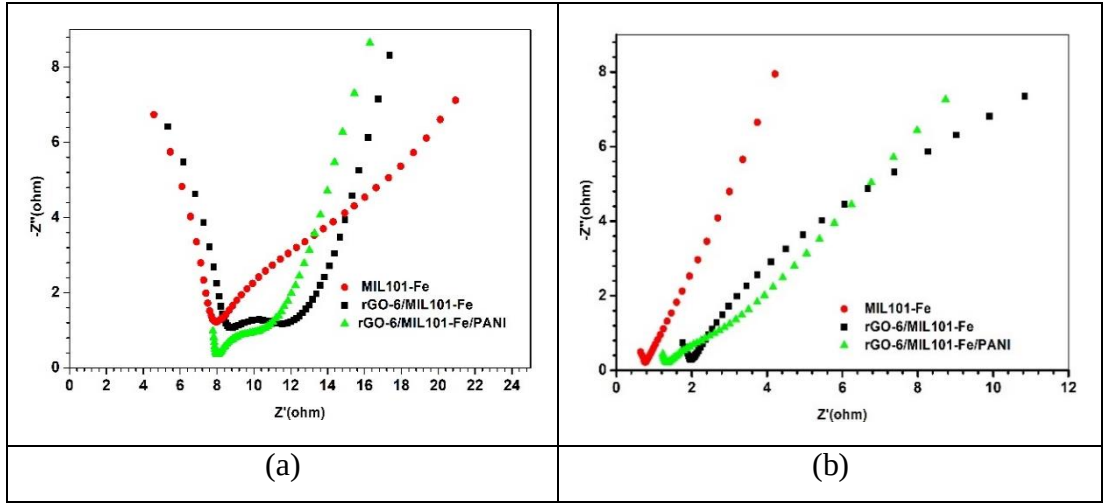
MIL 101-Cr(MW) ve kompozitlerinin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında R_s değerlerinin $rGO-6/MIL-101(Cr)-MW < rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI < MIL-101(Cr)-MW$ sıralamasında gerçekleşmiştir.

MIL-101(Cr)-HT'ye göre daha küçük parçaçık boyutu ve daha yüksek gözeneklilik sergileyen MIL-101(Cr)-MW'nin daha yüksek toplam direnç sergilediği gözlenmiştir. Bununla birlikte MIL-101(Cr)-MW'e grafen ve PANI katkısıyla direncinin azaldığı görülmüştür. Düşük frekans bölgesindeki doğrunun açısı incelendiğinde MIL-101(Cr)-MW ve kompozitlerinin difüzyon dirençlerinin çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Elektrolit olarak 2 M KOH kullanıldığında ise R_s değerlerinin sıralaması MIL-101(Cr)-HT ve kompozitlerine benzer olarak $rGO-6/MIL-101(Cr)-MW < rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI < MIL-101(Cr)-MW$ biçiminde gerçekleştiği belirlenmiştir. Düşük frekans ile orta frekans bölgesinde gözlenen doğrunun açısının da MIL-101(Cr)-HT ve kompozitleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.



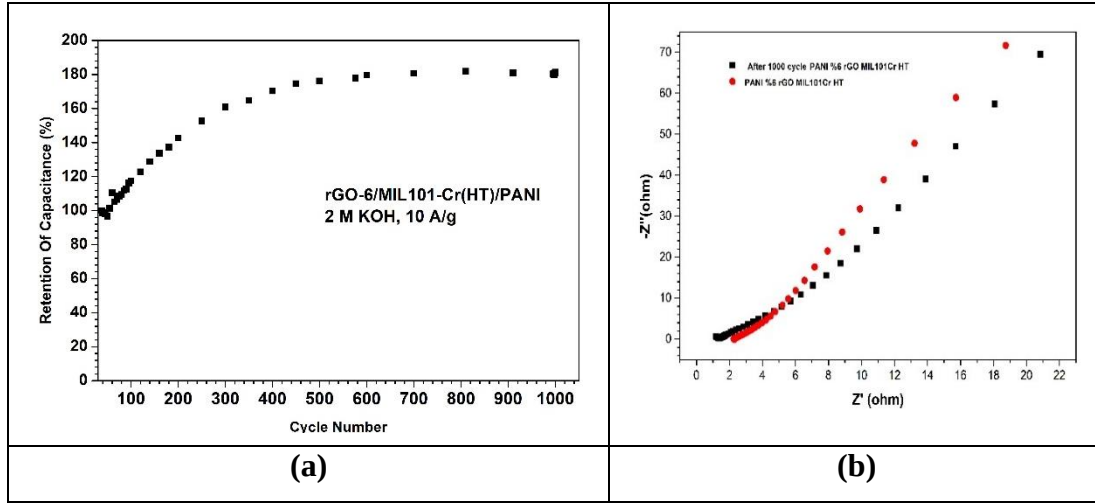
Şekil 4.22 : MIL-101(Cr)-MW ve kompozitlerinin **(a)** 0,5 M Na₂SO₄ ve **(b)** 2 M KOH'deki Nyquist eğrileri.

