

**KS/MnO<sub>2</sub>/PPy VE rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh  
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE  
SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

**Özge KUZGUN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ  
2019**

**T.C.**  
**TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KS/MnO<sub>2</sub>/PPy VE rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI**

**Özge KUZGUN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2019**

**Her hakkı saklıdır.**

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde eksiksiz biçimde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Özge KUZGUN

İMZA

Bu tez TÜBİTAK tarafından 117M042 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Özge KUZGUN tarafından hazırlanan “KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh Nanokompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Süperkapasitör Uygulamaları” başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından 22.11.2019 tarihinde Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç.Dr. Bahar UYMAZ  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy VE rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARI

**Özge KUZGUN**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Dünyadaki enerji sorunlarına çözüm üretebilmek için geliştirilen malzemelere katkı sağlamak ve yeni bir bakış açısı kazandırmak amacıyla nanokompozitler (KS, KS/MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/PPy, KS/PPy, KS/MnO<sub>2</sub>/PPy, rGO/MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/PTTh, rGO/PTTh, rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh) başarılı bir şekilde sentezlendi ve bu sentezlenen nanokompozitler BET yüzey analizi, SEM-EDX, Raman, TEM, XRD, FTIR, TGA-DTA ve UV-Vis gibi çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Nanokompozitler, elektrokimyasal performansları (enerji yoğunluğu, spesifik kapasitans değeri, güç yoğunluğu ve % döngü kararlılığı) hakkında bilgi edinilmesi amacıyla DV, Döngü kararlılığı, EİS ve GCD testlerine tabii tutuldu. Elektrokimyasal performans testleri 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen EİS verileri ve ZSimpWin simülasyon devre programı kullanılarak nanokompozitler için en uygun devreler belirlendi. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitleri için R(CR) devre modeli belirlenirken, rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için LR(QR) devre modeli en uygun devre modeli olarak belirlendi. Böylece üretimi kolay ve ucuz olan karbon siyahı ve yüksek çevresel stabiliteye sahip politeriyofen malzemeleri kullanılarak hem ucuz hemde kararlı süperkapasitör cihazlarının geliştirilmesi sağlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbon siyahı, MnO<sub>2</sub>, indirgenmiş grafen oksit, politeriyofen, polipirol

## ABSTRACT

MSc. Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SUPERCAPACITATOR APPLICATIONS OF  
CB/MnO<sub>2</sub>/PPy AND rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh NANOCOMPOSITES

**Özge KUZGUN**

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Nanocomposites (CB, CB/MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/PPy, CB/PPy, CB/MnO<sub>2</sub>/PPy, rGO/MnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/PTTh, rGO/PTTh, rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh) were successfully synthesized in order to produce solutions to the energy problems in the world and give a new perspective. These synthesized nanocomposites were characterized using various characterization methods, such as BET surface analysis, SEM-EDX, Raman, TEM, XRD, FTIR, TGA-DTA and UV-Vis spectrophotometry. Nanocomposites were subjected to CV, Cycle stability, EIS and GCD tests to obtain information about their electrochemical performance (energy density, specific capacitance value, power density and % cycle stability). Electrochemical performance tests were performed using 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution. The most suitable circuits for nanocomposites were determined by using EIS data and ZSimpWin simulation circuit program. R(CR) circuit model was determined for CB/MnO<sub>2</sub>/PPy nanocomposites, while LR(QR) circuit model for rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanocomposites was determined as the most suitable circuit model. Thus, it was provided to develop both cheap and environmental stable supercapacitor devices by using carbon black, polyterthiophene having high environmental stability.

**Key words:** Carbon black, MnO<sub>2</sub>, reduced graphene oxide, polyterthiophene, polypyrrole

2019, 150 pages

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ.....</b>	<b>viii</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ.....</b>	<b>ix</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR.....</b>	<b>xvii</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>xx</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER .....</b>	<b>4</b>
2.1. Süperkapasitörler ve süperkapasitörlerin tarihi .....	4
2.1.1. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC).....	6
2.1.2. Yalancı Süperkapasitörler .....	8
2.1.3. Hibrid Süperkapasitörler .....	11
2.2. Süperkapasitör Cihaz tasarımı .....	12
2.2.1 Akım Toplayıcılar .....	13
2.2.2. Ayırıcılar .....	14
2.2.3. Elektrolitler.....	15
2.3. Elektrokimyasal Ölçüm Teknikleri.....	17
2.3.1. Döngülü Voltametri (DV) metodu .....	18
2.3.2. GCD (Galvanostatik şarj- deşarj) Metodu.....	18
2.3.3. EİS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) Metodu.....	19
2.3.4. Döngü kararlılığı metodu .....	20
2.4. Süperkapasitörler için hesaplamalar ve ifadeler .....	21
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılan Materyaller.....	23
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	23
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>24</b>
4.1. Karbon Siyahı sentez işlemi .....	24
4.1.1. Karbon Siyahı (KS) SEM Ölçümü.....	24
4.1.2. KS'nın EDAX Ölçümü .....	25
4.1.3. KS'nın TEM Ölçümü .....	25



4.1.4. KS'nın FTIR Ölçümü .....	26
4.1.5. KS'nin Raman Ölçümü .....	27
4.1.6. KS'nin TGA-DTA Ölçümü .....	27
4.1.7. KS'nin BET yüzey analizi Ölçümü .....	28
4.1.8. KS'nin XRD Ölçümü .....	29
4.1.9. KS'nın DV Ölçümü .....	30
4.1.10. KS'nın GCD Ölçümü .....	31
4.1.11. KS'nın EİS Ölçümü .....	32
4.1.12. KS'nin stabilite Ölçümü .....	33
4.2. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompoziti sentez işlemi .....	33
4.2.1. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin SEM Ölçümü .....	34
4.2.2. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EDAX Ölçümü .....	35
4.2.3. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin TEM Ölçümü .....	35
4.2.4. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	36
4.2.5. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin Raman Ölçümü .....	37
4.2.6. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü .....	37
4.2.7. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin BET yüzey analizi Ölçümü .....	38
4.2.8. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin XRD Ölçümü .....	39
4.2.9. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV Ölçümü .....	40
4.2.10. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin GCD Ölçümleri .....	41
4.2.11. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EİS Ölçümleri .....	42
4.2.12. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	43
4.3. KS/PPy nanokompozitinin Sentez işlemi .....	43
4.3.1. KS/PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü .....	44
4.3.2. KS/PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü .....	44
4.3.3. KS/PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	45
4.3.4. KS/PPy nanokompozitinin Raman Ölçümü .....	46
4.3.5. KS/PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü .....	46
4.3.6. KS/PPy Nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü .....	47
4.3.7. KS/PPy Nanokompozitinin DV Ölçümleri .....	48
4.3.8. KS/PPy Nanokompozitinin GCD Ölçümü .....	49
4.3.9. KS/PPy Nanokompozitinin EİS Ölçümü .....	50
4.3.10. KS/PPy nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	50
4.4. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin Sentez İşlemi .....	51

4.4.1. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü .....	51
4.4.2. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü.....	52
4.4.3. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	52
4.4.4. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü.....	53
4.4.5. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü .....	54
4.4.6. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV Ölçümü .....	55
4.4.7. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin GCD Ölçümü .....	56
4.4.8. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EİS Ölçümü.....	56
4.4.9. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	57
4.5. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin Sentez İşlemi .....	58
4.5.1. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü .....	59
4.5.2. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü .....	60
4.5.3. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin TEM Ölçümü .....	61
4.5.4. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü.....	61
4.5.5. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin Raman Ölçümü .....	62
4.5.6. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü.....	63
4.5.7. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin BET yüzey Analizi Ölçümü.....	64
4.5.8. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin XRD Ölçümü .....	65
4.5.9. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV Ölçümleri .....	66
4.5.10. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin GCD Ölçümleri.....	67
4.5.11. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EİS Ölçümü .....	69
4.5.12. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	70
4.6. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin Sentez İşlemi.....	70
4.6.1. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin SEM Ölçümü.....	71
4.6.2. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EDAX Ölçümü .....	71
4.6.3. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	72
4.6.4. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin Raman Ölçümü.....	73
4.6.5. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü .....	73
4.6.6. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin BET yüzey Analizi Ölçümü .....	74
4.6.7. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV Ölçümleri .....	75
4.6.8. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin GCD Ölçümü.....	76
4.6.9. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EİS Ölçümü .....	77
4.6.10. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin Stabilite Ölçümü.....	77
4.7. rGO/PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi .....	78

4.7.1. rGO/PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü .....	79
4.7.2. rGO/PTTh nanokompozitinin EDAX Ölçümü.....	79
4.7.3. rGO/PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	80
4.7.4. rGO/PTTh nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü.....	81
4.7.5. rGO/PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü .....	81
4.7.6. rGO/PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü .....	82
4.7.7. rGO/PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü .....	83
4.7.8. rGO/PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü.....	84
4.7.9. rGO/PTTh nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	85
4.8. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi.....	86
4.8.1. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü.....	86
4.8.2. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin EDX Ölçümü.....	87
4.8.3. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	87
4.8.4. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü .....	88
4.8.5. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü .....	89
4.8.6. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü .....	90
4.8.7. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü.....	91
4.8.8. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü .....	92
4.8.9. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin Stabilite Ölçümü.....	92
4.9. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi .....	93
4.9.1. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü.....	94
4.9.2. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin EDAX Ölçümü.....	95
4.9.3. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin TEM Ölçümü .....	96
4.9.4. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü .....	96
4.9.5. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin Raman Ölçümü.....	97
4.9.6. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü.....	98
4.9.7. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü .....	99
4.9.8. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin XRD Ölçümü .....	99
4.9.9. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü .....	101
4.9.10. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü .....	103
4.9.11. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü.....	105
4.9.12. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin Stabilite Ölçümü .....	106
4.10. KS/MnO <sub>2</sub> /PPy ve rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinin Simülasyon Devre Çalışmaları.....	106

<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>110</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>111</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>128</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1. KS'nin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.....	25
Çizelge 4.2. KS'nin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	29
Çizelge 4.3. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları. ....	35
Çizelge 4.4. KS/ MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.....	39
Çizelge 4.5. KS/PPy nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.....	45
Çizelge 4.6. KS/ PPy nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	48
Çizelge 4.7. MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları. ....	52
Çizelge 4.8. MnO <sub>2</sub> / PPy nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	54
Çizelge 4.9. [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranlarına sahip KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.....	60
Çizelge 4.10. [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	64
Çizelge 4.11. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları. ....	72
Çizelge 4.12. rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.....	74
Çizelge 4.13. rGO/PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.....	80
Çizelge 4.14. rGO/PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	82
Çizelge 4.15. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları. ....	87
Çizelge 4.16. MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.....	89
Çizelge 4.17. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.....	95
Çizelge 4.18. rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri. ....	99
Çizelge 4.19. R(CR) eşdeğer devre modelinin KS, KS/MnO <sub>2</sub> ve [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[Py] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3, 1/1/5 oranlarındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerindeki analizi. ....	107
Çizelge 4.20. LR(QR) eşdeğer devre modelinin rGO, rGO/MnO <sub>2</sub> ve [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3, 1/1/5 oranlarındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerindeki analizi.....	108

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Süperkapasitörlerin gelişiminin tarihi zaman çizelgesi .....	4
Şekil 2.2. Elektrot malzemelerine göre yapılan süperkapasitör sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.3. Pseudokapasitörlerin sınıflandırılması. ....	8
Şekil 2.4. MnO <sub>2</sub> 'nin sahip olduğu a) α- b) β- c) γ- d) δ- kristal yapısı.....	10
Şekil 2.5. Hibrid süperkapasitörlerin sınıflandırılması. ....	11
Şekil 2.6. a) ikili elektrot sistemli b) üçlü elektrot sistemli süperkapasitörlerin şematik diyagramı.....	13
Şekil 2.7. Kapasitörlerin a) ideal b) sapmaya uğramış DV eğrileri.....	18
Şekil 2.8. Tipik bir galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.....	19
Şekil 2.9. EİS metodu kullanılarak elde edilen a) Nyquist b) Bode-Faz grafiği. ....	20
Şekil 4.1. Karbon siyahının farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 2 µm b) 5 µm c) 10 µm.....	24
Şekil 4.2. KS'nin 2 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri a) C elementi, b) O elementi, c) C ve O elementi, (1000 x kV:30.0 Tilt:010000) .....	25
Şekil. 4.3. KS'nin farklı boyutlarda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri a) 2 µm b) 500 nm c) 200 nm.....	26
Şekil. 4.4. KS'ndan elde edilen FTIR spektrumu. ....	26
Şekil. 4.5. KS'ndan elde edilen Raman spektrumu.....	27
Şekil 4.6. KS'dan elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	28
Şekil 4.7. KS'dan elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.....	28
Şekil 4.8. KS'dan elde edilen XRD spektrumu.....	29
Şekil 4.9. KS'den elde edilen a) 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.....	30
Şekil 4.10. KS'nin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	30
Şekil 4.11. KS'nin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım-C <sub>sp</sub> eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi. ....	31
Şekil 4.12. KS'nin EİS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Admittans grafiği c) Bode-magnitude eğrisi d) Bode-faz eğrisi.....	32
Şekil 4.13. KS'nin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	33
Şekil 4.14. KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin sentez prosedürü.....	34

<b>Şekil 4.15.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 2 µm <b>b)</b> 5 µm <b>c)</b> 10 µm. ....	34
<b>Şekil 4.16.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin 2 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	35
<b>Şekil 4.17.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri <b>a)</b> 200 nm <b>b)</b> 500 nm <b>c)</b> 1 µm. ....	35
<b>Şekil 4.18.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	36
<b>Şekil. 4.19.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu. ....	37
<b>Şekil 4.20.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	38
<b>Şekil 4.21.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	38
<b>Şekil 4.22.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen XRD spektrumu. ....	39
<b>Şekil 4.23.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	40
<b>Şekil 4.24.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi <b>b)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	40
<b>Şekil 4.25.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım-C <sub>sp</sub> eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	41
<b>Şekil 4.26.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode-magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	42
<b>Şekil 4.27.</b> KS/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	43
<b>Şekil 4.28.</b> KS/PPy nanokompozitinin sentez prosedürü. ....	43
<b>Şekil 4.29.</b> KS/PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 1 µm <b>b)</b> 2 µm <b>c)</b> 4 µm. ....	44
<b>Şekil 4.30.</b> KS/PPy nanokompozitinin 2 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	44
<b>Şekil 4.31.</b> KS/PPy nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	45
<b>Şekil 4.32.</b> KS/PPy nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu. ....	46
<b>Şekil 4.33.</b> KS/PPy nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	47
<b>Şekil 4.34.</b> KS/PPy nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	47
<b>Şekil 4.35.</b> KS/PPy nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	48

<b>Şekil 4.36.</b> KS/PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Tarama hızı- $C_{sp}$ eğrisi <b>b)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	48
<b>Şekil 4.37.</b> KS/PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım- $C_{sp}$ eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	49
<b>Şekil 4.38.</b> KS/PPy nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode-magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	50
<b>Şekil 4.39.</b> KS/PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	51
<b>Şekil 4.40.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 2 µm <b>b)</b> 5 µm <b>c)</b> 10 µm. ....	51
<b>Şekil 4.41.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	52
<b>Şekil 4.42.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	53
<b>Şekil 4.43.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	53
<b>Şekil 4.44.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	54
<b>Şekil 4.45.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	55
<b>Şekil 4.46.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Tarama hızı- $C_{sp}$ eğrisi <b>b)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	55
<b>Şekil 4.47.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım- $C_{sp}$ eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	56
<b>Şekil 4.48.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode-magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	57
<b>Şekil 4.49.</b> MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	58
<b>Şekil 4.50.</b> KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin sentez prosedürü. ....	58
<b>Şekil 4.51.</b> KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, <b>a)</b> 5 µm <b>b)</b> 5 µm <b>c)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin <b>d)</b> 2 µm <b>e)</b> 1 µm <b>f)</b> 4 µm büyütme oranına sahip [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin <b>g)</b> 4 µm <b>h)</b> 5 µm <b>i)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin SEM görüntüleri. ....	59
<b>Şekil 4.52.</b> <b>a)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki <b>b)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki <b>c)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinin 20	



µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).....	60
<b>Şekil 4.53.</b> KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinin 200 nm boyutunda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri <b>a)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 <b>b)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 <b>c)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5. ....	61
<b>Şekil 4.54.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	62
<b>Şekil 4.55.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen Raman spektrumu.....	62
<b>Şekil 4.56.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen <b>a)</b> TGA <b>b)</b> DTA spektrumu.....	63
<b>Şekil 4.57.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	64
<b>Şekil 4.58.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen XRD spektrumu. ....	65
<b>Şekil 4.59.</b> KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitlerinden elde edilen 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>a)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 <b>b)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 <b>c)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki, 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>d)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 <b>e)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 <b>f)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki alınan DV ölçümleri. ....	66
<b>Şekil 4.60.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranına sahip KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi <b>b)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	66
<b>Şekil 4.61.</b> KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin <b>a)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1 <b>b)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/3 <b>c)</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki GCD ölçümlerinden elde edilen 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri. ....	67
<b>Şekil 4.62.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Akım-C <sub>sp</sub> eğrisi <b>b)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	68
<b>Şekil 4.63.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Bode-faz eğrisi <b>c)</b> Admittans grafiği <b>d)</b> Bode-magnitude eğrisi. ....	69

<b>Şekil 4.64.</b> [KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO <sub>2</sub> /PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	70
<b>Şekil 4.65.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 1 µm <b>b)</b> 2 µm <b>c)</b> 4 µm. ....	71
<b>Şekil 4.66.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	71
<b>Şekil 4.67.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	72
<b>Şekil 4.68.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu. ....	73
<b>Şekil 4.69.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	74
<b>Şekil 4.70.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	74
<b>Şekil 4.71.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	75
<b>Şekil 4.72.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi <b>b)</b> Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi. ....	75
<b>Şekil 4.73.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım-C <sub>sp</sub> eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	76
<b>Şekil 4.74.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode-magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	77
<b>Şekil 4.75.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	78
<b>Şekil 4.76.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 2 µm <b>b)</b> 4 µm <b>c)</b> 10 µm. ....	79
<b>Şekil 4.77.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	79
<b>Şekil 4.78.</b> rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	80
<b>Şekil 4.79.</b> rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	81
<b>Şekil 4.80.</b> rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	81
<b>Şekil 4.81.</b> rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	82
<b>Şekil 4.82.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi <b>b)</b> Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi. ....	83

<b>Şekil 4.83.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım- $C_{sp}$ eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	84
<b>Şekil 4.84.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode–magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	85
<b>Şekil 4.85.</b> rGO/PTTh nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	85
<b>Şekil 4.86.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, <b>a)</b> 5 µm <b>b)</b> 10 µm <b>c)</b> 20 µm. ....	86
<b>Şekil 4.87.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). ....	87
<b>Şekil 4.88.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	87
<b>Şekil 4.89.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu. ....	88
<b>Şekil 4.90.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	89
<b>Şekil 4.91.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 2 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri. ....	90
<b>Şekil 4.92.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi <b>b)</b> Tarama hızı- $C_{sp}$ eğrisi. ....	90
<b>Şekil 4.93.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri <b>b)</b> Akım- $C_{sp}$ eğrisi <b>c)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	91
<b>Şekil 4.94.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Admittans grafiği <b>c)</b> Bode–magnitude eğrisi <b>d)</b> Bode-faz eğrisi. ....	92
<b>Şekil 4.95.</b> MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	93
<b>Şekil 4.96.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin sentez prosedürü. ....	93
<b>Şekil 4.97.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, <b>a)</b> 2 µm <b>b)</b> 5 µm <b>c)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin, <b>d)</b> 2 µm <b>e)</b> 4 µm <b>f)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/2 oranındaki nanokompozitinin, <b>g)</b> 2 µm <b>h)</b> 4 µm <b>i)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin ve <b>j)</b> 2 µm <b>k)</b> 4 µm <b>l)</b> 10 µm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin SEM görüntüleri. ....	94
<b>Şekil 4.98.</b> <b>a)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki <b>b)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/2 oranındaki <b>c)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki <b>d)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/5	

oranındaki rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumları ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000). .....	95
<b>Şekil 4.99.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, <b>a)</b> 200 nm <b>b)</b> 200 nm <b>c)</b> 500 nm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin, <b>d)</b> 200 nm <b>e)</b> 200 nmm <b>f)</b> 500 nm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin, <b>g)</b> 200 nm <b>h)</b> 200 nm <b>ı)</b> 500 nm büyütme oranına sahip [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin TEM görüntüleri. ....	96
<b>Şekil 4.100.</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinden elde edilen FTIR spektrumu. ....	97
<b>Şekil 4.101.</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinden elde edilen Raman spektrumu.....	97
<b>Şekil 4.102.</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 oranındaki rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinden elde edilen <b>a)</b> TGA <b>b)</b> DTA spektrumu.....	98
<b>Şekil 4.103.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinden elde edilen <b>a)</b> gözenek büyüklüğü dağılımı, <b>b)</b> Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi. ....	99
<b>Şekil 4.105.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitlerinden <b>a)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>b)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 1 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1 oranının <b>c)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>d)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 1 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/2 oranının <b>e)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>f)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 1 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/3 oranının <b>g)</b> 1000 mVs <sup>-1</sup> ila 25 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki <b>h)</b> 10 mVs <sup>-1</sup> ila 1 mVs <sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranının DV ölçümleri. ....	101
<b>Şekil 4.106.</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranına sahip rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Tarama hızı- C <sub>sp</sub> eğrisi <b>b)</b> Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi. ....	102
<b>Şekil 4.107.</b> rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin <b>a)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1 <b>b)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/2 <b>c)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/3 <b>d)</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki GCD ölçümlerinden elde edilen 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri. ..	103
<b>Şekil 4.108.</b> [GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO <sub>2</sub> /PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen <b>a)</b> Akım-C <sub>sp</sub> eğrisi <b>b)</b> E-P (Ragone) eğrisi. ....	104

<b>Şekil 4.109.</b> $[GO]_o/[MnO_2]_o/[TTh]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$ ve $1/1/5$ oranındaki $rGO/MnO_2/PTTh$ nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, <b>a)</b> Nyquist eğrisi <b>b)</b> Bode-faz eğrisi <b>c)</b> Admittans grafiği <b>d)</b> Bode–magnitude eğrisi. ....	105
<b>Şekil 4.110.</b> $[GO]_o/[MnO_2]_o/[TTh]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$ ve $1/1/5$ oranındaki $rGO/MnO_2/PTTh$ nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği. ....	106
<b>Şekil 4.111.</b> ZSimpWin programında <b>a)</b> KS, <b>b)</b> $KS/MnO_2$ nanokompoziti <b>c)</b> $[KS]_o/[MnO_2]_o/[Py]_o = 1/1/1$ <b>d)</b> $[KS]_o/[MnO_2]_o/[Py]_o = 1/1/3$ <b>e)</b> $[KS]_o/[MnO_2]_o/[Py]_o = 1/1/5$ oranındaki $KS/MnO_2/PPy$ nanokompozitinin Bode-faz grafiğine uygulanan devre uygulaması <b>f)</b> R(CR) eşdeğer devre modelinin gösterimi. ....	107
<b>Şekil 4.112.</b> ZSimpWin programında <b>a)</b> $rGO$ , <b>b)</b> $rGO/MnO_2$ nanokompoziti <b>c)</b> $[GO]_o/[MnO_2]_o/[TTh]_o = 1/1/3$ oranındaki $rGO/MnO_2/PTTh$ nanokompozitinin Bode-faz grafiğine uygulanan devre uygulaması <b>d)</b> LR(QR) eşdeğer devre modelinin gösterimi. ....	108

## SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: Amper
ACN	: Asetonitril
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
BET	: Yüzey alanı ölçümü
[BMIM] [BF <sub>4</sub> ]	: 1-Bütül-3-metilimidazolium tetrafloroborat
C <sub>d1</sub>	: Çift katman kapasitans
CNT	: Karbon nanotüp
cm	: Santimetre
C <sub>sp</sub>	: Spesifik kapasitans
CuO	: Bakır (II) oksit
ÇE	: Çalışma Elektrodu
DV	: Döngülü Voltametri
EDLC	: Elektrikli çift katmanlı kapasitörler
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
[EMIM] [BF <sub>4</sub> ]	: 1-Etil-3-metilimidazolium tetrafloro borat
ESPW	: Elektrokimyasal kararlı potansiyel penceresi
ESR	: Direnç
F	: Farad
FTIR	: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
g	: gram
GC	: Camsı karbon
GCD	: Galvanostatik şarj-disşarj
GO	: Grafen oksit
h	: Saat

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sulfirik asit
KCl	: Potasyum klorür
KE	: Karşıit elektrot
KOH	: Potasyum hidroksit
KS	: Karbon siyahı
L	: Litre
Li	: Lityum
LiClO <sub>4</sub>	: Lityum perklorat
LiFO <sub>4</sub>	: Lityum heksaflorofosfat
m	: metre
M	: Molar
mA	: miliamper
MnO <sub>2</sub>	: Mangan oksit
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sodyum sulfat
nm	: Nanometre
PANI	: Polianilin
PC	: Propilen karbonat
PDMS	: Polidimetil sioksan
PEDOT	: Polietilendioksitiyofen
PI	: Poliimid
PPy	: Polipirol
Pt	: Platin
PTTh	: Politertiyofen
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinilpirolidon
Py	: Piroi
R <sub>ct</sub>	: Şarj transfer direnci
R <sub>s</sub>	: Çözelti direnci
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit

S	: Simens
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SBP-BF <sub>4</sub>	: Spiro-(1,1')-bipirrolidinyum tetrafloroborat
TEABF <sub>4</sub>	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TEM	: Transmisyon elektron mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analizi
TTh	: Tertiyofen
V	: Volt
V <sub>R</sub>	: Voltaj düşüşü
XRD	: X-ışını kırınımı
µm	: Mikrometre



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde bilgi birikimini ve desteğini benden esirgemeyen, sabırla ilgiyle bu süreci takip ederek, bana yüksek lisans yapma şansını verip, ekibine beni dahil ettiği için çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Murat ATEŞ'e, üniversite öğrenimim boyunca bilgi birikimimde, donanımda büyük katkıları olan üniversite hocalarıma, benim kadar emeği geçen arkadaşlarım Murat YILDIRIM ve Ozan YÖRÜK'e, maddi manevi her zaman her koşulda yanımda varlıklarını hissettiğim annem Aysel BÖLÜKBAŐIOęLU, kardeőim Cansu KUZGUN, ablam Gözde YALGI, eőim Çaęlayan YEŐİLYURT'a ve eő, dost ve tüm sevdiklerime sonsuz saygı, sevgi, őükran ve teőekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız.

Tezimin oluşmasında katkı sağlayan TÜBİTAK 1001 (117M042) numaralı proje ile TÜBİTAK'a desteklerinden dolayı ayrıca teőekkürü bir borç bilirim.

KASIM, 2019

Özge KUZGUN

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezinde karbon bazlı malzeme olarak karbon siyahı ve grafen oksit kullanılırken, metal oksit olarak Mangan (IV) dioksit ( $MnO_2$ ) ve iletken polimerler olarak ise polipirel ve politertiyofen kullanılmış ve KS, KS/ $MnO_2$ , KS/PPy,  $MnO_2$ /PPy, KS/ $MnO_2$ /PPy, rGO/ $MnO_2$ , rGO/PTTh,  $MnO_2$ /PTTh ve rGO/ $MnO_2$ /PTTh nanokompozitleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu nanokompozitler TEM, XRD, SEM-EDX, FTIR, BET, Raman, TGA-DTA, UV-Vis, CV, EİS, GCD ve Stabilitate kullanılarak karakterize edilmiştir. Her bir nanokompozit için enerji yoğunluğu, spesifik kapasitans, güç yoğunluğu ve döngü kararlılığı değerleri 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi kullanılarak bulunmuştur.

Yayın ve Posterler

Ates M., Bayrak Y., Ozkan H., Yoruk O., Yildirim M., Kuzgun O., Synthesis of rGO/ $TiO_2$ /PEDOT Nanocomposite Supercapacitor Device Performances and Equivalent Electrical Circuit Models, Journal of Polymer Research, (2019) 26:49.

Ates M., Garip A., Yoruk O., Bayrak Y., Kuzgun O., Yildirim M., rGO/ $CuO$ /PEDOT Nanoocomposite formation, characterization and Electrochemical Performances for Supercapacitors,Plastics rubber and composites , 48 (4)(2019) 168-184.

Ates M., Yildirim M., Kuzgun O., Ozkan H., The synthesis of rGO, rGO/ $RuO_2$  and rGO/ $RuO_2$ /PVK nanoocomposite, and their Supercapacitors, ,Journal of Alloys and Compounds, 787 (2019) 851-864.

Ates, M., Garip, A., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., rGO/ $CuO$ /PEDOT Nanocomposite Formation, Characterization and Electrochemical Performences for Supercapacitors (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

Ates, M., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., Ozkan, H., Synthesis of rGO/ $TiO_2$ /PEDOT Nanocomposites and their Charcaterizations, (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

Ates, M., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., Ozkan, H., Supercapacitor device performances of rGO/ $TiO_2$ /PEDOT Nanocomposites and Equivalent Circuit Models, (Poster presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

Ates, M., Garip, A., Yoruk, O., Bayrak Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., rGO/CuO and rGO/CuO/PEDOT systems for Supercapacitor Applications, (Oral presentation), 1st International BALKAN Chemistry Congress, (IBBC 2018), 17-20 Sep. 2018, Trakya University, Edirne, TURKEY.

Ates, M., Yildirim, M., Kuzgun, O., Ozkan, H., Supercapacitor Performances of reduced graphene oxide/RuO<sub>2</sub>/Polyvinylcarbazole Nanocomposites, (Oral presentation), 1st International BALKAN Chemistry Congress, (IBBC 2018), 17-20 Sep. 2018, Trakya University, Edirne, TURKEY.

Ates, M., Kuzgun, O., Yildirim, M., Ozkan, H., A ternary nanocomposites of rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh for Supercapacitor Evaluations, (Oral presentation), 3rd International Organic Electronic Material Technologies, (OEMT 2018), 20-22 Sep. 2018, Igneada, Kırklareli, TURKEY.

Ates, M., Yildirim, Kuzgun, O., M., Ozkan, H., The synthesis of rGO, rGO/RuO<sub>2</sub> and rGO/RuO<sub>2</sub>/PVK nanocomposites, and their Supercapacitors, (Poster presentation), 3rd International Organic Electronic Material Technologies, (OEMT 2018), 20-22 Sep. 2018, Igneada, Kırklareli, TURKEY.

## 1. GİRİŞ

Modern toplumda, enerji depolama sistemleri günlük yaşam taleplerini karşılamanın yanında sürdürülebilir enerji üretilebilmesi için önem teşkil etmektedir. Piller ve süperkapasitörler elektrokimyasal olarak elde edilen enerji depolama aygıtlarının başında gelirler (Liu, Liu, Yi ve Hu, 2019). Hızlı şarj-deşarj oranı, geniş uygulama sıcaklığı aralığı, yüksek güç yoğunluğu ve ultra uzun döngüsel ömrü ile süperkapasitörler karakterize olurlar. Be nedenle, elektrik sistemlerinde, ulaşım alanında ve tüketici elektroniğinde kendilerine yer bulmayı başarmışlardır (Winter ve Brodd, 2004). Bu avantajlarının yanında, sahip oldukları enerji yoğunluklarının düşük olması nedeniyle uygulama alanları kısıtlanmaktadır. Buna karşılık, bataryalar yüksek enerji yoğunluğu sağlarken düşük güç yoğunluğuna, düşük çevrimsel stabilite ve düşük hız performansına sahiptirler (Simon, Gogotsi ve Dunn, 2014).

Süperkapasitörler, karbon ve türevlerinin kullanıldığı elektrik çift katman kapasitörler, metal oksit ve iletken polimerlerin kullanıldığı yalancı kapasitörler ve EDLC ile yalancı kapasitörün avantajlarını birleştirmek için hazırlanan hibrid süperkapasitörler olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır.

Karbon bazlı malzemeler (grafen oksit, karbon siyahı, fulleren) yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek spesifik kapasitans özelliği gösterirler. Fakat, sahip oldukları düşük enerji yoğunluğu kullanımlarını kısıtlar. Bu sorunu ortadan kaldırmak için, karbon malzemeler genellikle faradik prosese sahip elektrot malzemeleri ile kombine edilmiş halde kullanılır (Owusu vd., 2017). Ayrıca karbon malzemeler iletken polimerlerle beraber kullanıldığında, iletken polimerlerin şişmelerini engelleyen stabil bir çerçeve oluşturur ve döngüsel kararlılığa pozitif katkıda bulunurlar (Barakzahi, Montazer, Sharif, Norby ve Chatzitakis, 2019).

$MnO_2$  metal oksidi iyi iyon difüzyonu, düşük maliyeti, çevreye dost oluşu ve yüksek yüzey alanı nedeniyle süperkapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılan bir pseudokapasitif malzemelerdendir (Liu, Li, Li, Yin ve Liu, 2016). Buna karşılık,  $MnO_2$ 'nin sahip olduğu düşük elektriksel iletkenlik ve şarj-deşarj sırasındaki tersinirlik özelliğinin düşük olması kullanımında sınırlamalara sebebiyet verir (Chai, Li, Wang, Mo ve Yang, 2019). Sınırlamaları ortadan kaldırmak için  $MnO_2$  genellikle karbon bazlı malzemeler veya iletken polimerlerle beraber kullanılmaya başlanmıştır (Wang vd., 2018).

İletken polimerlerin süperkapasitör uygulamalarında tercih edilmelerinin nedenleri arasında, geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarına sahip olmaları, kolay sentezlenebilirlikleri ve yüksek teorik spesifik kapasitans değerlerine sahip olmaları sayılabilir (Bai vd., 2019). İletken

polimerlerden polipirol polimeri mükemmel elektriksel iletkenliğe, yüksek teorik spesifik kapasitans değerine ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Fakat, aynı zamanda düşük işlenebilirlik ve düşük dögüsel kararlılık gibi dezavantajları da bünyesinde bulundurur (Purkait, Singh, Kamboj, Das ve Dey, 2018). Diğer bir iletken polimer olan politertiyofen (PTTh) polimeri ise uzun süreli dögüsel kararlılık, yüksek elektriksel iletkenlik ve elektrokimyasal açıdan arttırılmış aktif alan gösterir (Naveen, Gurudatt, Noh ve Shim, 2016). Ayrıca, tertiyofen monomeri 3' pozisyonunda süstitü edilir ve 2' ve 5" pozisyonlarında hızlıca polimerize olur (Abdiryim, Jamal, Ubul ve Nurulla, 2012).

Enerji depolama sistemleri için nanokompozitler, en az bir nano yapıdaki malzemeyi içeren, iki veya daha fazla elektro-aktif maddeyi bir araya getirerek sinerjik bir etki yaratan malzemelerdir. İletken polimerler, karbon bazlı malzemeler veya geçiş metali oksitleri kullanılarak elde edilen nanokompozitlerin, gelişmiş elektriksel, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri dahil olmak üzere birçok avantaja sahip olduğu görülmüştür ve bu özellikleri enerji depolaması için kapsamlı bir şekilde araştırılmalarına yol açmıştır (Sun, Li ve Mao, 2015).

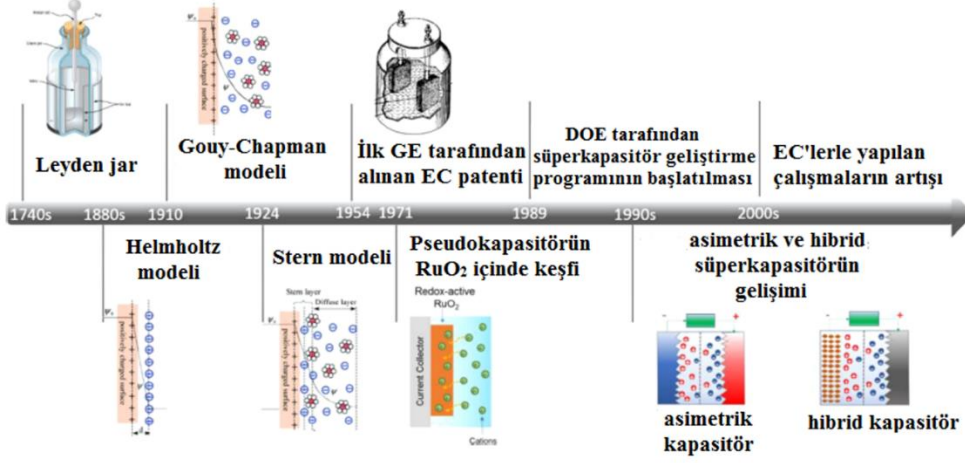
Tezde ele alınan KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için literatür taraması yapılmıştır. Öncelikle, KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin literatür taraması ele alınacak olursa, nano MnO<sub>2</sub>/KS kompoziti birlikte çöktürme metodu ile hazırlanmış ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak elektrokimyasal ölçümleri alınmış ve spesifik kapasitans değeri 2 mV/s tarama hızında 184 F/g olarak bulunmuştur (Jia, Chen, Wang, Wang ve Zheng, 2012). 2014 yılında yapılan bir çalışmada KS/PPy içi boş küreleri in-situ polimerizasyonu kullanılarak elde edilmiş ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak spesifik kapasitansı 29 F/g olarak bulunmuştur (Liu, Wang ve Wang, 2014). rGO/MnO<sub>2</sub>/KS basit vakum filtrasyonu metodu kullanılarak hazırlanmış ve elektrokimyasal ölçümleri 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan rGO/MnO<sub>2</sub>/KS malzemesinin spesifik kapasitansı ise 209 F/g olduğu bildirilmiştir (Chen vd., 2015). 2019 yılında gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, KS/CNT/MnO<sub>2</sub> nanotüpünün ıslak spinning metodu ile hazırlandığı ve 0,5 M KCl içerisinde sahip olduğu spesifik kapasitans değerinin 246 F/g olduğu saptanmıştır (Garcia-Torres, Roberts, Slade ve Crean, 2019). Ayrıca modifiye karbon siyahı/PVP ile elektrospinning yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. 6 M KOH kullanılarak yapılan ölçümlerde bu kompozitin spesifik kapasitansının 166 F/g olduğu bulunmuştur (Ma vd., 2019). Diğer bir malzeme olan rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için yapılan literatür çalışmasında ise, politertiyofenin enerji depolama sistemleri ile ilgili tek bir çalışma yapıldığı ve bu PTTh/CNT çalışmasının lityum iyon pilleri ile ilgili olduğu bulunmuştur. 2009 yılında gerçekleştirilen bu çalışmada hücrenin spesifik kapasitesinin 50 mAh/g olduğu belirlenmiştir (Sivakkumar, Howlett, Winther-Jensen,

Forsyth ve Macfarlane, 2009). Fakat literatürde rGO/MnO<sub>2</sub>'nin ikili veya diğer iletken polimerlerle kombine edilerek çalışıldığı görülmektedir. rGO@MnO<sub>2</sub>@PEDOT-PSS üçlü elektrodu 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak incelenmiş ve spesifik kapasitansı C<sub>sp</sub>= 217,8 F/g bulunmuştur (Yan vd., 2015). rGO-g-PSS@PANİ-MnO<sub>2</sub> serbest radikalik in-situ polimerizasyonu metodu ile hazırlanmıştır ve 2 M KOH içerisinde yapılan ölçümlerde spesifik kapasitansı C<sub>sp</sub>= 425 F/g olarak bulunmuştur (Gui, Xing ve Song, 2015). Enerji depolama sistemlerinde çok kullanılan bir diğer iletken polimer polipirol ile birleştirilen rGO:MnO<sub>2</sub> üçlü film elektrodunun, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içerisinde elektrokimyasal performansı değerlendirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre rGO:MnO<sub>2</sub>:PPy üçlü film elektrodunun spesifik kapasitansı C<sub>sp</sub>= 682 F/g olarak bulunmuştur (Zhou vd., 2016). 2019 yılında yapılan çalışmalarda ise, MnO<sub>2</sub>/rGO kompoziti için 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılmıştır ve spesifik kapasitansı C<sub>sp</sub>= 255 F/g olarak elde edilmiştir (Zhang vd., 2019). Son olarak ısıtma işlemi kullanılarak sentezlenen rGO/MnO<sub>x</sub> kompoziti için elektrolit olarak PVA/KOH katı hal elektroliti seçilmiştir. Bu kompozit için belirlenen spesifik kapasitans değeri ise C<sub>sp</sub>= 274 F/g'dır (Yue vd., 2019).

Bu yüksek lisans tezinde KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin sentezleri yapılmış, SEM, EDX, XRD, FTIR, TEM, Raman, BET, TGA yöntemleri kullanılarak karakterizasyon işlemine tabii tutulmuş ve en son olarak nanokompozitlerin GCD, DV, döngü kararlılığı ve EIS testleri kullanılarak elektrokimyasal performanslarına bakılmıştır. Aynı zamanda, elde edilen elektrokimyasal performans sonuçları ışığında süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere eşdeğer devre modelleri tasarlanmış ve parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yorumlanarak, enerji ve süperkapasitör çalışmalarının gelişimi sağlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Süperkapasitörler ve süperkapasitörlerin tarihi



Şekil 2.1. Süperkapasitörlerin gelişiminin tarihi zaman çizelgesi (Zhang ve Zhao 2009).

Süperkapasitörlerin gelişimsel tarihi aynı zamanda yük depolama mekanizmalarının keşfetmesinin öyküsüdür. İlk kapasitörün gösterimi 18.yüzyılın ortalarına dayanmaktadır (Pandolfo, Ruiz, Sivakkumar ve Nerkar, 2013). “Leyden kavanozu” adı verilen ilk kondansatör, 1745'te Alman bir din adamı Ewald Georg von Kleist ve 1746'da Hollandalı bir bilim adamı Pieter van Musschenbroek tarafından ayrı ayrı icat edilmiştir. Şekil 2.1'deki zaman gösterildiği gibi, Leyden kavanozu basitçe iki parça metal folyo, su ve bir cam kavanozun içindeki iletken bir zincirden oluşmaktadır. Cam kavanozun döndürülmesiyle statik elektrik üretilmiştir. Bu tasarım temelinde, statik elektriğin bir katı elektrot ve bir sıvı elektrolit ara yüzünde depolanması şeklindedir. Statik elektriğin doğası 19. yüzyıla kadar hala anlaşılmamıştır. 1853'de von Helmholtz ilk defa kondansatörlerde elektriksel yük depolama mekanizmasını incelemiş ve kolloidal süspansiyonları araştırarak ilk elektrikli çift katmanlı modeli kurmuştur. 19. Yüzyılın devamında ve 20. yüzyılın başlarında, Gouy, Chapman, Stern ve Grahame de dahil olmak üzere öncü bazı arayüzey elektrokimyacıları, iki metal elektrot ve sıvı elektrolitler arasındaki arayüzlerde modern çift katmanlı kapasitans teorisini geliştirmişlerdir (Shao vd., 2018).

Elektrik çift katman kapasitans kavramı 20. yüzyılın başlarından itibaren bilinmesine rağmen, ilk olarak 1954'te General Electric firmasında çalışan H. I. Becker tarafından patenti alınmıştır. Bu patent, arayüzey elektrik çift katmanında elektrik enerjisi depolayan sulu bir elektrolit içine batırılmış gözenekli karbon elektrotlar içeren bir enerji depolama cihazı kullanılarak alınmıştır. Fakat, bu patent hiçbir zaman ticari hale getirilememiştir. İlk susuz

elektrolit esaslı elektrokimyasal kapasitör, Ohio'daki Oil Oil Co.'da (SOHIO) Robert Rightmire tarafından icat edildi. 1978'de, bir Japon şirketi olan Nippon Electric Corp. (NEC), SOHIO'nun teknolojisini lisansladıktan sonra, ilk kez "Süperkapasitör" adı verilen bir elektrokimyasal kapasitörü ticarileştirmeyi başarmıştır. Daha sonra NEC, saat cipleri için yedek güç ve hala mevcut süperkapasitörler için ana uygulamalardan biri olan tamamlayıcı metal oksit – yarı iletken (CMOS) bellekler için elektrokimyasal kapasitör uygulama pazarını geliştirmeye devam etmiştir.

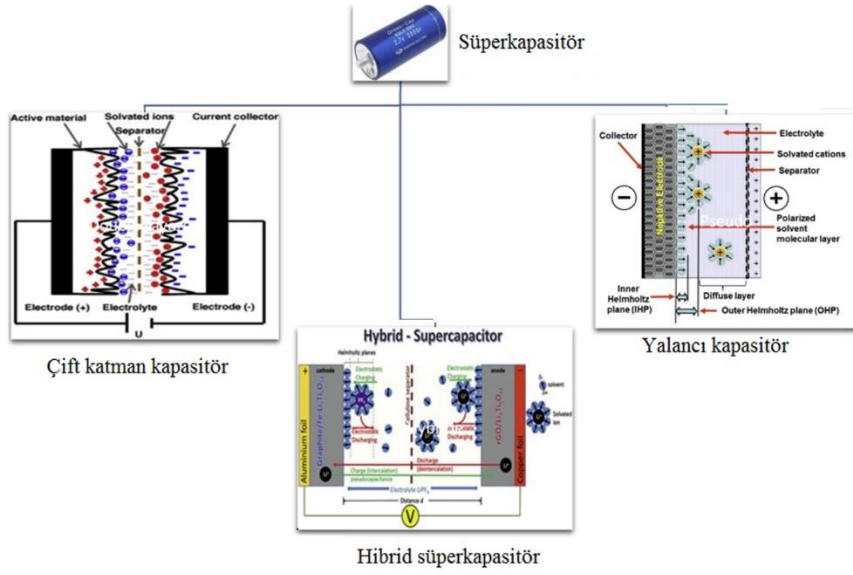
1971'de ise, Faradik prosesleri içeren pseudokapasitör adı verilen yeni bir elektrokimyasal kapasitör sınıfı RuO<sub>2</sub> metal oksiti kullanılarak keşfedilmiştir (Conway, 1991). 1989'da ABD Enerji Bakanlığı (DOE), Elektrikli ve Hibrit Taşıt Programlarının bir parçası olarak bilinen elektrikli yürüyen aksamalarda kullanılması amacıyla yüksek enerji yoğunluğuna sahip süperkapasitörleri hedef alan uzun vadeli bir süperkapasitör çalışmasını desteklemeye başlamıştır (Burke, 2000). Daha sonra, dünya lideri bir süperkapasitör imalat şirketi olan Maxwell Technologies. Inc., yüksek performanslı süperkapasitörler geliştirmek için DOE ile beraber ortak bir çalışma yürütme kararı almışlardır. Bu çalışmada tasarlanan süperkapasitörler, frenleme anında enerji toplamak ve elektrik enerjisini hızlanma için serbest bırakmak amacıyla piller veya yakıt hücreleriyle birlikte işlev gören elektrikli veya hibrit taşıtlardaki enerji yükü seviyelendirme sistemi için bir uygulamayı kapsamaktaydı.

2000'den beri, süperkapasitörler ile ilgili araştırma miktarı, ortaya çıkan yüksek güçlü, yüksek güvenilirlikli ve güvenli enerji depolama cihazlarına olan talebe göre sürekli ve önemli ölçüde artmıştır.

Bu yaşanan gelişmeler sonrasında, süperkapasitörler için kullanılan malzeme çeşitliliği nedeniyle kendi içlerinde sınıflandırmalar yapılmıştır (Şekil 2.2.). Böylece günümüzde kullanılan süperkapasitör sınıfları;

- EDLC'ler,
- yalancı kapasitörler ve
- hibrid süperkapasitörler oluşturulmuştur.





Şekil 2.2. Elektrot malzemelerine göre yapılan süperkapasitör sınıflandırılması (Afif vd., 2019).