MIL-101(Cr)'lara kıyasla daha düşük yüzey alanı sergileyen MIL-101(Fe)'in 0,5 M Na₂SO₄ ve 2 M KOH'da elektrokimyasal empedans özellikleri incelenmiştir. Elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığındaki Rs değerlerinin sıralaması MIL-101(Fe) < rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI < rGO-6/MIL-101(Fe) olarak gerçekleşmiştir. En düşük dirence sahip olan malzemenin MIL-101(Fe) olduğu düşük miktarda grafen veya PANI katkısının kompozitte bir miktar direnç yarattığı sonucuna ulaşılmıştır. Düşük frekans ile orta frekans bölgesinde gözlenen doğrunun açısı incelendiğinde rGO-6/MIL-101(Fe) > rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI > MIL-101(Fe) olduğu tespit edilmiştir. Yani, rGO ve PANI katkısı neticesinde 0,5 M Na₂SO₄ elektrotlara difüzyonunun olumlu katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Elektrolit olarak 2 M KOH kullanıldığında Rs değerlerinin 0,5 M Na₂SO₄ kullanıldığında benzer sıralama ile MIL-101(Fe) < rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI < rGO-6/MIL-101(Fe) biçiminde gerçekleşmiştir. Burada grafen ilavesiyle MIL-101(Fe)'in iletkenliğini bir miktar düşürmüş ancak PANI ilavesi üçlü kompozitin direncini azalttığı görülmüştür. Düşük frekans bölgesindeki doğrunun açısı incelendiğinde MIL-101(Fe) > rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI > rGO-6/MIL-101(Fe) sıralamasıyla gerçekleştiğini yani düşük miktarda grafen ve PANI ilavesinin elektrolitin malzemeye difüzyonunun olumsuz etki yarattığı sonucuna ulaşılmıştır.

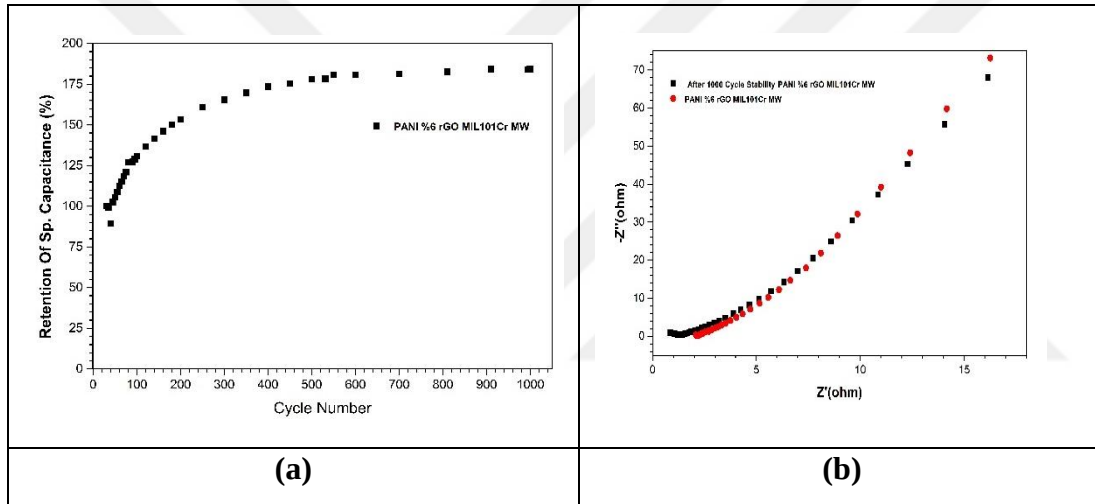


Şekil 4.23 : MIL-101(Fe) ve kompozitlerinin (a) 0,5 M Na_2SO_4 ve (b) 2 M KOH'deki Nyquist eğrileri.

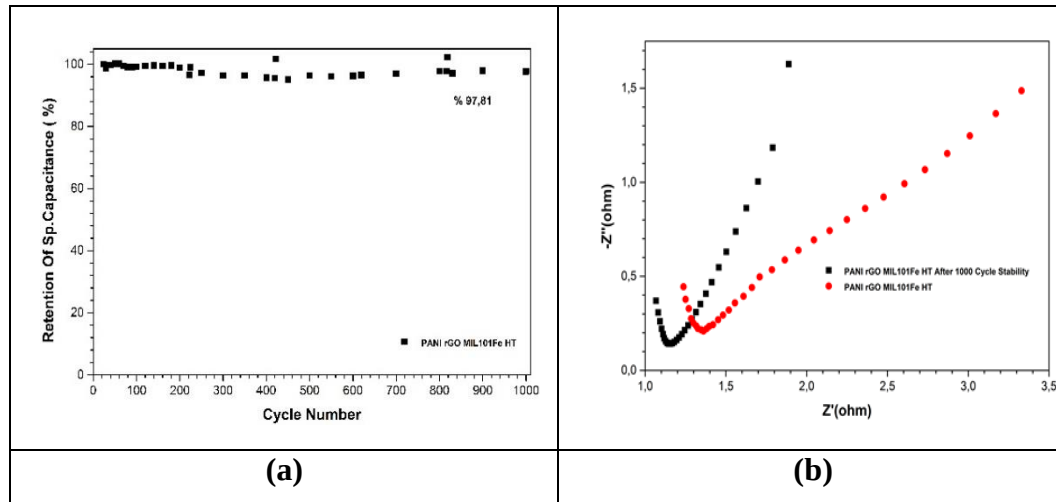
Üçlü kompozitlerin 1000 şarjdeşarj döngüsü boyunca spesifik kapasitans değerlerinin değişimi 1 A/g'da 2 M KOH kullanarak incelenmiştir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI'nin ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nin 1000 şarjdeşarj döngüsü sonrasındaki kararlılıkları ve Nyquist eğrileri sırasıyla Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26'da verilmiştir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI'nin spesifik kapasitans değeri ilk 500 döngüde yavaşça arttığı belirlenmiş ardından gelen 500 döngüde ise değişmeden kaldığı görülmüştür. 1000 döngü sonundaki empedans spektrumu incelendiğinde R_s değerinin ilk döngüden daha düşük olduğu yani yeni tür Cr(III) bileşiği oluştuğu ve bu bileşiğin kompozitinin direncinin MOF içeren örneğe göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanan üçlü kompozitin ise hidrotermal yöntemle sentezlenen ikili kompozit ile karşılaştırıldığında benzer yolu izlediği tespit edilmiştir. rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI 10 A/g'da elektrolit olarak 2 M KOH'daki 1000 döngüde MIL-101(Cr) kompozitlerine kıyasla önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir. 1000 döngü sonunda ilk döngüye göre %97,81 kararlılık sergilemiştir. İlk döngü ve 1000. Döngünün Nyquist eğrileri incelendiğinde üçlü kompozitin toplam direncinin ve difüzyon direncinin 1000 döngü sonrası azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.24 : rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI'nin (a) Döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi .



Şekil 4.25 : rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI'nin (a) Döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi .



Şekil 4.26 : rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI'nin (a) Döngü kararlılığı ve (b) Nyquist eğrisi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında MIL-101(Cr) ile hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemiyle farklı parçacık ve yüzey alanına sahip MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Cr)-MW sentezlenmiştir. MIL-101'in Fe(III) içeren formu olan MIL-101(Fe) ise hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Grafen ve polianilin bileşikler malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini arttırmak için faydalanılmaktadır. Hazırlanan MOF'ların elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek ve grafen ve polianilin kompozitleşmedeki etkisini incelemek için ikili kompozitler olan rGO/MIL-101'ler hazırlanmıştır. MIL-101'lerin grafenli kompozitlerin MIL-101'in başlangıç maddeleri ile grafen oksitin karıştırılması sonrasında MIL-101 ile aynı yöntemle sentezlenmiştir. İkili kompozitlerin hazırlanmasında %6, %9 ve %11 oranlarında grafen kullanılarak ikili kompozitlerdeki elektrokimyasal etkisi incelenmiştir. Döngülü voltametri deneylerinde %6 ve %11 grafen içeren ikili kompozitlerin kapasitif özelliklerinin oldukça yakın ve %9 grafen içeren ise daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sebeple %6 grafen içeren kullanılarak üçlü polianilin ile üçlü kompozitler hazırlanmıştır. Üçlü kompozitler rGO-6/MIL-101(Cr)-HT/PANI, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW/PANI ve rGO-6/MIL-101(Fe)/PANI biçiminde isimlendirilmiştir. Kompozitlerin karakterizasyonlarında elemental analiz, FT-IR, XRD ve N₂ adsorpsiyonu desorpsiyonu yöntemleri kullanılmıştır. Elementel analiz ile MIL-101'lerin hesaplanan formülleri ile deneysel olarak belirlenen formüllerinin uyumlu olduğu görülmüştür. MOF'lara grafen katkısı ile karbon içeriğinde artış, polianilin katkısı ile ise azot miktarında artış gözlenmiştir. Bununla birlikte kompozit içerisindeki grafen miktarı ve polianilin miktarının deneysel olarak tespiti mümkün olmamaktadır. FT-IR analiziyle MOF'ların yapısında yer alan ligantların karbonil gerilme titreşimleri 1600-1400 cm⁻¹'de kuvvetli pikler olarak gözlenmiştir. Grafen ve PANI miktarının çok