### 2.1.1. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC)

Elektrikli çift katmanlı kondansatör (EDLC), dijital iletişim cihazları ve elektrikli araçlar için umut verici bir yüksek güç enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir. EDLC'nin avantajlı özellikleri, modern ikincil pillere kıyasla daha iyi hız özelliği ve daha uzun çevrim ömrüdür. Elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EDLC'ler), elektrik yükünü elektrostatik kondansatörlerle benzer şekilde depolarlar, ancak elektrikli çift katmanlı kapasitör durumunda, sırasıyla pozitif/negatif yüklü karbon elektrotlar ve elektrolit iyonları arasında iki ayrı elektrik yükü tabakası oluşur (Sharma, Arora ve Tripathi, 2019). Helmholtz oluşan bu iki ayrı elektrik yükü tabakasını: (i) elektrot yüzeyindeki elektronlar, (ii) ve elektrolitik çözeltideki katyonların bir katmanı olarak tanımlamıştır. Bu çift katmanlı modele göre,  $C_{dl}$  spesifik kapasitansı denklem 2.1 kullanılarak hesaplandı (Ratajczak, Suss, Kaasik ve Béguin, 2019).

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \times \epsilon_0 \times A}{d} \quad (2.1)$$

Denklemden verilen parametrelerden,  $A$ = elektrot/elektrolit arayüzünün yüzey alanı,  $\epsilon_r$ = elektrolitin sahip olduğu geçirgenlik,  $\epsilon_0$ = vakum geçirgenliği ve  $d$  yük ayırma mesafesidir.

Teorik olarak, EDLC'ler düşük enerji yoğunluğu ve hücre voltajı gibi dezavantajlara sahip olsalarda bozulma olmaması, mükemmel döngü kararlılığı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle ilgi görmeyi başarmışlardır (Simon ve Gogotsi, 2008). Bu kriteri sağlayan çekici aday, uygulama için kullanılan grafit karbondur. Özellikleri yüksek iletkenlikli elektrokimyasal

kararlılığı ve açık gözenekliliği içerir. Örnek olarak Aktif karbon, CNT, grafen, karbon fiber verilebilir (Afif vd., 2019).

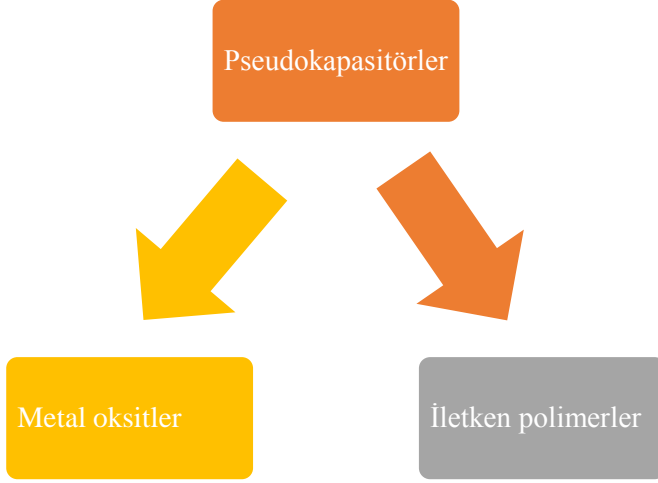
#### **2.1.1.1. Karbon Siyahı**

Karbon siyahı (KS) spesifik yüzey alanı, partikül büyüklüğü ve yapısı, iletkenliği ve rengi gibi belirli özellik aralıklarına sahip olabilmesi için kontrollü bir şekilde gaz veya sıvı hidrokarbonların ısı ayrışması veya kısmi yanması ile üretilir. KS'nın morfolojisi, yüksek kaynaşmış küresel primer partiküllerin üzüm benzeri agregatlarından oluşan, agregatların daha büyük boyutlu aglomeralara kümelenmiş olduğu bir yapıdadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri üretildiği hidrokarbona göre değişiklik gösterir (Long, Nascarella ve Valberg, 2013). Fakat, KS'nın ağırlıklı olarak 100 nm'yi aşan ve yüzlerce mikron arasında değişen parçacık agregatlarından ve aglomeralardan oluştuğu bilinmektedir (McCunney vd., 2012). Ayrıca KS toprakları genellikle, kimyasal bağlardan ziyade van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan on ila binlerce kuvvetli yapışan agregadan oluşur (Kuhlbusch ve Fissan, 2006).

#### **2.1.1.2. Grafen oksit**

Grafen oksit (GO), ilk kez kimyacı Brodie'nin öncül madde olarak grafiti kullanması ve grafiti okside etmesiyle ortaya çıkmıştır (Feicht ve Eigler, 2018). Grafen oksit, daha sonraları grafitin ekstrofolasyonu ve oksidasyonu ile üretilmeye başlandı. Grafen oksit,  $sp^2$  karbon yapısına sahip bal peteği görünümünde olan 2 boyutlu bir karbon malzemedir. Ayrıca GO, değişken oranlarda stokiometrik olmayan bir karbon, oksijen ve hidrojen içeren bir kimyasal bileşik olarak bilinir (Dimiev, Alemany ve Tour, 2013). GO sahip olduğu yüksek iletkenliği nedeniyle, elektrokimyasal uygulamada, cihaz performansı için elektronları toplayan veya dağıtan hayati bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, grafen oksit sahip olduğu grafen tabaka sayısına bağlı olarak  $10^4$ - $10^6$  S/cm elektrik iletkenliğine (Allen, Tung ve Kaner, 2010) ve 2600  $m^2/g$  yüksek teorik yüzey alanı sahiptir (Kuchta vd., 2012).

### 2.1.2. Yalancı Süperkapasitörler



Şekil 2.3. Pseudokapasitörlerin sınıflandırılması.

Pseudokapasitör, hibrid süperkapasitör ile elektrikli çift katmanlı kapasitör arasında olan başka bir süperkapasitör çeşididir (Şekil 2.3.). Ayrıca, pseudokapasitörü meydana getiren iki elektrot bir elektrolit ile birbirlerinden ayrılmış durumdadır. Elektrot kimyasal bir reaksiyona sahiptir. Enerji depolama mekanizması, elektrot ile iyonlar arasında hiçbir etkileşim olmadan elektrostatik olarak gerçekleşir. Pseudokapasite, elektrot ve elektrolit arasında meydana gelen çözülmüş ve adsorbe edilmiş iyonlardaki elektron yükü transferidir. Şarj birimi başına bir elektron yer almaktadır. Adsorbe edilmiş iyon yalnızca bir yük transferinde yer alır yani elektrotun atomlarıyla kimyasal reaksiyona girmez (Vangari, Pryor ve Jiang, 2013).

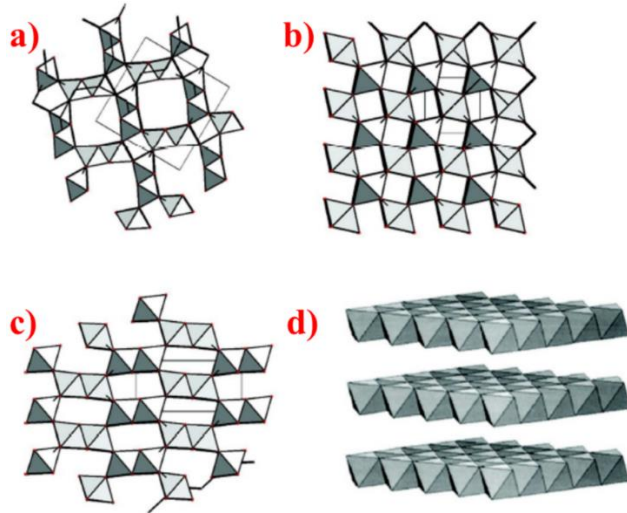
Kimyasal işlem, indirgeme-oksidasyon reaksiyonları vasıtasıyla yük transferini içerir. Pseudokapasitörlerdeki yük depolama mekanizması bataryalardakilerle benzer olsa da, elektrot üzerinde iyonların elektrolitten yapıya daha az nüfuz etmesi veya daha ince redoks malzemesinin kullanılması gibi nedenler aktarım hızlarının daha yüksek olmasına sebep olur. Aynı zamanda, pseudokapasitörlerde şarj süresi boyunca gerçekleşen birden fazla olay nedeniyle kapasitans değerleri yüksektir.

Elektrotların yalancı kapasitif davranış kabiliyeti, elektrot malzemelerine yani elektrot gözenek yapısı ve elektrot yüzeyinde adsorbe edilen iyonların kimyasal afinitesiyle orantılıdır. Metal oksitler, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik kapasitans ve düşük ESR değerlerine sahip olmalarının yanı sıra çoklu oksidasyon durumlarına sahip olmaları nedeniyle pseudokapasitif malzeme olarak kullanılırlar. Metal oksitlere örnek olarak  $MnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $CuO$  vb. verilebilir (Augustyn, Simon ve Dunn, 2014; Wu, Zhu ve Ji, 2014). Bir başka pseudokapasitif malzeme ise iletken polimerlerdir. İletken polimerler mekanik açıdan zayıf

olmalarına rağmen, nispeten yüksek kapasitans, yüksek iletkenlik ve düşük ESR değerine sahiptirler. Bu tür iletken polimerlere örnek olarak, polianilin, politiyofen, polipirol ve polivinilkarbozal verilebilir (Bryan, Santino, Lu, Acharya ve D'arcy, 2016). İletken polimerin kullanımını kısıtlayan en büyük neden düşük döngüsel kararlılıklarıdır.

### 2.1.2.1. MnO<sub>2</sub>

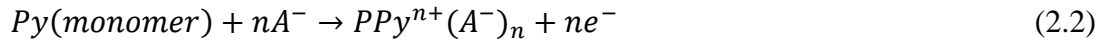
Değerli bir metal oksit olan MnO<sub>2</sub>'nin içsel pseudokapasitif performansa sahip olması, pseudokapasitörler için kapsamlı araştırma konusu olarak mükemmel bir platform oluşturmasına olanak sağlamıştır. MnO<sub>2</sub> diğer pseudokapasitif malzemelerde olduğu gibi yüksek çevresel uyumluluğa, doğada bol miktarda bulunma özelliğine ve yüksek teorik spesifik kapasitansa sahiptir. MnO<sub>2</sub> metal oksidi - $\alpha$ -, - $\beta$ -, - $\gamma$  ve - $\delta$  gibi değişik kristal yapılarına sahiptir. Sahip olduğu kristal yapıların görüntüleri Şekil 2.4'de verilmiştir. MnO<sub>2</sub>'nin kapasitans değeri kristal yapısına büyük ölçüde bağlıdır ve kapasitans değeri  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> >  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> >  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> >  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> şeklindedir. Ayrıca, birlikte çöktürme, hidrotermal, sol-jel veya elektrokimyasal gibi çeşitli sentez metodları kullanılarak hazırlanabilir. Buna ek olarak, nanotüpler, nanoteller, nano çiçekler, nano kayışlar, dendritik kümeler gibi morfolojilere sahip olarak sentezlenebilir (Liang, Jiang ve Wu, 2019). MnO<sub>2</sub>'nin zayıf iyonik ( $10^{-13}$  S cm<sup>-1</sup>) ve elektriksel iletkenlik ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>) elektrokimyasal performansını sınırlar. Ayrıca sahip olduğu gerçek kapasitans değeri, teorik değerinden ( $C_{sp}= 1380$  Fg<sup>-1</sup>) ve RuO<sub>2</sub>'den önemli ölçüde düşüktür, bu nedenle pratik uygulamalarını kısıtlar (Guo vd., 2019).



**Şekil 2.4.** MnO<sub>2</sub>'nin sahip olduğu **a)** α- **b)** β- **c)** γ- **d)** δ- kristal yapısı (Huang, Li, Dong, Zhang ve Zhang, 2015).

### 2.1.2.2. Polipirol

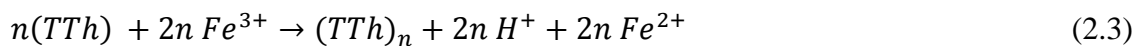
Polipirol (PPy) iletken polimeri yapısında genişletilmiş  $\pi$  yapıştırma sistemi bulundurur. Sahip olduğu bu sistem nedeniyle iyi biyouyumluluğa, yüksek elektriksel iletkenliğe, çevre dostu ve kolay sentezlenebilirlik özelliklerini yapısında bulundurur (Pron ve Rannou, 2002). Bu sahip olduğu karakteristik özellikleri nedeniyle polipirol polimeri, ilaç salınım sistemleri, mekanik akümülatörler, biyosensör ve süperkapasitör gibi uygulama alanlarında kendine yer edinmeyi başarmıştır (Huang vd., 2016). Py monomeri hem kimyasal hem de elektrokimyasal teknikler kullanılarak kolayca polimerleşebilir. Polimerizasyon p-katkılı yani, bir anyon yardımıyla gerçekleştirilir. Polipirol yapıdaki yük nötrlüğünü yakalamak için sürekli olarak elektronları yakalar ve serbest bırakır. Polimerizasyon sırasında meydana gelen reaksiyon denklem 2.2'de verilmiştir (Tian vd., 2019).



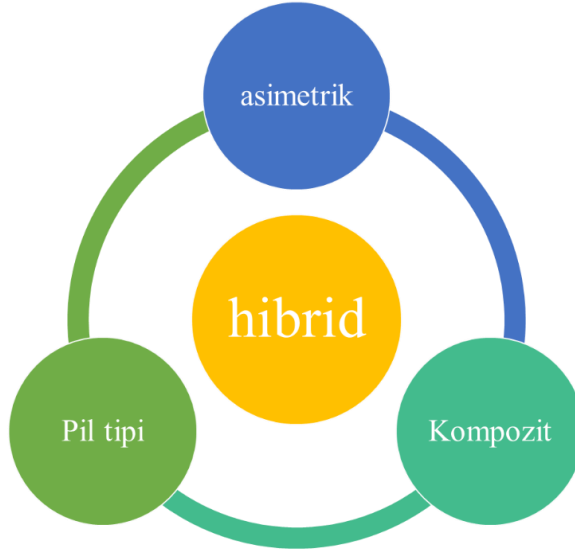
Ayrıca, PPy iletken polimeri diğer iletken polimerden daha esnek bir yapıya sahiptir ve bu nedenle esnek enerji depolama sistemlerinde kullanılır. Bütün bu olumlu özelliklerinin yanı sıra, şarj-deşarj işlemleri sırasında yapısında meydana gelen büyük hacimsel büzülme ve şişme PPy polimerinin döngüsel kararlılığının düşük olmasına neden olur (Liu vd., 2014).

### 2.1.2.3. Politertiyofen

Politertiyofen yapısı iki ana özelliği nedeniyle dikkat çekicidir. Bu özellikler; (i) politertiyofenin yüksek çevresel kararlılığa ve elektriksel iletkenliğe sahip olması (ii) 3' pozisyonundan süstitüte edilmiş politertiyofen, 2' ve 5'' konumlarından birleşme esnasında bağlanabilir. Polimerizasyonun reaksiyon bölgesinde yer alan hacimsel grubun neden olduğu sterik engelden dolayı polimerizasyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bu özellikler politertiyofenin oluşturulmasında önemli rol oynar (Mouffouk vd., 2005). Politertiyofen n-tipi elektrik iletkenliğe sahiptir ve hem elektrikimyasal hemde kimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılarak polimerizasyonu sağlanabilir. Polimerizasyonda oluşan reaksiyon denklem 2.3'te verilmiştir (Ong, Bayley, Winther-Jensen ve Winther-Jensen, 2013).



### 2.1.3. Hibrid Süperkapasitörler



Şekil 2.5. Hibrid süperkapasitörlerin sınıflandırılması.

Karbon bazlı malzemler, metal oksitler ve iletken polimerleri ayrı ayrı kullanmak yerine birbirleriyle bir arada kullanılması sağlanarak, süperkapasitörler için hibrit elektrot malzemeleri üretimi sağlanmıştır. Hibrid süperkapasitörler, iyi elektriksel iletkenlik, düşük maliyetli, iyi kimyasal stabilite ve mekanik esnekliğe sahip malzemelerdir.

Hibrid elektrot konfigürasyonları, iki farklı malzemedan veya aynı malzemedan yapılmış iki elektrottan meydana gelebilir. Hibrit süperkapasitörler, EDLC ve pseudokapasitörlerin dezavantajlarını azaltarak, onların avantajlarından yararlanmaya çalışır. Ayrıca, daha iyi performans özellikleri elde etmek amacıyla şarjı depolaması esnasında hem Faradaik hem de Faradaik olmayan işlemlerin kullanılmasını sağlar. Bu nedenle, hibrid süperkapasitörler, yalancı kapasitörlerden daha iyi döngü kararlılığı ve uygun maliyetten ödün vermeden EDLC'lerden daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları sağlamayı başarmıştır. Hibrid süperkapasitörler elektrot konfigürasyonlarına göre üç farklı gruba ayrılırlar (Ho vd. 2014). Bu sınıflandırma Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.

Asimetrik hibritler, Faradik proses içeren Pseudokapasitörlerle Faradik olmayan prosesi içeren EDLC elektrotlarını bir araya getirir (Kötz ve Carlen, 2000). Genellikle, negatif bir elektrot olarak karbon bazlı malzemeler ve pozitif elektrot olarak pseudokapasitif malzemeler tercih edilir (Cericola ve Kötz, 2012; Laforgue vd., 2003). Asimetrik hibrit kapasitörlerin kullanımıyla elde edilen enerji ve güç yoğunluklarının, EDLC'lerin sahip olduğu enerji ve güç

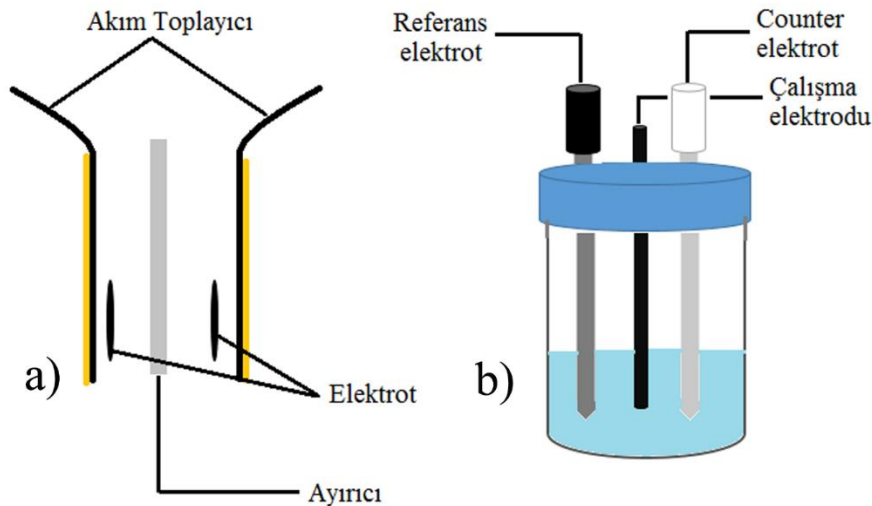
yoğunluklarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber, simetrik pseudokapasitörlerden daha iyi döngü kararlılığına sahip olduğu saptanmıştır (Gao, Xiao, Ching ve Duan, 2012).

Akü tipi hibritlerde asimetrik hibritler gibi iki farklı tip elektrotun birleşmesi ile meydana gelir. Bununla birlikte, pil tipi hibritler bir süperkapasitör elektrotunun bir pil elektrotu ile kombinasyonu sonucu da ortaya çıkabilir. Bu yapılandırma, pillerin enerji özelliklerini güç, çevrim ömrü ve süperkapasitörlerin şarj süreleri ile birleştirerek daha yüksek güçlü pillere ve daha yüksek enerjili süperkapasitörlere olan talebi karşılayabilir (Ho ve ark. 2014). Pil tipi hibritler üzerine yapılan çalışmaların azlığı bu hibrid türünün özelliklerinin belirlenmesini engellediği mevcut bilgiler, bu hibritlerin süperkapasitörler ve piller arasındaki boşluğu doldurabileceği konusunda umut vadeder (Pell ve Conway, 2004).

Kompozit hibritler, iletken polimer veya metal oksit malzemeleri ile karbon bazlı malzemeleri asimetrik hibritlerin aksine tek elektrotta birleştirir. Bu hibrid yapısında, hem kimyasal hem de fiziksel yük depolama mekanizmaları beraber hareket eder. Karbon esaslı malzemeler, yalancı kapasitif materyaller ile elektrolit arasındaki teması artıran yüksek yüzey alanlı bir yüzey imkanı sunarken, aynı zamanda çift katmanlı şarjı kolaylaştırır. Pseudokapasitif malzemeler ise, kompozit elektrotun kapasitansını Faradaik reaksiyonlarla arttırabilme imkanı sunar (Zhu vd., 2018). Elde edilen bu sinerjik mekanizma spesifik kapasitansı, korozyon stabilitesini ve işletim potansiyeli penceresini arttırabilir (Xue vd., 2017; Low vd., 2019).

## 2.2. Süperkapasitör Cihaz tasarımı

Elektrotun veya elektrolitin performansının değerlendirilebilmesi için genellikle iki elektrotlu bir sistem veya üç elektrotlu bir hücre hazırlanarak, ölçümler gerçekleştirilir (Zhong vd., 2015). İki ve üç elektrotlu sistemlerin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



**Şekil 2.6. a)** ikili elektrot sistemli **b)** üçlü elektrot sistemli süperkapasitörlerin şematik diyagramı.

Üç elektrotlu hücre, çalışma elektrotundan (ÇE), karşıt elektrottan (KE) ve referans elektrottan meydana gelir. ÇE genellikle, test edilen aktif elektrot malzemeleri üzerinde kaplanan veya biriktirilen inert malzemelerden yani camsı karbon (GC), platin (Pt) veya altın (Au) gibi malzemelerle kimyasal olarak elde edilir. KE, ölçüm sırasında aktarılan akımları sağlayan ve genellikle yüksek yüzey alanına sahip Pt folyo gibi elektrotlar kullanır. Referans elektrota (örneğin, doymuş calomel elektrot ve gümüş klorür elektrot (Ag / AgCl)) gelince, iyi bilinen bir standart redoks potansiyeline ve stabil bir yapıya sahip olması gerekir (Liu, Zhang, Sun, Liu ve Zhang, 2012). Üç elektrotun pratik bir deneyinde, üç elektrot, iyonik transferi desteklemek amacıyla testin gerçekleştirildiği elektrolitle dolu kaba daldırılır. Uygulanan elektrokimyasal test sisteminde, toplanan voltaj potansiyeli verileri, kullanılan referans elektrota göre çalışma elektrotunun ölçülen potansiyelidir.

İki elektrot hücresinde, test edilen elektrolit içine daldırılmış aktif maddeleri içeren hem pozitif hem de negatif elektrotlara sahiptir. İki elektrotun yüzeyindeki aktif maddeler aynı ise, araştırılan süperkapasitör simetrik olarak adlandırılırken, farklı ise asimetrik olarak adlandırılır. İki elektrot, ayırıcı kullanılarak birbirinden ayrılır. Süperkapasitörlerin ESR değerlerini en aza indirmek için tüm bileşenler arasında iyi temas olması sağlanmalıdır. Üçlü elektrot hücresinin aksine, ikili elektrot hücresindeki elektrot potansiyeli bir elektrottan diğerine referansta bulunur. (Tsay, Zhang ve Zhang, 2012; Yu, Chabot ve Zhang, 2013).

Ayrıca, üç ve iki elektrot hücreleri arasındaki en önemli fark, üç elektrotlu sistemi kullanarak elde edilen bilgiler sadece incelenen çalışma elektrodunun işleminden elde edilirken, iki elektrotlu bir hücre kullanıldığında her iki elektrotun katkı sağlamasıyla elde edilir.

Bu tezde sentezlenen ve elektrokimyasal performanslarına bakılan nanokompozitler için iki elektrotlu sistemden yararlanılmıştır. Bu nedenle, iki elektrotlu bir sistemde var olması gereken akım toplayıcılar, ayırıcılar ve elektrolitler daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

### **2.2.1 Akım Toplayıcılar**

Süperkapasitörler için elektrot malzemelerinin, genellikle spesifik yüzey alanına ve yüksek iletkenliğe sahip akım toplayıcılarına tutturulması gerekir. Bunun nedeni, yük taşınmasını kolaylaştırmaktır. Süperkapasitörler için ortak akım toplayıcıları, metal ve karbon akım toplayıcılar olarak iki kategoriye ayrılabilir ( Zhang vd., 2019).



### **2.2.1.1. Metal Akım Toplayıcılar**

Metal akım kolektörleri genel olarak paslanmaz çelik, nano-altın, nano-gümüş, nikel köpük, vb malzemelerden oluşur (Kong, Peng, Huang ve Zhang, 2017). Yüksek elektriksel iletkenlik, mükemmel mekanik esneklik ve üstün optik geçirgenlik süperkapasitörler için gerekli akım toplayıcıların ihtiyaçlarını karşılayabilir. Hem metallerin elektrik iletkenliği hem de akım toplayıcılar ile aktif maddeler arasındaki temas alanı, elektrolit iyonlarının taşınması, toplanması ve dolayısıyla kapasitans üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Liu vd., 2018). Metal akım toplayıcılar arasından paslanmaz çelik hafif, düşük maliyet ve iyi mekanik mukavemet gibi özellikleri nedeniyle süperkapasitörler için substrat kullanımına en iyi alternatif adaylardan biridir (Waghmode, Jadhav, Kanade ve Torane, 2019).

### **2.2.1.2. Karbon Akım Toplayıcılar**

Nispeten yüksek elektriksel iletkenlik, kolay kullanılabilirlik düşük maliyet ve çevre dostu olma özelliğine sahip karbon malzemeler akım toplayıcılar veya elektrotlar olarak sıklıkla kullanılır (Wang vd., 2017). Karbon fiber kağıt, yüksek derecede iletken bir süzme ağı oluşturan, nano ölçekli veya mikro ölçekli liflerden oluşan ilginç bir karbon bazlı akım toplayıcıdır. Ayrıca, karbon fiber kağıt, elektrolit ile aktif malzemeler arasındaki teması etkin bir şekilde arttıran, birbirine bağlı, zengin gözenekli kanallar ve geniş spesifik yüzey alanı sağlayabilir (Zhang vd., 2019).

### **2.2.2. Ayırıcılar**

Ayırıcılar süperkapasitörler için önemli bir diğer parametredirler. Süperkapasitörler için kullanılan ayırıcıların mekanik esneklik, ıslanabilirlik, incelik, yüzey pürüzsüzlüğü, yoğunluk, ısı direnci, maliyet, şeffaflık ve yalıtkanlık gibi özelliklere sahip olması gerekir. Süperkapasitörler için yaygın olarak kullanılan ayırıcılar PET, poliimid (PI), polidimetilsiloksan (PDMS), kağıt ve celgard bulunur. Her tür substrat, eksikliklerin yanı sıra benzersiz özelliklere ve avantajlara sahiptir (Dubal vd., 2014).

#### **2.2.2.1. Polimer Bazlı Plastik Ayırıcılar**

Polimer bazlı plastik ayırıcılar düşük maliyetli, hafif, incelikli ve mükemmel mekanik deforme olmaları nedeniyle süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılır (Si vd., 2013). En yaygın olarak kullanılan iki malzemedden biri PET filmidir. PET filmin, kolay bulunabilirliği, su ve nem bariyeri özellikleri, %90'ın üzerinde yüksek optik saydamlığı ve nispeten düşük maliyeti gibi

özellikleri tercih edilmesini sağlar (Cao vd., 2015). Bir diğer yaygın kullanılan ayırıcı celgard'tır. Celgard membranın içeriği polietilen ve propilenden oluşur ve çok miktarda mikro gözenek içerir. Bu özellik nedeniyle, elektronların iletimine izin vermezken elektrolit iyonlarının hızlı bir şekilde açılmasını sağlar. Celgard membranı ucuz, stabil ve toksik değildir. Bu faktörler, hiyerarşik nano malzemelerin kontrol edilebilir üretimini sırasında iyon difüzyonunu ayarlamak için muazzam bir ortam sağlar (Chen, Qu, Yang, Li ve Tang, 2018).

### 2.2.3. Elektrolitler

Elektrolit bileşimi ve karşılık gelen elektrokimyasal kararlı potansiyel penceresi (ESPW), bir süperkapasitörün güç ve enerji yoğunluklarının belirlenmesinde önemli bir rol oynar, çünkü hem enerji hemde güç yoğunluğu voltajın karesiyle orantılıdır. Bu nedenle, ticarileştirilmiş süperkapasitörlerin çoğunda organik elektrolit kullanılır. Genel olarak kullanılan organik elektrolitlere örnek olarak asetronitril (ACN) veya propilen karbonat (PC) içerisinde çözülmüş tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF<sub>4</sub>) verilebilir. Bunlar 2,5V ile 2,8V arasında sabit çalışma gerilimlerine izin verir. Ancak, elektrolitler süperkapasitör performansını etkileyen diğer önemli yönlere de sahiptirler. Bunlar:

- Döngüsel stabilite: iyonlar ile elektrot materyali arasındaki etkileşime ve ayrıca elektrolitin stabilitesine bağlıdır.
- Çalışma sıcaklığı: tuzun çözünürlüğüne ve ayrıca elektrolitin kaynama ve donma noktalarına bağlıdır.
- Spesifik kapasitans: iyon ve gözenek büyüklüğü dağılımı arasındaki yeterli eşleşmeye bağlıdır.
- süperkapasitör hücresinin ESR'si: büyük ölçüde dökme elektrolitteki iyonik iletkenlikten ve elektrot yapısı içindeki iyon hareketliliğinden büyük ölçüde etkilenir.

Elektrolitler farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler, ancak en yaygın olanı fiziksel durum (sıvı, katı hal veya yarı katı hal) ve çözücü (organik, sulu veya iyonik sıvılar) niteliğine göre sınıflandırılmasıdır (Zhong vd., 2015).

Bu bölüm, farklı CuO nanoyapılarındaki son gelişmelere geniş bir alandaki uygulamalar için yapı taşı olarak odaklanıyoruz. Bu alanlar Li iyon bataryalar, süperkapasitörler, sensörler, güneş pilleri, fotodetektörler, kataliz, nano-akışkan, nanoenerjik malzemeler, alan emisyonları, süperhidrofobik yüzeyler ve arsenik ve organik kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılması gibi uygulama alanlarını içerir.

### 2.2.3.1. Sulu elektrolitler

Sulu elektrolitler, çevresel olarak iyi huylu, yüksek iletkenliğe sahip, düşük maliyetli ve aynı zamanda çözülmüş iyonların daha küçük yarıçapları nedeniyle daha yüksek spesifik kapasitanslar sağlarlar ve bu nedenle, son zamanlarda sahip oldukları popülerlikleri artmaya başlamıştır. Sulu bazlı elektrolitlerin sıcaklık aralığı, suyun donma ve kaynama noktalarıyla (bazı uygulamalar için sorunlu olabilir) sınırlı olmasına rağmen, sulu elektrolitlerin ana dezavantajı, dar bir çalışma voltajı penceresine (~1.2V) sahip olmalarıdır. Bunun nedeni su elektrolizinin, standart koşullar altında 1.23V'da başlayabilmesidir. Bu sorunu çözmek için çeşitli stratejiler kullanılmıştır (Zang, Shen, Sanghadasa ve Lin, 2019). Sulu elektrolit olarak en çok asidik, bazik veya nötral elektrolitler kullanılır. Nötr elektrolitler daha az aşındırıcıdır ve bu sebeple mevcut toplayıcı ve paketleme malzemelerinin seçimi daha az kısıtlayıcıdır (Zhong vd., 2015).

Asidik elektrolitler tipik olarak, nötr elektrolitlere kıyasla daha yüksek iletkenliklere sahiptir (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, 25 °C sıcaklıkta 0,8 S/cm iletkenliğe ulaşabilir.) ve bu özellik, daha düşük ESR değerleri ve daha yüksek kapasitanslar ile sonuçlanır (Galiński, Lewandowski, ve Stepniak, 2006). Diğer bir avantajı, alkali ortamlarda kalan yüzeyi kinolin tipi işlevselliklere sahip karbon bazlı elektrotları pseudokapasitif davranışa teşvik edebilmeleridir. Bununla birlikte, bazı pseudokapasitif malzemelerin, asidik elektrolitlerde kararsız oldukları, sonuçta da azaltılmış siklik döngüye sahip oldukları bildirilmiştir (Cao vd., 2013).

### 2.2.3.2. Organik elektrolitler

Tipik olarak organik elektrolitler için kullanılan çözücüler asetonitril (ACN) veya propilen karbonattır (PC). Kullanılan en yaygın tuzlar ise tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF<sub>4</sub>), lityum heksaflorofosfat (LiFO<sub>4</sub>), lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>) ve spiro- (1,1')-bipirrolidinyum tetrafloroborattır (SBP-BF<sub>4</sub>) (Zhong vd., 2015). Organik elektrolitler, bir polimer konakçı ve bir organik elektrolitten oluşan yarı katı halde de (organogel elektrolitler) bulun elektrolitler olarak adlandırılabilir (Hsueh, Huang, Wu, Kuo ve Teng, 2013).

Bu tip elektrolitlerin en önemli avantajı, tipik olarak 2.5-2.8V arasında olan geniş elektrokimyasal kararlı potansiyel pencereleridir. Ayrıca daha az aşındırıcı olma eğilimindedirler ve daha ucuz Al akım toplayıcıları kullanılabilirler. Bu avantajlar hiç şüphesiz ticari süperkapasitörlerin büyük çoğunluğunda organik elektrolitlerin kullanılmasını açıklayabilir. Çoğunda, düşük viskozite, yüksek termal stabilite ve yüksek iletkenlik nedeniyle ACN kullanır. Öte yandan, organik elektrolitin uçuculuğu, yanıcılığı ve toksisitesi ve göreceli

olarak yüksek maliyeti (daha karmaşık işlem ve saflaştırmasına bağlı olarak) kullanımında sınırlamalara neden olur. Ayrıca, düşük iletkenlikleri ve gözenek erişilebilirliği (çözücü moleküllerin boyutunun artmasından dolayı) spesifik kapasitansın azalmasına sebebiyet verir (Baptista, Sagu, Wijayantha ve Lobato, 2019).

### 2.2.3.3. İyonik sıvı

İyonik sıvılara olan ilginin yüksek olmasının en büyük nedeni, 6V'a kadar olan elektrokimyasal potansiyel pencereye sahip olmasıdır (Brandt, Pohlmann, Varzi, Balducci ve Passerini, 2013). Bununla birlikte, çok düşük buhar basınçlarına sahiptirler ve termal olarak daha kararlı olma eğilimindedirler. İyonik sıvılar genel olarak büyük bir asimetrik organik katyon ve bir inorganik veya organik anyondan oluşur (Rogers ve Voth, 2007; Armand, Endres, MacFarlane, Ohno ve Scrosati, 2009). İyonik sıvılarda genellikle beş ana katyon tipi vardır: piperidinyum, pirrolidinyum, tetraalkilamonyum, imidazolium ve piridinyum iyonlarıdır. Anyon örnekleri ise halojenürler ( $Cl^-$ ,  $I^-$  veya  $Br^-$  gibi) veya siyanat, tetrafloroborat, heksaflorofosfat ve tiyosiyanat gibi kompleks iyonlar olabilir. Katyon ve anyonlar, iyonik sıvının genel özelliklerine katkıda bulunur. Süperkapasitörler için en yaygın kullanılan iyonik sıvılardan bazıları; 1-Etil-3-metilimidazolium tetrafloroborat ([EMIM]  $[BF_4]$ ) ve 1-Butil-3-metilimidazolium tetrafloroborat ([BMIM]  $[BF_4]$ ) 'dır (Aken, Beidaghi ve Gogotsi, 2015).

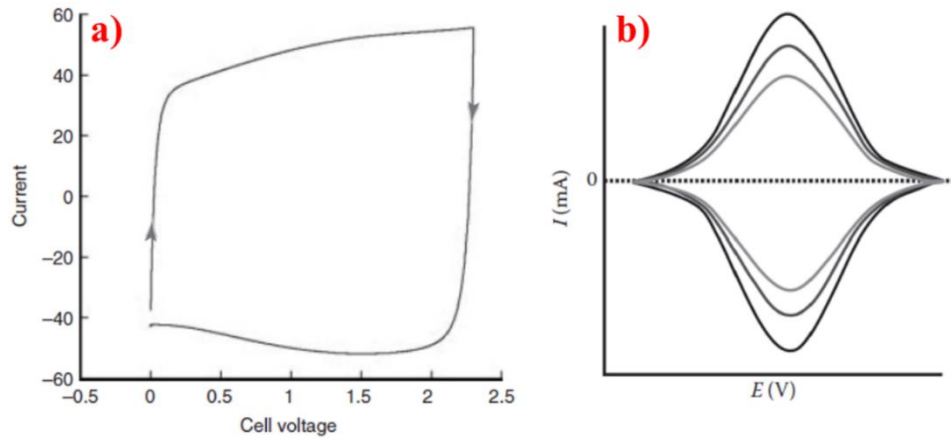
İyonik sıvılar sahip oldukları yüksek potansiyel aralığına sahip olmalarına rağmen, pahalı ve düşük iletkenliğe sahip elektrolitlerdir. Düşük iletkenlik, cihazlarda yüksek ESR'ye neden olan düşük iyon mobilitesi ve yüksek viskozitenin bir sonucudur. Ayrıca, su kirliliğinin önlenmesi de ayrı bir zorluk meydana getirir (Mahony, Silvester, Aldous, Hardacre ve Compton, 2008).

## 2.3. Elektrokimyasal Ölçüm Teknikleri

Süperkapasitörlerdeki ana performans parametreleri spesifik kapasitans, enerji yoğunluğu, döngü kararlılığı ve güç yoğunluğudur. Bütün parametreler kütle birimi başına veya hacim birimi başına ifade edilir. Süperkapasitörlerin ana performans parametrelerinin belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), döngüsel voltametri (DV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) en yaygın olanlarıdır. İkili veya üçlü elektrot sistemlerini karakterize etmek için kullanılan elektrokimyasal yöntemler aşağıda detaylı olarak ele alınacaktır.

### 2.3.1. Döngülü Voltametri (DV) metodu

Döngülü voltametri metodu çok yönlü elektroanalitik bir yöntemdir ve incelenen elektrot- elektrolit sistemi içerisinde akım-zaman-potansiyel davranışı hakkında bilgi sağlar (Hui, Sarbapalli, Hernández-Burgas ve Rodríguez-López, 2019). İkili elektrot sisteminde voltaj pozitif ve negatif elektrotlar arasında uygulanırken, üçlü elektrot sisteminde potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında uygulanır. DV’de cihazdan geçen akım, voltaj penceresine karşı grafiğe dökülür (Zhang ve Pan, 2014). Farklı tarama hızları kullanılarak alınan DV’lerden, elektrot reaksiyonlarının kinetiği, alınan tarama hızına bağımlı olarak kantitatif ve kalitatif olarak tanımlanabilir. İdeal kapasitörlerde uygulanan sabit bir tarama hızı, sabit ve eşdeğer bir akıma yol açar ve bunun sonucu olarak DV eğrileri dikdörtgen benzeri bir şekil meydana getirir (Şekil 2.7). Süperkapasitörler ise gerçek koşullarda sıklıkla dikdörtgen şekilden sapmalar gösterirler. Bunun nedeni, yalancı kapasitif reaksiyonların olduğu faradik karakterden kaynaklanır. DV eğrilerinin altında kalan alan depolanan yük miktarını verir (Taberna ve Simon, 2013).

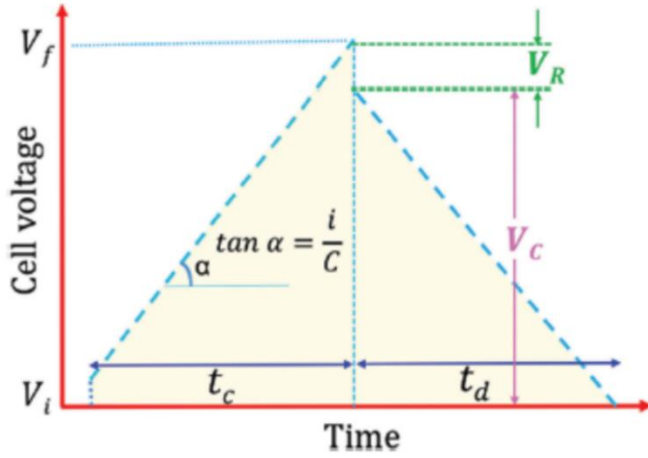


Şekil 2.7. Kapasitörlerin a) ideal b) sapmaya uğramış DV eğrileri (Taberna ve Simon 2013).

### 2.3.2. GCD (Galvanostatik şarj- deşarj) Metodu

Galvanostatik şarj-deşarj metodu, pratik çalışma koşulları altında kapasitif malzemelerin elektrokimyasal performanslarını incelemek için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu testte, elektrota sahip bir akım uygulanır ve iki potansiyel limit arasında elektrotun şarj ve deşarj olması sağlanır. Bu işlem sırasında voltaj ve zamanda meydana gelen değişiklikler kaydedilir. GCD eğrileri ideal kapasitörlerde üçgen benzeri bir eğri şekline sahiptir. Fakat, süperkapasitörlerde GCD eğrileri DV eğrilerinde olduğu gibi ideal üçgen şeklinden sapar. EDLC ve pseudokapasitörlerde GCD eğrileri, akım akışı arttıkça doğrusal olarak artar ve azalırken, hibrit sistemlerde doğrusal olmayan GCD eğrileri gözlemlenebilir. DV’de olduğu

gibi GCD metodunda da tarama hızı toplam kapasitansa etki eder. Yani, Yüksek akım yoğunluklarında, yalnızca aktif maddelerin dış yüzeyleri şarj/deşarj işlemlerine katkıda bulunur. Bu nedenle, bir hibrit cihazın tepkisi EDLC bileşeni tarafından domine edilir ve bu da enerjisinde önemli bir düşüşe neden olur. Bununla birlikte, yeterince düşük bir akım yoğunluğunda, aktif malzemenin (malzemelerin) hem dış hem de iç bölgeleri elektrolit iyonlarına erişebilir ve bu da spesifik kapasitansın daha yüksek bir değerine yol açar. Ayrıca, GCD metodu kullanılarak elektrot malzemesinin direnci hakkında bilgi kolayca elde edilebilir. ESR veya IR düşüşü, Şekil 2.8’de görüldüğü gibi GCD eğrisindekideşarj eğrisinin başlangıç kısımlarında yaşanan voltaj düşüşü ( $V_R$ ) ile hesaplanır (Noori, El-Kady, Rahmanifar, Kaner ve Mousavi, 2019).

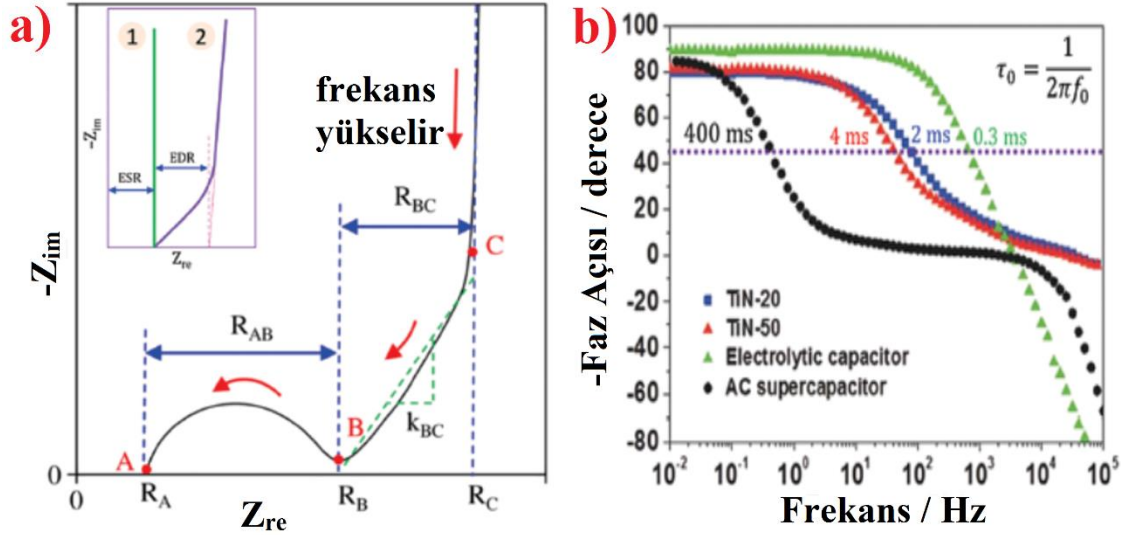


Şekil 2.8. Tipik bir galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

### 2.3.3. EİS (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi) Metodu

EİS testi, sabit bir potansiyelde frekansın bir fonksiyonu olarak empedansı ölçer. EİS çalışmasının okuma sinyali genellikle bir bode-faz grafiği veya nyquist grafiği olarak belirtilir. EIS testi empedansı, eşdeğer seri direnci, spesifik kapasitansı ve elektrot aktif maddeleri için şarj depolama mekanizmalarını incelemek için kullanılabilir. Ayrıca, frekansın ayarlanması eşdeğer bir devrede farklı iletim yollarında çalışabilmesine sebebiyet verir. Bu özellik uygulanan frekansa bağlı olarak, malzemenin fiziko-kimyasal özelliklerinin, direncinin, kapasitif davranışının ayarlanabileceği anlamına gelir. EİS verilerinin yorumlanması için en yararlı yöntem, verilerin bir eşdeğer devre modeline entegre edilmesidir. Fakat, bazı EİS verilerinin birden fazla eşdeğer devre modeline uyum sağlaması EİS verilerinin yorumlanmasında zorluklara neden olabilir. Süperkapasitörlerin sahip olduğu devreler, ESR (direnc),  $C_{dl}$  (çift katman kapasitans),  $C_{sp}$  (spesifik kapasitans),  $R_{ct}$  (şarj transfer direnci) ve  $R_s$

(çözelti direnci), W (Warburg) gibi parametreleri içermelidir. Warburg elemanı, şarj işleminin hem elektrot-çözelti arayüzünden hem de difüzyondan etkilendiği durumlarda ortaya çıkar (Noori vd., 2019). Şekil 2.9'da verilen Nyquist grafiğinin yüksek frekans bölgesinde oluşturduğu yarım daire, elektrot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen şarj transfer direncini temsil ederken, düşük frekans bölgesindeki doğrusal çizgi sınırlayıcı iyon difüzyonunu temsil eder (Cao, Lu ve Li, 2005). Ayrıca, ideal kapasitörlerde faz açısı  $-90^\circ$  olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.9. EİS metodu kullanılarak elde edilen a) Nyquist b) Bode-Faz grafiği (Noori vd., 2019).

### 2.3.4. Döngü kararlılığı metodu

Döngü kararlılığı, elektrot yapısının (esas olarak psödokapaktif elektrotlarda) bozulmasından veya elektrolitin buharlaşmasından kaynaklanabilecek önemli bir kapasitans azalması olmadan fazla sayıda şarj/deşarj döngüsüne dayanabilme kabiliyetidir (Baptista vd., 2019).

Süperkapasitörler, geleneksel kondansatörlere ve Li-ion pillere göre iyi bir çevrimsel döngü kararlılığına sahiptirler. Pil geri dönüşümlü kimyasal değişikliklere veya şarj vedeşarj sırasında geri dönüşsüz faz değişikliklerine maruz kalmasından dolayı, Pilin çalışma ömrü zamanla azalır (Vetter vd., 2005). Buna karşılık, bir süperkapasitördeki elektrot malzemesinin yapısı neredeyse değişmez, bu özellik süperkapasitörlere muazzam bir döngüsel kararlılık sağlar (Xing vd., 2019).

Süperkapasitörün tekrarlanan döngü işlemi sırasında sahip olduğu elektrokimyasal döngünün kararlılığı, elektrolit ve diğer oksijen safsızlıkları nedeniyle düşebilir. Özellikle yalancı kapasitif süperkapasitörler için, oksijen içeren gruplar oksidasyon işlemi sırasında

redoks reaksiyonlarına neden olur, bu da dolaşım eğrisinin sapmasına ve süperkapasitörün döngüsel kararlılığında bir azalmanın meydana gelmesine sebebiyet verir (Du, Guo, Song ve Chen, 2010). Ayrıca, İletken polimerlerin düşük döngü kararlılığı çoğunlukla yükleme ve boşaltma sırasında sürekli meydana gelen şişme ve büzülmeden kaynaklanır (Dubal, Ayyad, Ruiz ve Gómez- Romero, 2015). Bu nedenle, metal oksitleri veya iletken polimerleri temel alan süper kapasitörler tipik olarak karbon malzemelere dayalı olanlardan daha düşük bir döngü kararlılığı sergiler (Sagu, Wijayantha, Bohm, Bohm ve Rout, 2016).

#### 2.4. Süperkapasitörler için hesaplamalar ve ifadeler

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performanslarını aydınlatmak amacıyla hesaplanan parametreleri, kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve coulombik etki değerleridir.

Kapasitans, bir süperkapasitörün anma gerilimi sırasında sağlayabileceği yükün miktarı olarak adlandırılır. DV metodu kullanılarak bir süperkapasitör için toplam kapasitans değeri denklem 2.4'e göre hesaplanır (Ates, Serin ve Caliskan, 2019).

$$C_{sp} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i \times dV}{2v \times m \times \Delta V} \quad (2.4)$$

Süperkapasitörler için kapasitans değeri ayrıca GCD metodu kullanılarak da hesaplanabilir. GCD metoduna göre hesaplanan kapasitans değeri için kullanılan formül denklem 2.5'de verilmiştir (Ates, Yildirim, Kuzgun ve Ozkan, 2019).

$$C = I \times \Delta t / \Delta V \times m \quad (2.5)$$

Süperkapasitörlerin elektrokimyasal performansını belirlemek için kullanılan bir diğer yöntem olan EIS metoduna göre kapasitans hesabında kullanılan eşitlik ise denklem 2.6'da gösterilmiştir (Ates, Caliskan ve Ozten, 2018).

$$C_{sp} = -1/2\pi \times f \times Z \times m \quad (2.6)$$

Spesifik kapasitans değerini hesaplamak için kullanılan denklemlerde yer alan  $i$ : akım,  $v$ : kullanılan tarama hızı,  $\Delta V$ : kullanılan voltaj penceresi,  $m$ : elektrot malzemesinin kütlesi,  $I$ : kullanılan sabit akım,  $\Delta t$ : IR anındaki deşarj eğrisinin eğimi,  $f$ : frekans ve  $Z$ : hayali empedansı temsil eder.

Süperkapasitörler için önemli olan diğer parametreler enerji ve güç yoğunluğudur. Enerji yoğunluğu, elektrot aktif malzemesinin kütlesi başına cihazda depolanan enerji



miktardır ve birimi Wh/kg olarak elde edilir. Enerji yoğunluğu denklem 2.7 kullanılarak hesaplanır (Ates vd., 2019).

$$E = \frac{1}{2m} \times C_{sp} \times \Delta V^2 \quad (2.7)$$

Güç yoğunluğu ise, elektrot aktif malzemenin kütlesi başına cihazda depolanan güç miktarıdır ve birimi W/kg cinsinden bulunur. Güç yoğunluğu denklem 2.8 kullanılarak elde edilir (Ates vd., 2019).

$$P = E / \Delta t \times m \quad (2.8)$$

Enerji ve güç yoğunluğu için kullanılan denklemlerde yer alan parametreler,  $C_{sp}$ : spesifik kapasitans,  $\Delta V$ : deşarj sırasında voltajda yaşanan düşme,  $m$ : elektrot malzemesinin kütlesi ve  $\Delta t$ : saniye cinsinden boşalma süresidir.

Süperkapasitörlerin verimliliği uygulama alanları ve ömürleri için önemli bir parametredir. Kolombik verimlilik ( $\eta$ ), boşaltma aşaması sırasında elektrottan çekilen yükün süresinin, şarj aşaması sırasında elektrotta depolanan yükün süresine oranı olarak tanımlanır. Kolombik verimlilik ( $\eta$ ) denklem 2.9 kullanılarak hesaplanır (Liu vd., 2017).

$$\eta = t_b / t_s \times 100 \quad (2.9)$$

Denklemden kullanılan  $t_b$ : deşarj süresi,  $t_s$ : şarj süresini temsil eder.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Materyaller

Karbon siyahı (<500 nm, > % 99,5), FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (≥ %99), pirol (%98), NaNO<sub>3</sub> (≥ %99), etanol (≥ %99,8), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%95-97), KMnO<sub>4</sub> (≥ %99), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%30), grafit ( tanecik < 20 µm), asetonitril (≥ %99,9), metanol (≥ %99,8), NH<sub>4</sub>F (≥ %99,9), 2'2:5'2'' tertiyofen (≥ %99), anhydrous FeCl<sub>3</sub> (≥ %99) kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından, kloroform (%99-99,4) Merck firmasından temin edilmiştir ve bu kimyasallar tez çalışmasının sentez, karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçüm aşamalarının çeşitli yerlerinde kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

İki elektrotlu sistem kullanılarak yapılan elektrokimyasal performans ölçümlerinin (DV, GCD, EİS ve döngü kararlılığı) hepsi IVIUMSTAT aleti ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tezde sunulan nanomalzemeler için belirlenen gerçek eşdeğer devre modeli ZSimpWin 3,22 programı kullanılarak belirlenmiştir.

SEM Fei Quanta Feg 250, TEM Hitachi HighTech HT7700, Degaz işlemi Micromeritics Flow Prep 060, yüzey alanı ve por genişliği Micromeritics Tristar II, XRD PANalytical Empyrean, Raman Dxr Raman thermo, FTIR-ATR Bruker Vertex 70 cihazları kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerin karakterizasyon işlemleri tamamlanmıştır.

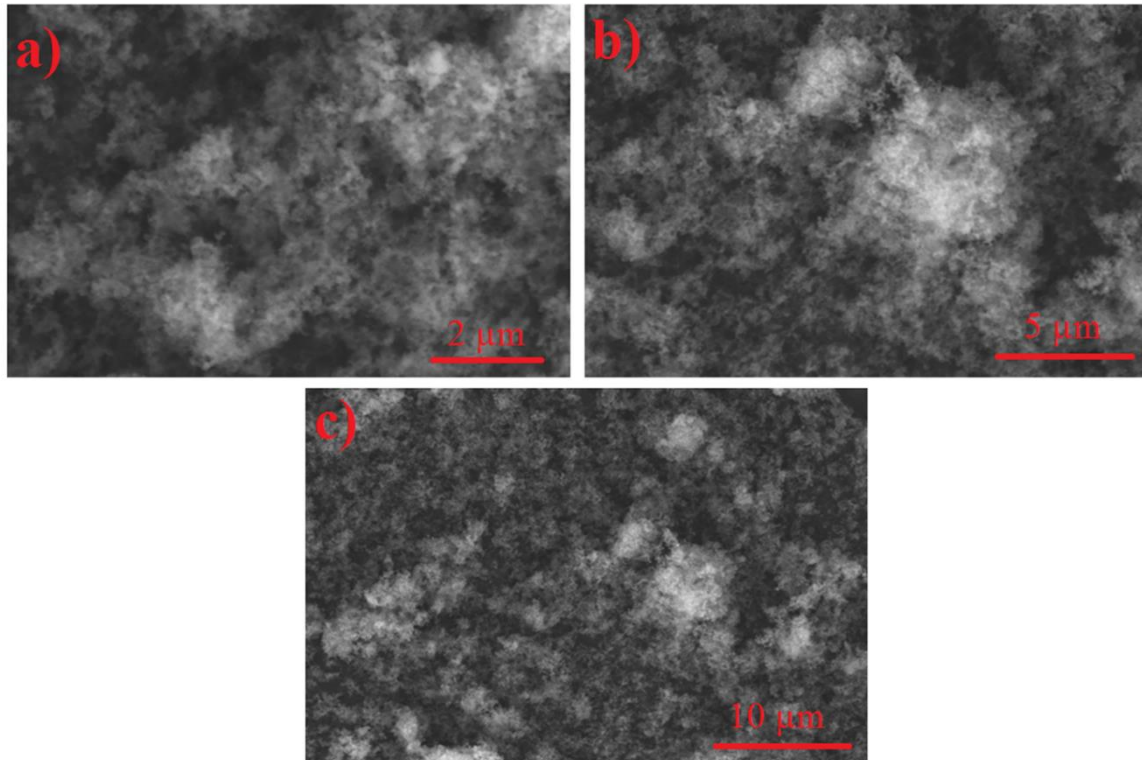
Bosch HMT84G421 mikrodalga fırın, MTOPS - HSD 180 Dijital Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı, Elma ultrasonik banyo, Branson SFX 40:0,15 ultrasonikasyon cihazı, ELGA DV25 saf su cihazı, QIATEK-QVO 55 vakum etüv, Pres makinesi MTI Corporation YLJ-24T, Precisa XB 620M Hassas terazi cihazları tezde ele alınan nanokompozitlerin sentezi sırasında farklı aşamalarda kullanılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Karbon Siyahı sentez işlemi

Partikül boyutu  $<500$  nm olan karbon siyahının oksidasyon işlemi için modifiye hummers metodu kullanıldı (Acocella vd., 2017). Oksitlenen karbon siyahının indirgenme işlemi 180 Watta 10 dk boyunca ultraviyole ışığa maruz bırakılarak gerçekleştirildi.

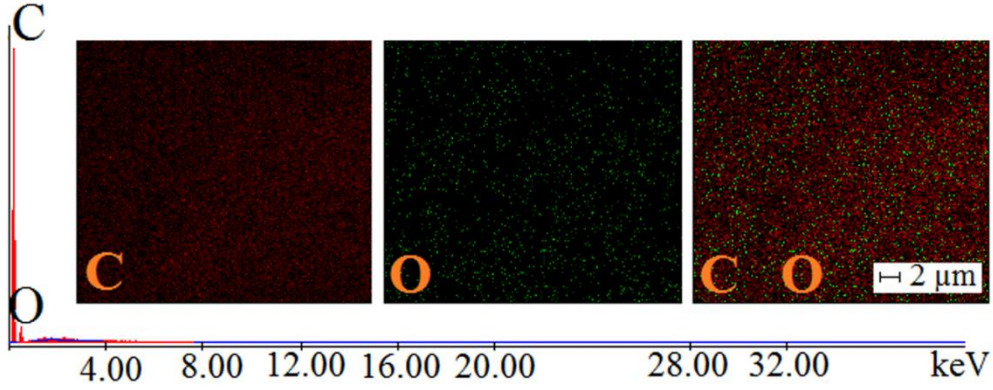
#### 4.1.1. Karbon Siyahı (KS) SEM Ölçümü



**Şekil 4.1.** Karbon siyahının farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 2 µm b) 5 µm c) 10 µm.

Sentez prosedürü sonucunda elde edilen karbon siyahı (KS) partiküllerinin SEM görüntüsü Şekil 4.1'de verilmiştir. KS nanopartiküllerinin  $\sim 0,4$  µm çapa sahip küçük parçacıklardan oluşan amorf bir yapı sergilemekte olduğu görülmüştür (Thamilselvan, Rajagopal ve Suryanarayanan, 2019).

#### 4.1.2. KS'nın EDAX Ölçümü



Şekil 4.2. KS'nın 2 μm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri a) C elementi, b) O elementi, c) C ve O elementi, (1000 x kV:30.0 Tilt:010000)

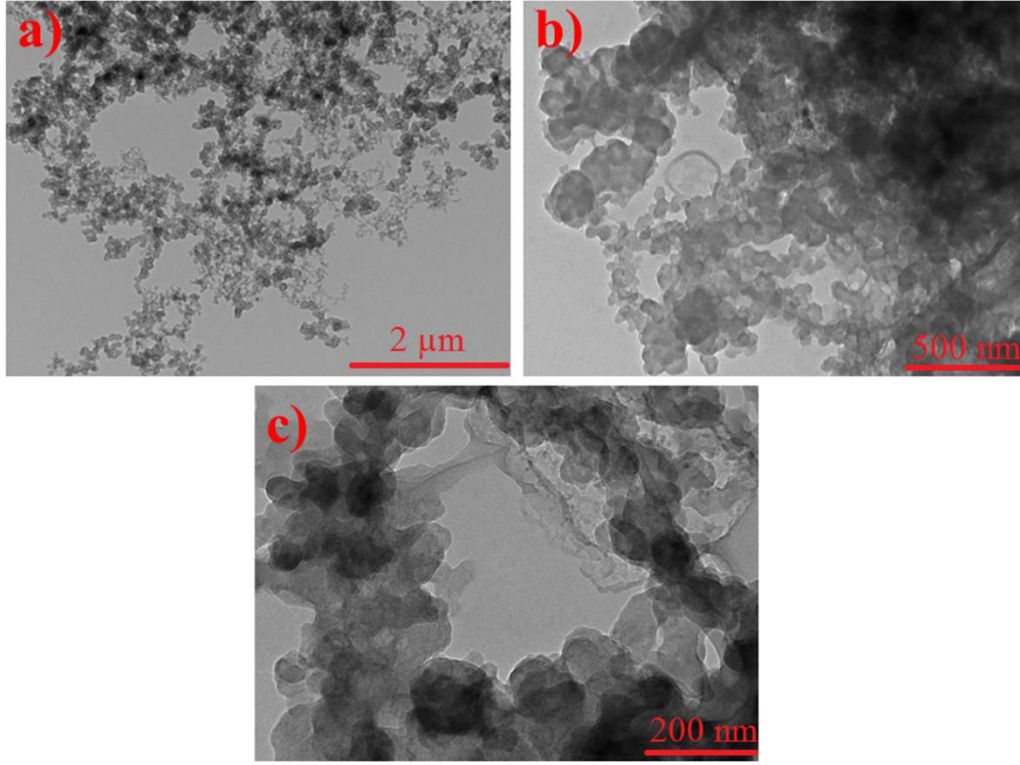
Çizelge 4.1. KS'nın içerdiği elementlerin bölgesel % miktarları.

Madde	C /%	O /%	Toplam /%
KS	85,41	14,59	100,00

KS'nın içerdiği elementlerin EDAX ölçümleri ve sahip olduğu değerler Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. O miktarının azlığı indirgenmenin iyi bir şekilde gerçekleştirildiğinin kanıtı niteliğindedir. Ayrıca yapıda herhangi bir safsızlığın olmadığı görülmüştür.

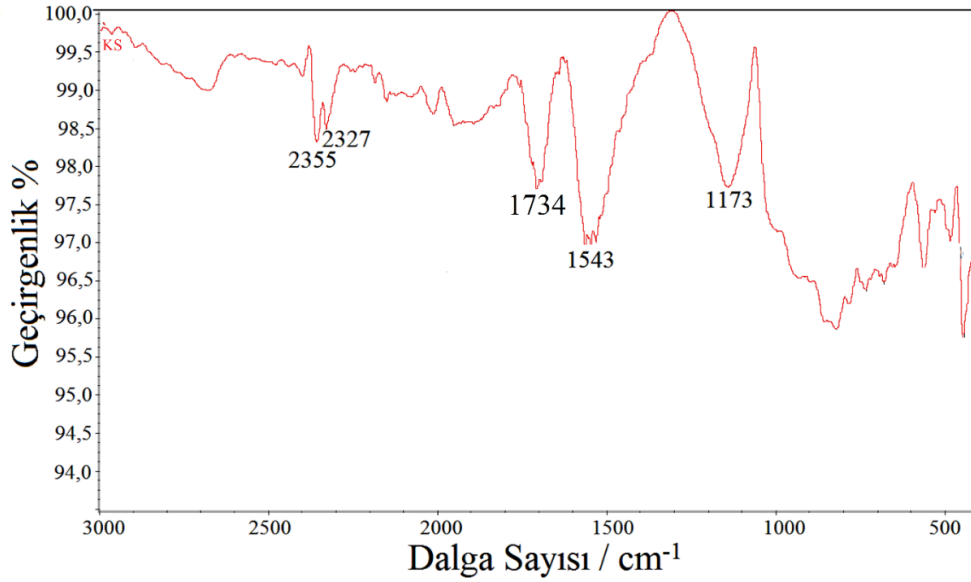
#### 4.1.3. KS'nın TEM Ölçümü

Karbon siyahının kristal morfolojisini daha iyi açıklamak için çekilen TEM görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Görüntülerden KS'nın küresel yapı morfolojisi gösterdiği ve oluşan partiküllerin tabaka halinde bulunduğu saptanmıştır (Chiu ve Cho, 2018). Ayrıca KS nanopartiküllerinin 60 ile 70 nm arasında çapa sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil. 4.3. KS'nin farklı boyutlarda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri a) 2 μm b) 500 nm c) 200 nm.

#### 4.1.4. KS'nin FTIR Ölçümü

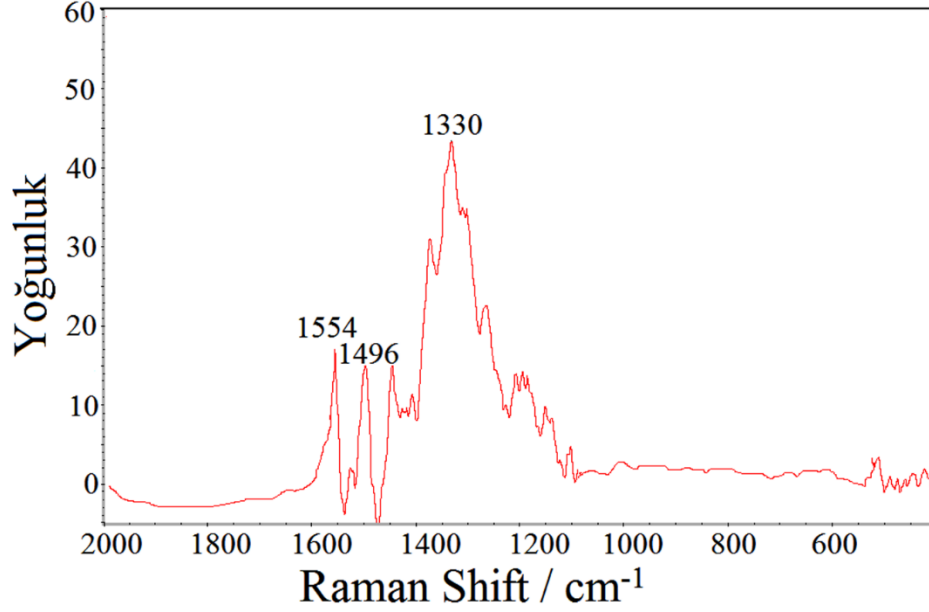


Şekil. 4.4. KS'ından elde edilen FTIR spektrumu.

KS'a ait olan FTIR spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. Yapıda az miktarda oksijenin bulunduğu 1173 cm<sup>-1</sup>'deki C-O gerilme titreşimlerinden (Ibáñez-Redin, Silva, Vicentini ve

Fatibello-Filho, 2018) ve  $1734\text{ cm}^{-1}$  ise C=O gerilme titreşimi (Borah, Satokawa, Kato ve Kojima, 2018) olarak belirlenmiştir. C=C gerilme titreşimi  $1543\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenirken (Irani, Tavasoli ve Vahidi, 2018),  $2327$  ve  $2355\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen iki tepeli pikler yapıda adsorplanan antisimetrik  $\text{CO}_2$ 'den kaynaklanmaktadır (Dubois, Grau, Tassaing ve Dumon, 2018).

#### 4.1.5. KS'nin Raman Ölçümü

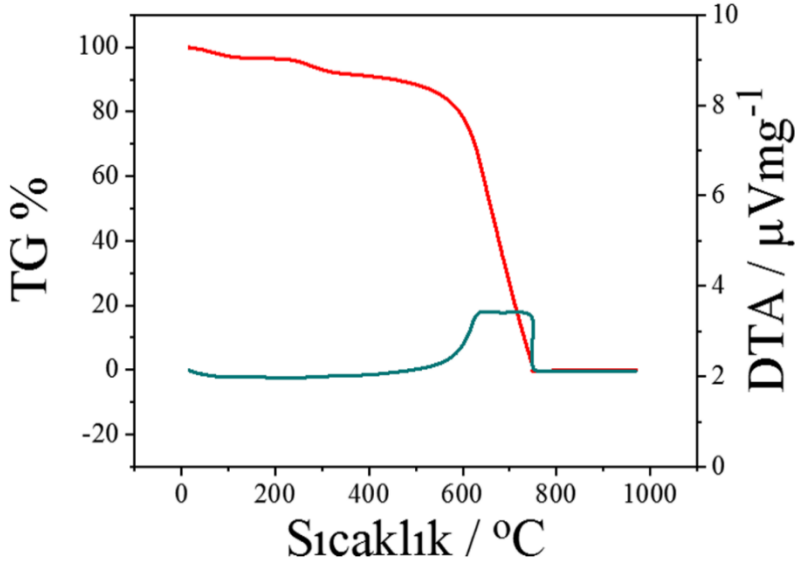


Şekil. 4.5. KS'ndan elde edilen Raman spektrumu.

Karbon siyahı da diğer karbon türevleri gibi Raman spektrumunda D ve G bandı olmak üzere iki adet pik verir (Şekil 4.5). KS'nin raman spektrumunda gözlemlenen  $1330\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen D bandı halka kusurlarından kaynaklanırken (Li, Li, Feng, Hu ve Feng, 2015),  $1554\text{ cm}^{-1}$  ve  $1496\text{ cm}^{-1}$ 'deki G bandı düzlemdeki C-C bağlarının deformasyonundan kaynaklandığı belirlenmiştir (Chen vd., 2014; Wang vd., 2017).

#### 4.1.6. KS'nin TGA-DTA Ölçümü

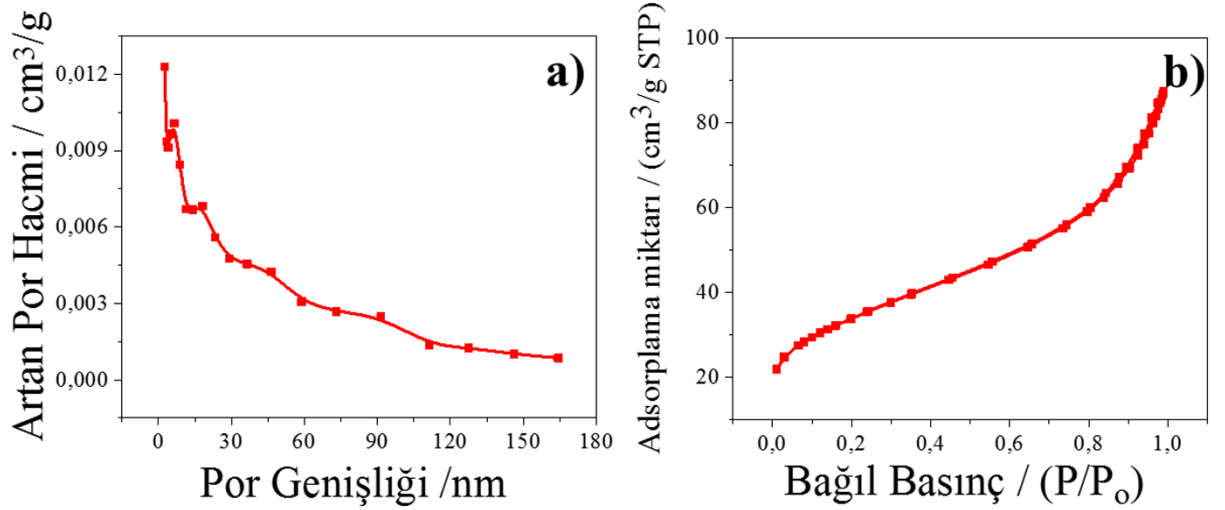
KS'nin TGA-DTA spektrumu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Başlangıçtan yaklaşık  $600^\circ\text{C}$ 'ye kadar KS sadece %20 kütle kaybı gösterirken,  $615^\circ\text{C}$ 'de %74,1 kütle korumuştur. Bu sıcaklıktan itibaren kütle kaybı hızlanmış ve  $750,3^\circ\text{C}$  ve üzerinde dahi kütle kaybının %0,4'ünü korumayı başarmıştır. Isıtma işlemi  $1000^\circ\text{C}$ 'de sonlandırılmıştır. Ayrıca KS'nin DTA grafiğinden ekzotermik davranış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.6. KS'dan elde edilen TGA-DTA spektrumu.

#### 4.1.7. KS'nin BET yüzey analizi Ölçümü

KS'nin BET yüzey analizi ölçümünden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 ve Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Yapılan literatür taramalarında karbon siyahının yüzey alanının  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  ile  $1690 \text{ m}^2/\text{g}$  arasında değerlere sahip olabileceği bulunmuştur (Beck, Dolata, Grivei ve Probst, 2001). Yapılan analiz sonucunda sentezlenen KS'nin yüzey alanı  $120,780 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunurken, por genişliği ise  $4,382 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir.

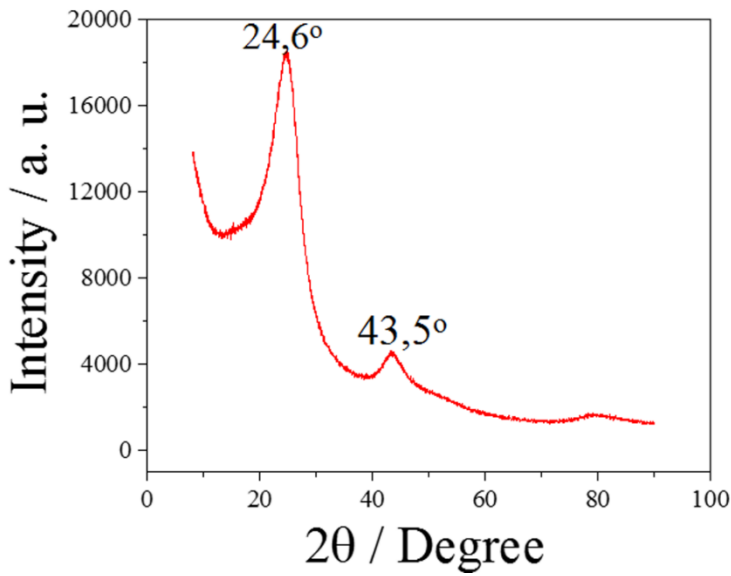


Şekil 4.7. KS'dan elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

**Çizelge 4.2.** KS'nin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

Kullanılan Parametreler	KS
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	120,780
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,983
Bulunan gözenek Hacmi	0,132
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	4,382

#### 4.1.8. KS'nin XRD Ölçümü

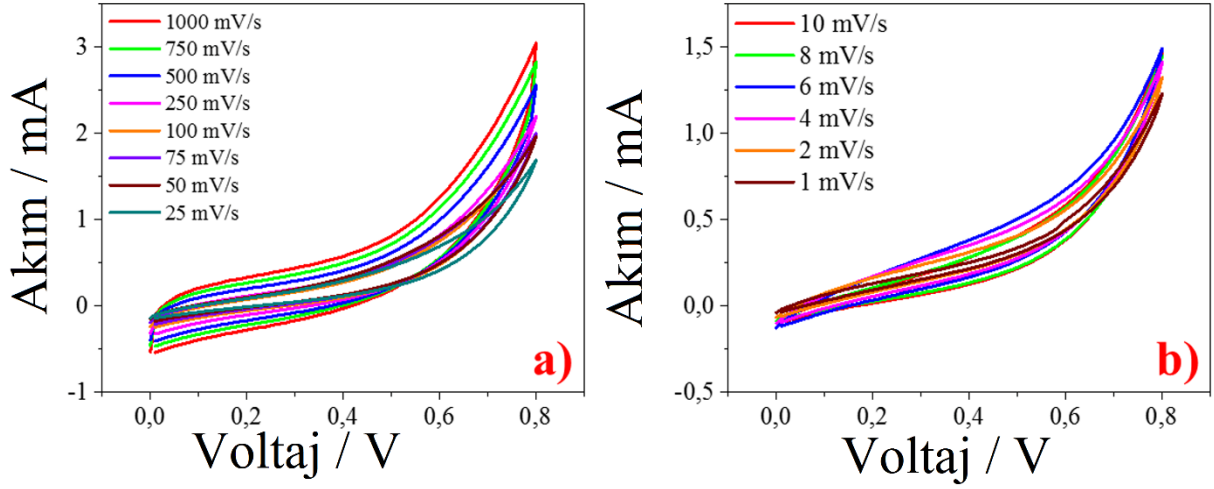


**Şekil 4.8.** KS'dan elde edilen XRD spektrumu.

KS'nin Şekil 4.8'deki XRD grafiğinde belirgin iki kırınım zirvesi olduğu görülmektedir. Bu kırınım zirveleri sırasıyla  $2\theta = 24,6^\circ$  ve  $43,5^\circ$  olarak belirlenmiştir. Nguyen-Thanh ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada karbon siyahının sahip olduğu bu kırınım zirvelerinin grafitik karbon düzleminde kaynaklandığı raporlanmıştır (Nguyen-Thanh, Frenkel, Wang, O'Brien ve Akins, 2011).

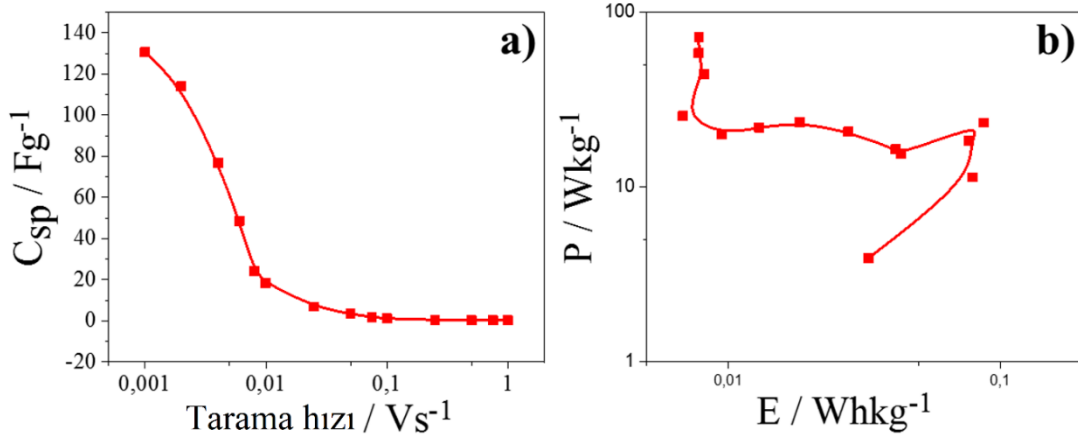


#### 4.1.9. KS'nın DV Ölçümü



Şekil 4.9. KS'den elde edilen a)  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  ila  $25 \text{ mVs}^{-1}$  arası tarama hızlarındaki b)  $10 \text{ mVs}^{-1}$  ila  $2 \text{ mVs}^{-1}$  arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

DV ölçümleri için elektrolit olarak  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  kullanılırken, potansiyel penceresi olarak  $0-0,8 \text{ V}$  arası belirlenmiştir. Mükemmel kapasitif özellik gösteren malzemelerin DV eğrileri dikdörtgen profil gösterir (Subramanian, Hall, Smith ve Rambabu, 2004). KS'nın sahip olduğu DV eğrileri Şekil 4.9'da gösterilmiştir ve eğrilerdeki hafif simetri sapması büyük olasılıkla çift katman ve elektrotların psödokapasitif davranışlarının bir birleşimi olarak ortaya çıkmıştır (Rao, Kumar, Naik ve Naik, 2019).



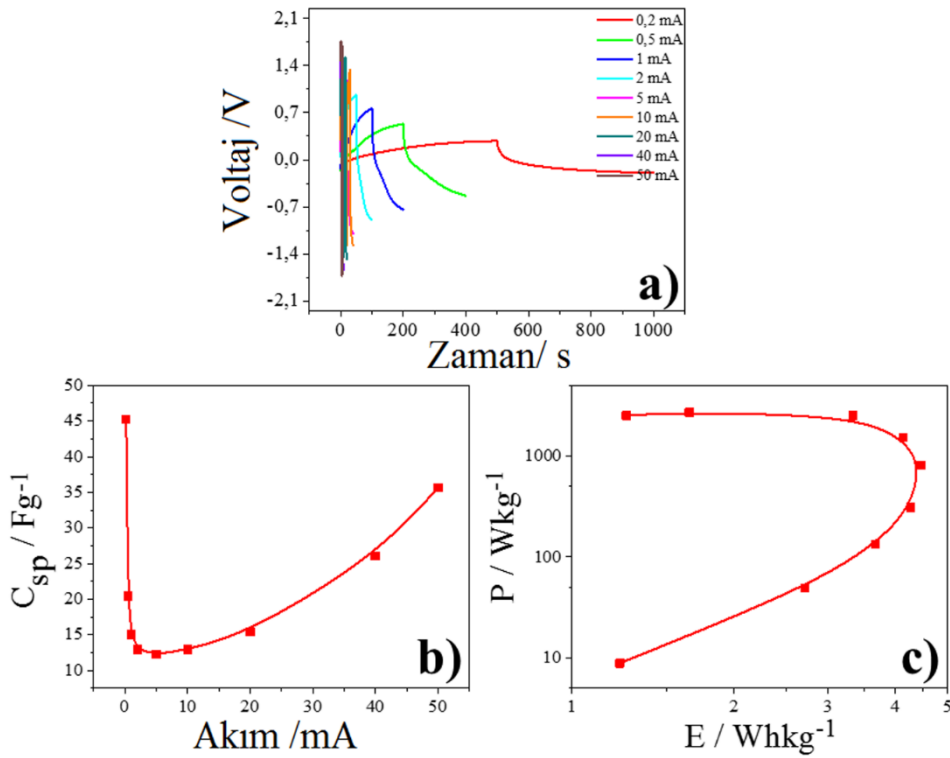
Şekil 4.10. KS'nin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı-  $C_{sp}$  eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

Şekil 4.10a'da da görüldüğü gibi karbon siyahı yüksek tarama hızlarında düşük kapasitans değerleri sağlarken, düşük tarama hızlarında daha yüksek kapasitans değerlerine

sahip olduğu bulunmuştur. Belirlenen en yüksek spesifik kapasitansın 1 mV/s tarama hızında  $C_{sp}= 130,6$  F/g olduğu görülmektedir.

Öte yandan CV ölçümleri kullanılarak elde edilen Enerji ve Güç yoğunlukları Şekil 4.10b'de verilmiştir. Elde edilen en yüksek Enerji yoğunluğu 6 mV/s tarama hızında  $E=0,086481$  Whkg<sup>-1</sup> iken, en yüksek güç yoğunluğu 1000 mV/s tarama hızında  $P=71,942$  Wkg<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.10. KS'nın GCD Ölçümü



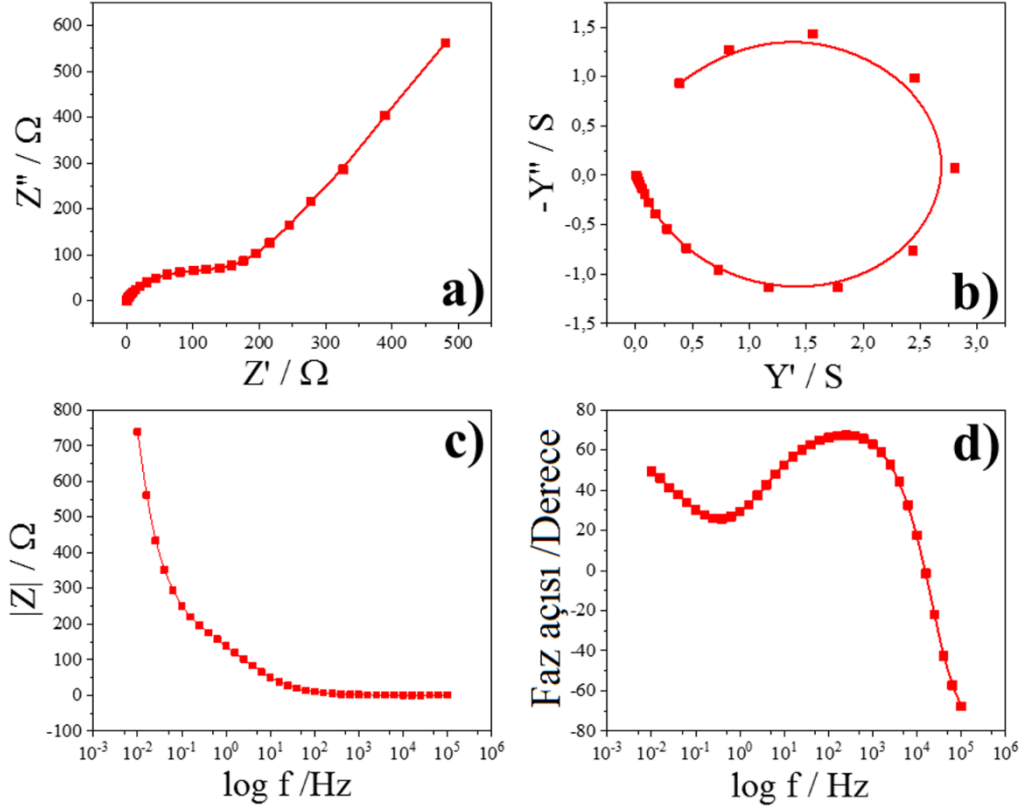
Şekil 4.11. KS'nın GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım- $C_{sp}$  eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

KS'nın 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı akımlar kullanılarak elde edilmiş GCD eğrileri Şekil 4.11a'da gösterilmiştir. Elde edilen eğrilerin şekli neredeyse ideal üçgene yakın bir şekil sergiler. Uygulanan her akım sonrası elde edilen  $C_{sp}$  değerleri Şekil 4.11b'de verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitansın düşük akım yoğunluğunda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni elektrolit ile malzemenin etkili temas yüzeyinin artması ile açıklanabilir (Wang vd., 2017). Elde edilen en yüksek spesifik kapasitans 0,2 mA akım yoğunluğunda  $C_{sp}= 45,23$

F/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen en küçük ESR değeri en yüksek tarama hızı olan 50 mA’de  $R=29,7 \Omega$  şeklinde saptanmıştır.

GCD yöntemine göre belirlenen enerji ve güç yoğunlukları Şekil 4.11c’de gösterilmiştir. Belirlenen en yüksek enerji yoğunluğu 5 mA’de  $E=4,45225 \text{ Whkg}^{-1}$  iken, en yüksek güç yoğunluğu 40 mA’de  $P=2704 \text{ Wkg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.11. KS’nin EİS Ölçümü



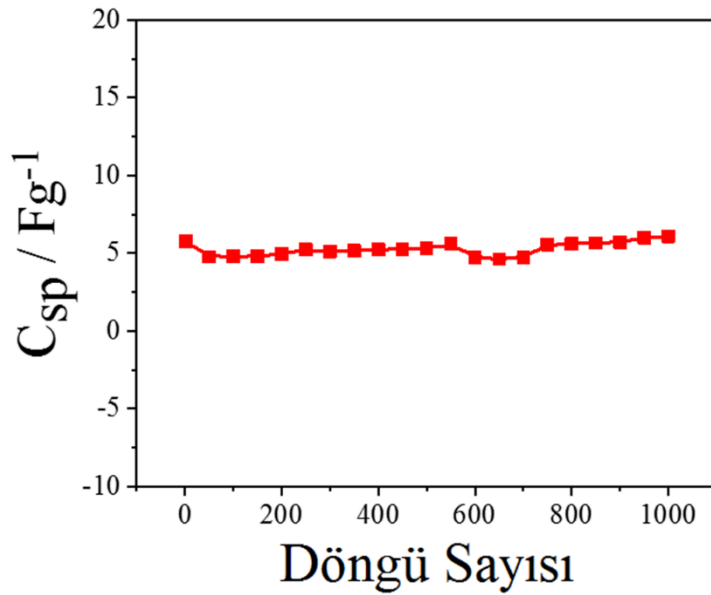
**Şekil 4.12.** KS’nin EİS ölçümünden elde edilen, **a)** Nyquist eğrisi **b)** Admittans grafiği **c)** Bode-magnitude eğrisi **d)** Bode-faz eğrisi.

Elektrotların iyon difüzyonunu daha iyi araştırmak için 100000 Hz ile 0,01 Hz frekans aralığında alınan EİS ölçümleri Şekil 4.12’de verilmiştir. KS’nin Şekil 4.12a’da verilen Nyquist eğrisinde yüksek frekanslarda bir yarım daireye orta ile düşük frekanslarda ise y eksenine paralel bir doğruya sahip olduğu görülmektedir. Yarım daire geometrik kapasitans paralel olarak kompozit direnci veya arayüzey yük transfer direnci olarak atfedilirken, lineer olan çizgi ise kompozitlerdeki yüklü türlerin düzgün olmayan konsantrasyonlarından kaynaklanan yük transfer empedansına karşılık gelir (Deshmukh vd., 2015). Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 5,67 \text{ F/g}$ ’dır. Şekil 4.12b’de verilen Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenliği bulundu. KS’nin iletkenlik değeri  $Y=1,34 \text{ S}$  olarak

bulunmuştur. Ayrıca Bode-magnitüde grafiği kullanılarak  $C_{dl}$  yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.12c). KS'nın EİS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl}= 1,45$  F/g olarak belirlenmiştir.

Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için başvurulan bir diğer grafik ise Bode-faz grafiğidir (Şekil 4.12d). Genel olarak,  $90^\circ$ 'ye yakın bode-faz açısı ideal kapasitif davranış doğasını temsil ederken,  $45^\circ$ 'ye yakın Bode-faz açısı psödokapasitif davranış doğasını temsil eder (Krishnamoorthy, Pazhamalai ve Kim, 2017). KS'nın Bode-faz grafiğinden elde edilen Bode-faz açısı  $\theta= 65,61^\circ$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.12. KS'nin stabilite Ölçümü



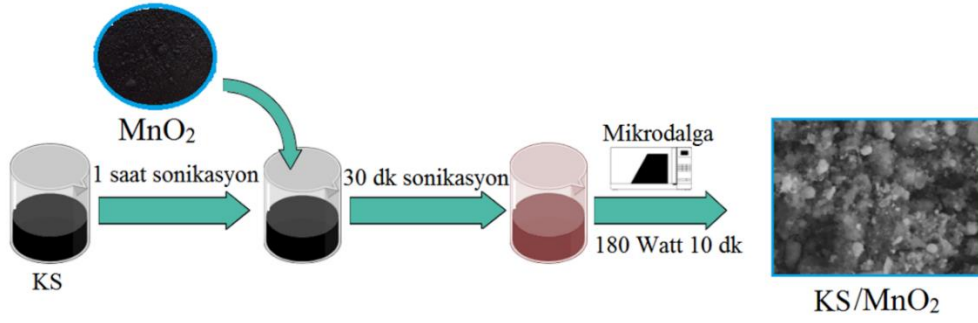
Şekil 4.13. KS'nin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

KS'nın döngü kararlılığı ölçümü DV metodu kullanılarak 100 mV/s tarama hızında ve 1000 döngü ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13). Döngü kararlılığı testinden sonra ilk ve son döngülerdeki kapasitans değerleri arasında fark gözlenmemiştir. Yani KS'nın %100 olarak döngü kararlılığı gösterdiği saptanmıştır.

#### 4.2. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti sentez işlemi

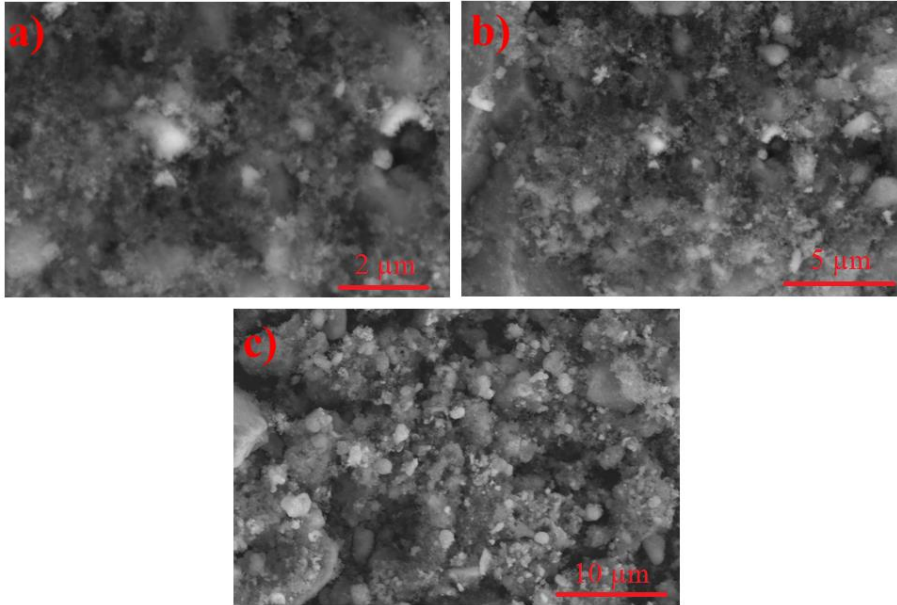
0,06 g oksitlenmiş karbon siyahı 100 ml DI su içerisinde 1 saat süresince ultrasonikasyon yardımıyla dispers edildi. Oluşan süspansiyon çözeltisine 0,6 g MnO<sub>2</sub> eklendi ve karıştırma işlemine 30 dk daha devam edildi. Oluşan oksitli KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin indirgenmesi için mikrodalga da 180 Watta 10 dk boyunca muamele edildi. Elde edilen katı

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti süzülerek, uygun çözücülerle yıkandı. Oluşan KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti oda sıcaklığı altında kurutuldu (Han vd., 2014) (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin sentez prosedürü.

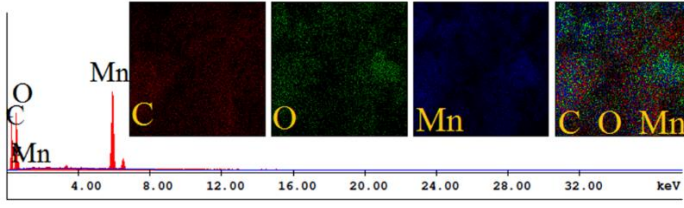
#### 4.2.1. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin SEM Ölçümü



Şekil 4.15. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 2 µm b) 5 µm c) 10 µm.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin farklı oranlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir. KS'ına MnO<sub>2</sub> metal oksitinin katılmasıyla elde edilen kürelerin KS kürelerinden oldukça büyük olduğu saptanmıştır. Elde edilen KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozit kürelerinin ~2 µm çapa sahip oldukları belirlenmiştir.

#### 4.2.2. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EDAX Ölçümü



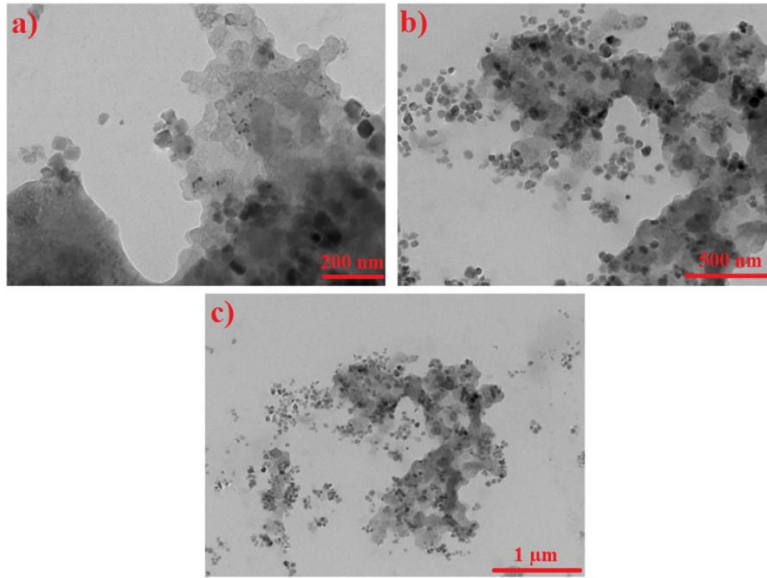
Şekil 4.16. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin 2 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

Çizelge 4.3. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	Mn /%	Toplam /%
[KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub>	21,52	12,61	65,87	100,00

EDAX ölçümü yapılan KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitine ait EDAX spektrumu ve içerdiği element miktarları Şekil 4.16 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. Yapıda %65,87 oranında Mn elementinin bulunması KS üzerine MnO<sub>2</sub> metalinin başarılı bir şekilde tutundurulduğunun kanıtı niteliğindedir.