küçük olmasından dolayı kompozitlerin FT-IR spektrumunda yeni pikler gözlenmemiştir. MOF'ların ve kompozitlerin XRD analizinde kompozitlerin yapısında yer alan MIL101'ler $2\theta = 4 - 10$ aralığındaki karakteristik piklerle karakterize edilmiştir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Cr)-MW'n literature benzer olarak 400 nm küçük ve prizmatik geometrili olduğu belirlenmiştir. MIL-101(Fe)'in ise parçacık boyutunun MIL-101(Cr)'a göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. MIL-101(Cr)-Grafen ile kompozitleri MIL-101(Cr) parçacıklarının grafene göre çok küçük olmasından dolayı FE-SEM ile görülememiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde kıvrımlı çarşaf benzeri yapıların grafen tabakası olduğu kenarlarında yer alan parçaların ise MIL-101 nanokristalleri olduğu belirlenmiştir. Mikron düzeyinde parçacıklar içeren MIL-101(Fe)'in grafen kompozitleri FE-SEM ile görüntülenebilmiştir. Üçlü kompozitlerdeki PANI'nin varlığı hem FE-SEM hem de TEM'den görülebilmektedir. 77 K'de gerçekleştirilen N₂ adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ölçümüyle MIL-101'lerin ve kompozitlerinin yüzey alanları araştırılmıştır. MIL-101(Cr)-HT ve MIL-101(Cr)-MW'nin yüzey alanları yaklaşık 2000 m²/g civarında görülmüştür, ancak daha küçük parçacıklara sahip MIL-101(Cr)-MW'nin yüzey alanının MIL-101(Cr)-HT'ye göre daha büyük olduğu gözlenmiştir. MIL-101(Fe)'in ise yüzey alanı diğer MOF'lardan daha düşük olduğu belirlenmiş bunun sebebi gözenekte yer alan yüksek kaynama noktalı çözücünün uzaklaştırılamaması olarak açıklanabilir. Kompozitleşme ile MIL-101'lerin yüzey alanlarının kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. MIL-101'ler ikili ve üçlü kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri döngülü voltametri (CV), kronopotansiyometri (GCD) ve elektrokimyasal empedans yöntemiyle (EIS) iki farklı elektrolitte araştırılmıştır. Elektrolit olarak Na₂SO₄ kullanıldığında ve -1 – 0,7 V'luk bir pencerede incelendiğinde MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe)'nin 50 mV/s'deki spesifik kapasitanslarının sırasıyla 12,17, 27,64 ve 8,86 F/g olarak gerçekleştiği görülmüştür. MIL-101(Cr)-HT, MIL-101(Cr)-MW ve MIL-101(Fe)'nin 2 M KOH elektroliti içerisindeki spesifik kapasitansları ise 50 mV/s'de sırasıyla 146,48, 79,54 ve 144,20 F/g olarak hesaplanmıştır. Elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisi kullanıldığında Na₂SO₄'ın yalnızca gözeneklerle etkileştiği MOF'ların metal merkezleriyle bir redoks reaksiyonu sağlamadığı tespit edilmiştir. 2 M KOH kullanıldığında ise redoks reaksiyonları ile psedokapasitans meydana getirdiği öngörülmüştür. İkili kompozitlerde grafen katkısı ile voltaj penceresinde genişleme kaydedilmiştir. Bununla birlikte %6 ve %11'lik grafen katkısının benzer elektrokimyasal özellikte olduğu %9 katkısının ise her iki katkıdan

düşük olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO-6/MIL-101(Fe)'in elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 2 M KOH kullanarak da incelenmiştir. 2 M KOH varlığında rGO-6/MIL-101(Cr)-HT, rGO-6/MIL-101(Cr)-MW ve rGO 6/MIL-101(Fe)'nin spesifik kapasitans değerleri 50 mV/s tarama hızında sırasıyla 118,70, 78,30 ve 33,40 F/g olarak belirlenmiştir. %6 grafen içeren ikili kompozitler belirlenerek çözelti ortamında anilin monomerinin oksidatif polimerizasyonu ile malzeme yüzeyinde PANI kaplanmıştır. PANI katkılanan üçlü kompozitlerin elektrokimyasal özellikleri elektrolit olarak 0,5 M Na₂SO₄ çözeltisinde kötüşmüşken elektrolit olarak 2 M KOH çözeltisinde arttığı belirlenmiştir.