#### 4.2.3. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin TEM Ölçümü



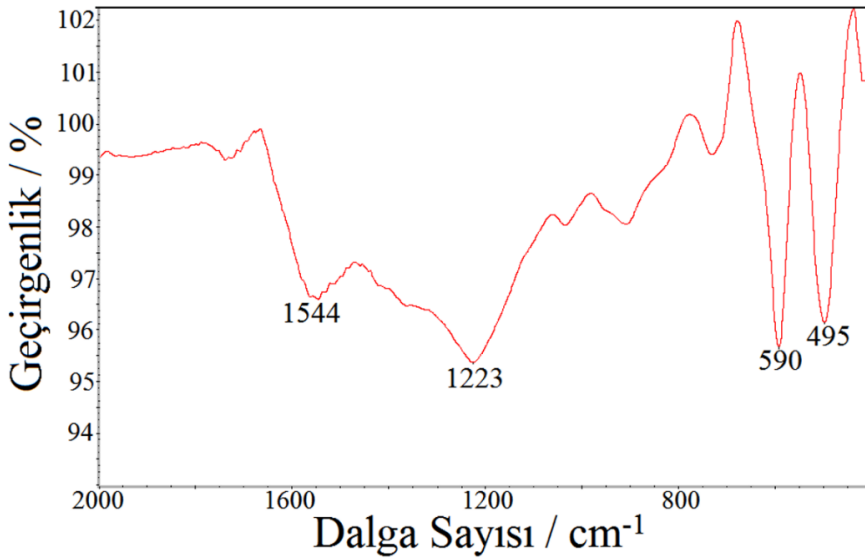
Şekil 4.17. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri a) 200 nm b) 500 nm c) 1 µm.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen TEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Görüntülerden MnO<sub>2</sub>’nin mono-dağılımış kollodial bir yapıya sahip olduğu açıkça

görülmektedir (Elbasuney, Elsayed, Mostafa ve Khalil, 2019). MnO<sub>2</sub> nano parçacıklarının 30-60 nm arasında çapa sahip olmaları yüksek kristal yapı gösterdiklerini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Ayrıca nano parçacıkların gelişmesinin çekirdeklenme ile olacağı beklenirken, parçacık büyümesinin bütün parçacıklarda aynı oranlarda olduğu tespit edilmiştir (Elbasuney, 2017).

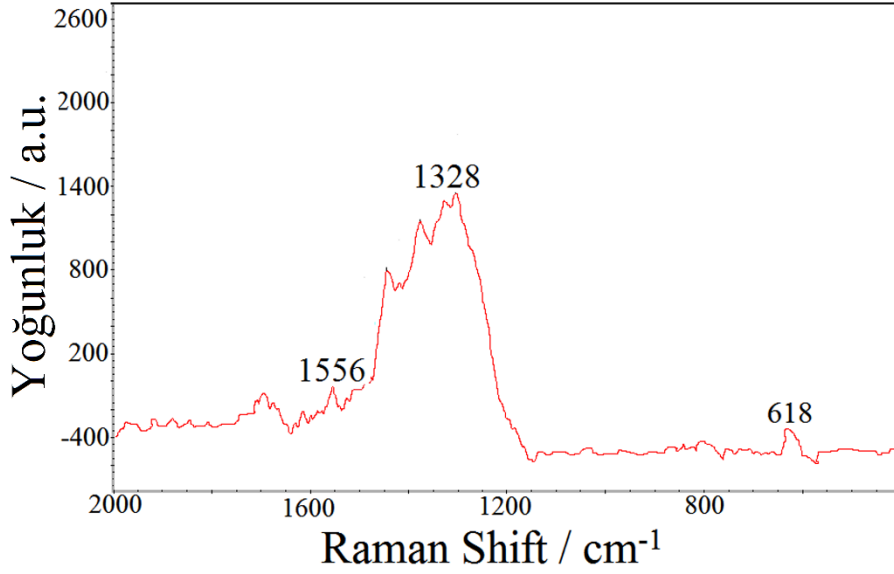
#### 4.2.4. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR Ölçümü

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR ölçümü sonucu verdiği spektrum Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Mn-O arasında gerçekleşen titreşimlerin 400-600 cm<sup>-1</sup> arasında pik verdiği literatürden bilinmektedir (Bi vd., 2018). 495 cm<sup>-1</sup> ve 590 cm<sup>-1</sup> pikleri Mn-O arasındaki piklerdir. Ayrıca 1544 cm<sup>-1</sup> de gözlemlenen pik C=C gerilme titreşimine aittir (Irani vd., 2018). Bunun dışında yapıda gözlenen 1223 cm<sup>-1</sup> piki yapıdaki KS da bulunan karboksildeki C-O gerilme titreşiminden kaynaklıdır (Cheng vd., 2019).



Şekil 4.18. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.

#### 4.2.5. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Raman Ölçümü



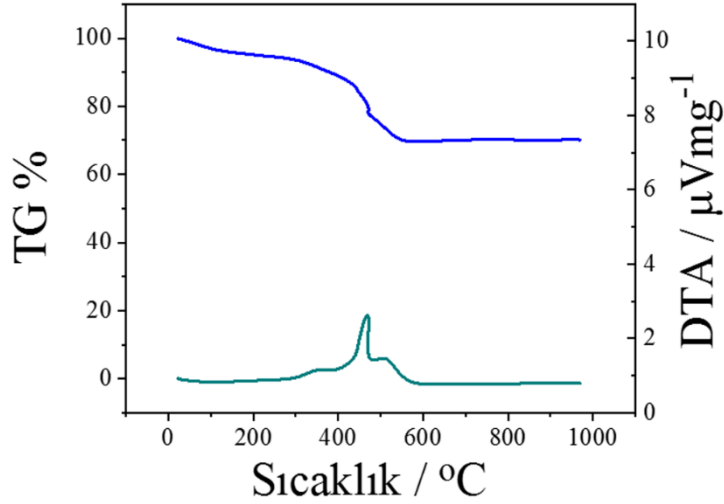
Şekil. 4.19. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti Raman spektrumunda üç ayrı noktada pik verir (Şekil 4.19). Bu piklerden 1328 cm<sup>-1</sup> ve 1556 cm<sup>-1</sup>'dekiler KS'ından kaynaklanan D ve G bandlarının pikleridir (Wang vd., 2017). Mn-O arasındaki gerilme titreşimden kaynaklanan pik ise 618 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir (Ma vd., 2006; Xiong vd., 2018).

#### 4.2.6. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü

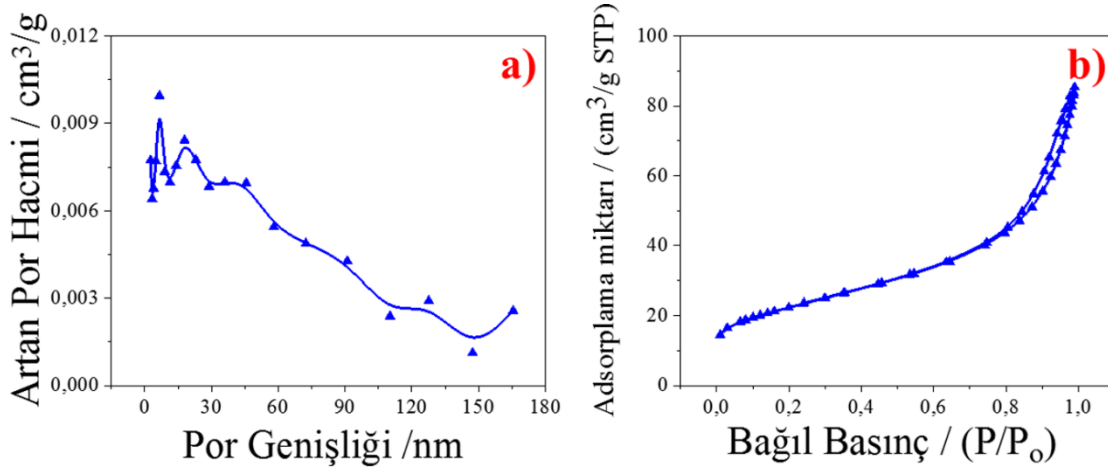
Şekil 4.20'de KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin sahip olduğu TGA-DTA spektrumu verilmiştir. Karbon siyahına MnO<sub>2</sub> ilave edilmesiyle termal açıdan daha kararlı bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin 416,3°C'de sadece başlangıç kütesinin %5,1'ini kaybettiği görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı bir miktar arttıysa da 967°C'ye gelindiğinde sadece %30 kütle kaybı meydana gelmiştir. Literatürde KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin en önemli kütle kaybının 400-500°C arasında olduğu belirtilmiştir (Zolfaghari, Naderi ve Mortaheb, 2013).





Şekil 4.20. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

#### 4.2.7. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin BET yüzey analizi Ölçümü



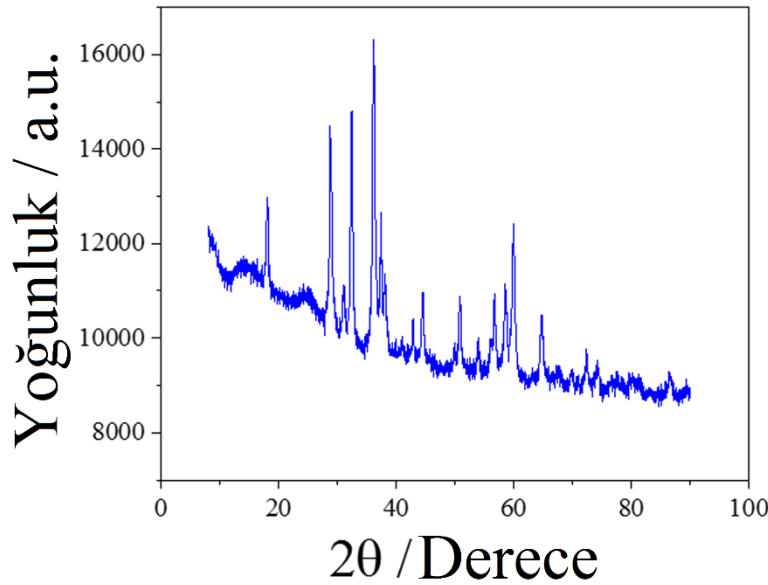
Şekil 4.21. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin yüzey alanı ve por genişliği belirlenmesi için yapılan BET yüzey analizi sonuçları Şekil 4.21a-b ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Literatürde farklı sıcaklıklarda sentezlenen KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin yüzey alanı en yüksek 120°C'de 46 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur (Nath, Mohan, Barua, Ahmed ve Dolui, 2017). Yaptığımız çalışma sonucunda elde edilen KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin yüzey alanı ise 79,412 m<sup>2</sup>/g'dır. Bununla beraber elde edilen KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin por genişliği 6,336 nm olarak bulunmuştur. MnO<sub>2</sub>'nin yapıya girmesiyle por genişliğinin arttığı açıkça görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** KS/ MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

Kullanılan Parametreler	KS/MnO <sub>2</sub>
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	79,412
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,983
Bulunan gözenek Hacmi	0,126
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	6,336

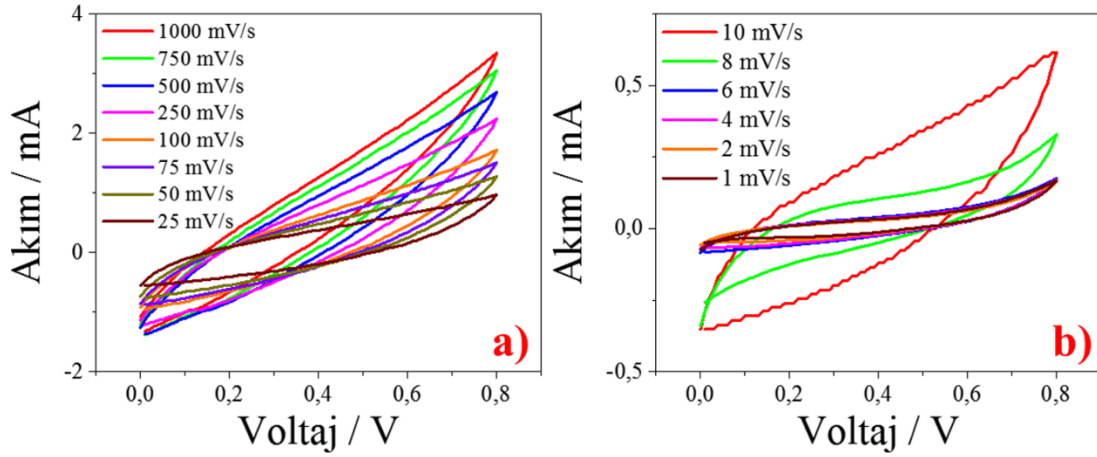
#### 4.2.8. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin XRD Ölçümü



**Şekil 4.22.** KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen XRD spektrumu.

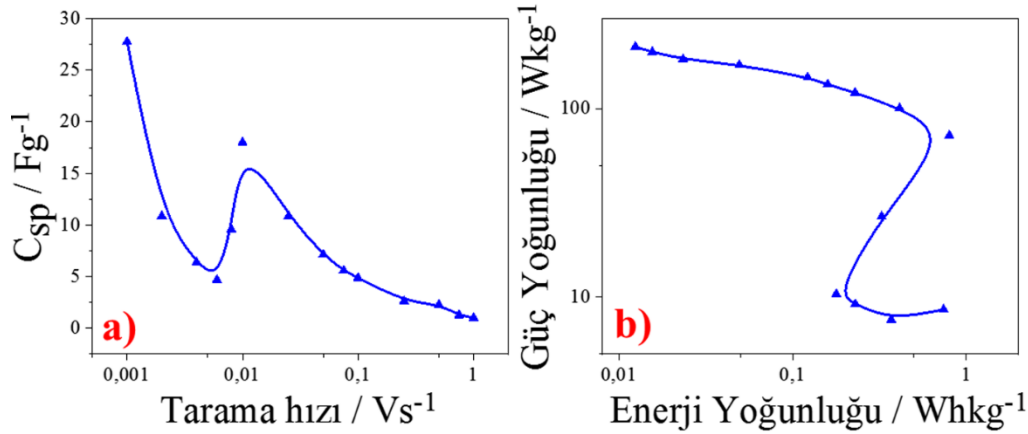
KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin XRD spekturumundan birçok tepe noktasında kırınımlara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.22). Gözlemlenen kırınım zirveleri  $2\theta=18^\circ$ ,  $24,9^\circ$ ,  $28,7^\circ$ ,  $36,0^\circ$ ,  $44,6^\circ$ ,  $51,0^\circ$ ,  $56,5^\circ$ ,  $59,8^\circ$  ve  $64,9^\circ$  şeklindedir.  $24,9^\circ$  ve  $44,6^\circ$ 'deki kırınım zirveleri ikili kompozitinin yapısındaki KS'dan kaynaklıdır (Hov, Cheng, Hobson ve Liu, 2010). Gözlemlenen diğer pikler ise  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin tetragonal yapısından kaynaklı olduğu belirlenmiştir (Hareesh vd., 2017).

#### 4.2.9. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV Ölçümü



Şekil 4.23. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ila 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ila 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

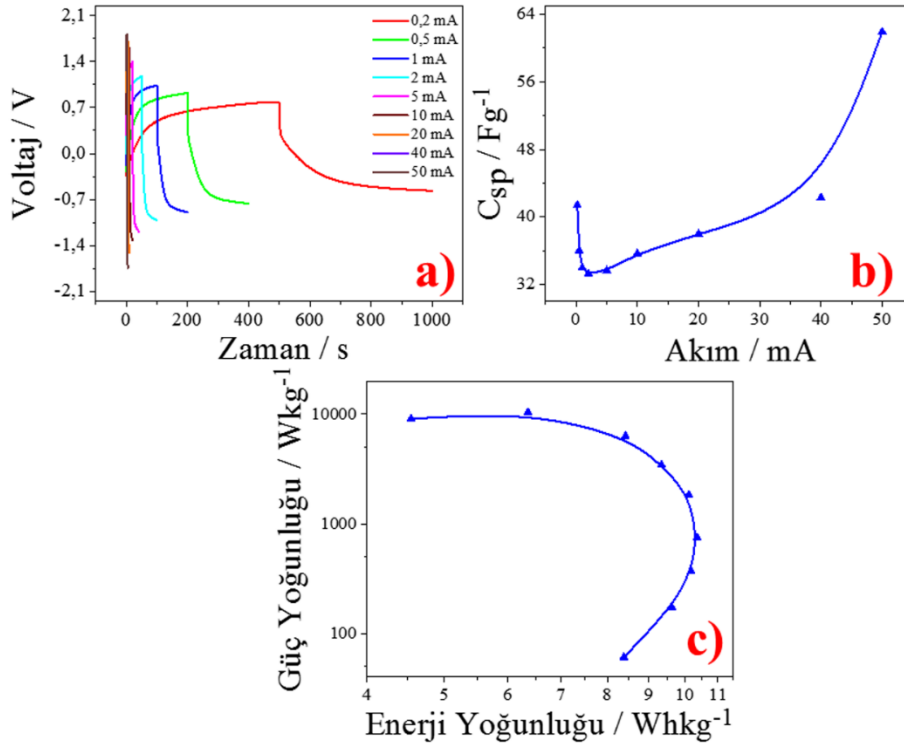
Şekil 4.23’de elde edilen DV döngülerinin tekli nanokompozit olan KS’na göre daha açıldığı ve ideal dikdörtgen yapıya daha çok yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.24. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

Şekil 4.24a’da KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti için her bir uygulanan tarama hızında elde edilen spesifik kapasitans değerleri verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans sonucu 1 mV/s tarama hızında C<sub>sp</sub>= 27, 75 F/g olarak bulunmuştur. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti için en yüksek enerji yoğunluğu 10 mV/s tarama hızında E= 0,800 Wh/kg olarak bulunurken, en yüksek güç yoğunluğu ise 1000 mV/s tarama hızında P= 212,725 W/kg olarak bulunmuştur (Şekil 4.24b).

#### 4.2.10. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD Ölçümleri

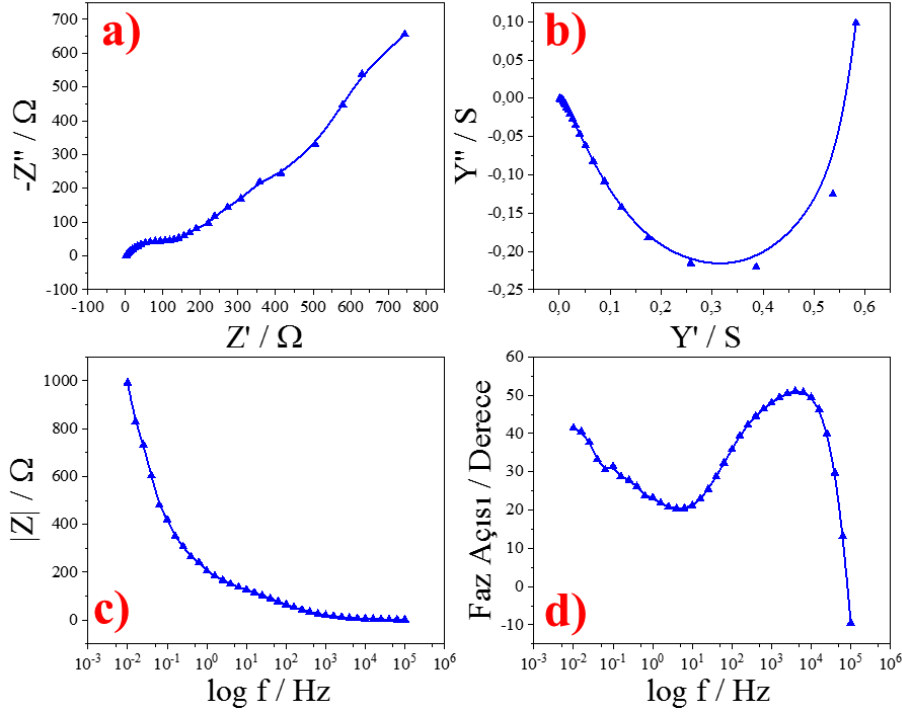


Şekil 4.25. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım-C<sub>sp</sub> eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD eğrilerinin ideal üçgenel şekilden biraz saptığı görülmektedir (Şekil 4.25a). Bunun nedeninin faradik süreçle ilgili yani MnO<sub>2</sub>'nin neden olduğu psödokapasitif davranıştan kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Eftekhari, Li ve Yang, 2017). KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümleri sonucunda sahip olduğu spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.25b'de verilmiştir. Uygulanan en yüksek mA olan 50 mA'de bulunan en iyi spesifik kapasitans değeri C<sub>sp</sub>= 135,44 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin sahip olduğu en düşük ESR değeri 50 mA'de R= 29,72 Ω olarak belirlenmiştir.

GCD yöntemiyle elde edilen en yüksek enerji ve güç yoğunlukları ise sırasıyla 2 mA'de E= 10,36 Wh/kg ve 40 mA'de P=10410 W/kg şeklindedir.

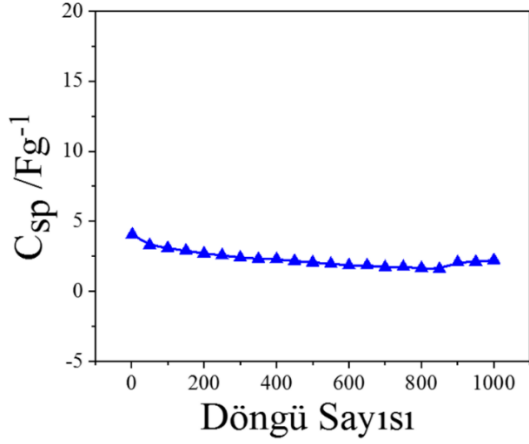
#### 4.2.11. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EİS Ölçümleri



**Şekil 4.26.** KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Admittans grafiği c) Bode–magnitude eğrisi d) Bode-faz eğrisi.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Nyquist grafiği yüksek frekanslarda yarım daire şeklinde iken orta ve düşük frekanslarda ise y eksenine paralel şekilde bir eğri gösterir (Şekil 4.26a). Nyquist grafiğinden elde edilen bilgiler ışığında KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin spesifik kapasitans değerinin  $C_{sp}= 12,14$  F/g olduğu bulunmuştur. İletkenliği bulmak için kullanılan Admittans grafiğinden en yüksek iletkenliği  $Y= 0,134$  S olduğu saptanmıştır (Şekil 4.26b). Şekil 4.26c’de verilen Bode-magnitude grafiği kullanılarak KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin çift katman kapasitansı  $C_{dl}= 2,43$  F/g olarak belirlenmiştir. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Faz açısı ise  $f= 6254,1$  Hz frekans değerinde  $\theta=52,95^\circ$  olarak Bode-Faz grafiği kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 4.26d).

#### 4.2.12. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Stabilite Ölçümü

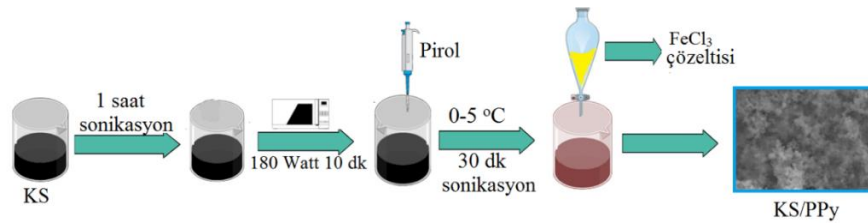


Şekil 4.27. KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin döngü kararlılığı ölçümü DV metodu kullanılarak 100 mV/s tarama hızında ve 1000 döngü ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.27). Döngü kararlılığı testinden sonra KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin %55,9 kapasitans tutma özelliği gösterdiği saptanmıştır.

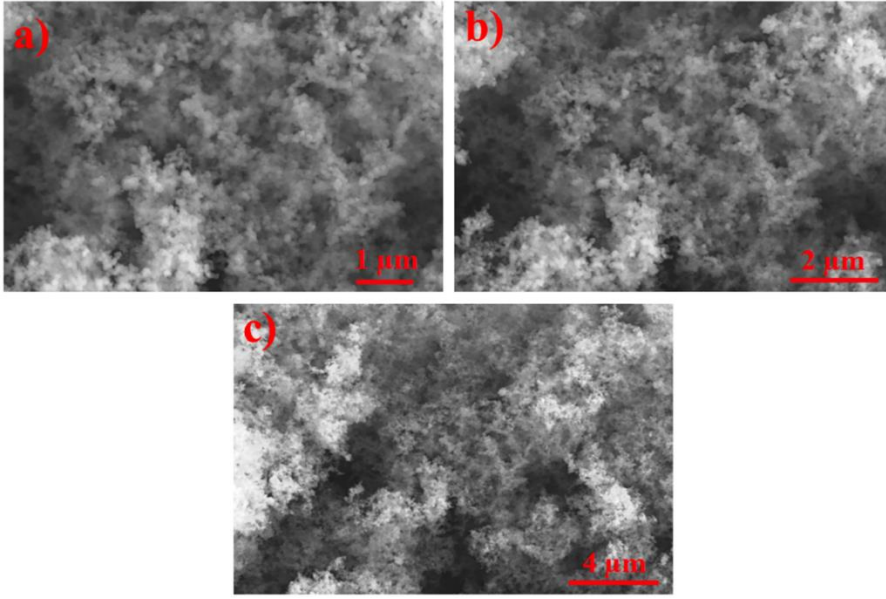
#### 4.3. KS/PPy nanokompozitinin Sentez işlemi

0,06 g KS, 100 ml destile su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikasyonda dispers olması sağlandı. Oksitli KS'nin indirgenmesi için mikrodalga içerisinde 180 Watt da 10 dk boyunca muamele edildi. Daha sonra karışıma 0,2 g pirol monomeri eklenerek sıcaklığın 0-5°C olması sağlandı. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde hazırlanmış FeCl<sub>3</sub> çözeltisi süspansiyona damla damla ilave edildi. Ekleme işlemi sona erdikten sonra, polimerizasyonun tamamen olabilmesi için karıştırmaya 24 saat daha devam edildi. Elde edilen KS/PPy nanokompoziti süzülde ve çeşitli çözücülerle yıkandı. Oluşan katı KS/PPy nanokompoziti oda sıcaklığında kurutuldu (Han vd., 2014). KS/PPy nanokompozitinin sentez prosedürü Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. KS/PPy nanokompozitinin sentez prosedürü.

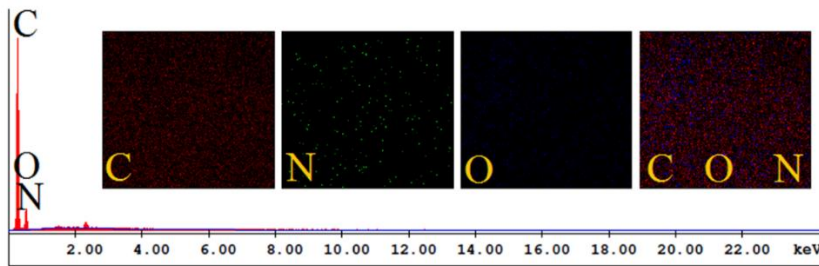
#### 4.3.1. KS/PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü



**Şekil 4.29.** KS/PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 1 µm b) 2 µm c) 4 µm.

KS/PPy nanokompozitinin sahip olduğu SEM görüntüleri Şekil 4.29’da verilmiştir. SEM görüntülerinden KS yüzeyini tamamen kaplayan küre benzeri yapıya sahip PPy polimerleri açıkça görülmektedir (Sarkar, Nath, Bhuyan ve Dolui, 2019). Büyütme oranı arttıkça küre benzeri yapı daha açık şekilde görülmüştür.

#### 4.3.2. KS/PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü



**Şekil 4.30.** KS/PPy nanokompozitinin 2 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve noktalı alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

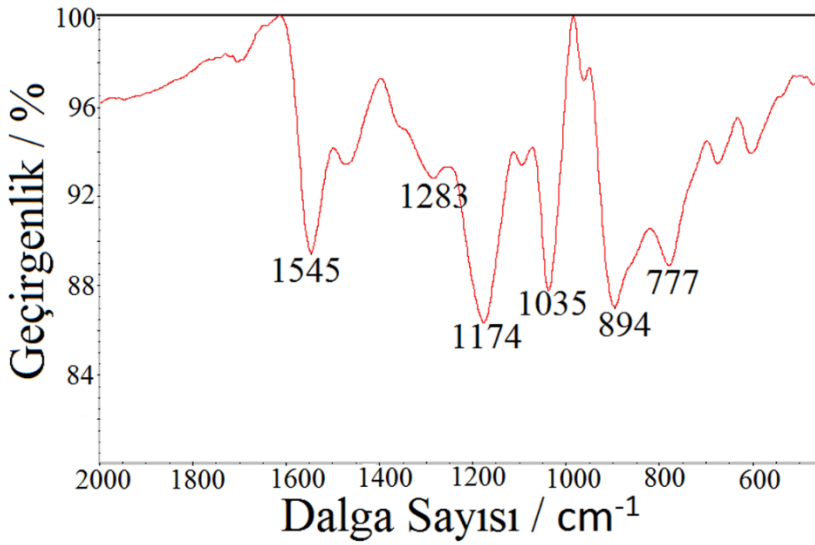
**Çizelge 4.5.** KS/PPy nanokompozitinin içerdği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	N /%	TOPLAM /%
KS/PPy	69,84	29,50	6,66	100,00

KS/PPy nanokompozitinin EDAX spektrumu ve içerdği elementler Şekil 4.30 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir. KS yapısına %6,66 oranında N elementinin girmesi, yapıya başarıyla polipirol polimerinin tutunduğunun kanıtıdır.

#### 4.3.3. KS/PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü

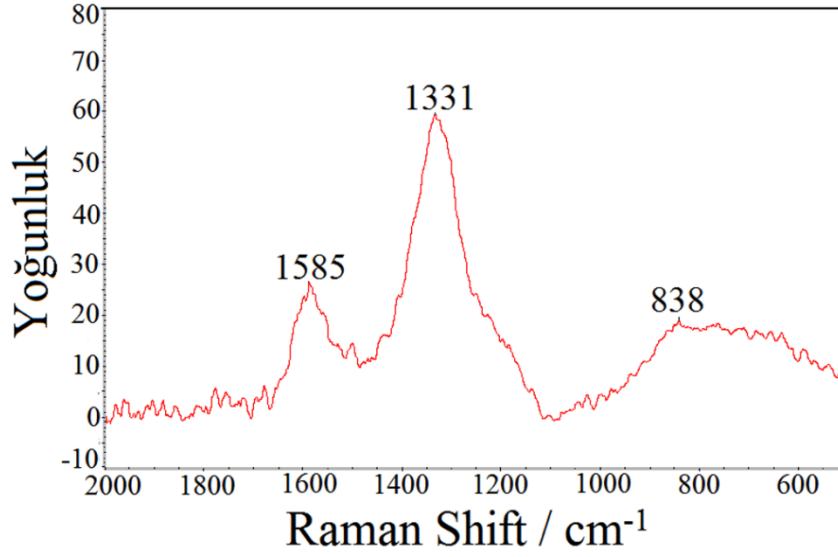
KS/PPy nanokompozitine ait FTIR spektrumu Şekil 4.31’de verilmiştir.  $777\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik pirol halkasındaki düzlem dışı N-H titreşimi olarak belirlenirken,  $894\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikin pirol halkasındaki N-H sallanma titreşimleri olduğu bulunmuştur (Zhi ve Zhou, 2018). Ayrıca  $1035\text{ cm}^{-1}$  ve  $1174\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen pikler sırasıyla düzlem dışı C-C gerilme piki (Singu ve Yoon, 2018) ve C-N gerilme pikidir (Singu ve Yoon, 2018). KS’den gelen pikler ise  $1545\text{ cm}^{-1}$  ve  $1283\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu pikler sırasıyla C=C gerilme (Irani vd., 2018) ve epoksi yapısında bulunan C-O gerilme bandlarıdır (Chen vd., 2019).



**Şekil 4.31.** KS/PPy nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.



#### 4.3.4. KS/PPy nanokompozitinin Raman Ölçümü

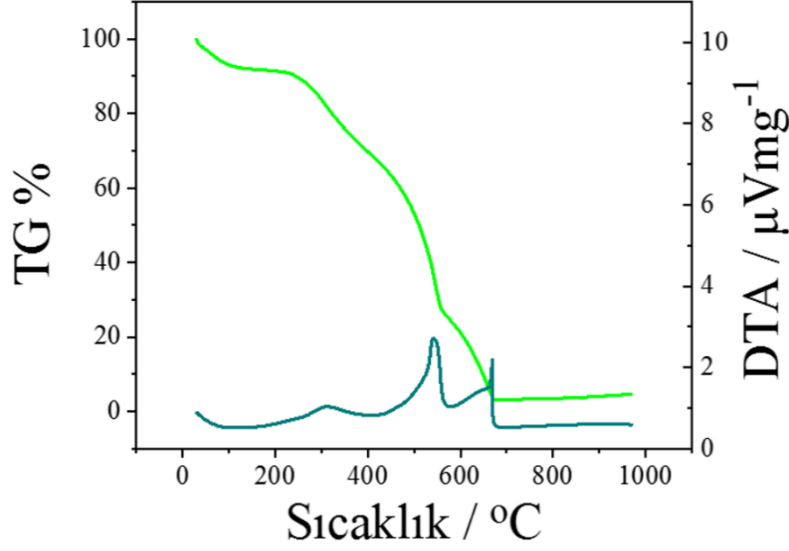


Şekil 4.32. KS/PPy nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu.

KS/PPy nanokompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.32’de gösterilmiştir. Gözlemlenen piklerden  $1331\text{ cm}^{-1}$  ve  $1585\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikleri sırasıyla KS’den kaynaklanan D ve G bandlarıdır (Wang vd., 2017). Pirol polimerinin Raman spektrumunda verdiği pik  $838\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmüştür ve bu pikin C-H halka deformasyon titreşimlerinden kaynaklandığı saptanmıştır (Kulandaivalu, Suhaimi ve Sulaiman, 2019).

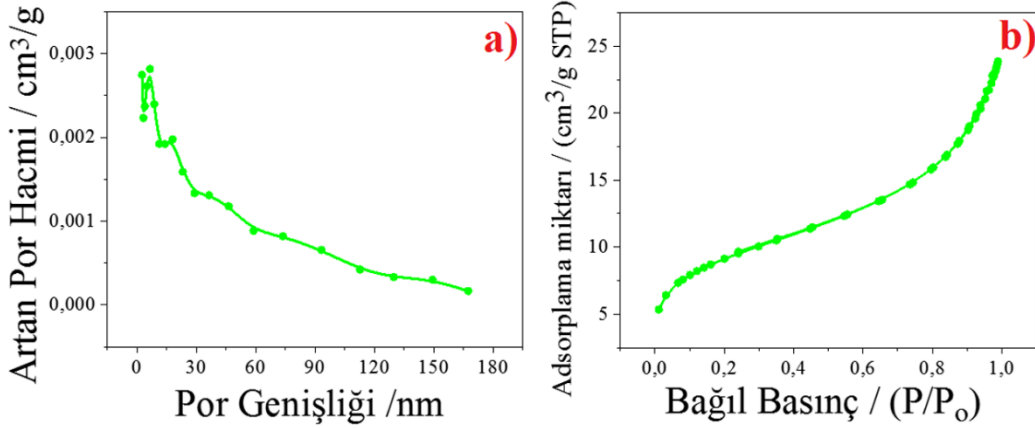
#### 4.3.5. KS/PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü

KS/PPy nanokompozitinin termal stabilitesini anlamak amacıyla yapılan TGA-DTA analizinden elde edilen spektrum Şekil 4.33’de verilmiştir. KS termal açıdan karardır ve  $0-600^{\circ}\text{C}$  sıcaklık arasında bozunma neredeyse yok sayılacak kadar azdır. KS/PPy nanokompozitinde ise bozulmanın büyük kısmının bu sıcaklık aralığında gerçekleşmesi KS/PPy nanokompozitinin termal kararlılığının daha az olduğunu gösterir. KS/PPy nanokompoziti  $247,19^{\circ}\text{C}$ ’de başlangıç kütlelerinin yalnızca %10,14’ünü kaybetmiştir. Bu kayıp polimerizasyon sırasında kullanılan çözücünün giderilmesine karşılık gelir (Memioğlu, Bayralçelen, Öznülür ve Ak, 2012). Sıcaklık  $688,78^{\circ}\text{C}$ ’ye geldiğinde KS/PPy nanokompozitinin başlangıç kütlelerinden sadece %3,24 kaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.33. KS/PPy nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

#### 4.3.6. KS/PPy Nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü



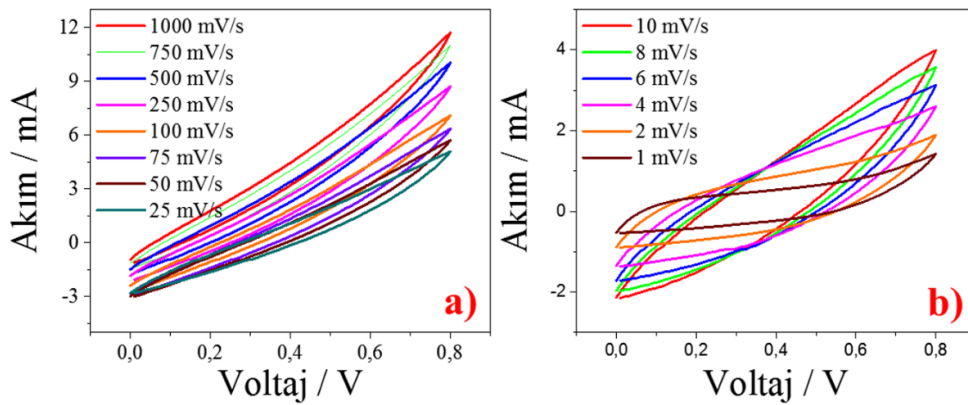
Şekil 4.34. KS/PPy nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

KS/PPy nanokompozitinin BET analizinden elde edilen grafik ve değerler Şekil 4.34 ve Çizelge 4.6'de verilmiştir. Karbon siyahı hem mikro hem de mezoporlara sahip gözenekli bir yapıya sahiptir. Polipirol polimeri KS üzerine in-situ polimerizasyonu ile tutundurulmuştur. Bu tutundurma sonucunda yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Bu durum monomerin KS üzerindeki yüzey polimerizasyonu sonucu karbon gözeneklerinin tıkanmasına bağlanabilir (Daş ve Yurtcan, 2016). Sonuç olarak, KS/PPy nanokompozitinin yüzey alanı  $31,77 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunurken, por genişliği ise  $4,413 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.6.** KS/ PPy nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

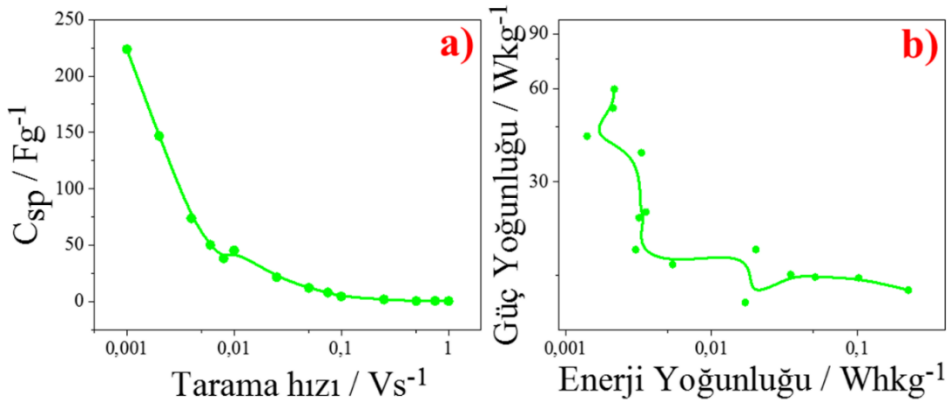
Kullanılan Parametreler	KS/PPy
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	31,77
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,0023
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	4,413

#### 4.3.7. KS/PPy Nanokompozitinin DV Ölçümleri



**Şekil 4.35.** KS/PPy nanokompozitinden elde edilen a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

KS/PPy nanokompozitinin DV ölçümünden elde edilen grafikler KS ve KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitlerine göre daha dikdörtgene yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.35). Bu da kapasitans bakımından daha yüksek sonuçla elde edilmesi gerektiğini gösterir.



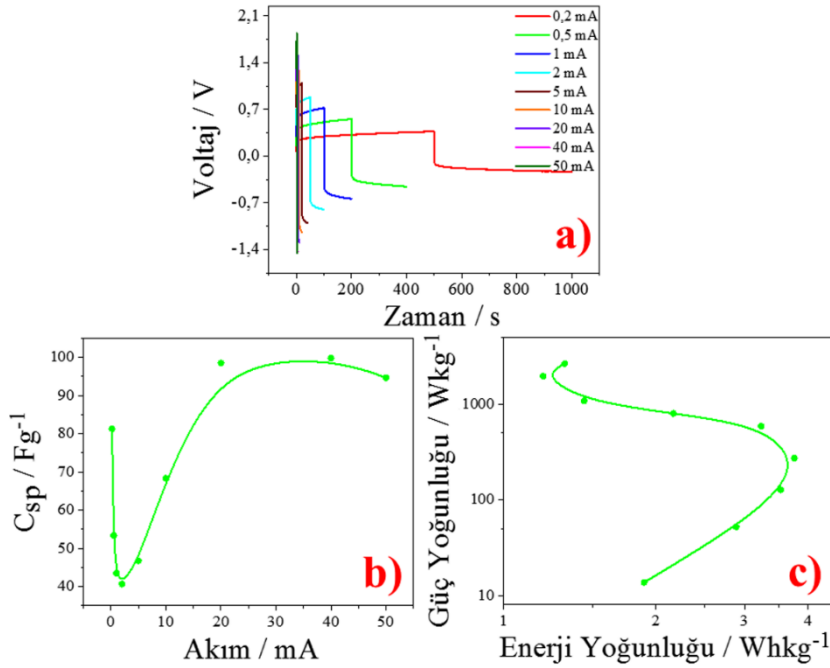
**Şekil 4.36.** KS/PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

KS ve KS/MnO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin DV metoduyla 1 mV/s tarama hızında elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değerleri sırasıyla C<sub>sp</sub>= 130,6 F/g ve C<sub>sp</sub>= 27,75 F/g olarak

bulunmuştur. KS/PPy nanokompozitinin 1mV/s tarama hızındaki spesifik kapasitans değeri ise  $C_{sp}= 223,72 \text{ F/g}$  şeklindedir (Şekil 4.36a). 2014 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada KS/PPy nanokompozitinin 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değerinin  $C_{sp}= 29 \text{ F/g}$  olduğu raporlanmıştır (Liu, Wang ve Wang, 2014). Bu sonuç, tezde gerçekleştirilen KS/PPy nanokompozitindeki KS ve PPy arasındaki birleşmenin daha başarılı bir şekilde yapıldığının bir kanıtıdır.

Şekil 4.36b’de gösterilen Ragone grafiğine göre, DV metoduyla 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde elde edilen en yüksek enerji 1 mV/s tarama hızında  $E= 0,22 \text{ Wh/kg}$  olarak bulunurken, en yüksek güç yoğunluğu 1000 mV/s tarama hızında  $P= 59,67 \text{ W/kg}$  olarak bulunmuştur.

#### 4.3.8. KS/PPy Nanokompozitinin GCD Ölçümü

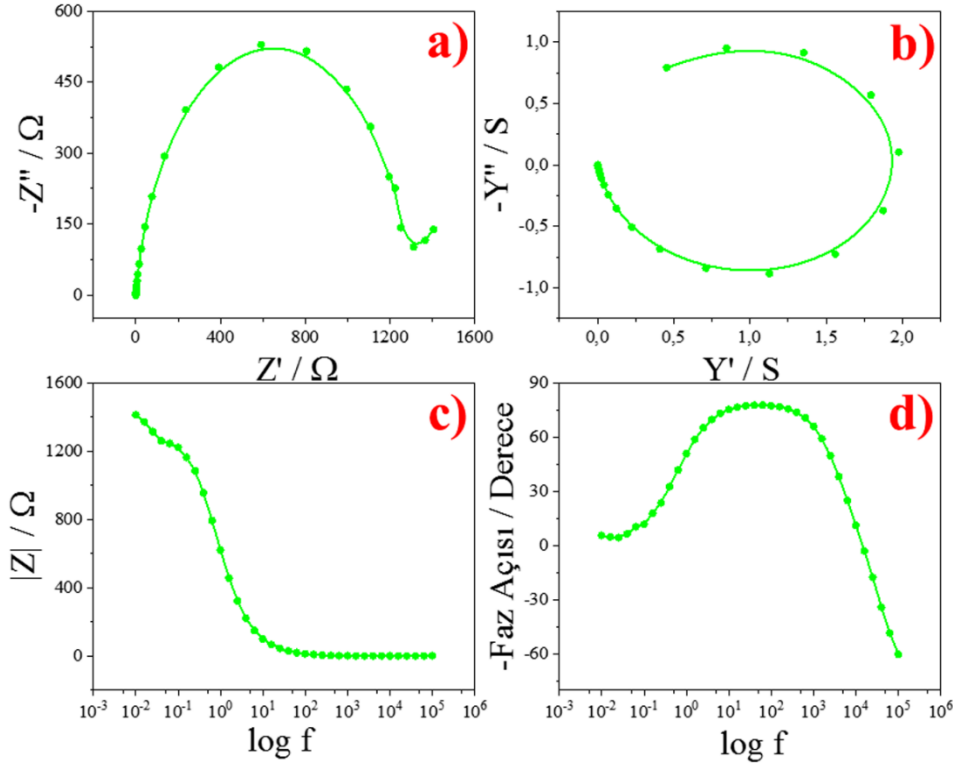


**Şekil 4.37.** KS/PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım- $C_{sp}$  eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

Şekil 4.37a’da KS/PPy nanokompozitinin GCD ölçümleri sonucunda elde edilen eğrileri verilmiştir. Eğrilerin üçgensel yapıdan biraz saptığı gözlemlenmiştir. Uygulanan akımlara karşılık elde edilen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.37b’de gösterilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans 40 mA akım altında  $C_{sp}= 99,7 \text{ F/g}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca KS/PPy nanokompozitinin elde edilen en yüksek enerji yoğunluğu 2 mA’de  $E=3,76 \text{ Wh/kg}$  olarak hesaplanırken, en yüksek güç yoğunluğu 50 mA’de  $P= 2641,67 \text{ W/kg}$  olarak

belirlenmiştir (Şekil 4.37c). KS/PPy nanokompozitinin sahip olduğu en düşük ESR direnci ise en yüksek tarama hızı olan 50 mA akımda  $R=29,78 \Omega$  olduğu saptanmıştır.

#### 4.3.9. KS/PPy Nanokompozitinin EİS Ölçümü

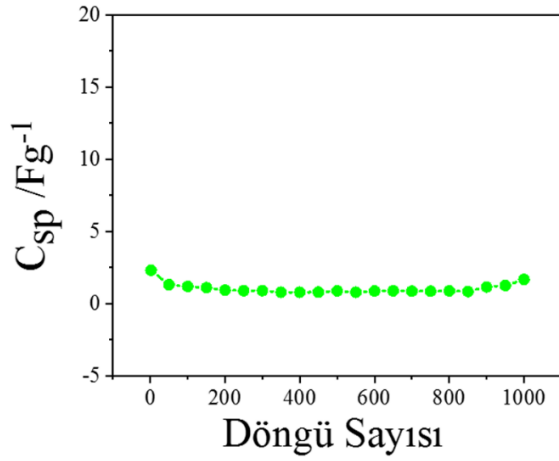


**Şekil 4.38.** KS/PPy nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, **a)** Nyquist eğrisi **b)** Admittans grafiği **c)** Bode–magnitude eğrisi **d)** Bode-faz eğrisi.

0,01 Hz ile 100000 Hz arasında KS/PPy nanokompozitinden elde edilen EİS grafikleri Şekil 4.38a-d'de verilmiştir. EİS metoduyla KS/PPy nanokompoziti için belirlenen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 38,29 \text{ F/g}$ 'dır. Ayrıca KS/PPy nanokompozitinin çift katman kapasitans değeri ise  $C_{dl}= 0,54 \text{ F/g}$  olarak bulunmuştur. KS/PPy nanokompozitinin iletkenliği hakkında bilgi edinmek için Admittans grafiğindeki datalardan yararlanılmıştır ve KS/PPy nanokompozitinin iletkenlik değeri  $Y= 0,93 \text{ S}$  olarak bulunmuştur. KS/PPy nanokompozitinin Faz açısı ise  $\theta= 77,78^\circ$  olduğu saptanmıştır.

#### 4.3.10. KS/PPy nanokompozitinin Stabilité Ölçümü

KS/PPy nanokompozitinin 1000 döngü ile DV metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş döngü kararlılığı testi Şekil 4.39'da verilmiştir. 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen 1000 döngü sonunda KS/PPy nanokompozitinin kapasitans değeri % 82,2 korunmuştur.

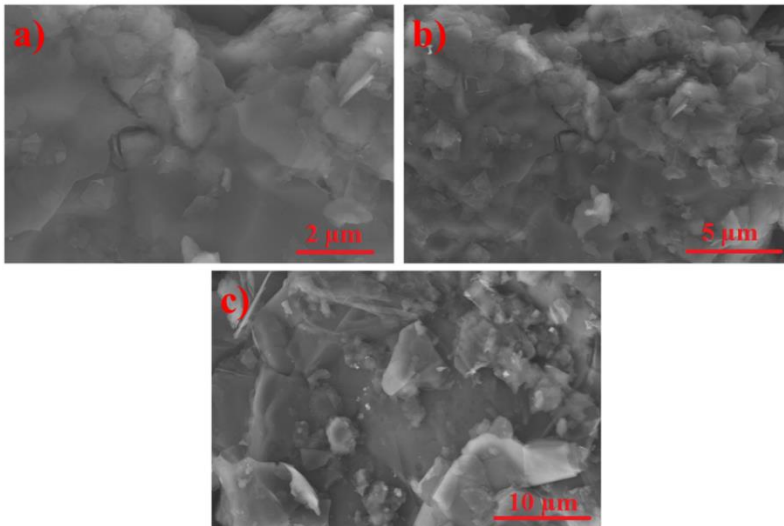


**Şekil 4.39.** KS/PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

#### 4.4. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Sentez İşlemi

0,6 g MnO<sub>2</sub> 100 ml destile su içerisinde 30 dk boyunca dispers edildi. Daha sonra 0,2 g pirol monomeri eklendi ve sıcaklık 0-5 °C olması sağlandı. Süspansiyona 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde hazırlanmış FeCl<sub>3</sub> (0,49 g) çözeltisi damla damla eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra polimerizasyonun tam verimle gerçekleştirilmesi için karıştırmaya 24 saat devam edildi. Elde edilen MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti süzüldü ve çeşitli çözücülerle yıkandı. Oluşan katı MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti oda sıcaklığında kurutuldu (Han vd., 2014).

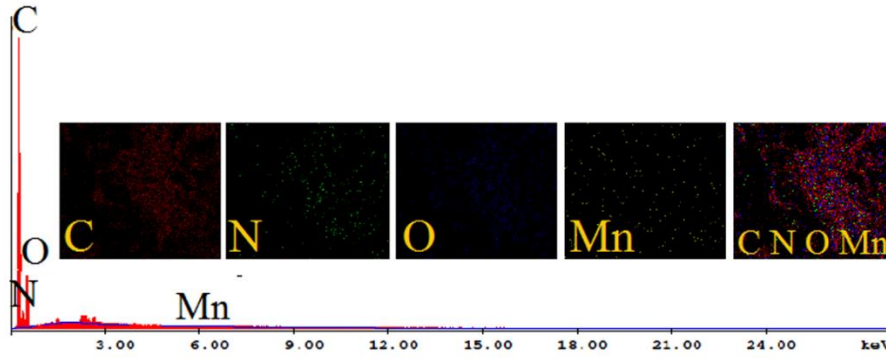
##### 4.4.1. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü



**Şekil 4.40.** MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 2 µm b) 5 µm c) 10 µm.

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin SEM görüntüleri Şekil 4.40’da gösterilmiştir. Küresel şekle sahip MnO<sub>2</sub> nanopartikülleri yığınlar oluşturarak bir tabaka meydana getirdiği ve küre benzeri polipirol polimerinin ise bu meydana gelen tabaka üzerinde tutunduğu görüntülerden açıkça anlaşılmaktadır.

#### 4.4.2. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü



Şekil 4.41. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

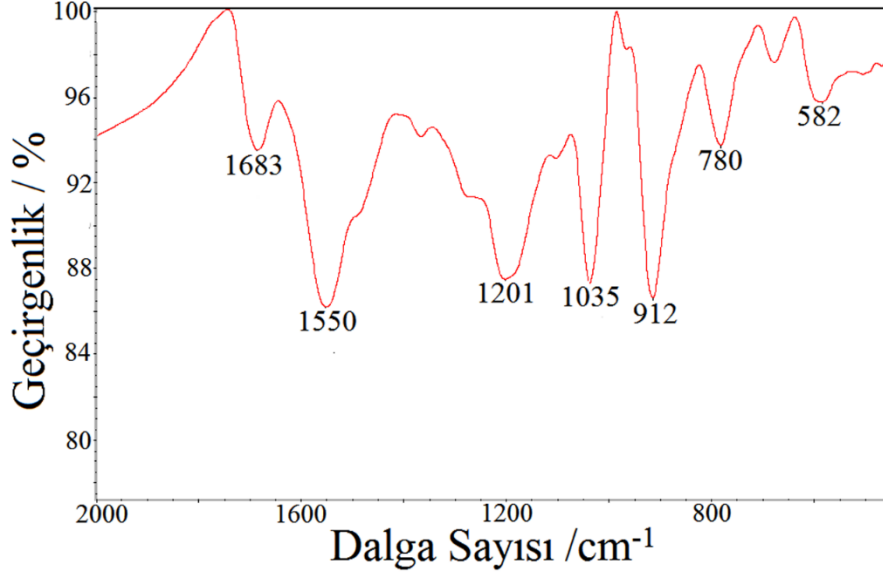
Çizelge 4.7. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	Mn /%	N /%	Toplam /%
MnO <sub>2</sub> /PPy	54,12	27,19	1,56	17,13	100,00

Şekil 4.41 ve Çizelge 4.7’de MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EDAX spektrumu ve sahip olduğu elementlerin miktarları verilmiştir. Nanokompozit içerisinde Mn ve N bulunması yapıya MnO<sub>2</sub> ve PPy’nin başarılı bir şekilde girdiğinin kanıtıdır. Yapıda bulunan C elementi polipirol polimerinin yapısından, O elementi ise MnO<sub>2</sub>’nin yapısından gelmektedir.

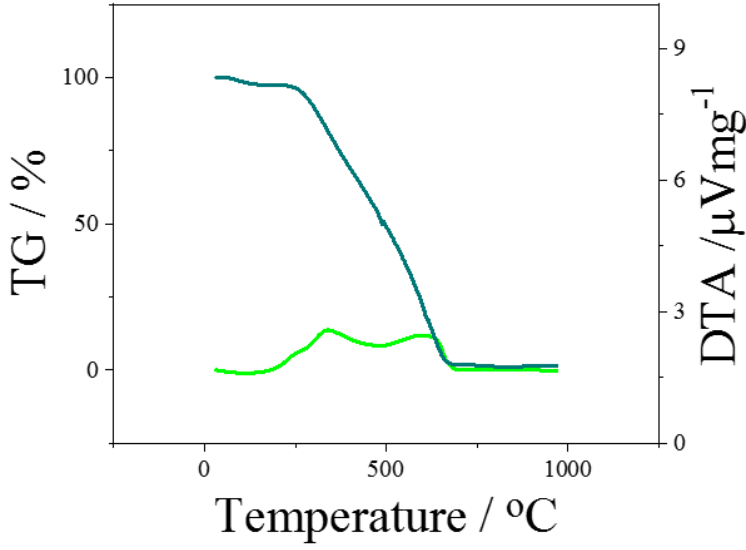
#### 4.4.3. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin FTIR spektrumu Şekil 4.42’de görülmektedir. 582 cm<sup>-1</sup> piki yapıda MnO<sub>2</sub> nanopartikülünün varlığını kanıtlayan piktir. Bu pik Mn-O titreşimine karşılık gelir. Yapıdaki diğer tüm pikler yapıdaki pirol polimerinden kaynaklanır. 780 cm<sup>-1</sup> ve 912 cm<sup>-1</sup> pirol halkasındaki düzlem dışı N-H gerilme titreşimi ve N-H sallanma titreşimidir (Zhi ve Zhou, 2018). Düzlem dışı C-C gerilme piki 1035 cm<sup>-1</sup>’lerde gözlemlenirken (Singu ve Yoon, 2018), düzlem içi C-H deformasyonu 1201 cm<sup>-1</sup>’lerde görülmektedir (Shivakumara ve Munichandraiah, 2019). 1150 ve 1683 cm<sup>-1</sup>’deki pikler ise pirol halkasındaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanır (İrani vd., 2018).



Şekil 4.42. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.

#### 4.4.4. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü

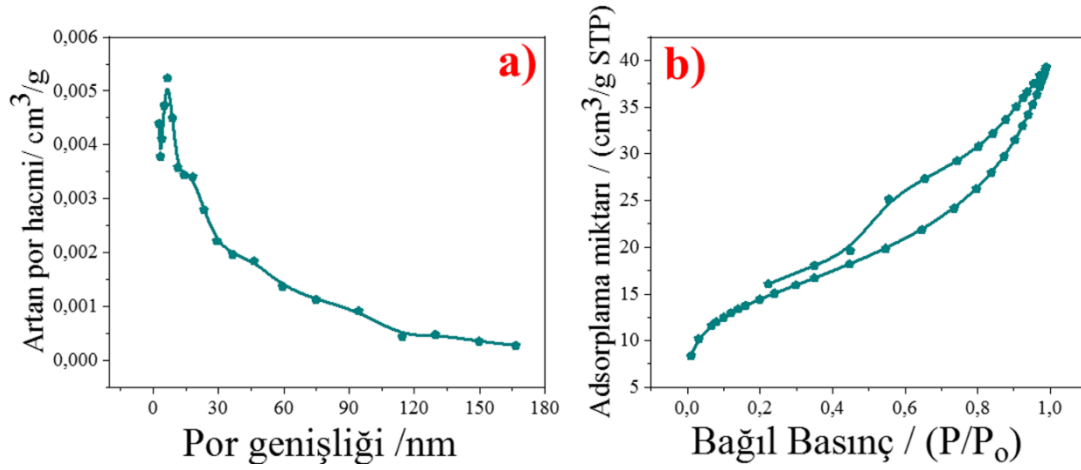


Şekil 4.43. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitine ait TGA-DTA spekturumu Şekil 4.43'de verilmiştir. Nanokompozitinin 249,32°C'de yalnızca kütesinin % 3,44'ünü kaybettiği belirlenmiştir. Bu yaklaşık % 4'lük kayıp polimerizasyon sırasında kompozit içerisinde adsorplanan çözücünün giderilmesine karşılık gelir. Bu sıcaklıktan itibaren sıcaklığın artırılması ile hızlı bir kütle kaybı yaşanmaya başlamıştır. Sıcaklık 674,07°C'ye getirildiğinde MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin başlangıç kütesinden yalnızca %2,50' i kalmıştır.



#### 4.4.5. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü



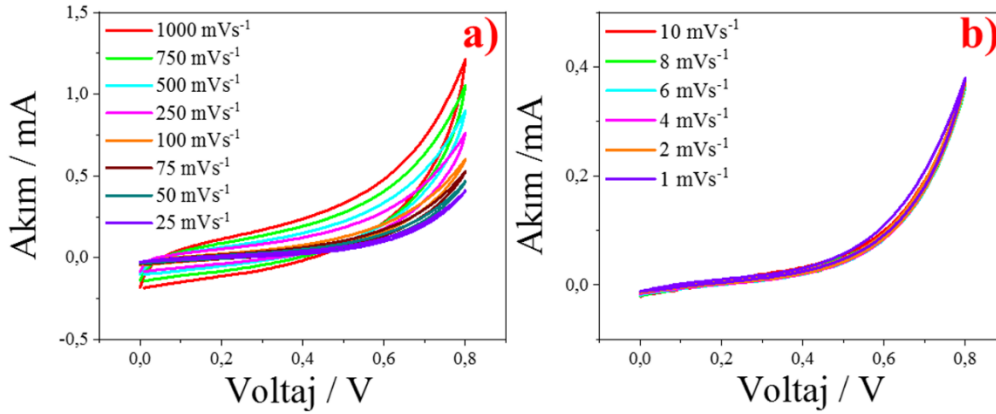
**Şekil 4.44.** MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin BET analizinden elde edilen grafik ve değerler Şekil 4.44 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti tip IV izoterm eğrilerine sahiptir ve düşük bağıl basınçtaki adsorpsiyonunda meydana gelen hafif artış, malzemedeki bazı mikrosporları gösterir. Ayrıca, bağıl bir basınçta  $P/P^{\circ} = 0,98$ 'de adsorbe edilmiş N<sub>2</sub> hacminde keskin bir artış ve yüksek nispi kısmi basınçta bir histeresis döngüsü, gözenekli malzemelerin tipik özellikleridir (Dong, Wei, Shi ve Zhang, 2011). Sonuç olarak, MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin yüzey alanı 51,84 m<sup>2</sup>/g olarak bulunurken, por genişliği ise 4,61 nm olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.8.** MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

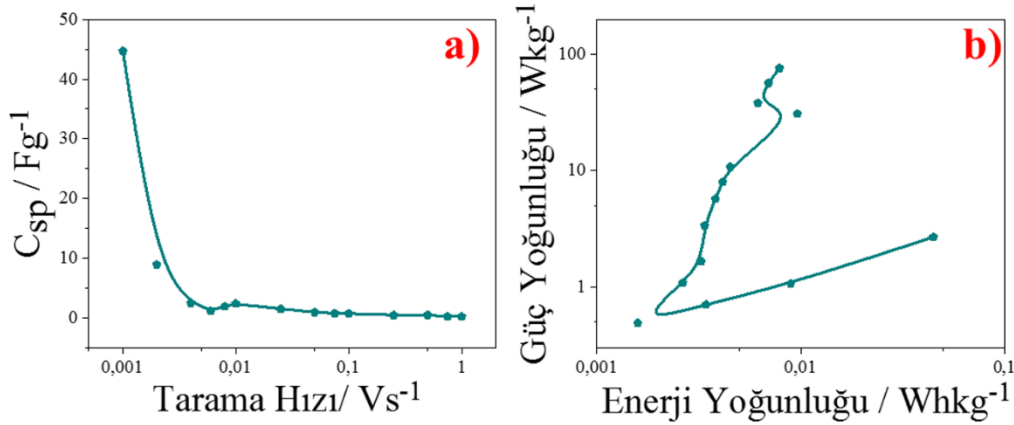
Kullanılan Parametreler	MnO <sub>2</sub> /PPy
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	51,84
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,0037
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	4,61

#### 4.4.6. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV Ölçümü



Şekil 4.45. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinden elde edilen a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

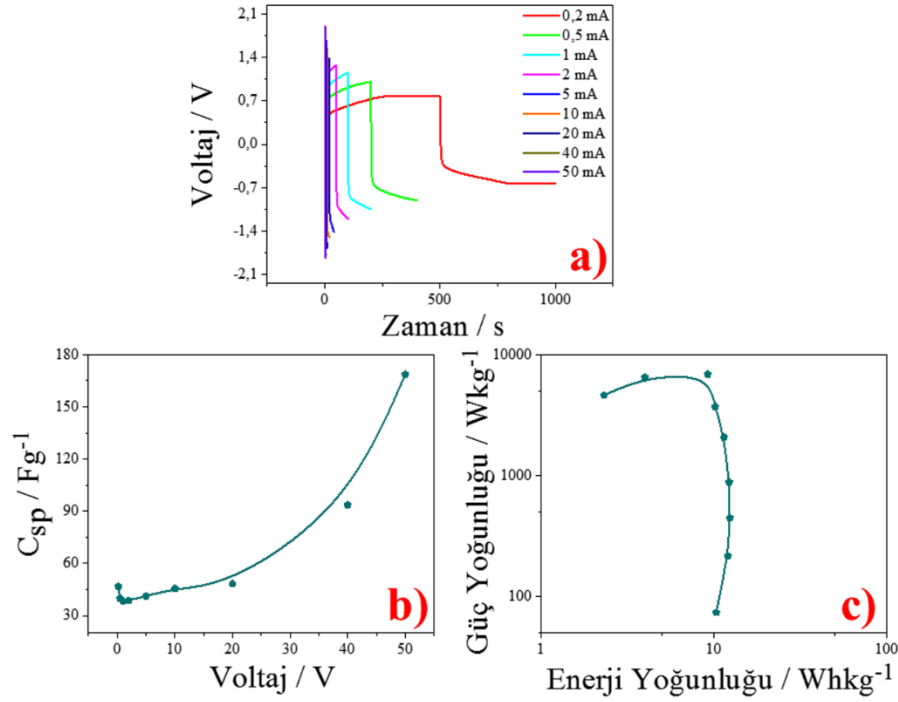
MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitine ait DV grafikleri Şekil 4.45a-b’de gösterilmiştir. DV döngüleri düşük hızlarda dahi oldukça dar olması nedeniyle spesifik kapasitesinde düşük olduğunu ortaya koyar.



Şekil 4.46. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde alınan DV ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek spesifik kapasite 1 mV/s tarama hızında C<sub>sp</sub>= 44, 71 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Şekil 4.46’daki Ragone grafiğinden elde edilen bilgilere göre, MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin sahip olduğu en yüksek enerji yoğunluğu 1 mV/s tarama hızında E= 0,04471 Wh/kg olarak bulunurken, en yüksek güç yoğunluğu 1000 mV/s tarama hızında P= 76,32 W/kg olarak belirlenmiştir.

#### 4.4.7. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin GCD Ölçümü



Şekil 4.47. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım-C<sub>sp</sub> eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

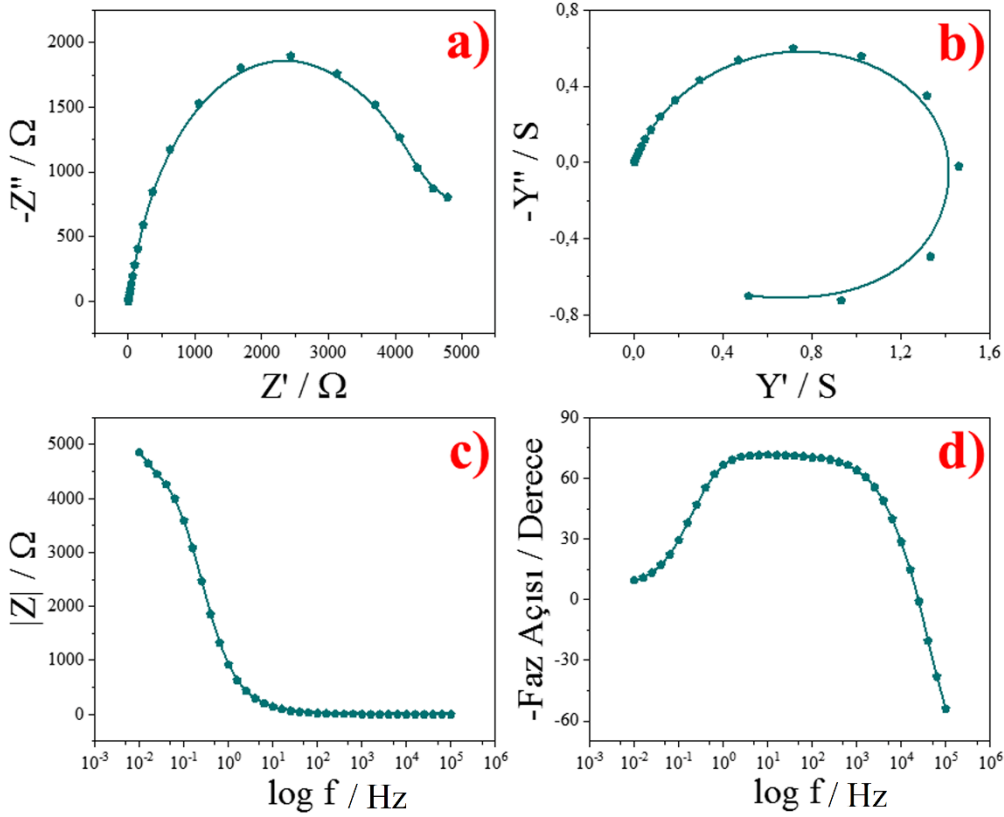
Şekil 4.47a'da MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin farklı sabit akım değerleri uygulandığında elde edilen GCD eğrileri gösterilmiştir. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin sahip olduğu doğrusal olmayan eğriler, malzemelerin yalancı kapasitif davranışından kaynaklanmaktadır (Maitra vd., 2017).

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin GCD ölçümünden elde edilen spesifik kapasitans, enerji ve güç değerleri sırasıyla Şekil 4.47b-c'de verilmiştir. Elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri 50 mA sabit akım altında C<sub>sp</sub>= 168, 602 F/g olarak bulunmuştur. Ragone grafiğinden yararlanılarak bulunan en yüksek enerji ve güç yoğunlukları ise sırasıyla 1 mA sabit akımda E= 12,3275 Wh/kg ve 20 mA sabit akımda P= 6888,35 W/kg olarak belirlenmiştir. GCD ölçümü sırasında belirlenen en düşük ESR değerinin 50 mA akım altında R= 33,96 Ω olduğu saptanmıştır.

#### 4.4.8. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EİS Ölçümü

MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EİS metoduna göre sahip olduğu en yüksek spesifik kapasitansı C<sub>sp</sub>= 11,64 F/g'dır (Şekil 4.48a). Malzemenin iletkenlik ve faz açısı değeri ise sırasıyla Y= 0,586 S ve θ= 71,93° olarak bulunmuştur (Şekil 4.48b ve d). Çift katman

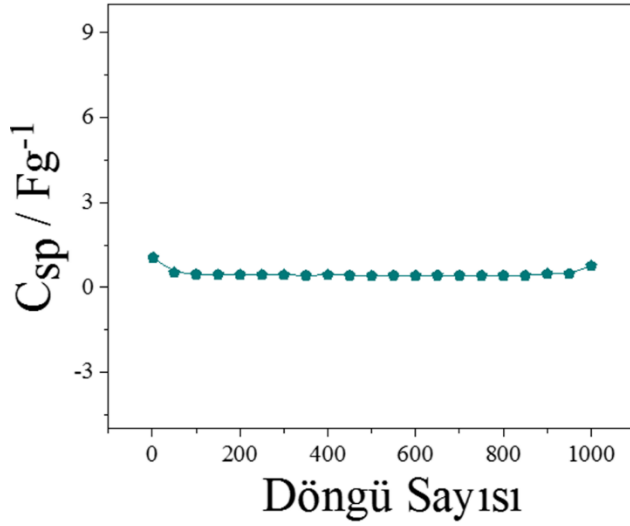
kapasitansı, elektrot/elektrolit ara yüzünde yük biriktirmesinden gelir ve kuvvetli olarak elektrodun yüzey alanına bağlıdır. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin çift katman kapasitansı C<sub>dl</sub>= 0,6386 F/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.48c).



Şekil 4.48. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Admittans grafiği c) Bode–magnitude eğrisi d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.4.9. MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Stabilité Ölçümü

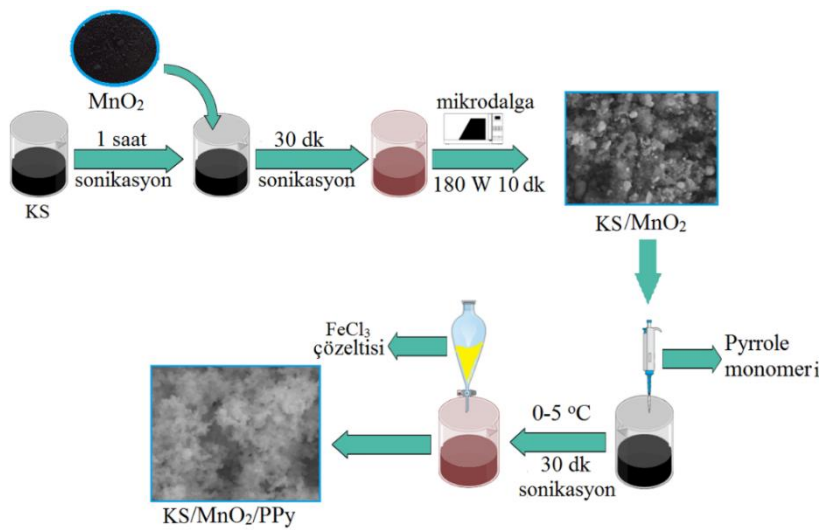
1000 döngü kullanılarak DV metoduyla yapılan döngü kararlılığı ölçümleri sonucunda elde edilen kapasitans değerleri Şekil 4.49’da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti 1000 döngü sonunda ilk kapasitans değerinin %72,36’sını korumayı başarmıştır.



**Şekil 4.49.** MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

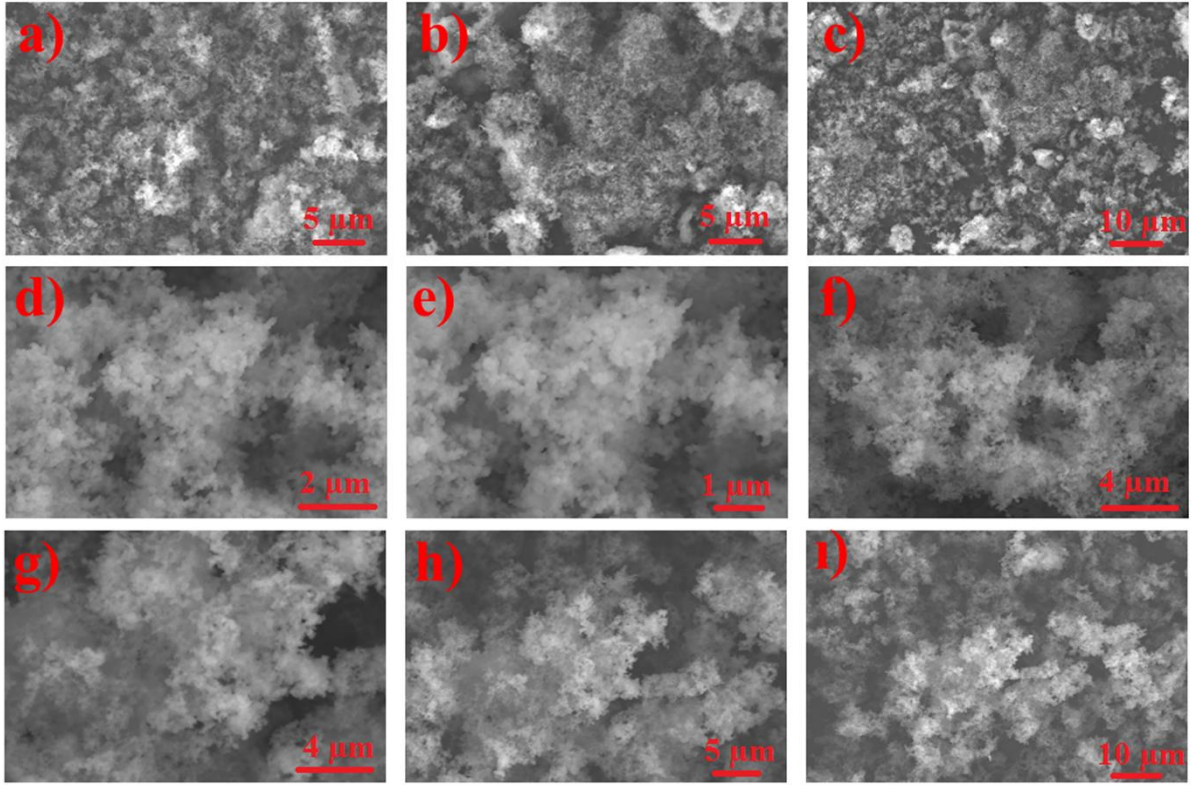
#### 4.5. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Sentez İşlemi

0,06 g karbon siyahı 100 ml destile su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikasyonda dispers edildi. Süspansiyon çözeltisine 0,6 g MnO<sub>2</sub> eklendi ve 30 dk daha dispers edildikten sonra içerisine 0,2 g pirol monomeri eklendi. Daha sonra karışıma 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde hazırlanmış FeCl<sub>3</sub> (0,49 g) çözeltisi damla damla eklendi ve ekleme tamamlandıktan sonra polimerizasyon işlemine 0-5°C sıcaklıkta 24 saat devam edildi. Elde edilen KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti süzüldü, çeşitli çözücülerle yıkandı ve oda sıcaklığında kurultuldu (Şekil 4.50) (Han vd., 2014).



**Şekil 4.50.** KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin sentez prosedürü.

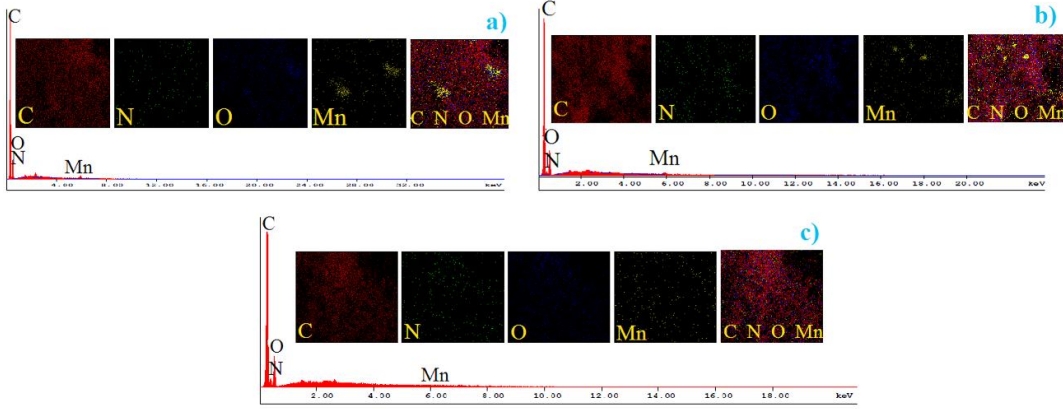
#### 4.5.1. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin SEM Ölçümü



**Şekil 4.51.** KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, a) 5 μm b) 5 μm c) 10 μm büyütme oranına sahip [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin d) 2 μm e) 1 μm f) 4 μm büyütme oranına sahip [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin g) 4 μm h) 5 μm i) 10 μm büyütme oranına sahip [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin SEM görüntüleri.

KS üzerine MnO<sub>2</sub> metali ve PPy polimeri tutunduğu SEM görüntülerinden açıkça anlaşılmaktadır (Şekil 4.51). MnO<sub>2</sub> metali de PPy polimeri de küre benzeri bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Polimerin nanokompozit içerisindeki oranının artırılmasıyla küre benzeri yapıların çaplarının büyüdüğü, en büyük çapa sahip olanları [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitte olduğu görülmektedir.

#### 4.5.2. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EDAX Ölçümü



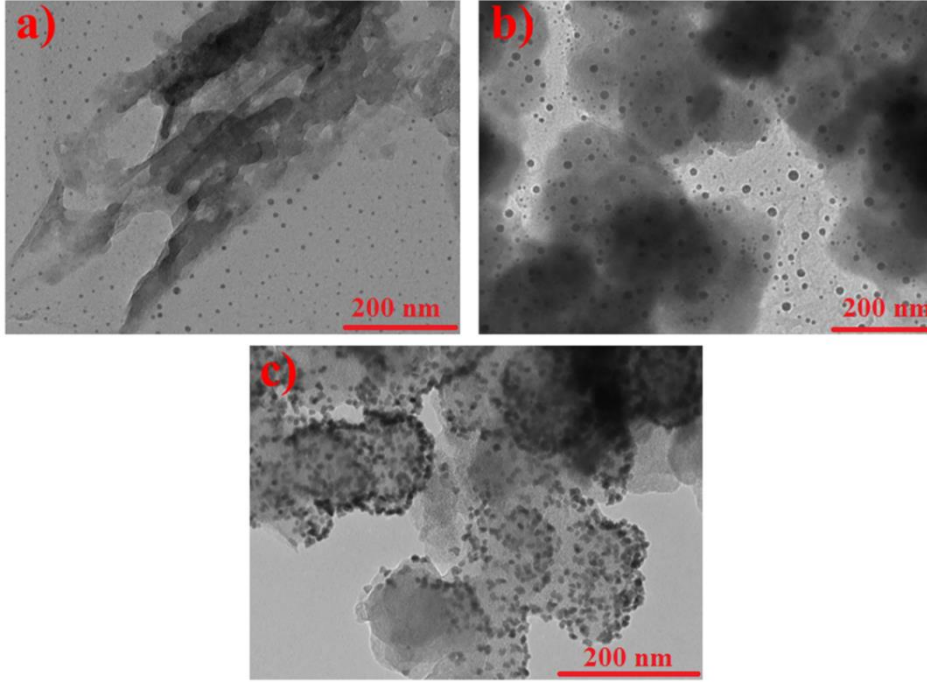
**Şekil 4.52.** a)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1$  oranındaki b)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/3$  oranındaki c)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/5$  oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve noktali alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin içerdiği elementlerin anlaşılması için yapılan EDAX spektrumu ve sonuçları sırasıyla Şekil 4.52 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. Nanokompozitlerdeki polimer miktarı artırılmasıyla N miktarında görülen doğrusal artış nanokompozitlerin katlarının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin kanıtıdır. Ayrıca polimerin kompozit içerisine girmesiyle MnO<sub>2</sub> metalinin yapıdan çıktığı gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.9.**  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranlarına sahip KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	Mn /%	N /%	Toplam /%
$[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1$	67,32	18,90	8,61	5,15	100,00
$[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/3$	69,31	21,54	0,15	9,0	100,00
$[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/5$	63,94	22,17	0,07	13,82	100,00

#### 4.5.3. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin TEM Ölçümü



**Şekil 4.53.** KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin 200 nm boyutunda çekilerek elde edilmiş TEM görüntüleri **a)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 **b)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 **c)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5.

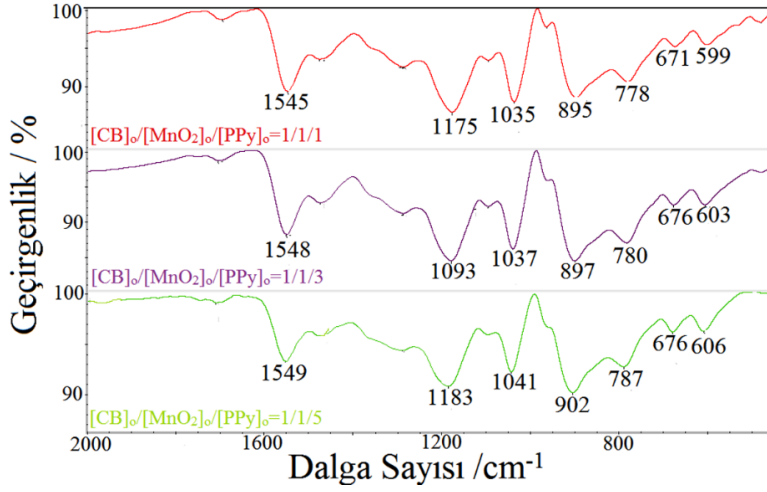
TEM Analizleri partiküllerin ebadları hakkında daha kesin sonuçlar elde etmek için kullanılır. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin 200 nm boyutunda çekilmiş TEM görüntüleri Şekil 4.53’de verilmiştir. KS’ı küresel şekil morfolojisi gösterir ve polimer miktarı arttırıldığında KS katmanında daha fazla biriktiği TEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. PPy polimerinin çapları nanokompozitler için sırasıyla 10-20 nm, 8-30 nm ve 5-20 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

#### 4.5.4. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin FTIR Ölçümü

[KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranlarına sahip KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.54’de gösterilmiştir ve spektrumlarda 599, 603, 606, 671 ve 676 cm<sup>-1</sup>’ de görülen pikler Mn-O bandına ait piklerdir (Bi vd., 2018; Zhao vd., 2017). KS’ından kaynaklanan pik 1545 ile 1549 cm<sup>-1</sup> civarında görülen C=C gerilme bandında görülmektedir (Ibáñez-Redin vd., 2018). 778, 780 ve 787 cm<sup>-1</sup> de düzlem dışı N-H titreşim bandına, 895, 897 ve 902 cm<sup>-1</sup> de ise N-H sallanma bandına ait piklerdir (Zhi vd., 2018). Ayrıca 1035, 1037 ve 1041 cm<sup>-1</sup> pirol halkasına ait düzlem dışı C-C gerilme deformasyonuna



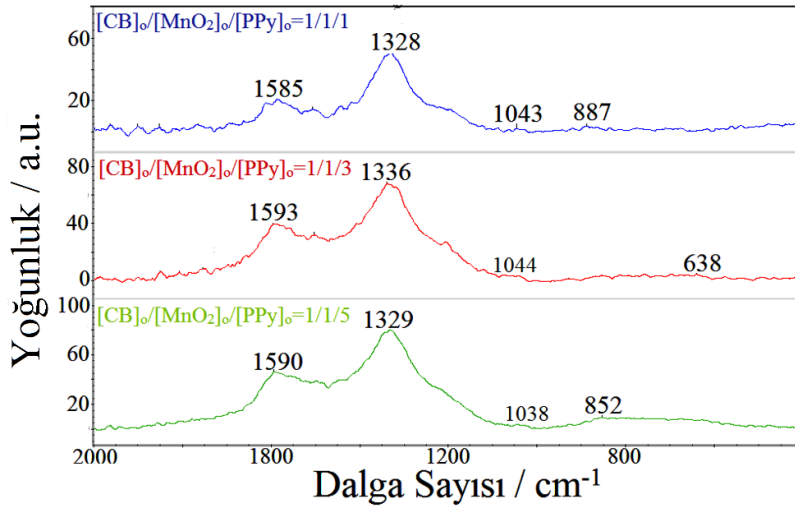
ait iken (Singu ve Yoon, 2018), 1175, 1093 ve 1183  $\text{cm}^{-1}$  de pirol halkasının C-N gerilme bandına aittir (Singu ve Yoon, 2018).



Şekil 4.54. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen FTIR spektrumu.

#### 4.5.5. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Raman Ölçümü

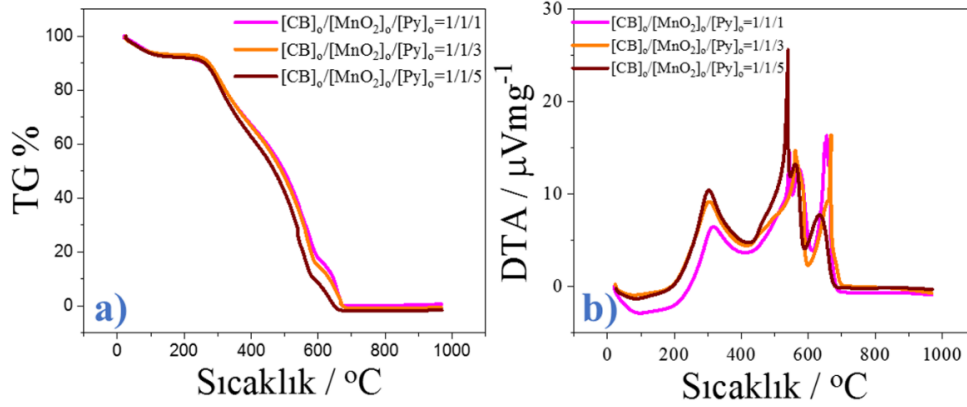
KS'ından kaynaklanan Raman pikleri 1328, 1329, 1336 ve 1585, 1590 ve 1593  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir ve bunlar D ve G bandı olarak adlandırılır (Wang vd., 2017). 852 ve 887  $\text{cm}^{-1}$  pirol polimerinin C-H halka deformasyon titreşiminden kaynaklanırken (Kulandaivalu ve ark. 2019), 1038, 1043 ve 1044  $\text{cm}^{-1}$  piki ise pirol yapısında bulunan polaron (NH<sup>+</sup>) yapılarından kaynaklanır (Wang vd., 2019). Mn-O piki ise 638  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmektedir (Ma vd., 2006; Xiong vd., 2018). [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin sahip olduğu Raman spektrumu Şekil 4.55'de verilmiştir.



Şekil 4.55. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen Raman spektrumu.

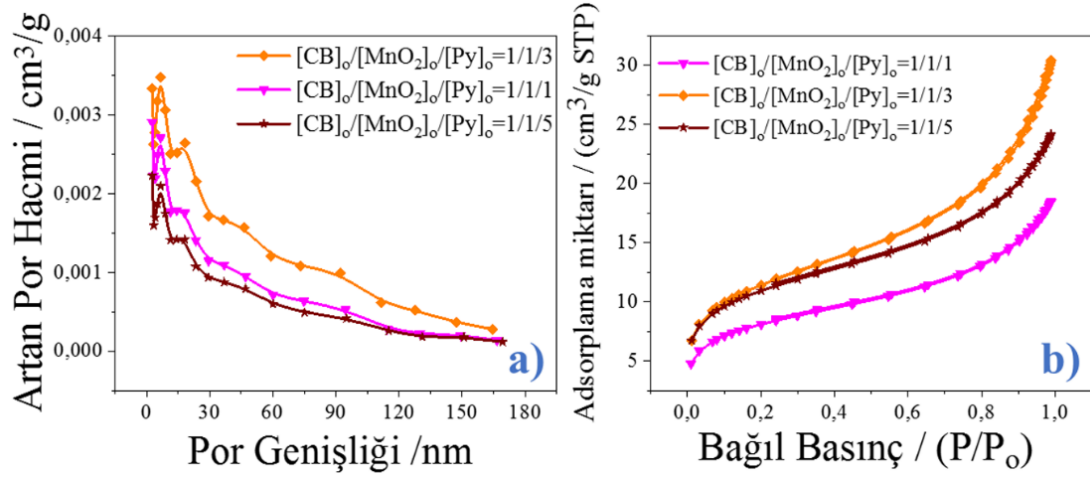
#### 4.5.6. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü

$[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin TGA-DTA spektrumları Şekil 4.56'da verilmiştir. Nanokompozitlerin ilk ani kütle kaybı 98,63 °C'de kütlelerinin %7,3 olarak belirlenmiştir. Bu kütle kaybı polimerizasyon sırasında emilen su ve çözücülerin ayrışmasından kaynaklanır. Sıcaklık 255°C'ye getirildiğinde nanokompozitlerin kütle kaybı yaklaşık %10 civarındadır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı hızlı bir şekilde meydana gelmeye başlamıştır. Bunun nedeni 140-280 °C arasında mikro moleküllerin ayrılması ve PPy dopantı olabilir. Ayrıca 280-580°C arasında polimer zincirleri kopmaya uğrar ve tamamen bozunur (Yan vd., 2017). Bu nedenle sıcaklık yaklaşık 650°C'ye getirildiğinde nanokompozitlerin başlangıç kütlelerinin yalnızca %1'lik kısmının kaldığı görülmektedir. Nanokompozitlerin DTA grafiklerine bakıldığında, bütün nanokompozitlerin ekzotermik davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.56.  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen a) TGA b) DTA spektrumu.

#### 4.5.7. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin BET yüzey Analizi Ölçümü



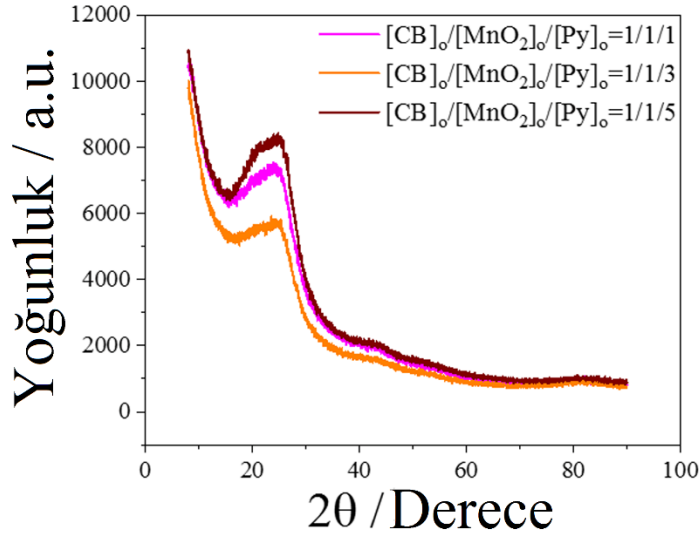
Şekil 4.57. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen **a**) gözenek büyüklüğü dağılımı, **b**) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

BET grafikleri incelenen KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden en iyi sonuçların 1/1/3 oranında olduğu görülmüştür (Şekil 4.57 ve Çizelge 4.10). Tüm nanokompozitlerin izotermeleri 0,50-0,99 P/P<sub>o</sub> aralığında histerezisli tip IV izotermine benzemektedir (Shivakumara ve Munichandraiah, 2019). Nanokompozitlerin yüzey alanları sırasıyla 38,962, 40,872 ve 28,895 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Ayrıca nanokompozitlerin por genişlikleri ise 3,787, 4,500 ve 3,896 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

Kullanılan Parametreler	[KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[PPy] <sub>o</sub> =		
	1/1/1	1/1/3	1/1/5
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	38,962	40,872	28,895
P / P <sub>o</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984	0,983	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,036	0,045	0,028
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	3,787	4,500	3,896

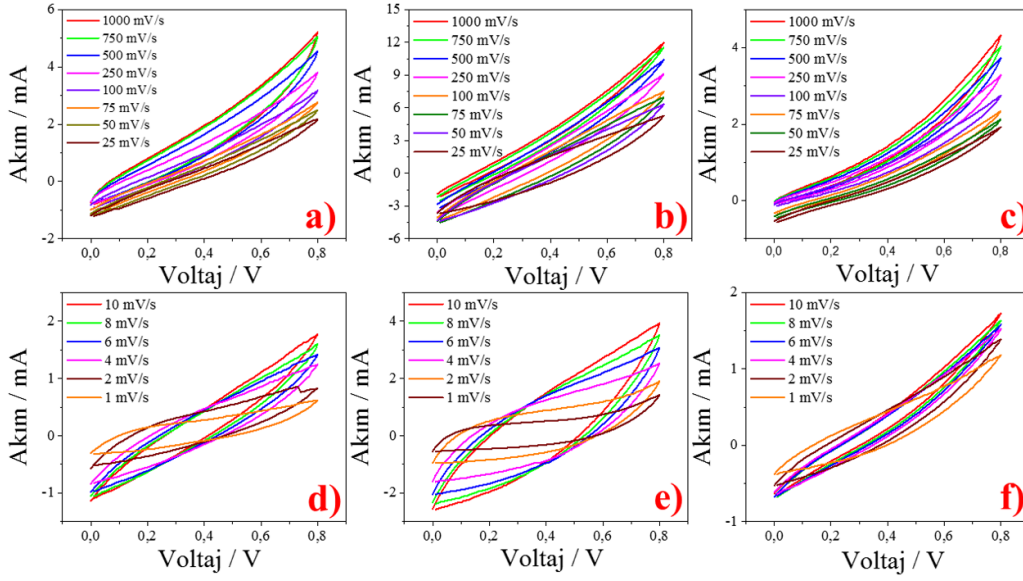
#### 4.5.8. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin XRD Ölçümü



Şekil 4.58. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen XRD spektrumu.