MIL-101'ler yüksek gözeneklilikleri ile süperkapasitör uygulamaları için ideal MOF'lardır. Ancak iletkenliklerinin düşük olması yaygın araştırma alanını sınırlar. MIL-101 ailesindeki MOF'ları daha aktif redoks reaksiyonları gerçekleştirebilecek Co(II) veya Ni(II) ile katkılanmasıyla elektrokimyasal özelliklerinin iyileşmesi beklenmektedir. Ayrıca grafen ile kompozitleştirilmesinde farklı tekniklerin uygulanmasıyla elektrokimyasal özellikleri incelenebilir. Polianilin yerine diğer iletken polimerler olan politiyofen ve polipirol kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Norby, R.J., Luo, Y.**, (2004). Evaluating ecosystem responses to rising atmospheric CO₂ and global warming in a multi-factor world, *New phytologist*, **162**, 281-293.
- [2] **Solomon, S., Plattner, G.-K., Knutti, R., Friedlingstein, P.**, (2009). Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions, *Proceedings of the national academy of sciences*, **106**, 1704-1709.
- [3] **Mason, J.A., Sumida, K., Herm, Z.R., Krishna, R., Long, J.R.**, (2011). Evaluating metal–organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption, *Energy & Environmental Science*, **4**, 3030-3040.
- [4] Quaschnig, V., Understanding renewable energy systems, Routledge, 2016.
- [5] **Diouf, B., Pode, R.**, (2015). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy, *Renewable Energy*, **76**, 375-380.
- [6] **Amrouche, S.O., Rekioua, D., Rekioua, T., Bacha, S.**, (2016). Overview of energy storage in renewable energy systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 20914-20927.
- [7] **Carter, R., Cruden, A., Hall, P.J.**, (2012). Optimizing for efficiency or battery life in a battery/supercapacitor electric vehicle, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, **61**, 1526-1533.
- [8] **Mohamed, S.G., Chen, C.-J., Chen, C.K., Hu, S.-F., Liu, R.-S.**, (2014). High-performance lithium-ion battery and symmetric supercapacitors based on FeCo₂O₄ nanoflakes electrodes, *ACS applied materials & interfaces*, **6**, 22701-22708.
- [9] **Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., Ouyang, M.**, (2013). A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles, *Journal of power sources*, **226**, 272-288.
- [10] **Scrosati, B.**, (2000). Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochimica Acta*, **45**, 2461-2466.
- [11] **Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S., Amatucci, G.**, (2003). A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications, *Journal of power sources*, **115**, 171-178.
- [12] **Iwama, E., Taberna, P.-L., Azais, P., Brégeon, L., Simon, P.**, (2012). Characterization of commercial supercapacitors for low temperature applications, *Journal of Power Sources*, **219**, 235-239.
- [13] **Zhang, L.L., Zhou, R., Zhao, X.**, (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5983-5992.
- [14] **Vangari, M., Pryor, T., Jiang, L.**, (2013). Supercapacitors: review of materials and fabrication methods, *Journal of Energy Engineering*, **139**, 72-79.
- [15] **Gamby, J., Taberna, P., Simon, P., Fauvarque, J., Chesneau, M.**, (2001). Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors, *Journal of power sources*, **101**, 109-116.

- [16] **Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeib, M., Gogotsi, Y., Alshareef, H.N.,** (2018). All pseudocapacitive MXene-RuO₂ asymmetric supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, **8**, 1703043.
- [17] **Fisher, R.A., Watt, M.R., Ready, W.J.,** (2013). Functionalized carbon nanotube supercapacitor electrodes: a review on pseudocapacitive materials, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2**, M3170.
- [18] **Zhao, C., Wang, X., Wang, S., Wang, Y., Zhao, Y., Zheng, W.,** (2012). Synthesis of Co (OH)₂/graphene/Ni foam nano-electrodes with excellent pseudocapacitive behavior and high cycling stability for supercapacitors, *international journal of hydrogen energy*, **37**, 11846-11852.
- [19] **Lu, Q., Chen, J.G., Xiao, J.Q.,** (2013). Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors, *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 1882-1889.
- [20] **Zhao, Y., Liu, J., Horn, M., Motta, N., Hu, M., Li, Y.,** (2018). Recent advancements in metal organic framework based electrodes for supercapacitors, *Science China Materials*, **61**, 159-184.
- [21] **Zhu, Q.-L., Xu, Q.,** (2014). Metal–organic framework composites, *Chemical Society Reviews*, **43**, 5468-5512.
- [22] **Vishnyakov, A., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Bülow, M., Wang, Q.M.,** (2003). Nanopore structure and sorption properties of Cu– BTC metal– organic framework, *Nano Letters*, **3**, 713-718.
- [23] **Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Hamon, L., De Weireld, G., Chang, J.-S., Hong, D.-Y., Kyu Hwang, Y.,** (2008). High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal• organic frameworks mil-100 and mil-101, *Langmuir*, **24**, 7245-7250.
- [24] **Dietzel, P.D., Georgiev, P.A., Eckert, J., Blom, R., Strässle, T., Unruh, T.,** (2010). Interaction of hydrogen with accessible metal sites in the metal–organic frameworks M₂ (dhtp)(CPO-27-M; M= Ni, Co, Mg), *Chemical Communications*, **46**, 4962-4964.
- [25] **Zhang, L., Liu, H., Shi, W., Cheng, P.,** (2019). Synthesis strategies and potential applications of metal-organic frameworks for electrode materials for rechargeable lithium ion batteries, *Coordination Chemistry Reviews*, **388**, 293-309.
- [26] **Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I.,** (2005). A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, **309**, 2040-2042.
- [27] **Seoane, B., Castellanos, S., Dikhtiarenko, A., Kapteijn, F., Gascon, J.,** (2016). Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 147-187.
- [28] **Sarkar, M., Biradha, K.,** (2007). Crystal Engineering of Metal– Organic Frameworks Containing Amide Functionalities: Studies on Network Recognition, Transformations, and Exchange Dynamics of Guests and Anions, *Crystal growth & design*, **7**, 1318-1331.
- [29] **Khan, N.A., Jhung, S.H.,** (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction, *Coordination Chemistry Reviews*, **285**, 11-23.
- [30] **Israr, F., Chun, D., Kim, Y., Kim, D.K.,** (2016). High yield synthesis of Ni-BTC metal–organic framework with ultrasonic irradiation: role of polar aprotic DMF solvent, *Ultrasonics sonochemistry*, **31**, 93-101.
- [31] **Klinowski, J., Paz, F.A.A., Silva, P., Rocha, J.,** (2011). Microwave-assisted synthesis of metal–organic frameworks, *Dalton Transactions*, **40**, 321-330.