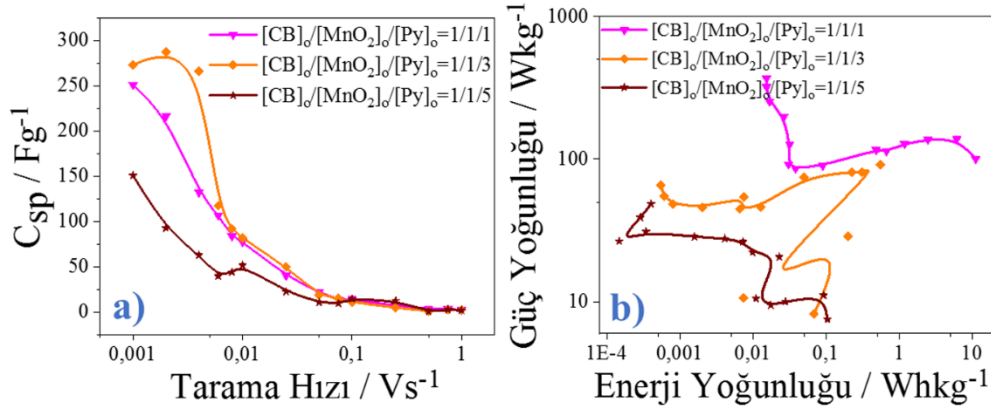
KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin sahip olduğu XRD spektrumu Şekil 4.58’de verilmiştir. Literatürde KS’nin kırınım pikinin  $2\theta = 24,6^\circ$  ve  $43,2^\circ$ ’de olduğu raporlanmıştır (Nguyen-Thanh ve ark. 2011). Üçlü nanokompozitlerde iki kırınım zirvesinin birleşmesiyle yayvan bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu iki zirveden  $2\theta = 24,9^\circ$  olanı KS’ından kaynaklanırken, sırasıyla  $2\theta = 21,4^\circ$ ,  $20,8^\circ$  ve  $21,5^\circ$ ’ye sahip olan kırınım zirvesi ise amorf PPy yapısından kaynaklanmaktadır (Wang, Qui, Feng ve Sakai, 2015). Üçlü nanokompozitte MnO<sub>2</sub> yapısına dair bir pik görülmemiştir. Bunun nedeni nanokompozit içerisindeki düşük kristal MnO<sub>2</sub> miktarından dolayıdır (Zheng, Zhou, Long, Guo ve Wang, 2015).

#### 4.5.9. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV Ölçümleri



Şekil 4.59. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinden elde edilen 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki a) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 b) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 c) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki, 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki d) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 e) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 f) [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki alınan DV ölçümleri.

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin DV grafiklerine bakıldığında, düşük tarama hızlarına inildikçe döngülerin açıldığı görülmektedir (Şekil 4.59). Fakat en belirgin açılmanın [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozite ait olduğu açıkça görülür. Yani DV döngülerinden en iyi kapasitif davranışın bu nanokompozitten beklendiği söylenebilir.



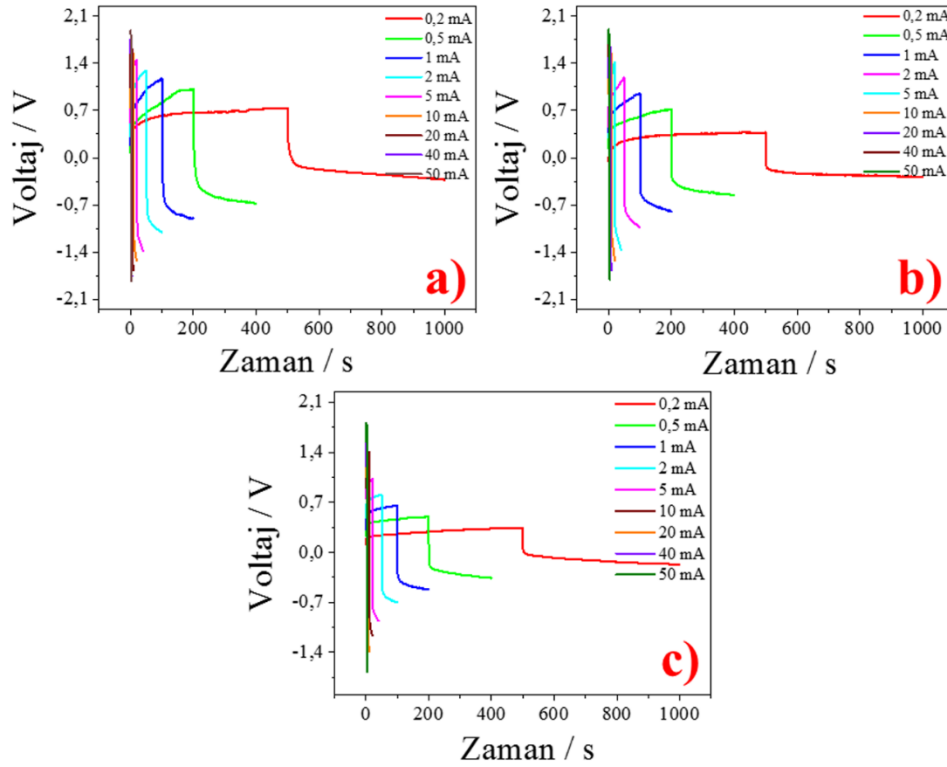
Şekil 4.60. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranına sahip KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen a) Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi b) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

Tarama hızı-C<sub>sp</sub> grafiğinden elde edilen sonuçlara göre en iyi spesifik kapasitans sonuçları nanokompozitin bütün oranları için 1 mV/s tarama hızında bulunmuştur (Şekil 4.60a).

Elde edilen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $C_{sp} = 251,06$  F/g,  $273,2$  F/g ve  $150,66$  F/g'dır. En iyi sonuçlar beklendiği gibi  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/3$  oranında bulunmuştur.

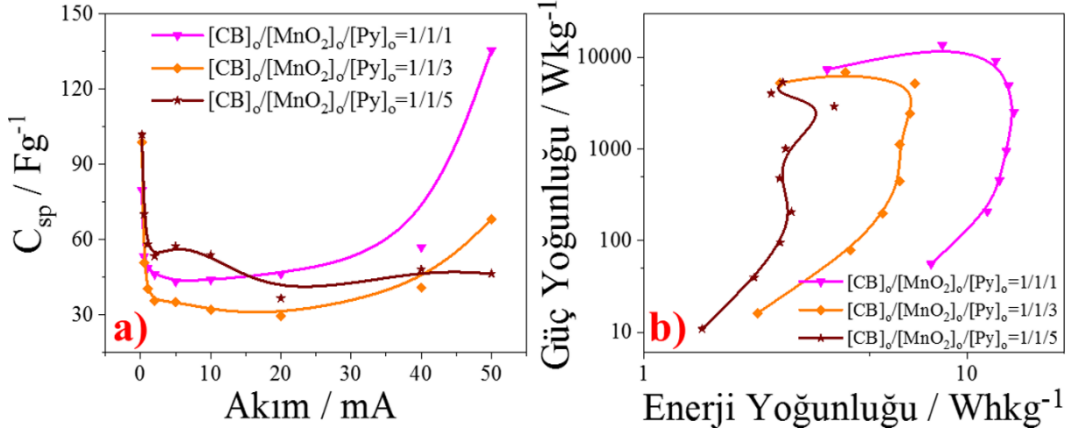
Ayrıca nanokompozitlerin Ragone grafiği kullanılarak bulunan enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1$  oranlı nanokompozit için,  $E = 11,1585$  Wh/kg  $1$  mV/s tarama hızında ve  $P = 368,247$  W/kg  $1000$  mV/s tarama hızında iken,  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/3$  oranlı nanokompozit için,  $E = 0,55103$  Wh/kg  $6$  mV/s tarama hızında ve  $P = 91,556$  W/kg  $6$  mV/s tarama hızında ve son olarak  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/5$  oranlı nanokompozit için,  $E = 0,10463$  Wh/kg  $1$  mV/s tarama hızında ve  $P = 48,4533$  W/kg  $1000$  mV/s tarama hızında bulunmuştur. Enerji ve güç yoğunluğu açısından en iyi sonuçlar ise  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1$  oranına sahip nanokompozitte elde edilmiştir.

#### 4.5.10. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin GCD Ölçümleri



**Şekil 4.61.** KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin a)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/1$  b)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/3$  c)  $[KS]_o/[MnO_2]_o/[PPy]_o = 1/1/5$  oranındaki GCD ölçümlerinden elde edilen 0,2 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri.

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin bütün oranlarında gerçekleştirilen GCD ölçümleri Şekil 4.61'de verilmiştir ve bütün nanokompozitlerin üçgensel yapıdan biraz saptıklarını ortaya koymuştur.



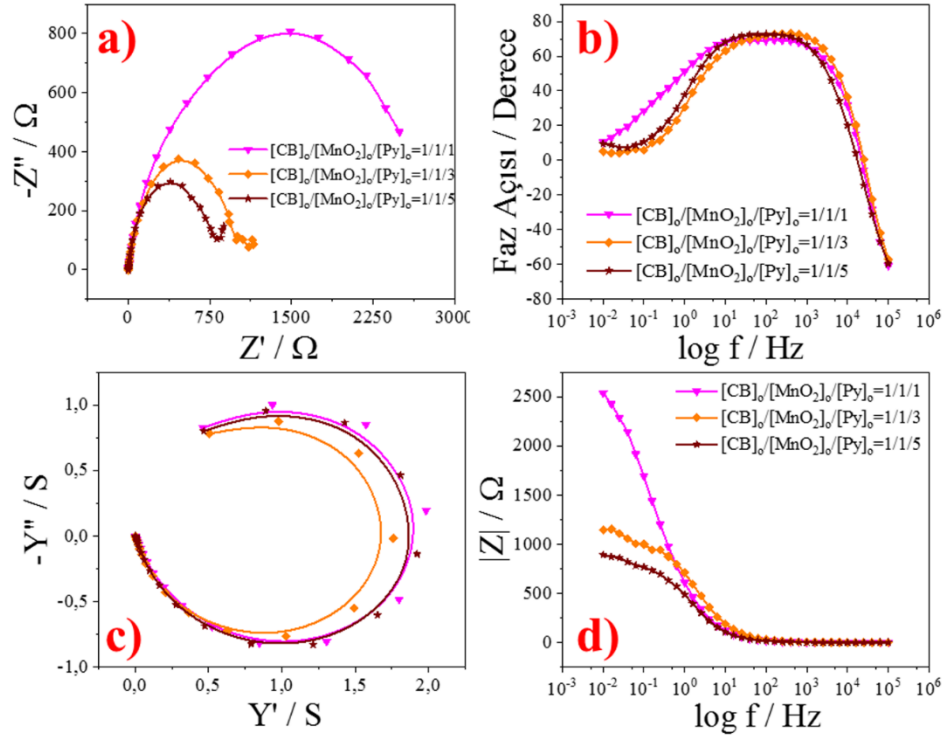
**Şekil 4.62.** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen **a)** Akım- $C_{sp}$  eğrisi **b)** E-P (Ragone) eğrisi.

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin GCD metodu kullanılarak elde edilen en iyi spesifik kapasitans değerleri sırasıyla [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 için 50 mA sabit akımda  $C_{sp}$  = 135,44 F/g iken, [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 için 0,2 mA sabit akımda  $C_{sp}$  = 98,97 F/g olarak bulundu ve son olarak [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 için yine 0,2 mA sabit akımda  $C_{sp}$  = 101,89 F/g olarak belirlenmiştir (Şekil 4.62a).

Ragone eğrilerinden yararlanılarak elde edilen enerji değeri sırasıyla [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 için 10 mA sabit akımda  $E$  = 13,4387 Wh/kg, [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 için 20 mA sabit akımda  $E$  = 6,90667 Wh/kg ve [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 için 10 mA sabit akımda  $E$  = 2,74491 Wh/kg olarak belirlenmiştir. Aynı nanokompozitlerin güç değerleri ise [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 için 40 mA sabit akımda  $P$  = 13720 W/kg, [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 için 40 mA sabit akımda  $P$  = 6880 W/kg ve [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 için 50 mA sabit akımda 5383,33 W/kg'dır.

Son olarak nanokompozitlerin elde edilen en düşük ESR değerleri sırasıyla [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1 için 50 mA sabit akımda  $R$  = 29,72  $\Omega$ , [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/3 için 40 mA sabit akımda  $R$  = 30,5  $\Omega$  ve [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/5 için 50 mA sabit akımda  $R$  = 31,08  $\Omega$  olarak bulunmuştur.

#### 4.5.11. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EİS Ölçümü



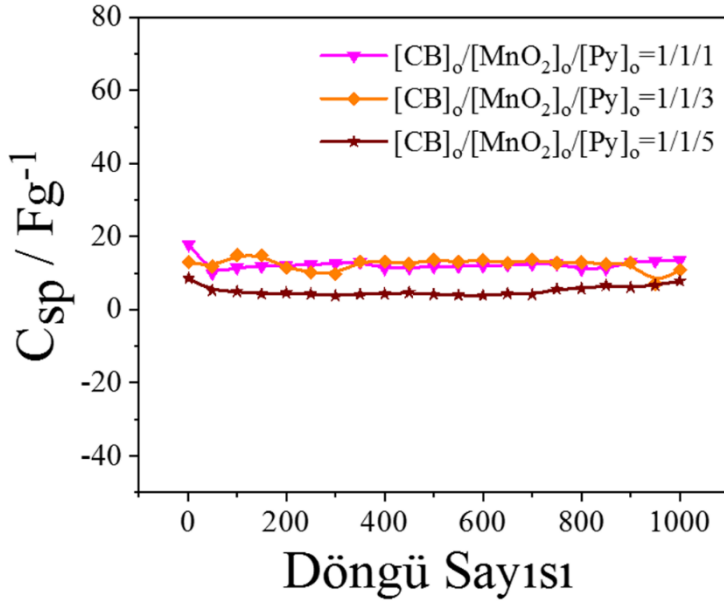
Şekil 4.63. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Bode-faz eğrisi c) Admittans grafiği d) Bode–magnitude eğrisi.

KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin alınan EİS ölçümleri sonrası elde edilen grafikleri Şekil 4.63’de verilmiştir. Nyquist grafiğine bakıldığında polimer kütlesinin artmasıyla malzemenin iç direncinin azaldığı görülmektedir. Bu grafikten yararlanılarak KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitleri için belirlenen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $C_{sp} = 22,74$  F/g, 63,31 F/g ve 36,03 F/g şeklindedir. Ayrıca, çift katman kapasitansından kaynaklanan kapasitans değerleri her nanokompozit için sırasıyla  $C_{dl} = 1,09$  F/g, 0,56 F/g ve 0,68 F/g olarak bulunmuştur. İdeal süperkapasitörler 90°’lik faz açısına sahiptir, nanokompozitlerin faz açısı ne kadar 90°’ye yakınsa ideale o kadar yakın demektir. Elde edilen EİS ölçümlerine göre [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki nanokompozitlerin faz açıları sırasıyla  $\theta = 68,06^\circ$ ,  $70,52^\circ$  ve  $72,15^\circ$  olarak belirlenmiştir. Bu da nanokompozitlerin ideale yakın bir davranış sergilediğini gösterir. Son olarak, EİS ölçümü kullanılarak nanokompozitlerin iletkenlikleri hakkında bilgi sağlanmış olup, sahip oldukları iletkenlik değerleri sırasıyla 0,95 S, 0,82 S ve 0,91 S olarak kaydedilmiştir.



#### 4.5.12. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Stabilité Ölçümü

Döngü kararlılığının performansı, elektrokimyasal kapasitörler için kritik parametrelerden biridir. Psödokapasitif davranış gösteren metal oksitlerin ve iletken polimerlerin uygulanmasının düşük çevrim ömürleri nedeniyle sınırlı olduğu bilinmektedir (Mujawar, Ambade, Battumur, Ambade ve Lee, 2011). Literatürde, karbon siyahından yapılan elektrotun ise 1000 döngülü şarj/deşarj işleminden sonra başlangıç kapasitansının %100'ünü koruduğu belirtilmiştir (Yang, Wei, Xia, Tao ve Yang, 2005). Bu nedenle, DV metodu kullanılarak 1000 döngü ile gerçekleştirilen döngü kararlılığı testi sonucunda [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin sırasıyla %75,85, %83,87 ve %92,20 döngüsel kararlılığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Döngü kararlılığı testi için kullanılan tarama hızı 100 mV/s olarak belirlenirken, ölçümler 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 4.64).



Şekil 4.64. [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[PPy]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

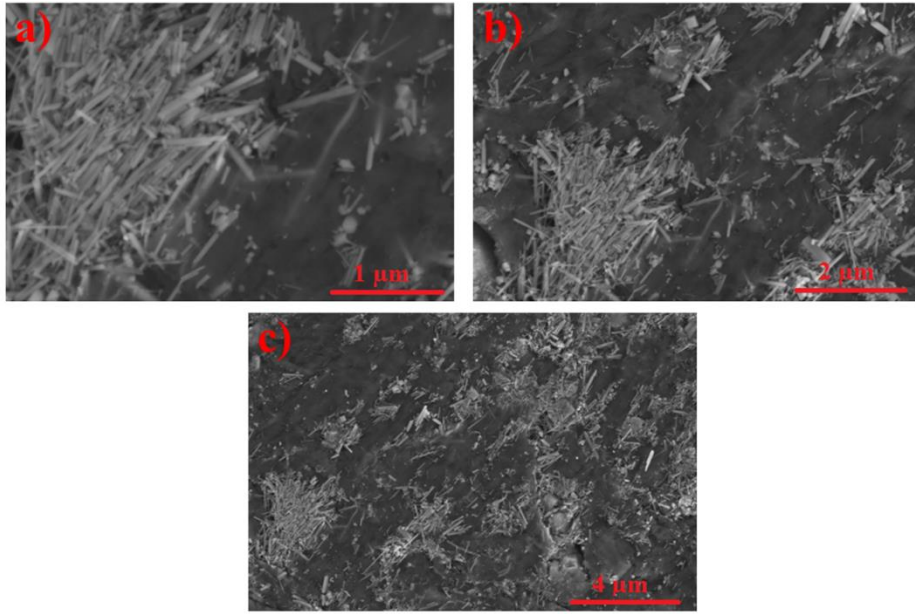
#### 4.6. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Sentez İşlemi

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin sentezi basit bir hidrotermal yol kullanılarak gerçekleştirildi. 0,3 gram GO 50 ml destile su içerisinde ultrasonikasyon cihazında 2 saat boyunca dispers edilir. Daha sonra 63,2 mg KMnO<sub>4</sub> ve 14,8 mg NH<sub>4</sub>F karıştırma altında GO çözeltisine ilave edilir. Bir süre karıştırıldıktan sonra, elde edilen karışım autoklava aktarılır ve 180°C'de 48 saat boyunca hidrotermal işleme maruz bırakılır. Elde edilen katı 180 Watt'da 10

dakika boyunca indirgenir. Oluşan rGO/MnO<sub>2</sub> katısı süzülür, yıkanır ve kurutulur (Pan, Hou, Yang ve Liu 2015).

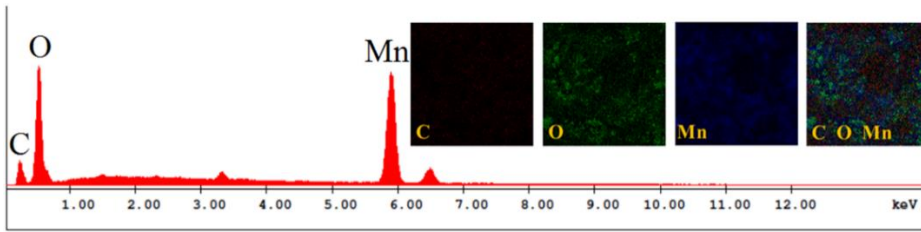
#### 4.6.1. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin SEM Ölçümü

Farklı büyütme oranları kullanılarak grafen oksit tabakası üzerine rastgele dağılmış halde tutunan ve birbirine bağlı nanorod morfolojisine sahip  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin varlığı Şekil 4.65'deki SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. MnO<sub>2</sub> nanorodlarının pürüzsüz ve kusursuz yüzeye sahip oldukları SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır (Zahoor, Christy, Jean ve Lee, 2015; Liu vd., 2017).



Şekil 4.65. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 1 µm b) 2 µm c) 4 µm.

#### 4.6.2. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EDAX Ölçümü



Şekil 4.66. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

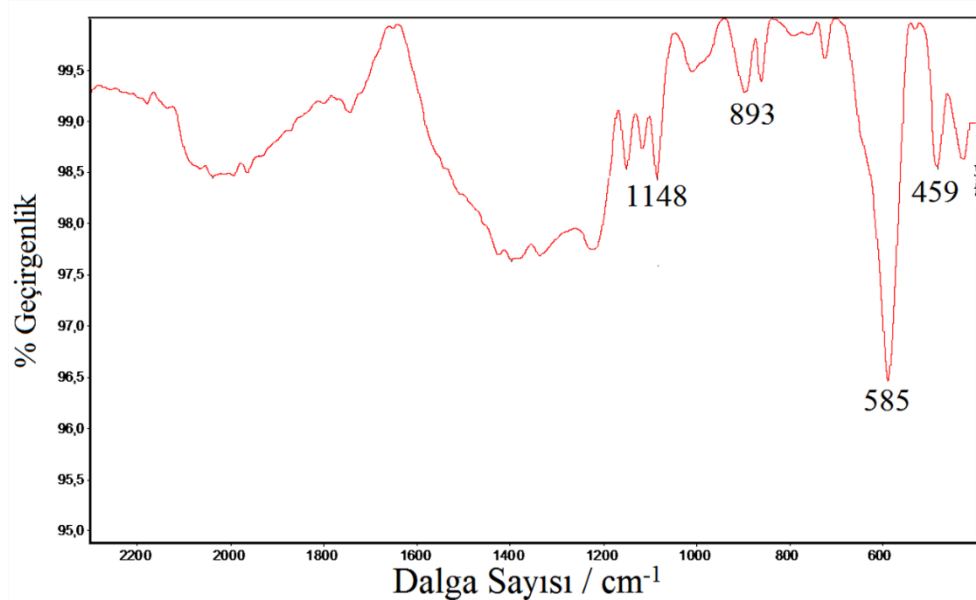
rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitine ait EDAX spektrumu ve nanokompozitinin içerdiği yüzde elementler Şekil 4.66 ve Çizelge 4.11’de verilmiştir. Spektrumdan MnO<sub>2</sub>’nin rGO tabakası üzerine başarılı bir şekilde tutunduğu açıkça anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.11.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	Mn /%	Toplam /%
rGO/MnO <sub>2</sub>	24,16	63,34	12,41	100,00

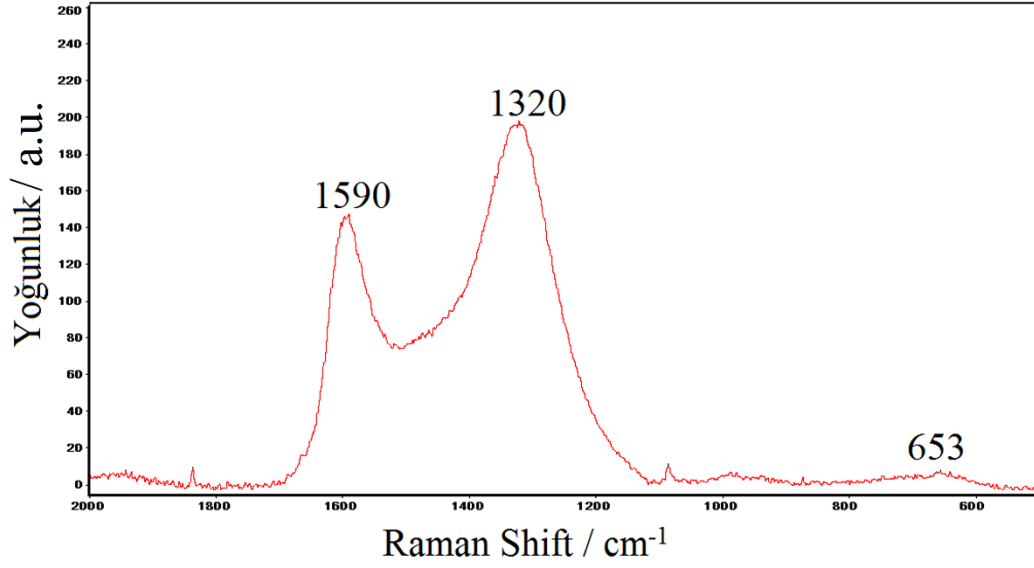
#### 4.6.3. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR Ölçümü

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR spektrumu Şekil 4.67’de verilmiştir. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR analizinde en dikkat çeken pik 585 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında görülmüştür. Bu keskin pik ve yanındaki yardımcı pik olan 459 cm<sup>-1</sup>’deki pik Mn-O titreşim bandına ait piktir (Karthick, Muralidharan, Lee, Kwan ve Saraswathy, 2019; Jamal, Zhang, Wang, Zhao ve Abdiryim, 2016). Yapıda MnO<sub>2</sub> varlığı belirlendikten sonra, 893 cm<sup>-1</sup> de görülen O-C=O gerilme bandı ve 1148 cm<sup>-1</sup> de görülen C-C (Low, Lai ve Abd, 2015) veya C-H gerilme titreşimleri ise yapıdaki grafen oksit varlığını temsil eden pikler olarak belirlenmiştir (Wang vd., 2016).



**Şekil 4.67.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.

#### 4.6.4. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Raman Ölçümü

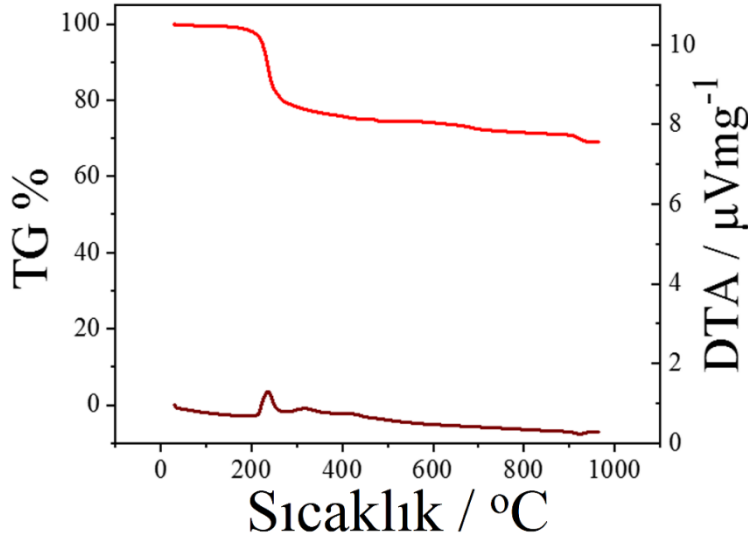


Şekil 4.68. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen Raman spektrumu.

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Raman spektrumunda üç ana pik tespit edilmiştir (Şekil 4.68). Bu piklerden 653 cm<sup>-1</sup>'de olan birnessite tipi MnO<sub>2</sub> varlığını gösteren piktir (Dubai, Dhawale, Salunkhe ve Lokhande, 2010). Bunun dışında 1320 cm<sup>-1</sup>'deki D zirvesi, sp<sup>2</sup> halkalarının kusur kaynaklı solunum modunu ve tüm sp<sup>2</sup> karbon kafeslerinde ortak olan C-C bağının gerilmesini temsil eder (Yue vd., 2013). 1590 cm<sup>-1</sup>'de görülen G bandı ise sp<sup>2</sup> karbon atomlarının birinci E<sub>2g</sub> foton saçılmasına karşılık gelir. Bu pikler rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin başarılı olarak sentezlendiğinin önemli bir göstergesidir (Huang vd., 2018).

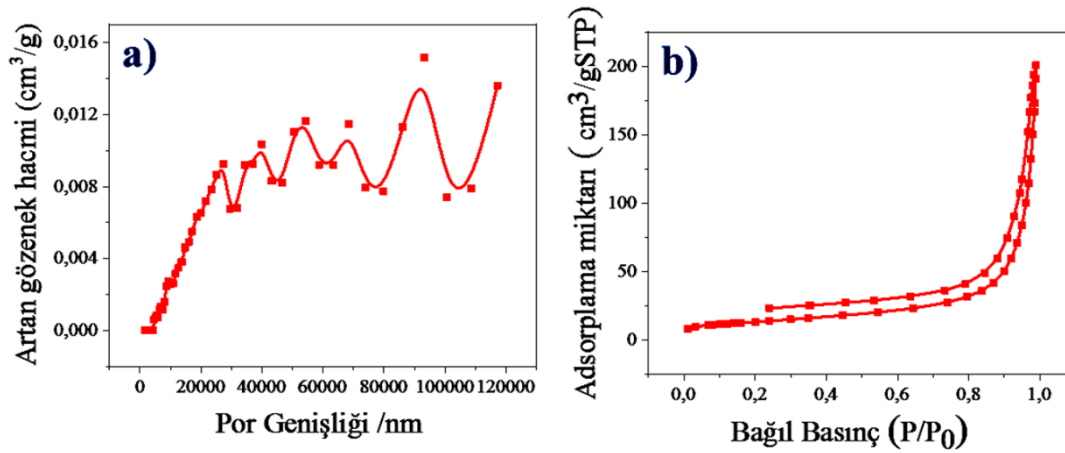
#### 4.6.5. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitine ait TGA-DTA spektrumu Şekil 4.69'da gösterilmiştir. Literatürlerde, MnO<sub>2</sub> metal oksitinin termal açıdan kararlı olduğu bildirilmiştir (Ghasemi, Hosseini ve Boore-Talari, 2018). rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin elde edilen TGA-DTA grafiğinde ise, 568,8°C'de başlangıç kütlelerinin %89,1'ini korumayı başarmıştır. Sıcaklık değeri 891,2°C'ye getirildiğinde ise nanokompozitin kütlelerinin yalnızca % 8,3'lük kısmını kaybettiği belirlenmiştir. Bu da rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin termal kararlılığının oldukça yüksek olduğunu kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.69. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

#### 4.6.6. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin BET yüzey Analizi Ölçümü



Şekil 4.70. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

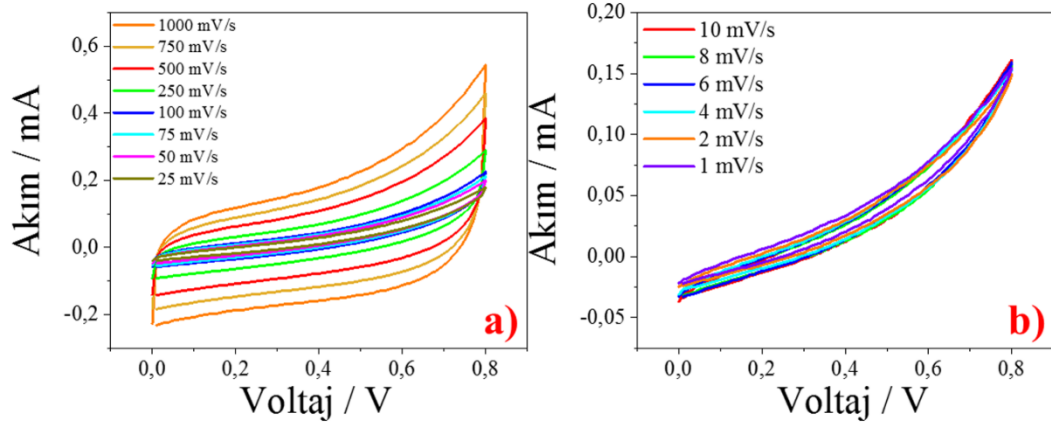
rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti için yapılan BET yüzey ölçümü analizi grafikleri ve analize ait veriler Şekil 4.70 ve Çizelge 4.12’de verilmiştir. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitine ait yüzey alanı 46,85 m<sup>2</sup>/g olarak bulunurken, nanokompozitinin sahip olduğu por genişliği 22,03 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.12. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

Kullanılan Parametreler	rGO/MnO <sub>2</sub>
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	46,85
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,985

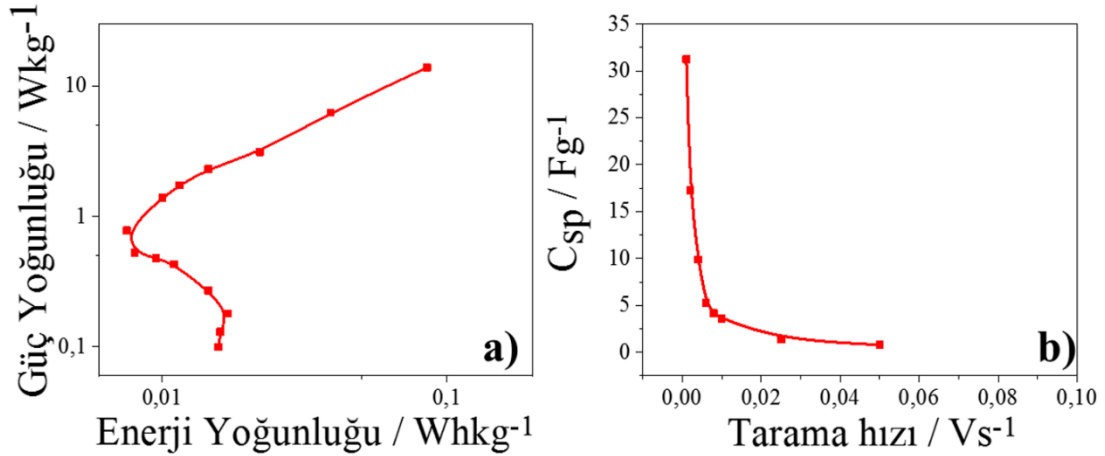
<b>Bulunan gözenek Hacmi</b>	0,2580
<b>4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)</b>	22,03

#### 4.6.7. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV Ölçümleri



**Şekil 4.71.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden elde edilen **a)** 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki **b)** 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

Şekil 4.71'deki rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV eğrilerinden yüksek hızlarda nanokompozitin dikdörtgene yakın bir biçime sahip olduğu görülmektedir. Tarama hızındaki azalmayla beraber DV eğrilerinde daralma meydana gelmiştir.

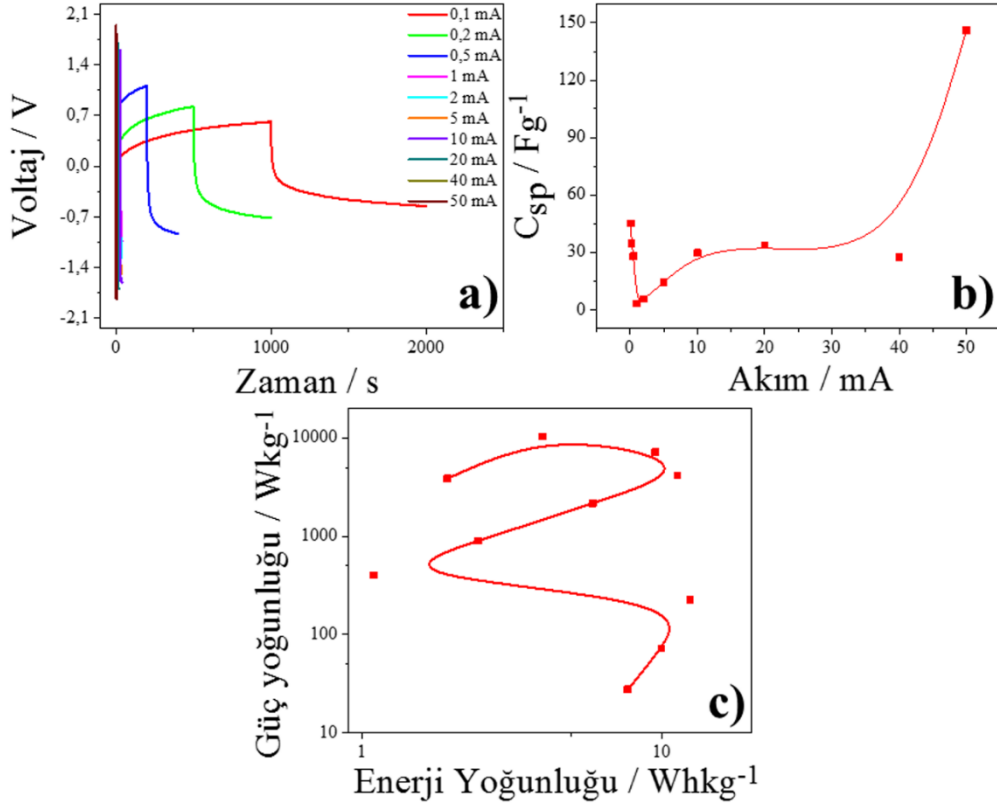


**Şekil 4.72.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen **a)** Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi **b)** Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi.

Şekil 4.72a'da rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV ölçümlerinden yararlanılarak elde edilmiş enerji- güç yoğunluğu grafiği verilmiştir. En yüksek enerji ve güç yoğunluğu en düşük

tarama hızı olan 1 mV/s tarama hızında kaydedilmiş olup bu değerler  $E= 0,085 \text{ Wh/kg}$  ve  $P= 13,89 \text{ W/kg}$ 'dır. Şekil 4.72b'de verilen grafikten en yüksek spesifik kapasitansın 1 mV/s tarama hızında  $C_{sp}= 31,25 \text{ F/g}$  olduğu belirlenmiştir.

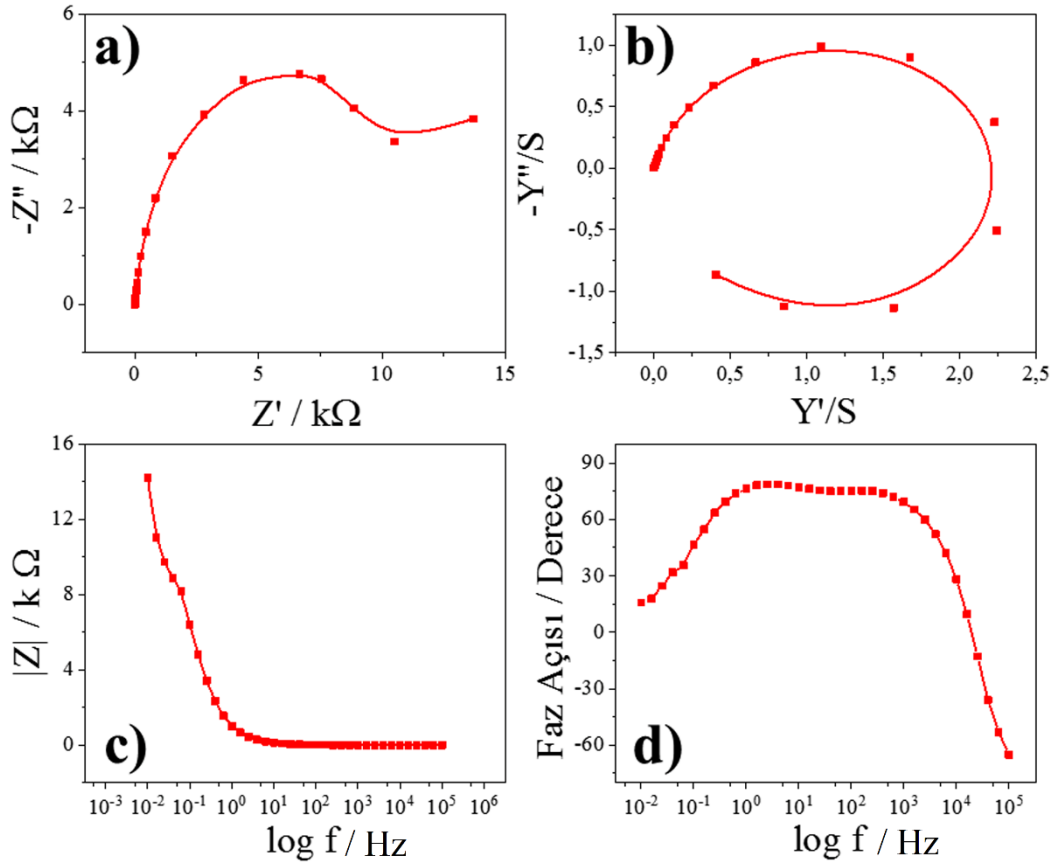
#### 4.6.8. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD Ölçümü



**Şekil 4.73.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım- $C_{sp}$  eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD ölçümünden elde edilen grafikleri Şekil 4.73'de verilmiştir. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin GCD eğrilerinin simetrik yapıdan kaydıği görülmektedir. Ayrıca elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri en düşük direnç değerinin  $R= 34,11\Omega$  olduğu 50 mA akımda  $C_{sp}= 146,10 \text{ F/g}$  olarak belirlenmiştir. GCD metodu kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin enerji ve güç yoğunluğu değerleri ise sırasıyla 0,5 mA'de  $E= 12,453 \text{ Wh/kg}$  ve 40 mA'de  $P= 10260 \text{ W/kg}$  olarak bulunmuştur.

#### 4.6.9. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EİS Ölçümü



**Şekil 4.74.** rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, **a)** Nyquist eğrisi **b)** Admittans grafiği **c)** Bode–magnitude eğrisi **d)** Bode-faz eğrisi.

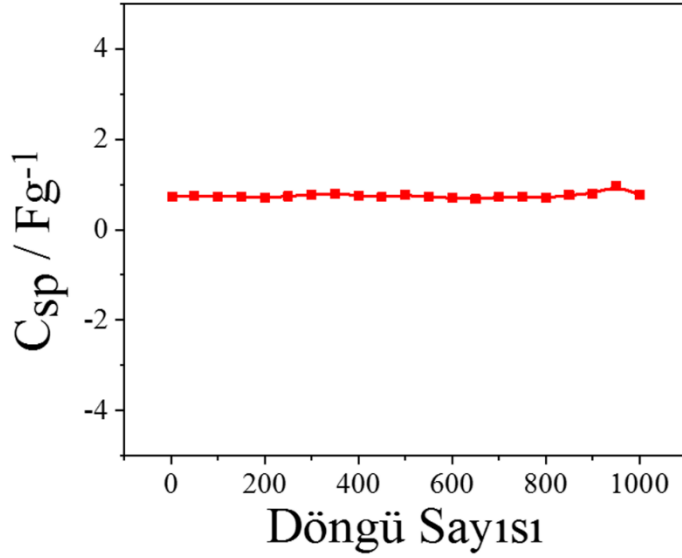
rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin elektrokimyasal özelliklerinin daha ayrıntılı belirlenebilmesi için EİS metodu kullanılarak ölçümler alındı ve bu ölçüm sonuçlarına ait grafikler Şekil 4.74’de verilmiştir. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Nyquist grafiğinde yarım dairesel bir şeklin varlığı söz konusudur. Bu yarım daire nanokompozitin direnci hakkında bilgi verir. Yük transferinin direnci, elektrotun elektrolit ile Faradaik reaksiyonu sonucu üretilen direnci temsil eden yarım daire yarıçapı ile ilişkilidir (Jun, Lee ve Shin, 2015). EİS ölçümleri sonucunda rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin sahip olduğu en yüksek spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 2,08$  F/g olarak bulunurken, çift katman kapasitansından kaynaklanan kapasitans değeri ise  $C_{dl}=0,489$  F/g olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti için belirlenen iletkenlik ve faz açısı değerleri sırasıyla  $Y= 0,88$  S ve  $\theta= 79,51^\circ$ ’dir.

#### 4.6.10. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin Stabilité Ölçümü

rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin döngü kararlılığı belirlenebilmesi için DV metodu kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde 1000 döngü alındı ve rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin



kararlılığının çok yüksek olduğu gözlemlendi. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti 1000 döngü sonucunda başlangıç konsantrasyonunun %103'ünü korumayı başardı (Şekil 4.75).

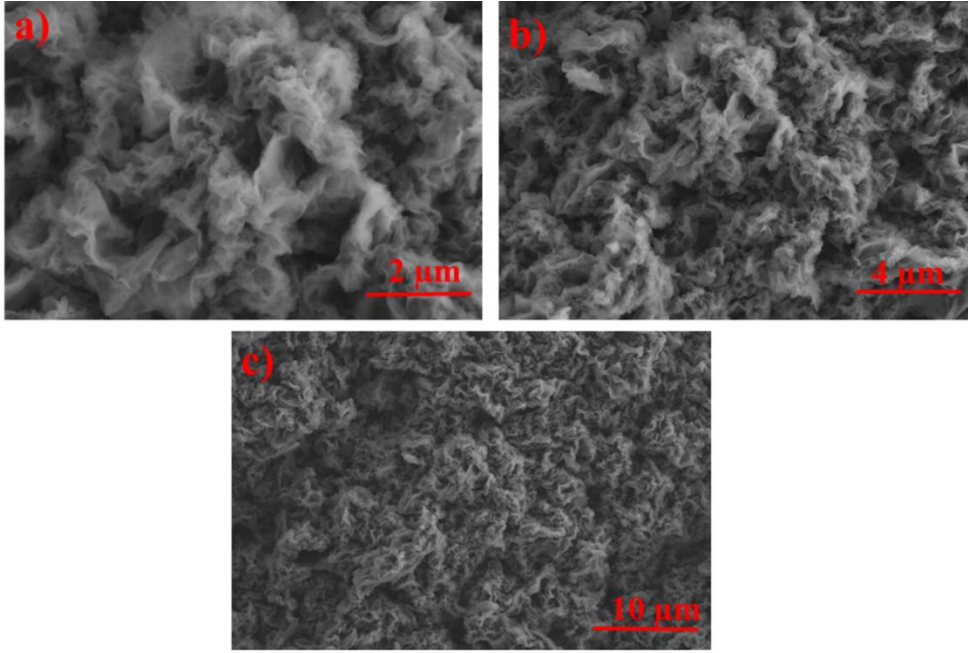


Şekil 4.75. rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

#### 4.7. rGO/PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi

0,3 gram GO, 400 ml asetonitril içerisinde 2 saat sonikasyon kullanılarak dispers edildi. GO'ın indirgenmesi için 180 Watt altında 10 dk mikrodalga ışınlarına maruz bırakıldı. Tertiyofenin polimerleşmesi için in-situ polimerizasyonundan yararlanıldı. Ardından 100 mg tertiyofen (TTh) monomeri rGO çözeltisine ilave edildi ve 3 saat buz banyosunda sonikasyona devam edildi. Polimerizasyon sırasında kullanılacak olan başlatıcı çözeltisi 650 mg susuz FeCl<sub>3</sub>'ün 400 ml asetonitril içerisinde hazırlanmasıyla oluşturuldu. Başlatıcı çözeltisi rGO/TTh çözeltisine buz banyosu içerisinde damla damla eklendi ve ekleme tamamlandıktan sonra, polimerizasyonun tamamlanması için karıştırılmaya 24 saat devam edildi. Elde edilen rGO/PTTh çözeltisi süzüldü, ardından metanol ve asetonitril ile yıkanarak 60°C'de 24 saat kurutuldu (Sivakkumara, Howlett, Winther-Jensenb, Forsythb ve Macfarlane, 2009).

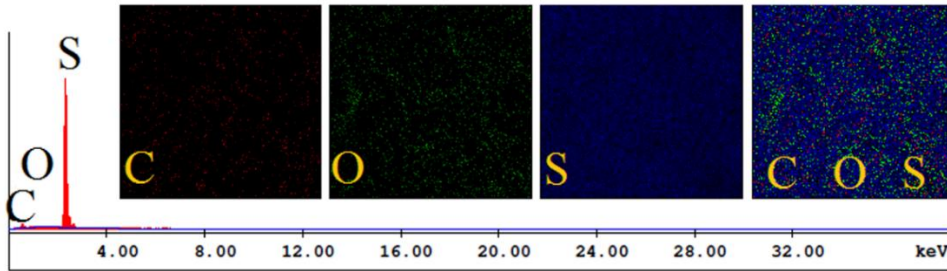
#### 4.7.1. rGO/PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü



**Şekil 4.76.** rGO/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 2 µm b) 4 µm c) 10 µm.

rGO/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.76’da verilmiştir. PTTh polimeri homojen bir şekilde rGO tabakasının üzerini tamamen kaplamış olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca PTTh polimerinin puf puf bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.7.2. rGO/PTTh nanokompozitinin EDAX Ölçümü



**Şekil 4.77.** rGO/PTTh nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve noktali alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

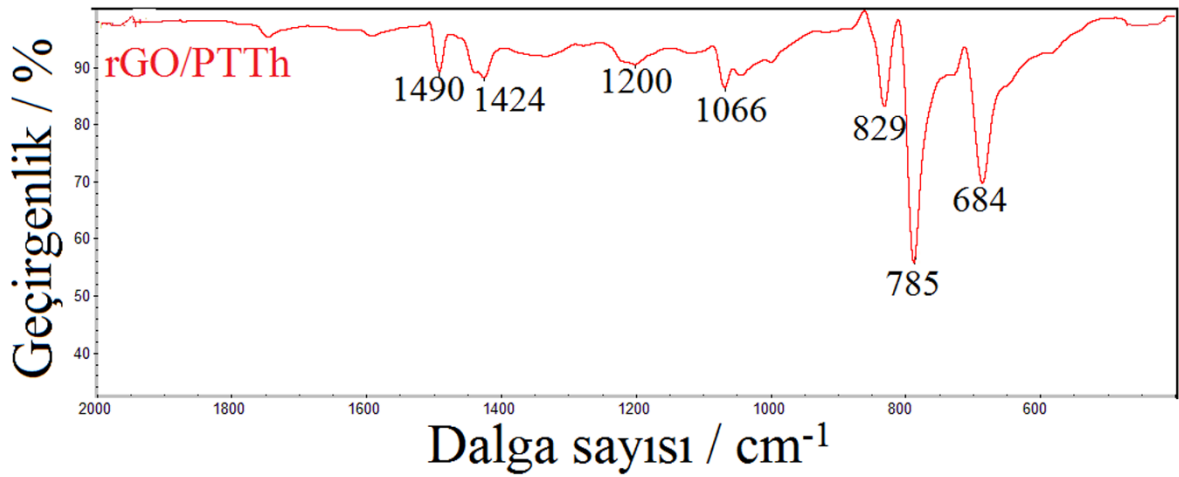
rGO/PTTh nanokompozitine ait EDAX spektrumu ve nanokompozitinin içerdiği yüzde elementler Şekil 4.77 ve Çizelge 4.13’de verilmiştir. Yapıda %56,33 oranında kükürt bulunması politeriyofen polimerinin rGO tabakası üzerine başarılı bir şekilde tutunduğunun kanıtıdır.