- [32] Doménech, A., García, H., Doménech-Carbó, M.T., Llabrés-i-Xamena, F., (2007). Electrochemistry of metal– organic frameworks: a description from the voltammetry of microparticles approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 13701-13711.
- [33] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., Zamora, F., (2011). 2D materials: to graphene and beyond, *Nanoscale*, **3**, 20-30.
- [34] Ragone, D.V., Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, in, SAE International, 1968.
- [35] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I., Dubonos, S., Firsov, A.A., (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *nature*, **438**, 197-200.
- [36] Novoselov, K., (2011). Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland, *Reviews of Modern Physics*, **83**, 837.
- [37] Saha, D., Bao, Z., Jia, F., Deng, S., (2010). Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A, *Environmental science & technology*, **44**, 1820-1826.
- [38] Muschi, M., Serre, C., (2019). Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites, *Coordination Chemistry Reviews*, **387**, 262-272.
- [39] Xu, X., Shi, W., Li, P., Ye, S., Ye, C., Ye, H., Lu, T., Zheng, A., Zhu, J., Xu, L., (2017). Facile fabrication of three-dimensional graphene and metal–organic framework composites and their derivatives for flexible all-solid-state supercapacitors, *Chemistry of Materials*, **29**, 6058-6065.
- [40] Shayeh, J.S., Ehsani, A., Ganjali, M., Norouzi, P., Jaleh, B., (2015). Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors, *Applied Surface Science*, **353**, 594-599.
- [41] Snook, G.A., Kao, P., Best, A.S., (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of power sources*, **196**, 1-12.
- [42] Martin, C.R., (1995). Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures, *Accounts of chemical research*, **28**, 61-68.
- [43] Heeger, A.J., (2001). Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Reviews of Modern Physics*, **73**, 681.
- [44] Genies, E., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., (1990). Polyaniline: a historical survey, *Synthetic metals*, **36**, 139-182.
- [45] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A.J., (1993). Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, *Synthetic metals*, **57**, 3514-3519.
- [46] Genies, E., Lapkowski, M., Penneau, J., (1988). Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, **249**, 97-107.
- [47] Song, E., Choi, J.-W., (2013). Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing, *Nanomaterials*, **3**, 498-523.
- [48] Hui, Y., Cao, L., Xu, Z., Huang, J., Ouyang, H., Li, J., Hu, H., (2017). In situ synthesis of core-shell Li₄Ti₅O₁₂@ polyaniline composites with enhanced rate performance for lithium-ion battery anodes, *Journal of Materials Science & Technology*, **33**, 231-238.
- [49] Eftekhari, A., Li, L., Yang, Y., (2017). Polyaniline supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **347**, 86-107.
- [50] Ma, Y., Hou, C., Zhang, H., Qiao, M., Chen, Y., Zhang, H., Zhang, Q., Guo, Z., (2017). Morphology-dependent electrochemical supercapacitors in multi-

- dimensional polyaniline nanostructures, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 14041-14052.
- [51] Jin, L., Jiang, Y., Zhang, M., Li, H., Xiao, L., Li, M., Ao, Y., (2018). Oriented polyaniline nanowire arrays grown on dendrimer (PAMAM) functionalized multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrode materials, *Scientific reports*, **8**, 1-10.
- [52] Luo, J., Zhong, W., Zou, Y., Xiong, C., Yang, W., (2016). Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes, *Journal of Power Sources*, **319**, 73-81.
- [53] Sundriyal, S., Kaur, H., Bhardwaj, S.K., Mishra, S., Kim, K.-H., Deep, A., (2018). Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications, *Coordination Chemistry Reviews*, **369**, 15-38.
- [54] Ke, F.-S., Wu, Y.-S., Deng, H., (2015). Metal-organic frameworks for lithium ion batteries and supercapacitors, *Journal of Solid State Chemistry*, **223**, 109-121.
- [55] Wang, L., Han, Y., Feng, X., Zhou, J., Qi, P., Wang, B., (2016). Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, **307**, 361-381.
- [56] Botas, J.A., Calleja, G., Sánchez-Sánchez, M., Orcajo, M.G., (2010). Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties, *Langmuir*, **26**, 5300-5303.
- [57] Lee, D.Y., Yoon, S.J., Shrestha, N.K., Lee, S.-H., Ahn, H., Han, S.-H., (2012). Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic-frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials*, **153**, 163-165.
- [58] Campagnol, N., Romero-Vara, R., Deleu, W., Stappers, L., Binnemans, K., De Vos, D.E., Fransaer, J., (2014). A hybrid supercapacitor based on porous carbon and the metal-organic framework MIL-100 (Fe), *ChemElectroChem*, **1**, 1182-1188.
- [59] Meng, W., Chen, W., Zhao, L., Huang, Y., Zhu, M., Huang, Y., Fu, Y., Geng, F., Yu, J., Chen, X., (2014). Porous Fe₃O₄/carbon composite electrode material prepared from metal-organic framework template and effect of temperature on its capacitance, *Nano Energy*, **8**, 133-140.
- [60] Ullah, S., Khan, I.A., Choucair, M., Badshah, A., Khan, I., Nadeem, M.A., (2015). A novel Cr₂O₃-carbon composite as a high performance pseudo-capacitor electrode material, *Electrochimica Acta*, **171**, 142-149.
- [61] Khan, I.A., Badshah, A., Nadeem, M.A., Haider, N., Nadeem, M.A., (2014). A copper based metal-organic framework as single source for the synthesis of electrode materials for high-performance supercapacitors and glucose sensing applications, *International journal of hydrogen energy*, **39**, 19609-19620.
- [62] Yang, J., Xiong, P., Zheng, C., Qiu, H., Wei, M., (2014). Metal-organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16640-16644.
- [63] Gholipour-Ranjbar, H., Soleimani, M., Naderi, H.R., (2016). Application of Ni/Co-based metal-organic frameworks (MOFs) as an advanced electrode material for supercapacitors, *New Journal of Chemistry*, **40**, 9187-9193.
- [64] Babu, K.F., Kulandainathan, M.A., Katsounaros, I., Rassaei, L., Burrows, A.D., Raithby, P.R., Marken, F., (2010). Electrocatalytic activity of BasoliteTM F300 metal-organic-framework structures, *Electrochemistry Communications*, **12**, 632-635.

- [65] **MacLeod, A.J.**, (1993). A note on the Randles-Sevcik function from electrochemistry, *Applied mathematics and computation*, **57**, 305-310.
- [66] **Lee, D.Y., Shinde, D.V., Kim, E.-K., Lee, W., Oh, I.-W., Shrestha, N.K., Lee, J.K., Han, S.-H.**, (2013). Supercapacitive property of metal–organic-frameworks with different pore dimensions and morphology, *Microporous and mesoporous materials*, **171**, 53-57.
- [67] **Sheberla, D., Bachman, J.C., Elias, J.S., Sun, C.-J., Shao-Horn, Y., Dincă, M.**, (2017). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance, *Nature Materials*, **16**, 220-224.
- [68] **Yang, J., Ma, Z., Gao, W., Wei, M.**, (2017). Layered Structural Co-Based MOF with Conductive Network Frames as a New Supercapacitor Electrode, *Chemistry – A European Journal*, **23**, 631-636.
- [69] **Farisabadi, A., Moradi, M., Borhani, S., Hajati, S., Kiani, M.A., Tayebifard, S.A.**, (2018). Synthesis and electrochemical properties of Mg-doped chromium-based metal organic framework/reduced graphene oxide composite for supercapacitor application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 8421-8430.
- [70] **Banerjee, P.C., Lobo, D.E., Middag, R., Ng, W.K., Shaibani, M.E., Majumder, M.**, (2015). Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: more than the sum of its parts, *ACS applied materials & interfaces*, **7**, 3655-3664.
- [71] **Zhou, Y., Mao, Z., Wang, W., Yang, Z., Liu, X.**, (2016). In-situ fabrication of graphene oxide hybrid Ni-based metal–organic framework (Ni–MOFs@ GO) with ultrahigh capacitance as electrochemical pseudocapacitor materials, *ACS applied materials & interfaces*, **8**, 28904-28916.
- [72] **Yu, D., Ge, L., Wei, X., Wu, B., Ran, J., Wang, H., Xu, T.**, (2017). A general route to the synthesis of layer-by-layer structured metal organic framework/graphene oxide hybrid films for high-performance supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 16865-16872.
- [73] **Zhang, W., Tan, Y., Gao, Y., Wu, J., Hu, J., Stein, A., Tang, B.**, (2016). Nanocomposites of zeolitic imidazolate frameworks on graphene oxide for pseudocapacitor applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, **46**, 441-450.
- [74] **Choi, K.M., Jeong, H.M., Park, J.H., Zhang, Y.-B., Kang, J.K., Yaghi, O.M.**, (2014). Supercapacitors of nanocrystalline metal–organic frameworks, *ACS nano*, **8**, 7451-7457.
- [75] **Srimuk, P., Luanwuthi, S., Krittayavathananon, A., Sawangphruk, M.**, (2015). Solid-type supercapacitor of reduced graphene oxide-metal organic framework composite coated on carbon fiber paper, *Electrochimica Acta*, **157**, 69-77.
- [76] **Saraf, M., Rajak, R., Mobin, S.M.**, (2016). A fascinating multitasking Cu-MOF/rGO hybrid for high performance supercapacitors and highly sensitive and selective electrochemical nitrite sensors, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 16432-16445.
- [77] **Aliev, S.B., Samsonenko, D.G., Maksimovskiy, E.A., Fedorovskaya, E.O., Sapchenko, S.A., Fedin, V.P.**, (2016). Polyaniline-intercalated MIL-101: selective CO₂ sorption and supercapacitor properties, *New Journal of Chemistry*, **40**, 5306-5312.
- [78] **Qi, K., Hou, R., Zaman, S., Qiu, Y., Xia, B.Y., Duan, H.**, (2018). Construction of metal–organic framework/conductive polymer hybrid for all-solid-state fabric supercapacitor, *ACS applied materials & interfaces*, **10**, 18021-18028.