**Çizelge 4.13.** rGO/PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	S /%	Toplam /%
rGO/PTTh	24,15	19,52	56,33	100,00

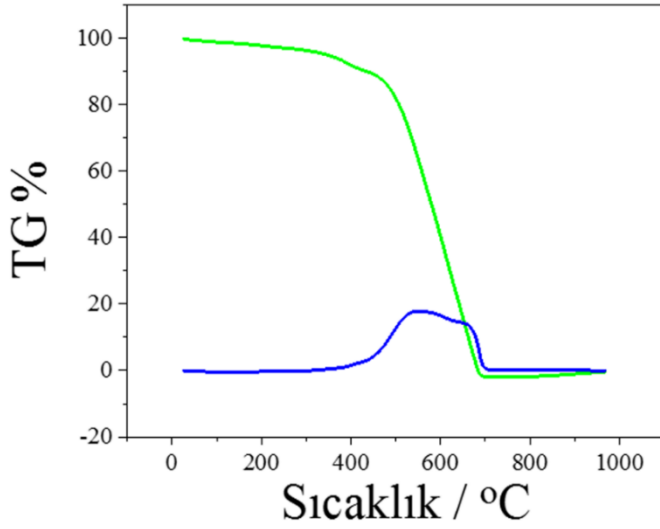
#### 4.7.3. rGO/PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü

rGO/PTTh nanokompozitinin karakterizasyonu için yapılan FTIR ölçümü sonucunda elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.78’de gösterilmiştir. Spektrumda tiyofen halkasından kaynaklanan pikler, 684  $\text{cm}^{-1}$ ’de C-S-C deformasyon bandını (Balakrishnan, Manish ve Subramania, 2014), 785  $\text{cm}^{-1}$  C-S gerilme titreşimlerini (Jeon, Yang, Lee ve Im, 2010), 829  $\text{cm}^{-1}$  C-H tiyofenin aromatik titreşim bandlarını (Patil, Jagadale ve Lokhande, 2012) ve 1424  $\text{cm}^{-1}$  ise C=C simetrik tiyofen halkasının titreşim bandlarını temsil eder. 1200  $\text{cm}^{-1}$  rGO’nun yapısında bulunan epoksi halkasındaki C-O asimetrik gerilmesini (Moghayedi vd., 2017), 1066  $\text{cm}^{-1}$  C-C veya C-H gerilme titreşimlerini (Low vd., 2015; Wang vd., 2016) ve 1490  $\text{cm}^{-1}$  ise grafenin yapısındaki C=C gerilme titreşimini temsil eder (Wang vd., 2016).



**Şekil 4.78.** rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.

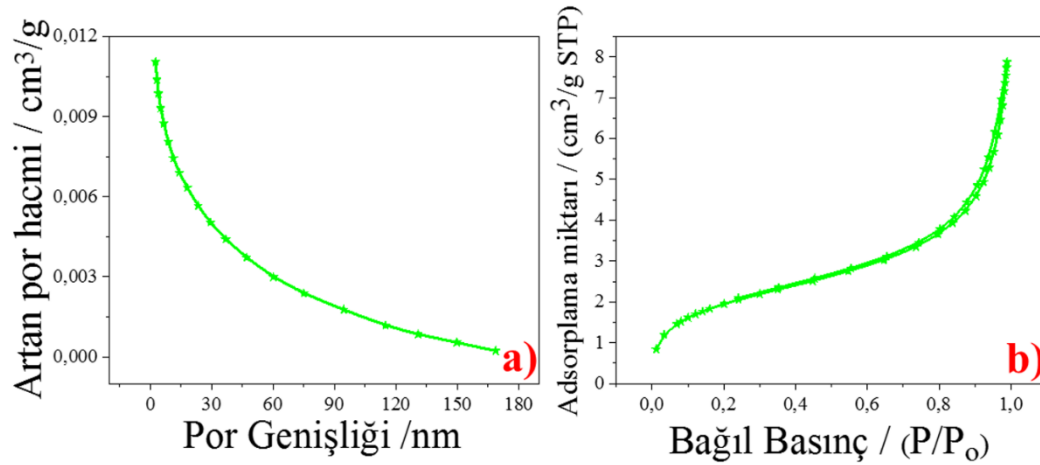
#### 4.7.4. rGO/PTTh nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü



Şekil 4.79. rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

rGO/PTTh nanokompozitine ait TGA-DTA spektrumu Şekil 4.79’da gösterilmiştir. TGA-DTA spekturumunda sıcaklık 362,38°C’ye getirildiğinde rGO/PTTh nanokompozitinin başlangıç kütlelerinin %94,07’sinin koruduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık 486,32°C’ye getirildiğinde ise kütle kaybında %13,77 olduğu saptanmıştır. Bu sıcaklıktan itibaren kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Literatürde bunun nedeni 450 ile 1000°C arasındaki kütle kaybının polimer omurgasında meydana gelen termal kırılmalardan kaynaklandığı belirtilmiştir (Abdiryim, Jamal, Zhao, Awut ve Nurulla, 2010).

#### 4.7.5. rGO/PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü



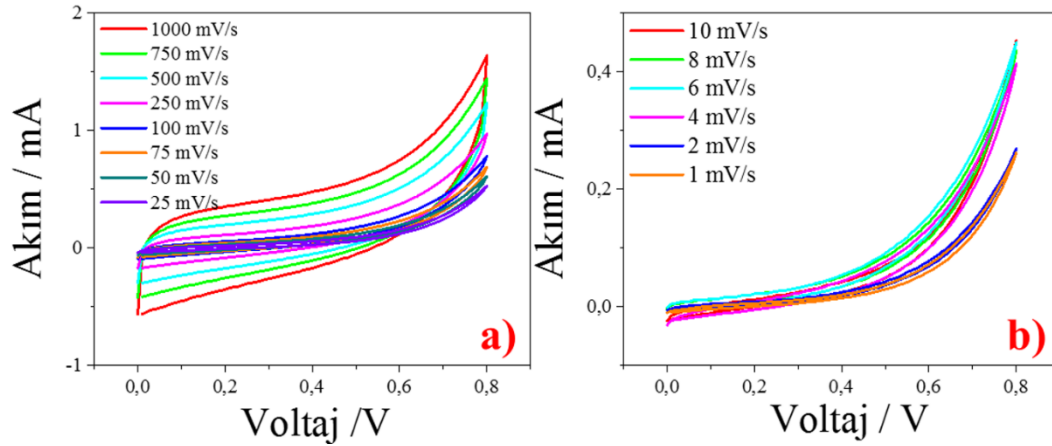
Şekil 4.80. rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

rGO/PTTh nanokompoziti için yapılan BET yüzey ölçümü analizi grafikleri ve analize ait veriler Şekil 4.80 ve Çizelge 4.14’de verilmiştir. rGO/PTTh nanokompozitine ait yüzey alanı 7,25 m<sup>2</sup>/g olarak bulunurken, nanokompozitinin sahip olduğu por genişliği 6,28 nm olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.14.** rGO/PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

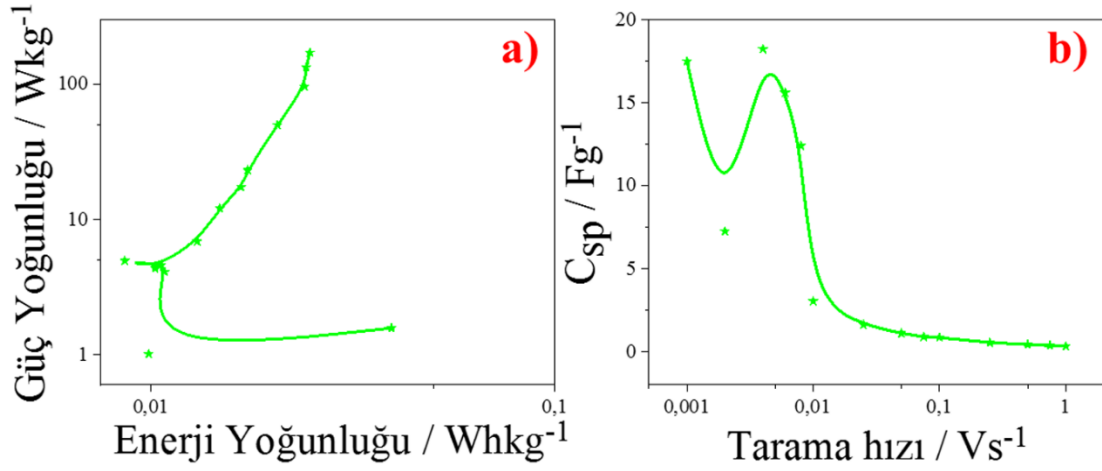
Kullanılan Parametreler	rGO/PTTh
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	7,25
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,011
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	6,28

#### 4.7.6. rGO/PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü



**Şekil 4.81.** rGO/PTTh nanokompozitinden elde edilen a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

rGO/PTTh nanokompozitinin DV ölçümü sonucunda DV eğrileri Şekil 4.81’de verilmiştir. Eğrilere bakıldığında, ideal dikdörtgensel şekilden saptığı görülmektedir.

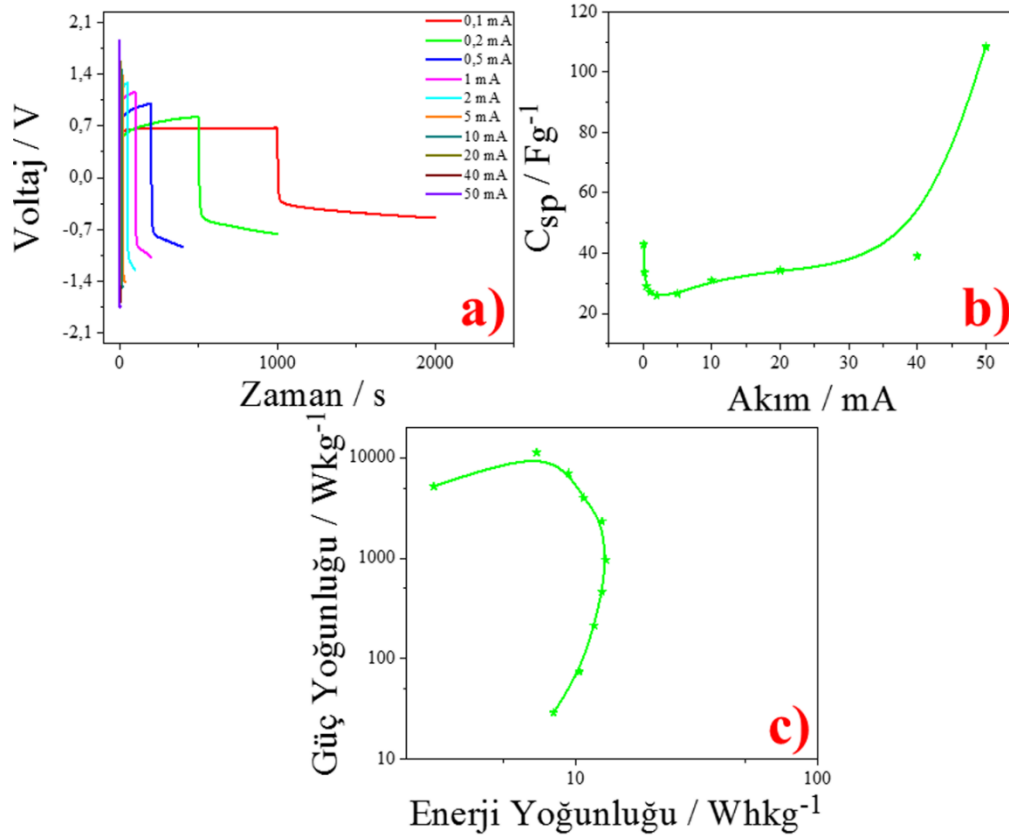


**Şekil 4.82.** rGO/PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen **a)** Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi **b)** Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi.

rGO/PTTh nanokompozitinin enerji- güç yoğunluğu ve tarama hızına karşı elde edilen spesifik kapasitans değerleri Şekil 4.82’de gösterilmiştir. Elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri 4 mV/s tarama hızında C<sub>sp</sub>= 18,23 F/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca belirlenen en yüksek enerji yoğunluğu 1 mV/s tarama hızında E= 0,039 Wh/kg ve en yüksek güç yoğunluğu 1000 mV/s tarama hızında P= 171,39 W/kg’dir.

#### 4.7.7. rGO/PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü

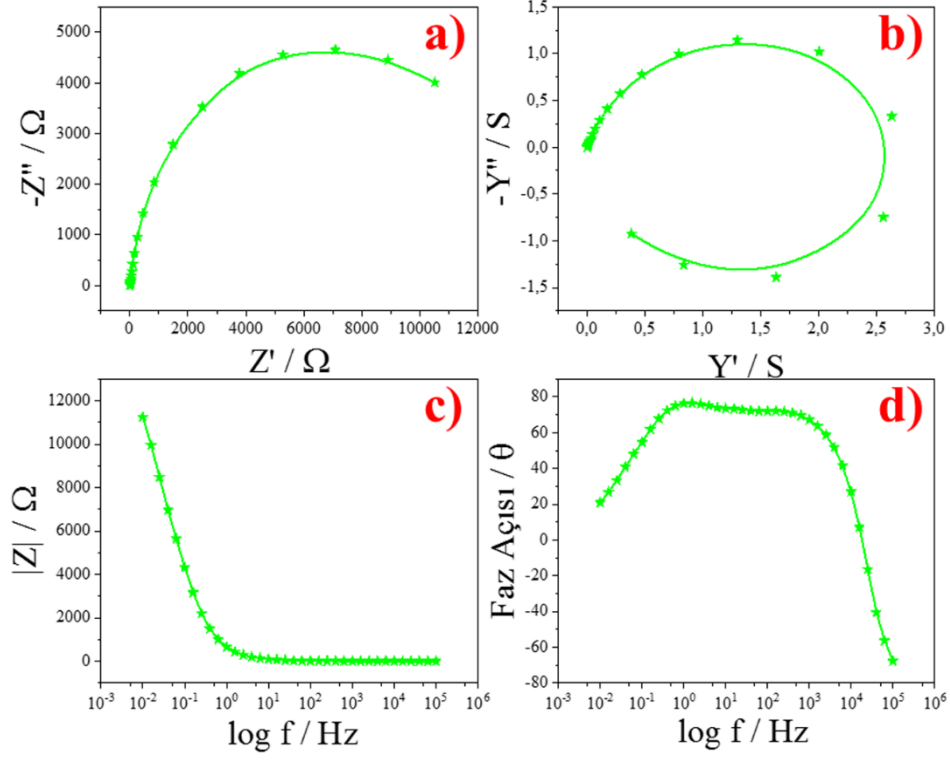
rGO/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen grafikler Şekil 4.83’de verilmiştir. GCD eğrilerinin üçgen şeklinden saptığı görülmektedir. Ayrıca elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri 50 mA akımda C<sub>sp</sub>= 108,43 F/g olduğu bulunmuştur. Elde edilen en yüksek enerji ve güç yoğunluğu ise sırasıyla, 2 mA akım altında E= 13,31 Wh/kg ve 50 mA akım altında P= 5187,5 W/kg olarak belirlenmiştir. rGO/PTTh nanokompoziti için belirlenen en düşük ESR değeri ise 50 mA akım altında R=31,17 Ω’dur.



**Şekil 4.83.** rGO/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen a) 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri b) Akım- $C_{sp}$  eğrisi c) E-P (Ragone) eğrisi.

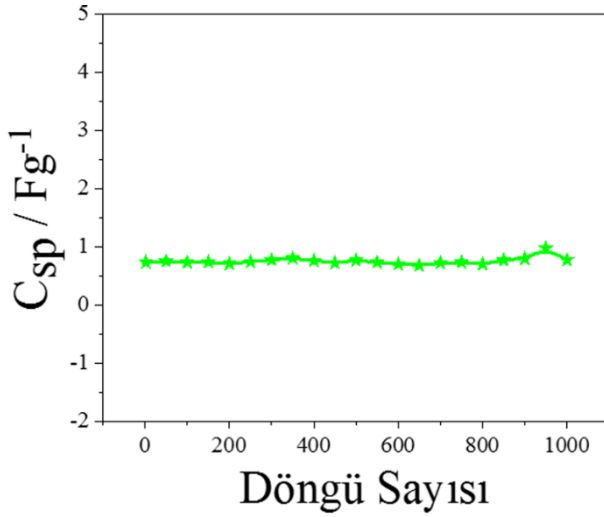
#### 4.7.8. rGO/PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü

rGO/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümleri sonucu elde edilen grafikleri Şekil 4.84'de gösterilmiştir. rGO/PTTh nanokompozitinin sahip olduğu Nyquist grafiğinde eğrinin yarım daire şeklinde olduğu görülmektedir. Bu da nanokompozitin dirençli bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Ayrıca EİS ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek spesifik ve çift katman kapasitansları sırasıyla  $C_{sp}= 1,98$  F/g ve  $C_{dl}= 0,762$  F/g olarak bulunmuştur. Bunun dışında rGO/PTTh için bulunan iletkenlik değeri  $Y= 1,13$  S iken, sahip olduğu faz açısı  $\theta= 76,62^\circ$  olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.84.** rGO/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, **a)** Nyquist eğrisi **b)** Admittans grafiği **c)** Bode–magnitude eğrisi **d)** Bode-faz eğrisi.

#### 4.7.9. rGO/PTTh nanokompozitinin Stabilité Ölçümü



**Şekil 4.85.** rGO/PTTh nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

rGO/PTTh nanokompozitinin DV metodu kullanılarak gerçekleştirilen 1000 döngülü döngü kararlılığı testi sonucunda elde edilen grafiği Şekil 4.85’de verilmiştir. rGO/PTTh nanokompozitinin sahip olduğu döngü kararlılığının 1000 döngü sonunda %105,33 olduğu

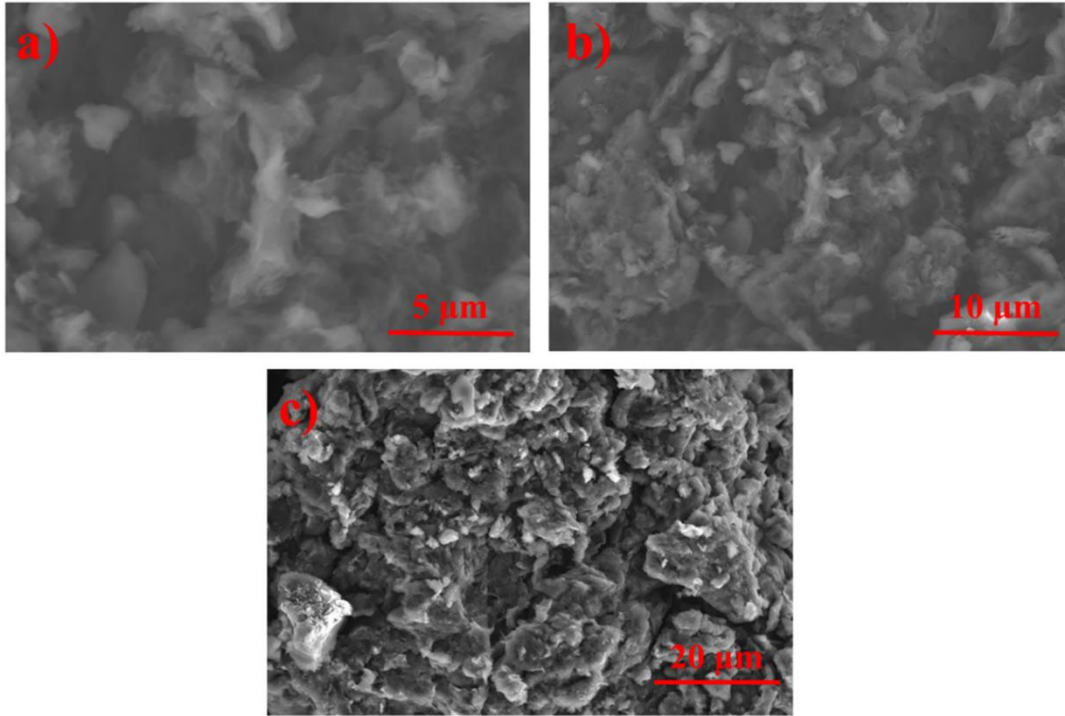


saptanmıştır. Bu da politertiyofenin yapıya girişiyle yapıda daha fazla kararlılığa neden olduğunun göstergesidir.

#### 4.8. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi

63,2 mg KMnO<sub>4</sub> ve 14,8 mg NH<sub>4</sub>F bir beher içerisinde 50 ml destile su ile çözüldü. Ardından çözelti bir autoklava aktarıldı ve 180°C’de 48 saat boyunca hidrotermal işleme maruz bırakıldı. Elde edilen MnO<sub>2</sub>’den 20 mg alındı ve 400 ml asetonitril içerisinde çözüldü. 100 mg TTh monomeri çözeltiye eklendi ve 3 saat buz banyosu içerisinde sonikasyon cihazında dispers olması sağlandı. Ardından 650 mg susuz FeCl<sub>3</sub>, 400 ml asetonitril içerisinde çözüldü ve başlatıcı olarak kullanıldı. Başlatıcı çözeltisi monomer çözeltisi içerisinde damla damla eklendi. Ekleme işlemi sonlandıktan sonra, polimerizasyonun %100 sağlanabilmesi için karıştırmaya 24 saat daha devam edildi. Elde edilen MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti süzüldü ve çeşitli çözücülerle yıkandıktan sonra, 60°C’de 24 saat kurutuldu.

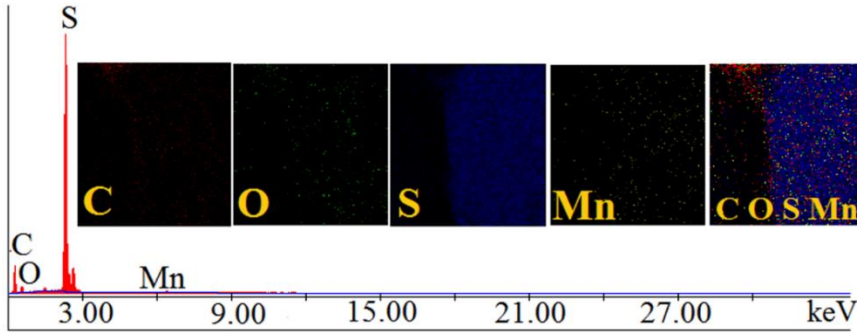
##### 4.8.1. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü



**Şekil 4.86.** MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen SEM görüntüleri, a) 5 µm b) 10 µm c) 20 µm.

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.86’da verilmiştir. Görüntülerde PTTh polimeri yüzeyi tamamen kapladığı için MnO<sub>2</sub>’nin nanorodların yapısı görülmemektedir.

#### 4.8.2. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EDX Ölçümü



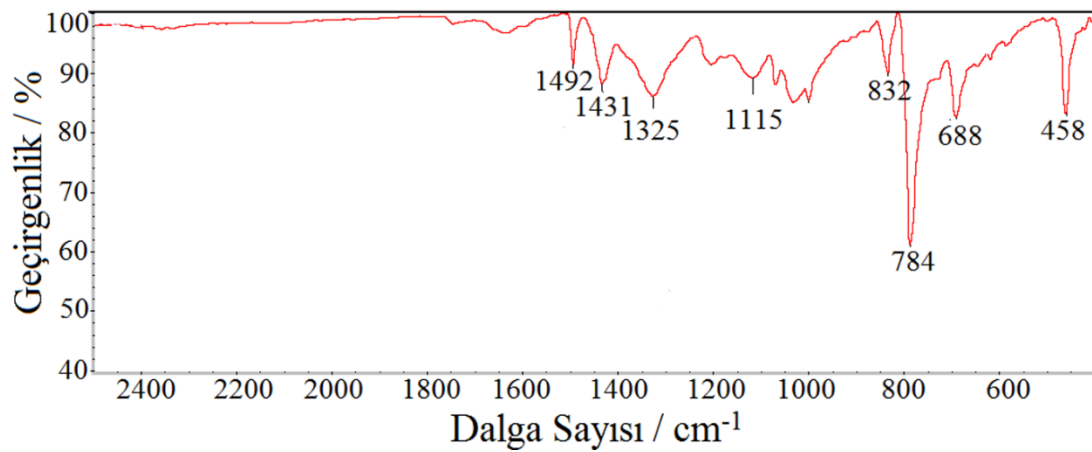
Şekil 4.87. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin 20 µm boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumu ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitine ait EDAX spektrumu ve nanokompozitinin içerdiği yüzde elementler Şekil 4.87 ve Çizelge 4.14’de verilmiştir. Yapıda politertiyofen polimerinin fazla yapıya girmesiyle Mn miktarında düşüş yaşandığı görülmektedir.

Çizelge 4.15. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Madde	C /%	O /%	S /%	Mn /%	Toplam /%
MnO <sub>2</sub> /PTTh	70,21	11,43	18,31	0,05	100,00

#### 4.8.3. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü

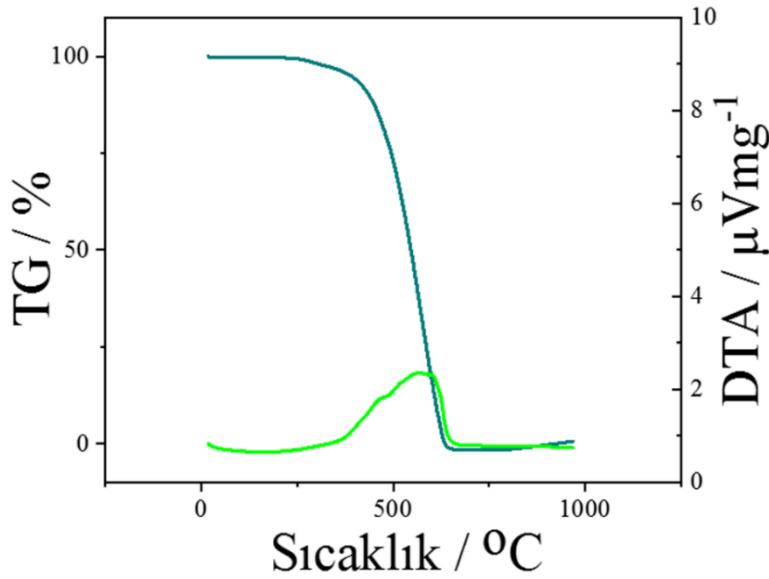


Şekil 4.88. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinden elde edilen FTIR spektrumu.

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin sahip olduğu FTIR spektrumu Şekil 4.88’de gösterilmiştir. Yapıda MnO<sub>2</sub>’den kaynaklı olarak ortaya çıkan pik 458 cm<sup>-1</sup>’de Mn-O gerilme

titreşimi olarak bulunmaktadır (Karthick vd., 2019; Jamal vd., 2016). Spektrumda görülen diğer piklerin hepsi PTTh polimerinin yapısından kaynaklanır. Bu piklerden  $688\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-S-C deformasyon bandını (Balakrishnan vd., 2014),  $784\text{ cm}^{-1}$ 'deki band C-S gerilme titreşimlerini (Jeon vd., 2010) gösterirken  $832\text{ cm}^{-1}$ 'deki band ise aromatik C-H titreşimlerini (Patil vd., 2012) gösterir. Ayrıca  $1115\text{ cm}^{-1}$  ve  $1325\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler C-C gerilme titreşimlerinin (Gadgil, Damlin, Aaritalo, Kankare ve Kvarnstrom, 2013; Low vd., 2015),  $1431\text{ cm}^{-1}$  ve  $1492\text{ cm}^{-1}$  ise C=C gerilme titreşimlerinin (Wang vd., 2016) varlığını doğrular.

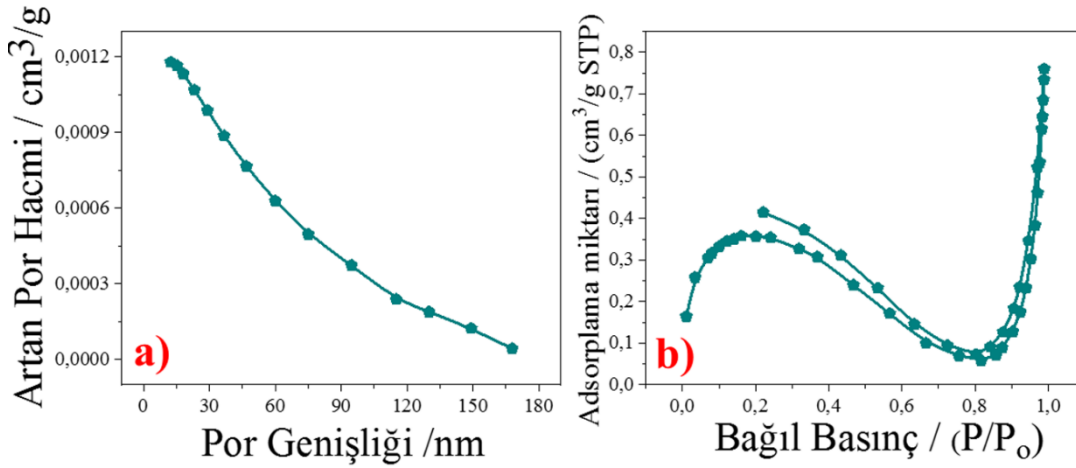
#### 4.8.4. $\text{MnO}_2/\text{PTTh}$ nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü



Şekil 4.89.  $\text{MnO}_2/\text{PTTh}$  nanokompozitinden elde edilen TGA-DTA spektrumu.

$\text{MnO}_2/\text{PTTh}$  nanokompozitinin TGA-DTA spektrumu Şekil 4.89'da gösterilmiştir.  $\text{MnO}_2$  yapıya termal açıdan kararlılık sağlar. Bu nedenle  $417,23^\circ\text{C}$ 'ye kadar  $\text{MnO}_2/\text{PTTh}$  nanokompozitinde sadece %6,2'lik bir kütle kaybı gerçekleştiği görülür. Bu sıcaklıktan itibaren termal kararlılığında hızlı bir azalma meydana gelir ve sıcaklık  $691,24^\circ\text{C}$  olduğunda ortamda başlangıç kütlelerinin yalnızca %1,13'ü kalır.

#### 4.8.5. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü



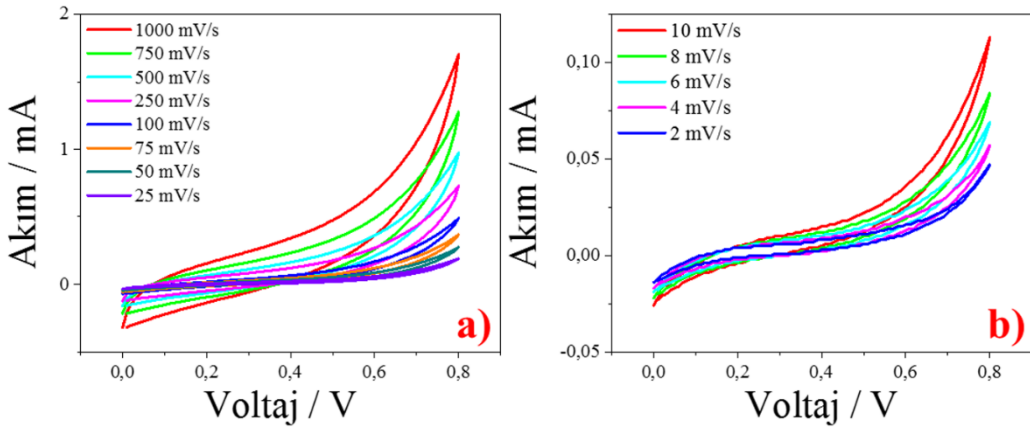
Şekil 4.90. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için yapılan BET yüzey ölçümü analizi grafikleri ve analize ait veriler Şekil 4.90 ve Çizelge 4.16’da verilmiştir. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitine ait yüzey alanı 1,26 m<sup>2</sup>/g olarak bulunurken, nanokompozitinin sahip olduğu por genişliği 3,15 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.16. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

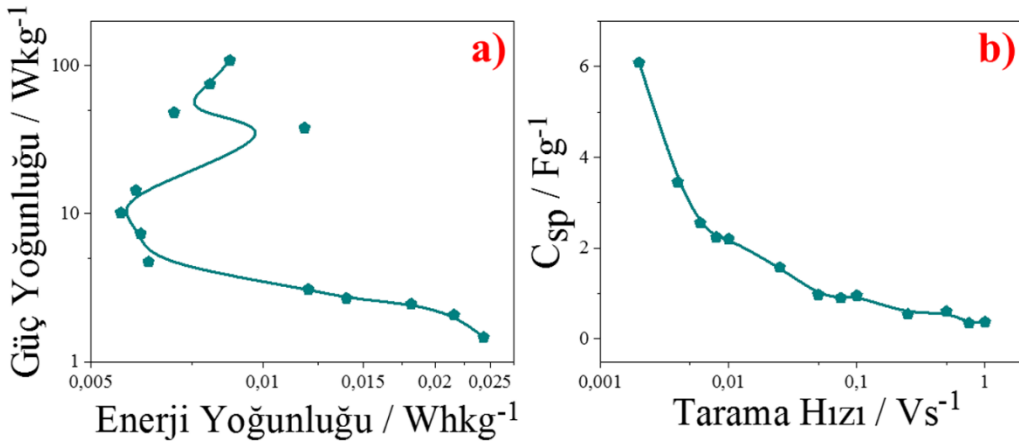
Kullanılan Parametreler	MnO <sub>2</sub> /PTTh
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	1,26
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,0011
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	3,15

#### 4.8.6. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü



Şekil 4.91. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinden elde edilen a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 2 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki alınan DV ölçümleri.

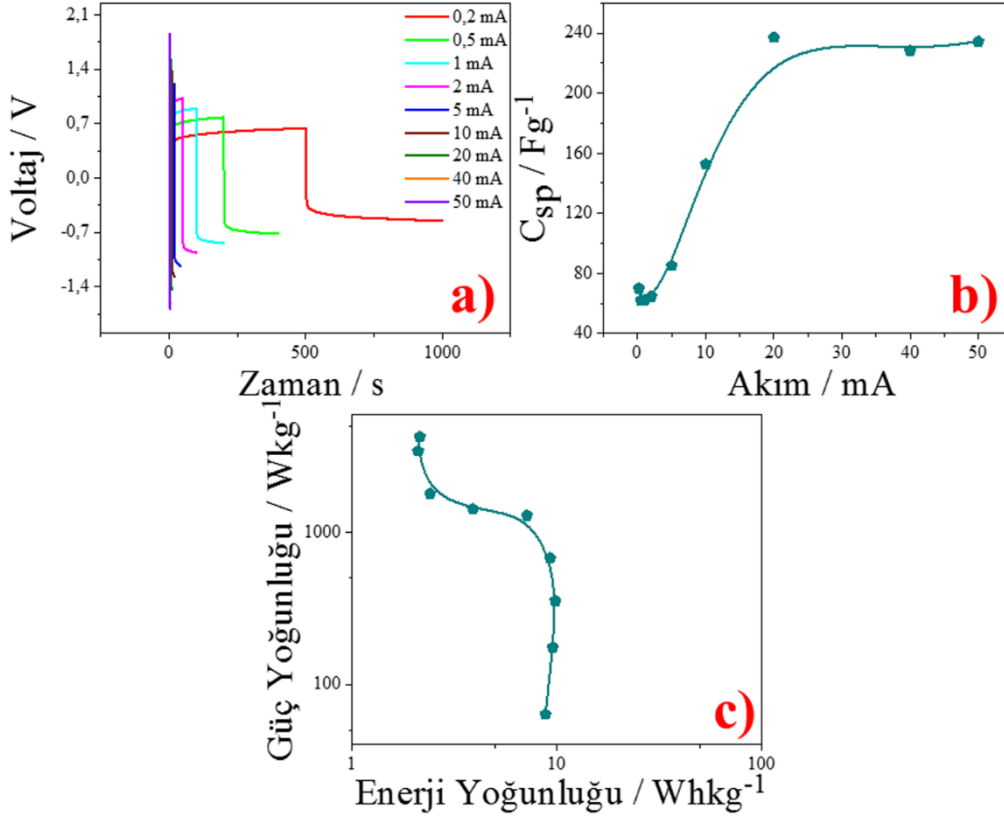
MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV ölçümleri sonucunda elde edilen DV eğrileri Şekil 4.91’de gösterilmiştir. Elde edilen eğrilerin dar olduğu görülmektedir.



Şekil 4.92. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen a) Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi b) Tarama hızı- C<sub>sp</sub> eğrisi.

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitine ait Ragone ve Tarama hızı- C<sub>sp</sub> grafikleri Şekil 4.92’de verilmiştir. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için elde edilen en yüksek spesifik kapasitans sonucu 2 mV/s tarama hızında C<sub>sp</sub>= 6,08 F/g olarak bulunurken, en yüksek enerji ve güç yoğunluğu sırasıyla 2 mV/s tarama hızında E= 0,024 Wh/kg ve 1000 mV/s tarama hızında P= 108,58 W/kg olarak belirlenmiştir.

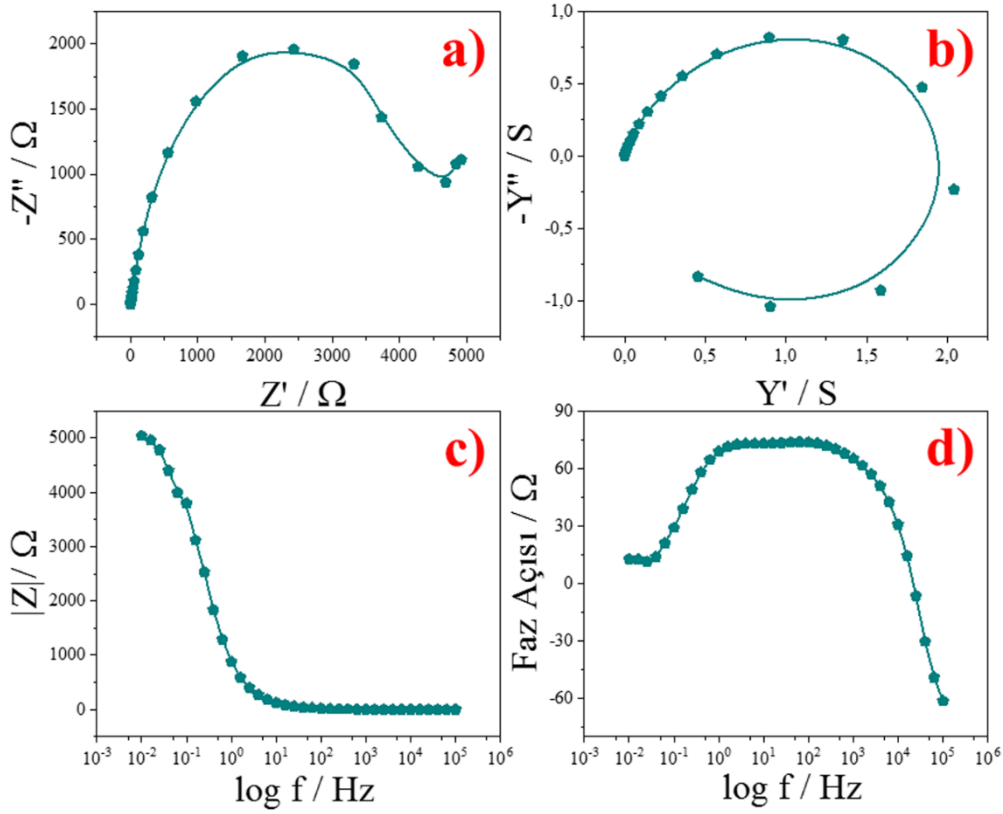
#### 4.8.7. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü



**Şekil 4.93.** MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen **a)** 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri **b)** Akım-C<sub>sp</sub> eğrisi **c)** E-P (Ragone) eğrisi.

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.93'de verilmiştir. GCD eğrilerinin üçgensel yapıdan saptığı görülmektedir. Ayrıca GCD metodu ile elde edilen en yüksek spesifik kapasitans 20 mA sabit akım altında C<sub>sp</sub>= 237,03 F/g olarak bulunmuştur. Ayrıca GCD metodu ile elde edilen en yüksek enerji yoğunluğu 1 mA sabit akım altında E= 9,81 Wh/kg iken, en yüksek güç yoğunluğu 50 mA sabit akım altında 4266,67 W/kg olarak tespit edilmiştir. GCD yöntemiyle MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin sahip olduğu en düşük ESR değeri ise R=32,89 Ω olduğu saptanmıştır.

#### 4.8.8. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü



Şekil 4.94. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Admittans grafiği c) Bode–magnitude eğrisi d) Bode-faz eğrisi.

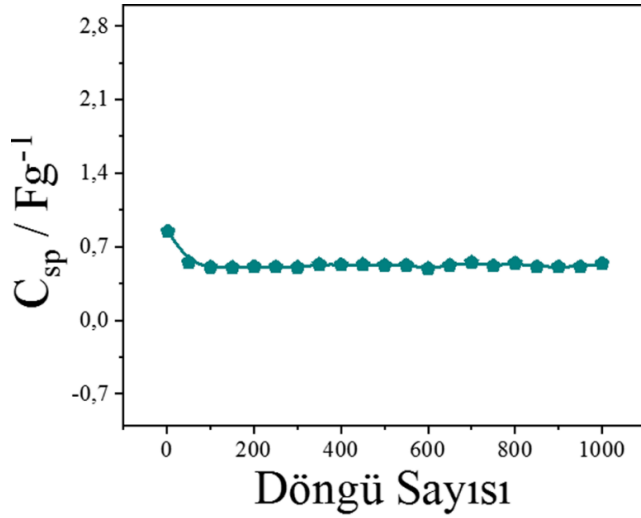
Şekil 4.94’de MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümleri sonucunda elde edilen grafikleri gösterilmiştir. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Nyquist grafiğinde yarım daire oluşturan bir davranış sergilediği yani nanokompozitin dirençli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=8,42$  F/g’dir. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için belirlenen çift katman kapasitansı ise  $C_{dl}=0,66$  F/g olarak bulunmuştur.

EİS ölçümleri kullanılarak ayrıca malzemenin iletkenliği ve faz açısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin iletkenliği  $Y=0,81$  S ve faz açısı  $\theta=72,1^\circ$  olarak belirlenmiştir.

#### 4.8.9. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Stabilité Ölçümü

MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV metodu ile 1000 döngüde gerçekleştirilen döngü kararlılığı testinin grafiği Şekil 4.95’de verilmiştir. Bunun sonucunda MnO<sub>2</sub>/PTTh

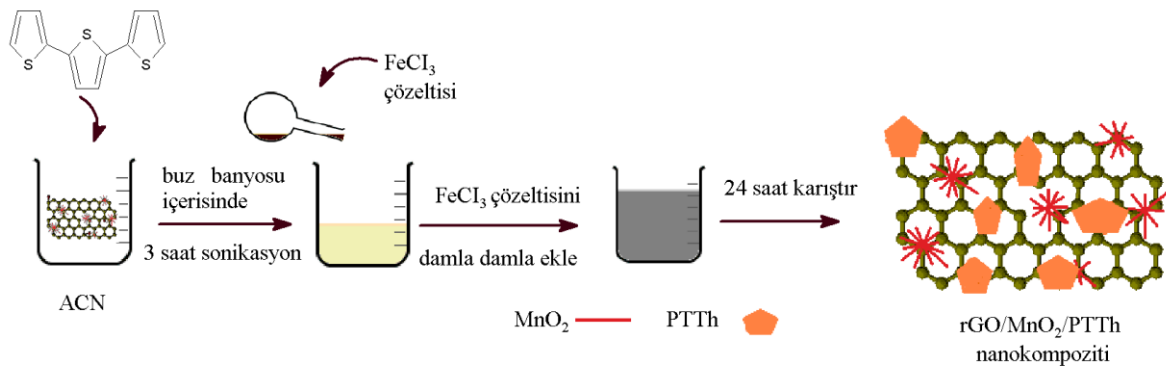
nanokompozitinin ilk döngüden sonra elde edilen kapasitansının %63,89'unu koruduğu saptanmıştır.



Şekil 4.95. MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

#### 4.9. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Sentez İşlemi

Üçlü nanokompozitin sentezi için hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanan rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompozitinden 20 mg alındı ve 400 ml asetonitril içerisinde çözüldü. Ardından karışıma buz banyosu altında 100 mg TTh monomeri eklendi ve süspansiyon üç saat boyunca sonike edilerek dispers olması sağlandı. Süspansiyona 650 mg susuz FeCl<sub>3</sub>'ün 400 ml asetonitril içerisinde hazırlanmış çözeltisi damla damla eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra, polimerizasyonun tamamen olması için karıştırmaya 24 saat boyunca devam edildi. Elde edilen rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti süzülde ve çeşitli çözücülerle yıkandıktan sonra 60°C'de 24 saat kurutuldu (Sivakkumara vd., 2009). rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin sentez prosedürü Şekil 4.96'da gösterilmiştir.

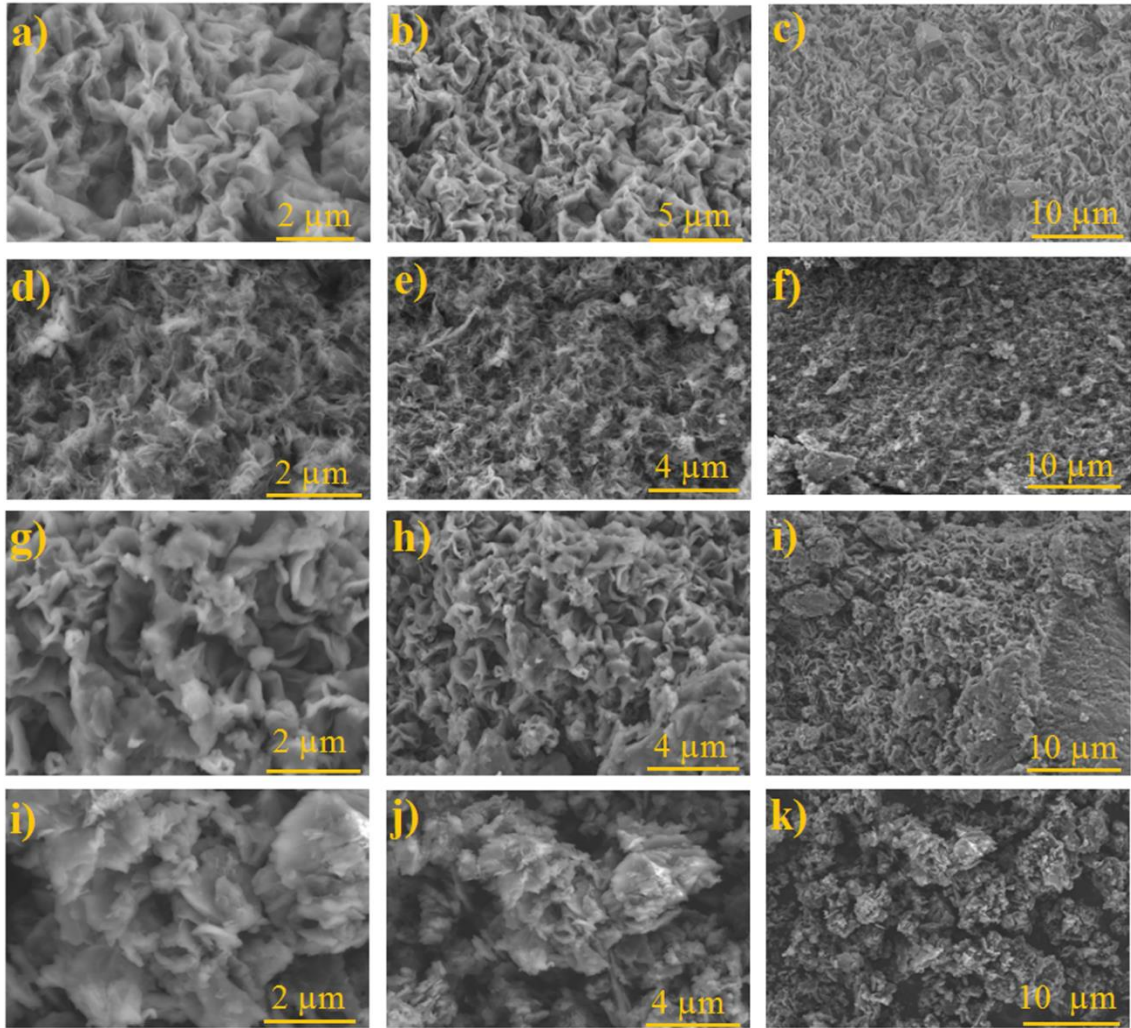


Şekil 4.96. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin sentez prosedürü.