- [79] **Wang, L., Feng, X., Ren, L., Piao, Q., Zhong, J., Wang, Y., Li, H., Chen, Y., Wang, B.,** (2015). Flexible solid-state supercapacitor based on a metal–organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI, *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 4920-4923.
- [80] **Wang, Q., Shao, L., Ma, Z., Xu, J., Li, Y., Wang, C.,** (2018). Hierarchical porous PANI/MIL-101 nanocomposites based solid-state flexible supercapacitor, *Electrochimica Acta*, **281**, 582-593.
- [81] **Guo, S., Zhu, Y., Yan, Y., Min, Y., Fan, J., Xu, Q., Yun, H.,** (2016). (Metal-Organic Framework)-Polyaniline sandwich structure composites as novel hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor, *Journal of Power Sources*, **316**, 176-182.
- [82] **Shao, L., Wang, Q., Ma, Z., Ji, Z., Wang, X., Song, D., Liu, Y., Wang, N.,** (2018). A high-capacitance flexible solid-state supercapacitor based on polyaniline and Metal-Organic Framework (UiO-66) composites, *Journal of Power Sources*, **379**, 350-361.
- [83] **Jhung, S.H., Lee, J.H., Yoon, J.W., Serre, C., Férey, G., Chang, J.S.,** (2007). Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability, *Advanced Materials*, **19**, 121-124.
- [84] **Xie, Q., Li, Y., Lv, Z., Zhou, H., Yang, X., Chen, J., Guo, H.,** (2017). Effective adsorption and removal of phosphate from aqueous solutions and eutrophic water by Fe-based MOFs of MIL-101, *Scientific reports*, **7**, 1-15.
- [85] **Chen, J., Yao, B., Li, C., Shi, G.,** (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon*, **64**, 225-229.
- [86] **Zhou, X., Huang, W., Shi, J., Zhao, Z., Xia, Q., Li, Y., Wang, H., Li, Z.,** (2014). A novel MOF/graphene oxide composite GrO@ MIL-101 with high adsorption capacity for acetone, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 4722-4730.
- [87] **Huang, X.-X., Qiu, L.-G., Zhang, W., Yuan, Y.-P., Jiang, X., Xie, A.-J., Shen, Y.-H., Zhu, J.-F.,** (2012). Hierarchically mesostructured MIL-101 metal–organic frameworks: supramolecular template-directed synthesis and accelerated adsorption kinetics for dye removal, *CrystEngComm*, **14**, 1613-1617.
- [88] **Hamon, L., Serre, C., Devic, T., Loiseau, T., Millange, F., Férey, G., Weireld, G.D.,** (2009). Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr), and MIL-101 (Cr) metal–organic frameworks at room temperature, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 8775-8777.
- [89] **Azadfalsh, M., Sedghi, A., Hosseini, H.,** (2019). Synthesis of Nano-Flower Metal–Organic Framework/Graphene Composites As a High-Performance Electrode Material for Supercapacitors, *Journal of Electronic Materials*, **48**, 7011-7024.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Kevser GÜNDOĞAR

Doğum Yeri ve Tarihi : KIRKLARELİ 20.05.1993

E-Posta :kgundugar@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2015, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık .fakültesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Kırklareli Rags Alkollü İçecekler San. ve Tic. A.Ş. fabrikasında Laborant (12.07.2016-02.03.2020)
- Kırklareli/Lüleburgaz Sanofi İlaç San.ve Tic. A.Ş. fabrikasında Analist (16.03.2020 - ---)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Semerci F., Gündoğar K., A New MOF Based Nanocomposite For Supercapacitor Application, 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), September 20-22, 2018, Kırklareli, Turkey.