#### 4.9.1. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin SEM Ölçümü

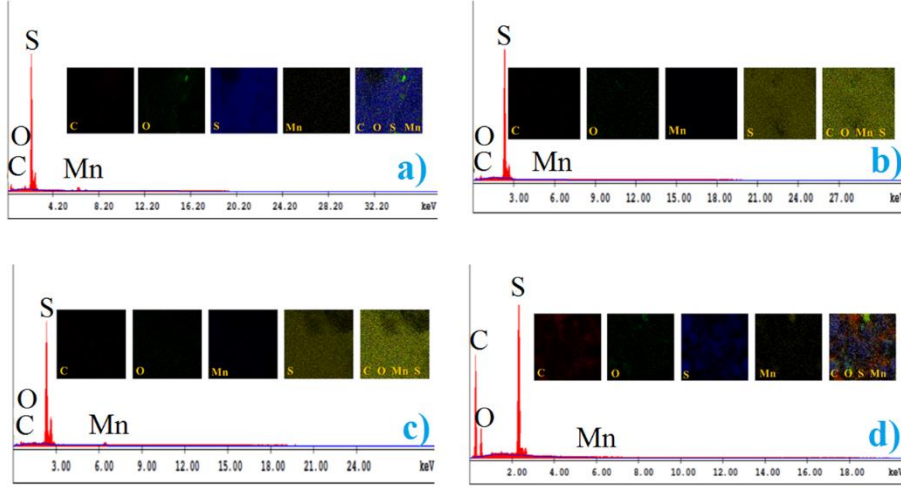
Hazırlanan malzemelerin yüzey mikro yapısı, elektrolit iyonlarının elektrot aktif madde içine sokulması/ayrılması yoluyla gerçekleşen elektrokimyasal performansta kilit rol oynar ( Singu ve Yoon, 2016). [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.97’de incelenmiştir. PTTh polimerinin oranı arttığında sahip olduğu püf püf görüntünün daha keskin bir görüntüye döndüğü görülmektedir. Ayrıca polimerin yüzeyi tamamen kaplamasından dolayı MnO<sub>2</sub>’nin nanorod yapısı SEM görüntülerinde görülmemektedir.



**Şekil 4.97.** rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, **a)** 2 μm **b)** 5 μm **c)** 10 μm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin, **d)** 2 μm **e)** 4 μm **f)** 10 μm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 oranındaki nanokompozitinin, **g)** 2 μm **h)** 4 μm **i)** 10 μm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin ve **j)** 2 μm **k)** 4 μm **l)** 10 μm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin SEM görüntüleri.

j) 4  $\mu\text{m}$  k) 10  $\mu\text{m}$  büyütme oranına sahip  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/5$  oranındaki nanokompozitinin SEM görüntüleri.

#### 4.9.2. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EDAX Ölçümü



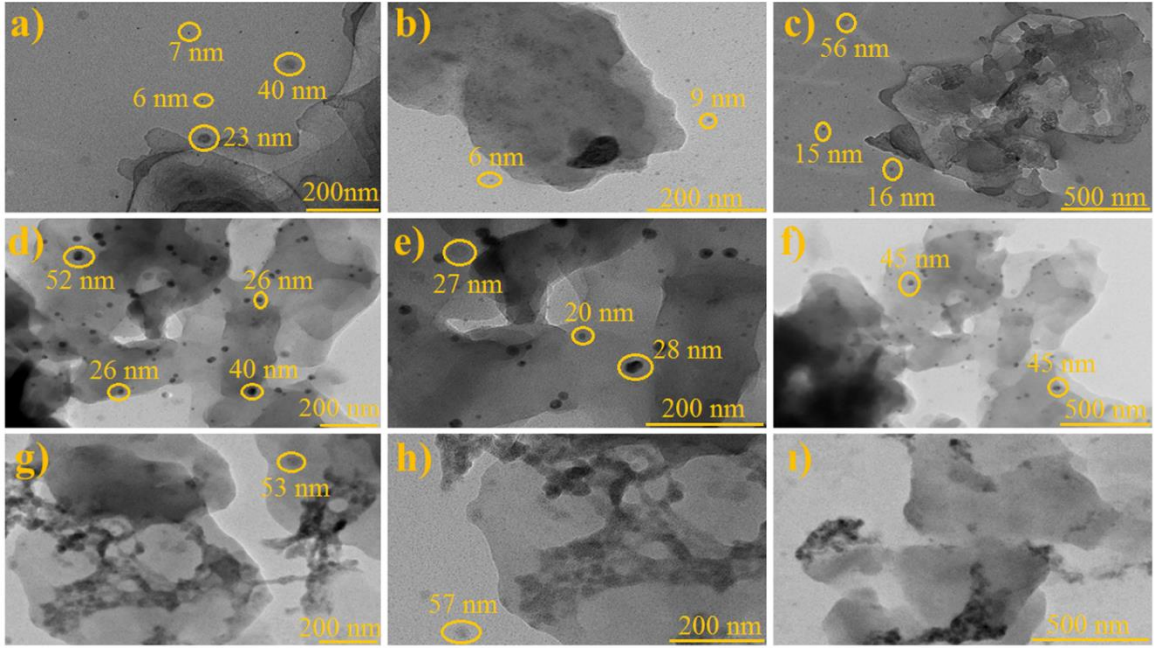
**Şekil 4.98.** a)  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1$  oranındaki b)  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/2$  oranındaki c)  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/3$  oranındaki d)  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin 20  $\mu\text{m}$  boyutunda elde edilmiş EDAX spektrumları ve alan görüntüleri (1000 x kV:30.0 Tilt:010000).

$[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerine ait EDAX spektrumları ve nanokompozitlerin içerdiği yüzde elementler Şekil 4.98 ve Çizelge 4.17’de verilmiştir. Yapıda politeriyofen polimerinin oranı arttıkça  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/5$  oranına kadar S miktarında artış olduğu görülmüştür.  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/5$  oranındaki nanokompozitte içerebileceği maksimum polimer miktarından fazlası konulduğundan dolayı S miktarında düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.17.** rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin içerdiği elementlerin bölgesel miktarları.

Parametreler	$[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o=$			
	1/1/1	1/1/2	1/1/3	1/1/5
C /%	15,18	4,87	3,46	48,97
O /%	34,16	2,67	2,10	7,92
Mn /%	0,42	2,61	4,30	3,93
S /%	50,24	89,95	90,14	39,16
Toplam /%	100,00	100,00	100,00	100,00

### 4.9.3. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin TEM Ölçümü



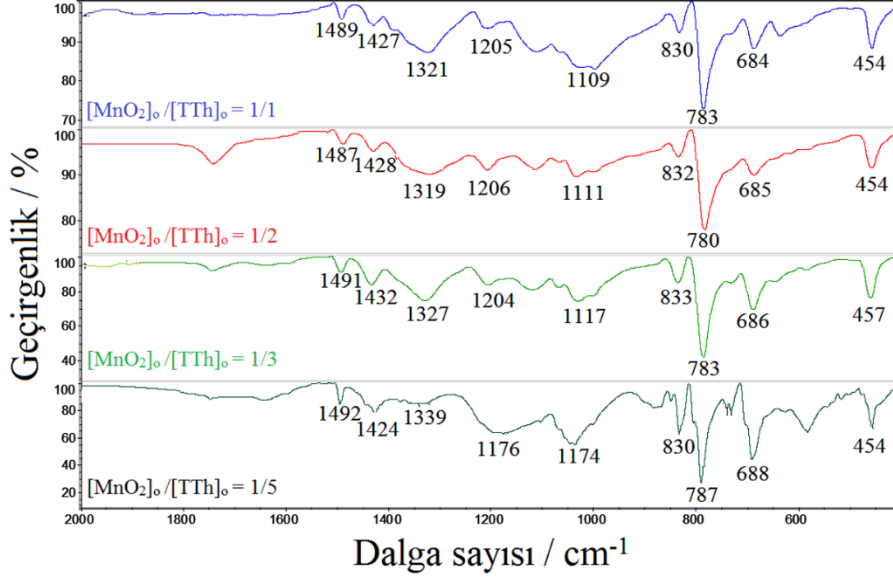
**Şekil 4.99.** rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin farklı büyütme oranları kullanılarak elde edilen, **a)** 200 nm **b)** 200 nm **c)** 500 nm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitinin, **d)** 200 nm **e)** 200 nm **f)** 500 nm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin, **g)** 200 nm **h)** 200 nm **i)** 500 nm büyütme oranına sahip [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki nanokompozitinin TEM görüntüleri.

[GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/3, 1/1/5 oranındaki nanokompozitlerinin TEM görüntüleri Şekil 4.99’da verilmiştir. Monomer oranı arttıkça polimerlerin ortalama çaplarında artma olduğu saptanmıştır. PTTh polimerinin ortalama çapları 5-60 nm arasında değişiklik göstermektedir.

### 4.9.4. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin FTIR Ölçümü

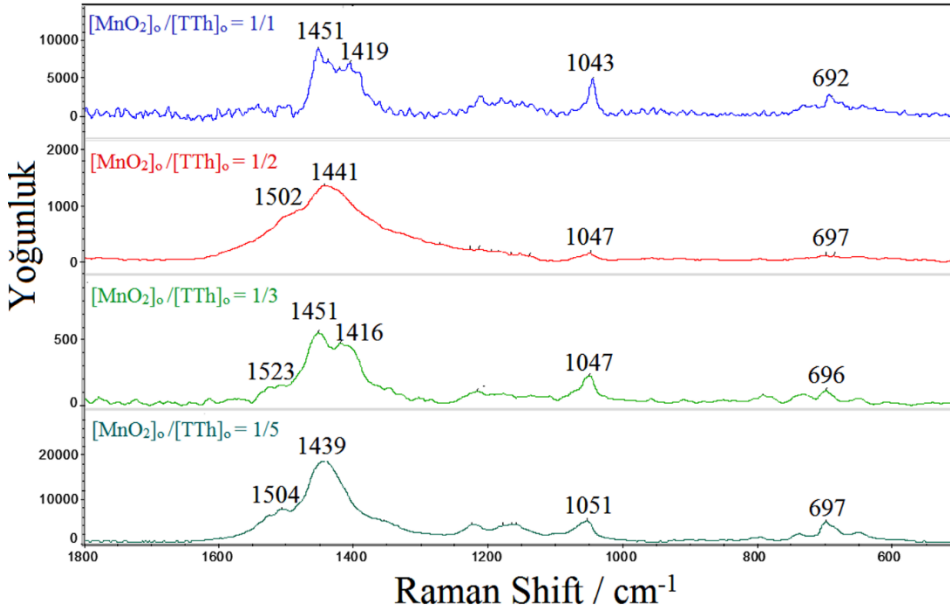
[GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3, 1/1/5 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.100’de gösterilmiştir. MnO<sub>2</sub>’ye ait olan pik Mn-O gerilme titreşimi olarak spektrumlarda 454 ve 457 cm<sup>-1</sup>’de görülmektedir (Karthick vd., 2019, Jamal vd., 2016). 680 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pik C-S-C deformasyon bandı pikidir (Balakrishnan vd., 2014). Ayrıca PTTh polimerinden dolayı ortaya çıkan pikler, 780 cm<sup>-1</sup> civarında C-S gerilme titreşimi (Jeon vd., 2010) ve 830 cm<sup>-1</sup> civarında aromatik C-H gerilme titreşimidir (Patil vd., 2012). Yapıdaki C-C gerilme titreşimleri 1100 cm<sup>-1</sup> civarında ve 1300 cm<sup>-1</sup> civarında görülmektedir (Gadgil vd., 2013; Low vd., 2015). 1420 ve 1480 cm<sup>-1</sup> civarında ise C=C gerilme titreşimleri olarak belirlenmiştir (Moghayedi vd.,2017; Wang vd., 2016).

rGO'nun tam olarak indirgenmediği ise 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında epoksinin C-O asimetrik gerilmesinden anlaşılmaktadır (Moghayedi vd., 2017).



Şekil 4.100.  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden elde edilen FTIR spektrumu.

#### 4.9.5. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Raman Ölçümü

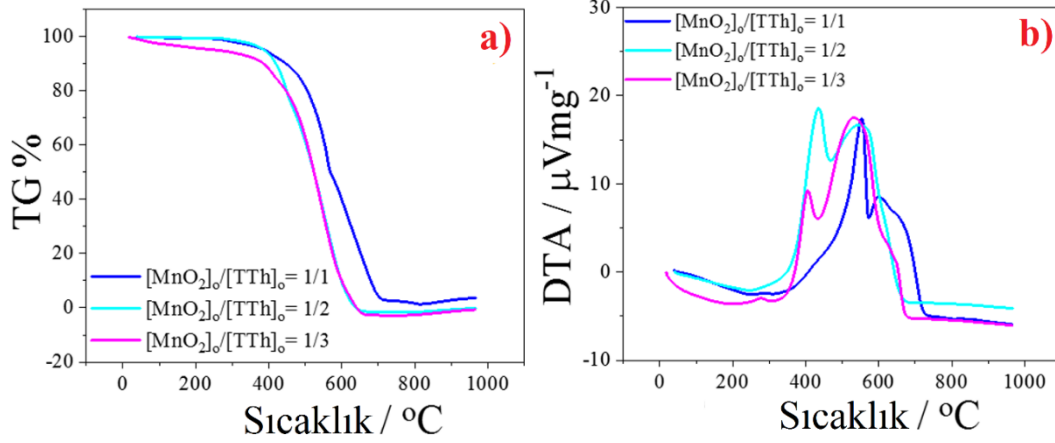


Şekil 4.101.  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden elde edilen Raman spektrumu.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin sahip olduğu raman spektrumları Şekil 4.101'de gösterilmiştir. MnO<sub>2</sub>'nin birnessite yapısı 690  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmektedir (Dubai vd., 2010).

1500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen G bandı ise  $\text{sp}^2$  karbon atomlarının birinci  $\text{E}_{2g}$  fonon saçılmasına karşılık gelirken (Huang vd., 2018), 1400 ve 1000  $\text{cm}^{-1}$  civarında C-C gerilme bandlarının pikleri görülür.

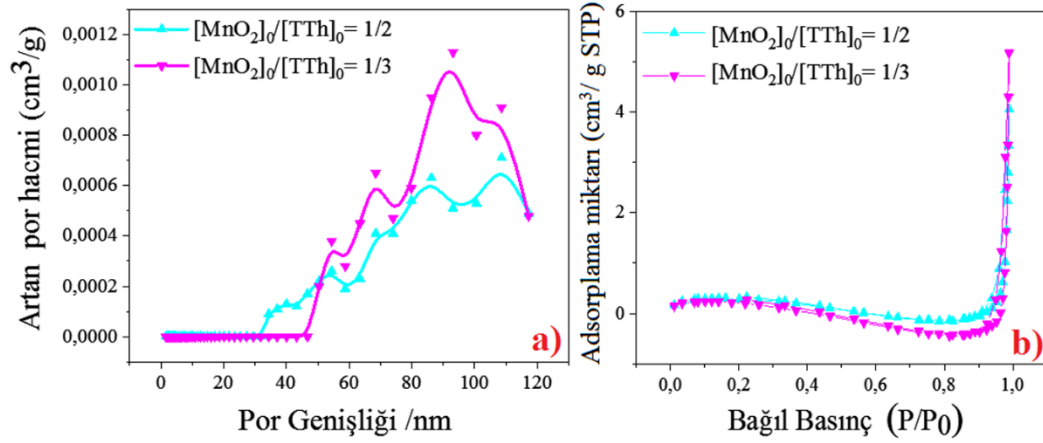
#### 4.9.6. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin TGA-DTA Ölçümü



**Şekil 4.102.** [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden elde edilen a) TGA b) DTA spektrumu.

[GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden elde edilen TGA-DTA spektrumları Şekil 4.102’de gösterilmiştir. Literatürde, politertiyofenin erime noktası yaklaşık olarak 95 °C olarak belirtmiştir ve polimer ancak bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda çok düşük buhar basıncı gösterir (Kolodziejczyk, Winther-Jensen, Kerr, Firbas ve Winther-Jensen, 2015). Yapıya rGO ve MnO<sub>2</sub>’nin girmesiyle beraber termal kararlılığında artış olduğu saptanmıştır. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompoziti sıcaklık 351,43°C’ye getirildiğinde yalnızca kütesinin % 4,13’ünü kaybettiği, [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 oranındaki nanokompozitinin ise 337,75°C sıcaklıkta kütesinin % 2,29’ünü kaybettiği belirlenirken son olarak [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranındaki nanokompozitinin 307,38°C’de kütesinin yalnızca % 3,93’ünü kaybettiği saptanmıştır. Bu sıcaklıklardan itibaren kütle kaybı nanokompozitlerin hepsi için hızlanmıştır. Bunun nedeni polimer zincirinde meydana gelen bozunmalardan dolayı olduğu düşünülmektedir.

#### 4.9.7. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin BET Yüzey Analizi Ölçümü



Şekil 4.103. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinden elde edilen a) gözenek büyüklüğü dağılımı, b) Nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için yapılan BET yüzey ölçümü analizi grafikleri ve analize ait veriler Şekil 4.103 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir. [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2, 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerine ait yüzey alanları sırasıyla 0,99 ve 0,61 m<sup>2</sup>/g olarak bulunurken, nanokompozitlerin sahip olduğu por genişlikleri 13,88 ve 25,43 nm olarak belirlenmiştir.

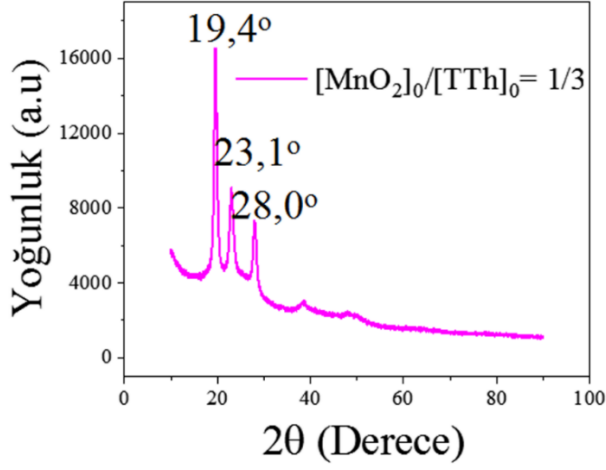
Çizelge 4.18. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin BET ölçümü ile belirlenen parametreleri.

Kullanılan Parametreler	[GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> =	
	1/1/2	1/1/3
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	0,99	0,61
P / P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984	0,984
Bulunan gözenek Hacmi	0,0035	0,0039
4V/A BET tarafından belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (nm)	13,88	25,43

#### 4.9.8. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin XRD Ölçümü

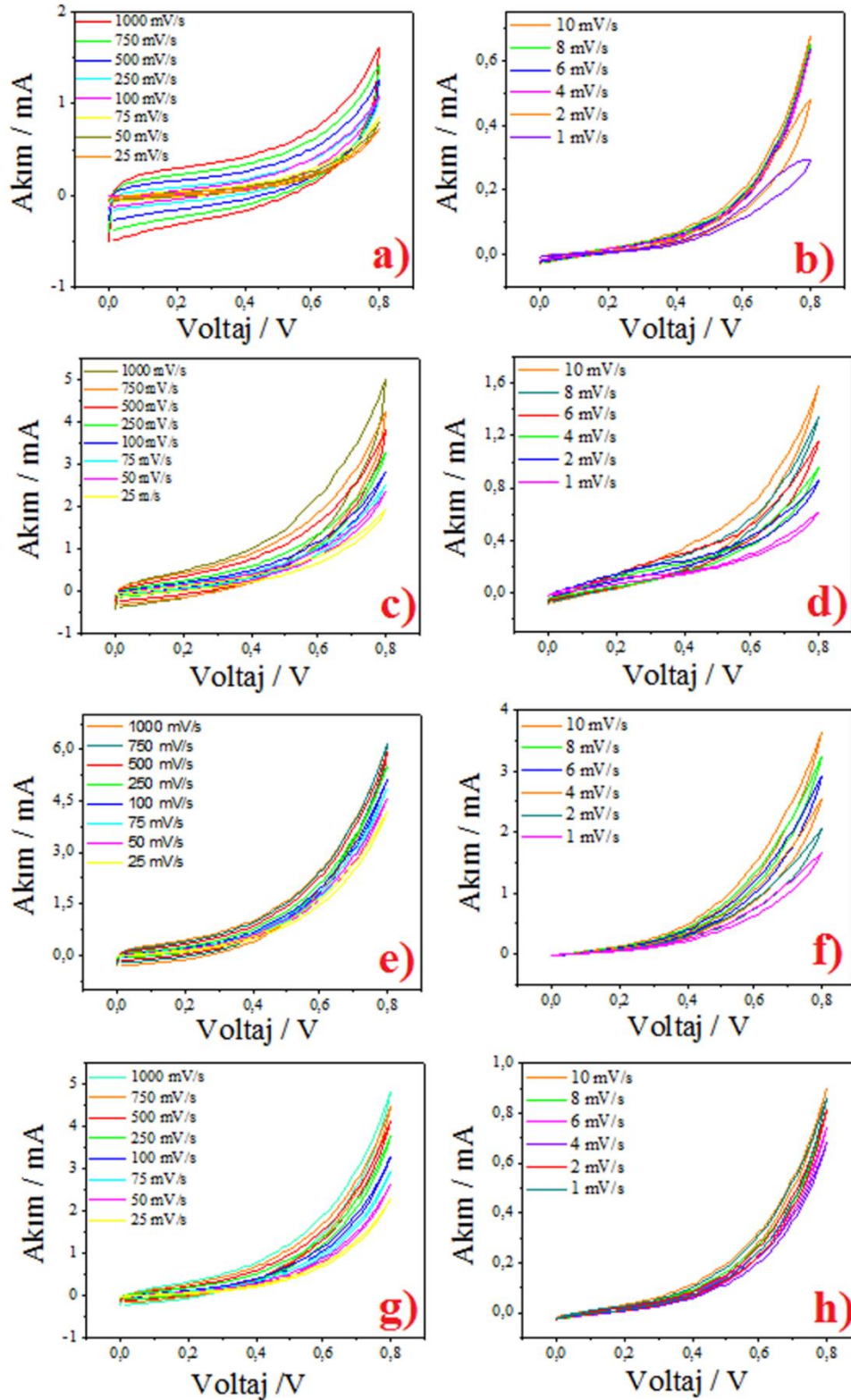
[GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin XRD spektrumu Şekil 4.104’de verilmiştir. Yapılan literatür taramalarında 2θ=26,42°’da zirve rGO formasyonuna ait olduğu belirtilmiştir (Zhang, Cao, Yue, Zhang ve Qu, 2012).

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinde bu zirve  $2\theta=23,1^\circ$ 'de görülmektedir. Bununla birlikte,  $2\theta= 19,4^\circ$  politiyofen zirvesini yani nanokompozit yapıya polimerin girişini doğrular (Wakeham, Donne, Belcher ve Dastoor, 2008). Ayrıca  $2\theta= 28,0^\circ$ 'deki pik, MnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının rGO nanotabakaları üzerinde bulunduğunu ve genellikle  $\alpha$ -kristalografik formuna sahip olduğunu doğrular (Li vd., 2014).



**Şekil 4.104.** [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinden elde edilen XRD spektrumu.

#### 4.9.9. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV Ölçümü

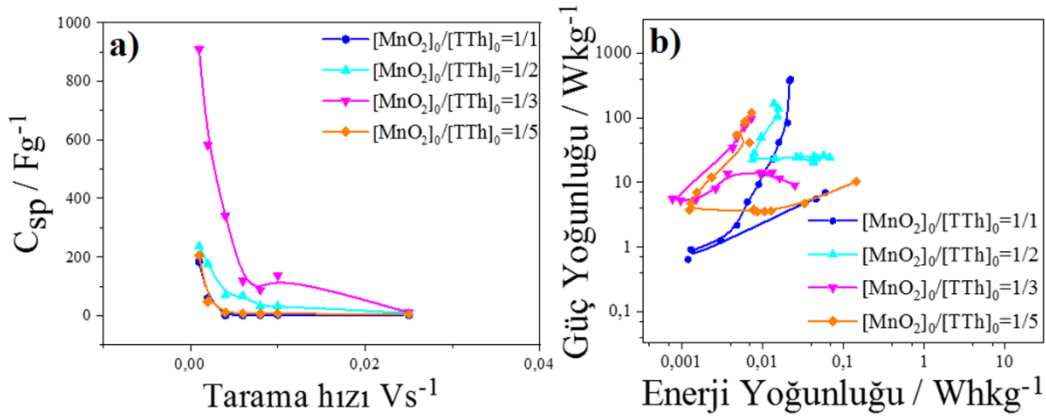


Şekil 4.105. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden a) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki b) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 1 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranının c) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki d) 10 mVs<sup>-1</sup> ile 1 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 oranının e) 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası



tarama hızlarındaki **f)** 10 mVs<sup>-1</sup> ile 1 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranının **g)** 1000 mVs<sup>-1</sup> ile 25 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki **h)** 10 mVs<sup>-1</sup> ile 1 mVs<sup>-1</sup> arası tarama hızlarındaki [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranının DV ölçümleri.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak 1-1000 mV/s tarama hızlarında elde edilen DV eğrileri Şekil 4.105’de verilmiştir. Eğrilerin genişlikleri benzerlik göstermektedir. Fakat en yüksek akım seviyesi [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranına sahip nanokompozitte bulunmuştur. Bu da en yüksek spesifik kapasitansın bu oranda olabileceğini gösterir.



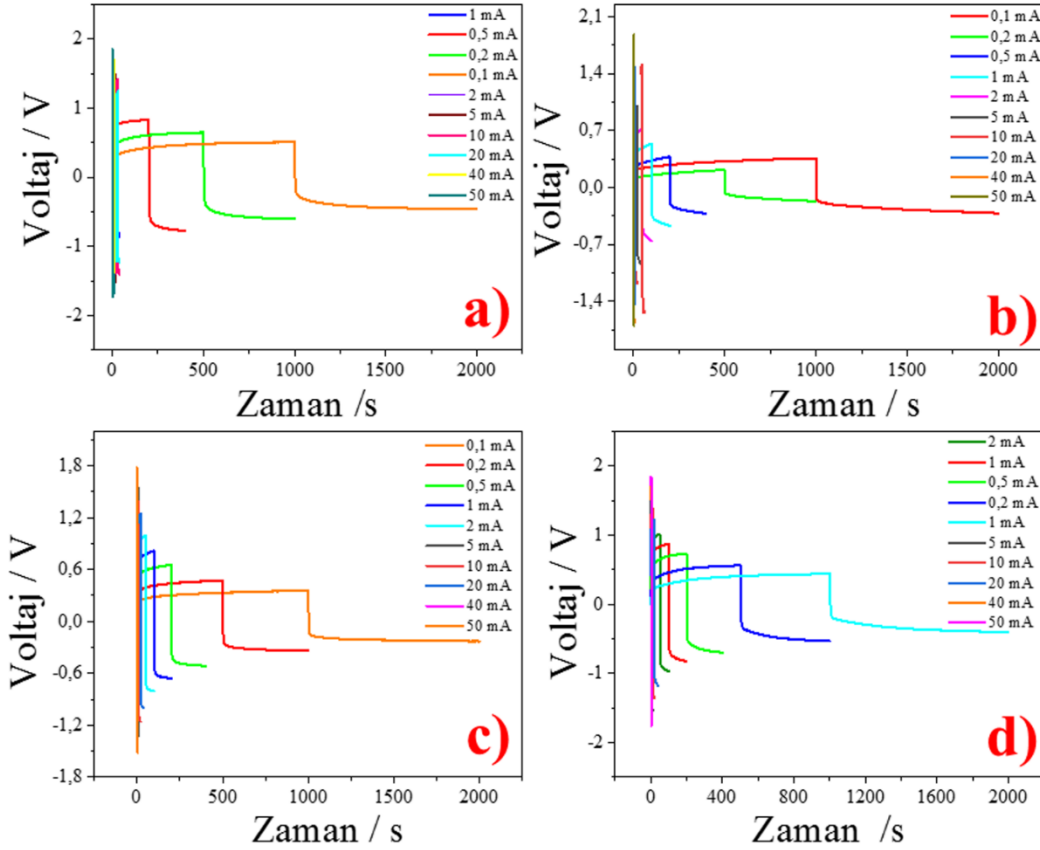
**Şekil 4.106.** [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranına sahip rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV ölçümlerinden elde edilen **a)** Tarama hızı-  $C_{sp}$  eğrisi **b)** Enerji-güç yoğunluğu (Ragone) eğrisi.

Bütün rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için elde edilen tarama hızı- $C_{sp}$  eğrileri ve Ragone eğrileri Şekil 4.106’da gösterilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 oranına sahip nanokompozitte 1 mV/s tarama hızında  $C_{sp}$  = 908,85 F/g olarak bulunmuştur. Diğer nanokompozitlerin belirlenen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla  $C_{sp}$  = 184, 236 ve 206,55 F/g’dir.

Enerji-Güç yoğunluğu grafiğinden elde edilen verilere göre en yüksek enerji yoğunluğu [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranında E= 0,143 Wh/kg (1mV/s tarama hızı), en yüksek güç yoğunluğu ise [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranında P= 393,51 W/kg (1000 mV/s) olarak bulunmuştur. [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 oranının enerji yoğunluğu değeri 1 mV/s tarama hızında E=0,046 Wh/kg iken [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranının güç yoğunluğu 1000 mV/s tarama hızında P= 120 W/kg’dir. Diğer nanokompozitler için enerji ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 oranı için E= 0,067 Wh/kg (6 mV/s tarama hızında) ve P= 167,10 W/kg (1000 mV/s tarama hızında)’dır. [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3

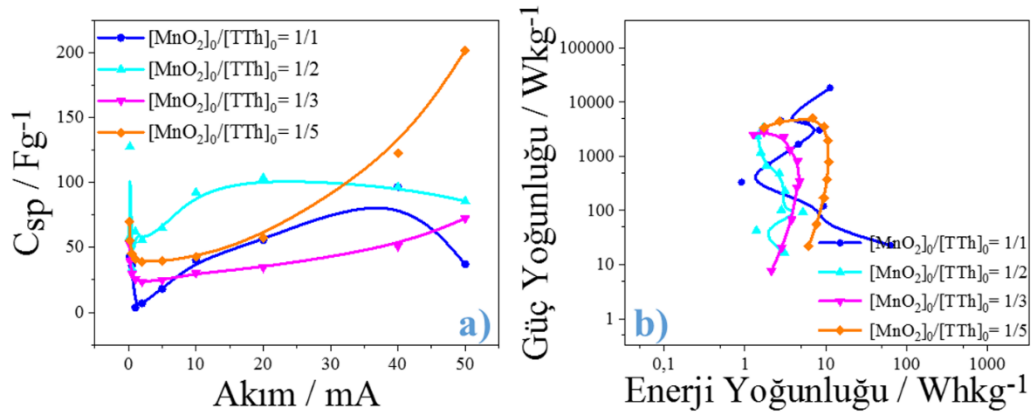
oranı için ise  $E = 0,025 \text{ Wh/kg}$  (1 mV/s tarama hızında) ve  $P = 96,60 \text{ W/kg}$  (1000 mV/s tarama hızında) olarak bulunmuştur.

#### 4.9.10. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD Ölçümü



**Şekil 4.107.** rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin a) [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/1 b) [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/2 c) [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/3 d) [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub> = 1/1/5 oranındaki GCD ölçümlerinden elde edilen 0,1 mA- 50 mA arasında GCD eğrileri.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin GCD ölçümü sonucunda elde edilen GCD eğrileri Şekil 4.107’de gösterilmiştir. GCD eğrilerinin doğrusal olmadığı görülmektedir. Bu doğrusal olmayan eğriler, kaplamaların yalancı kapasitif davranışından kaynaklanmaktadır (Karaca, Pekmez ve Pekmez, 2018).

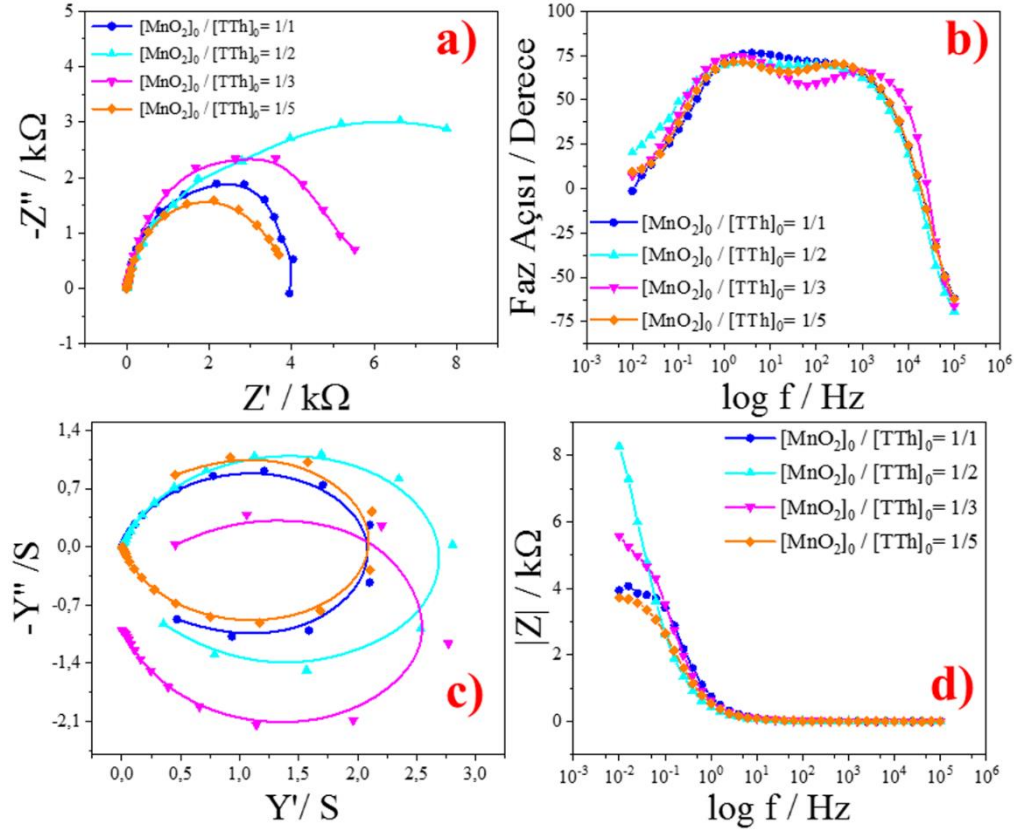


**Şekil 4.108.** [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümlerinden elde edilen **a)** Akım-C<sub>sp</sub> eğrisi **b)** E-P (Ragone) eğrisi.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin GCD ölçümleri sonucunda elde edilen Akım-C<sub>sp</sub> ve E-P grafikleri Şekil 4.108’de verilmiştir. En yüksek spesifik kapasitans [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/5 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinde elde edilmiş olup C<sub>sp</sub> = 201,61 F/g (50 mA) olarak bulunmuştur. Diğer nanokompozitlerin spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla C<sub>sp</sub> = 96,70 (40 mA), 103,58 (20 mA) ve 72,43 F/g (50 mA) olarak belirlenmiştir. Bununla beraber elde edilen en yüksek enerji ve güç yoğunluğu [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/1 oranındaki nanokompozitte elde edilmiştir ve E = 63,28 Wh/kg (0,1 mA akımda) P = 18512,5 W/kg (50 mA akımda)’dır. Diğer nanokompozitlerin enerji ve güç yoğunluk değerleri sırasıyla [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/2 için 0,5 mA akımda E = 5,22 Wh/kg ve 50 mA akımda P = 3348,21 W/kg iken [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/3 için 2 mA akımda E = 4,76 Wh/kg ve 40 mA akımda P = 2822,85 W/kg’dir. Son olarak [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/5 oranına sahip nanokompozit için E = 10,89 Wh/kg (2 mA) ve P = 5144,44 W/kg (20 mA)’dır.

GCD ölçümü sonucunda belirlenen en düşük direnç değerleri 50 mA akım altında bulunmuş olup sırasıyla R = 19,36 Ω, 31,98 Ω, 29,1 Ω ve 33,09 Ω’dur.

#### 4.9.11. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümü



**Şekil 4.109.** [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS ölçümünden elde edilen, **a)** Nyquist eğrisi **b)** Bode-faz eğrisi **c)** Admittans grafiği **d)** Bode–magnitude eğrisi.

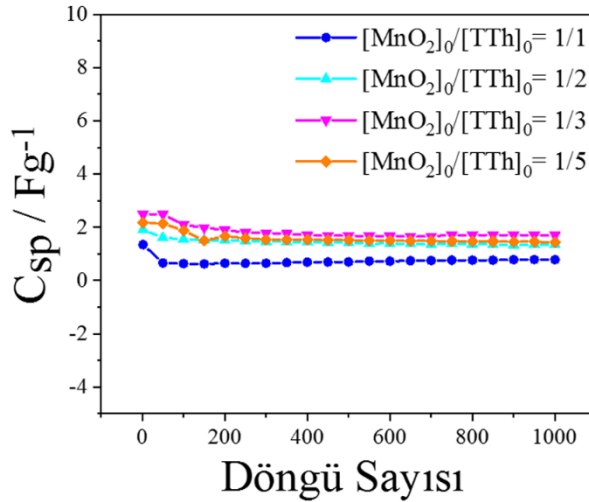
rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin EİS Ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.109'da gösterilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen spesifik kapasitans değerleri her nanokompozit için sırasıyla  $C_{sp} = 92, 1,97, 12,7$  ve  $7,43$  F/g'dır. Yani en yüksek spesifik kapasitans [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/1 nanokompozitinde bulunmuştur. Bu sonuç, daha düşük kütle yüklemesinin daha iyi frekans yanıtına yol açtığını göstermektedir. Ayrıca, frekans cevabı ile kapasitans arasında bir denge vardır (Zhao vd., 2019). Bununla birlikte, nanokompozitlerin herbiri için belirlenen çift katman kapasitansı değerleri sırasıyla  $C_{dl} = 0,67, 0,85, 0,47$  ve  $0,54$  F/g'dır. Elde edilen en yüksek çift katman kapasitansın [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/2 oranına sahip nanokompozitte olduğu görülmüştür.

EİS ölçümlerinden yararlanılarak nanokompozitlerin iletkenlikleri hakkında bilgilere ulaşılabilmektedir. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinden en yüksek iletkenliğe sahip olan nanokompozit [GO]<sub>0</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/[TTh]<sub>0</sub> = 1/1/2 oranına sahip nanokompozittir ve iletkenlik değerleri rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için sırasıyla  $Y = 0,76, 1,12, 0,29$  ve  $0,99$  S olarak

belirlenmiştir. Nanokompozitlerin faz açıları ise sırasıyla  $\theta = 77^\circ, 72,53^\circ, 75,71^\circ$  ve  $71,91^\circ$  olarak ölçülmüştür. En yüksek faz açısı  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1$  oranında elde edilmiş olup ideal kapasitörlere en yakın davranışı sergileyen oran olarak kabul edilmiştir.

#### 4.9.12. rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Stabilite Ölçümü

Süperkapasitör elektrodunun döngüsel kararlılığı, pratik uygulama kullanımı için göz önünde bulundurulması gereken bir husustur (Mariappan, Krishnamoorthy, Pazhamalai, Sahoo ve Kim, 2018). Bu nedenle,  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin her biri için DV metodu kullanılarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti içerisinde 1000 döngülü döngüsel kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, nanokompozitlerin döngüsel kararlılıkları yüzde olarak sırasıyla %59, %71, %69 ve %40 olarak bulunmuştur (Şekil 4.110). Bu sonuçlar gösteriyor ki, en yüksek döngüsel kararlılığa sahip olan nanokompozit  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/2$  oranına sahip rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitidir.

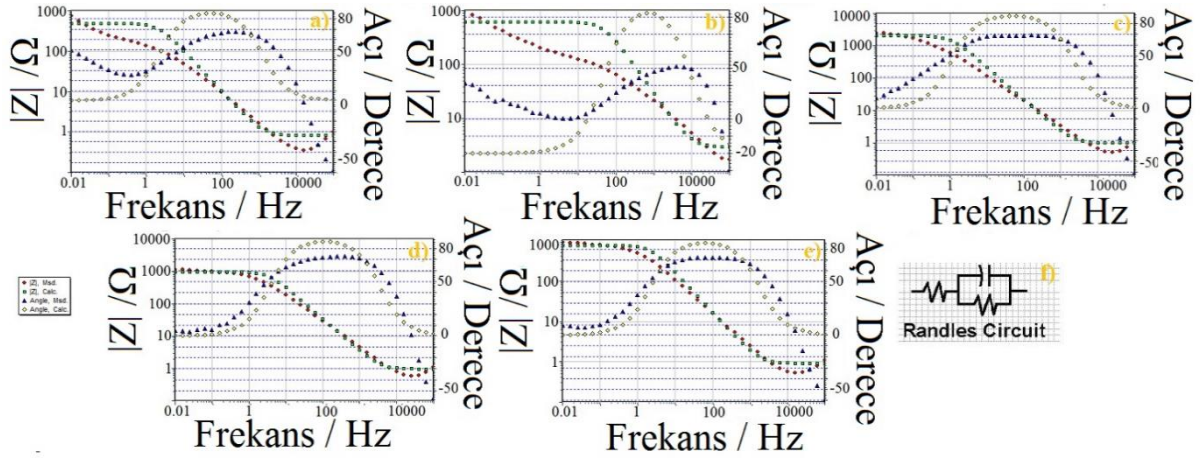


**Şekil 4.110.**  $[\text{GO}]_o/[\text{MnO}_2]_o/[\text{TTh}]_o = 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3$  ve  $1/1/5$  oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin DV yöntemi kullanılarak elde edilen döngü kararlılığı grafiği.

#### 4.10. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitlerinin Simülasyon Devre Çalışmaları

Tez çalışması için sentezlenen KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için iki farklı devre modeli öngörülmüştür. Devre uygulamaları ile ilgili çalışmalar ZSimpWin 3,2 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Devre uygulamalarında nanokompozitlerin EİS verileri kullanılmıştır ve uygulanan devrenin doğruluğuna karar vermek için hata oranının  $\leq \% 20$  ve  $\chi^2 > 10^{-3} - 10^{-4}$  olması için Kramer-Kronig testleri yapılmıştır. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit çözeltisi

kullanılarak yapılan simülasyon devre uygulaması grafikleri Şekil 4.111 ve Şekil 4.112’de gösterilmiştir.

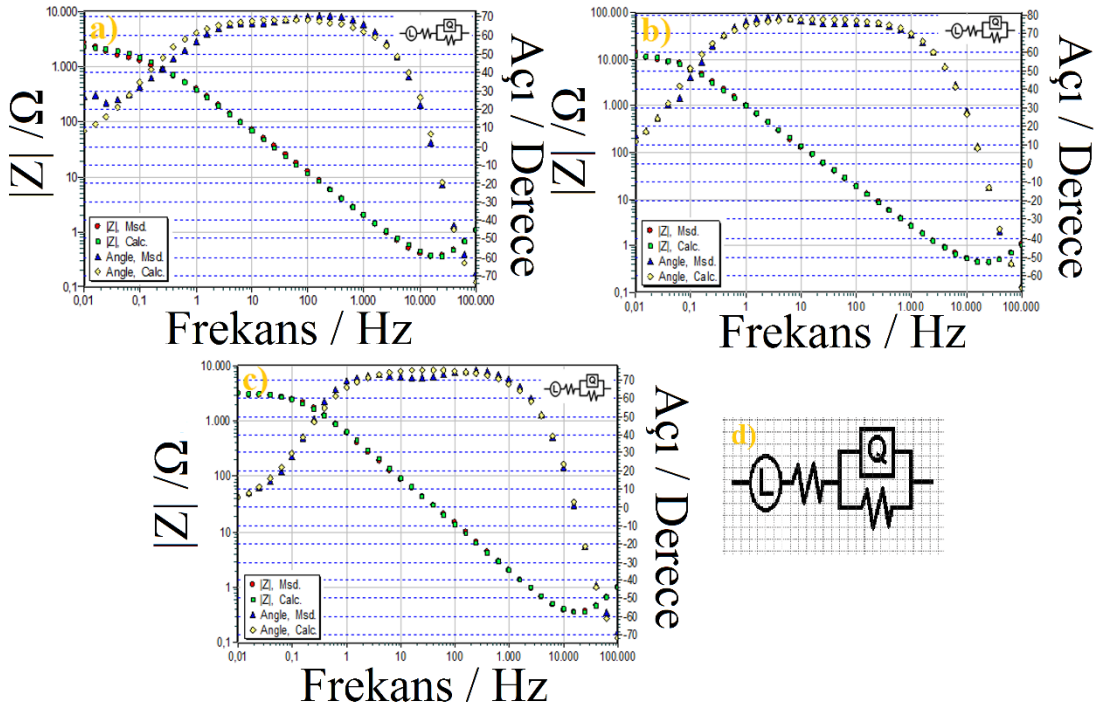


**Şekil 4.111.** ZSimpWin programında **a)** KS, **b)** KS/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti **c)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/1/1 **d)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/1/3 **e)** [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/1/5 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinin Bode-faz grafiğine uygulanan devre uygulaması **f)** R(CR) eşdeğer devre modelinin gösterimi.

Eşdeğer R(CR) devre modeli uygulandıktan sonra elde edilen veriler Çizelge 4.19’da verilmiştir. Elde edilen R<sub>s</sub> çözücünün uyguladığı direnci temsil ederken, C<sub>d1</sub> çift katman kapasitansın etkisini gösterir. Ayrıca R<sub>ct</sub> elektrotlar arasında meydana gelen yük transfer direnci olarak tanımlanır.

**Çizelge 4.19.** R(CR) eşdeğer devre modelinin KS, KS/MnO<sub>2</sub> ve [KS]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[Py]<sub>o</sub>= 1/1/1, 1/1/3, 1/1/5 oranlarındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerindeki analizi.

Parametre	[KS]	[KS]/[MnO <sub>2</sub> ]	[KS] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[Py] <sub>o</sub> =		
			1/1/1	1/1/3	1/1/5
R <sub>s</sub> /Ω	0.83	2,93	0.98	0.96	0.90
C <sub>d1</sub> /F	1.48 10 <sup>-4</sup>	5.50 10 <sup>-6</sup>	7.32 10 <sup>-5</sup>	4.61 10 <sup>-5</sup>	9.54 10 <sup>-5</sup>
R <sub>ct</sub> /Ω	492.1	616.1	2053	973.2	762.3



**Şekil 4.112.** ZSimpWin programında a) rGO, b) rGO/MnO<sub>2</sub> nanokompoziti c) [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub>= 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinin Bode-faz grafiğine uygulanan devre uygulaması d) LR(QR) eşdeğer devre modelinin gösterimi.

rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri için öngörülen LR(QR) eşdeğer devre uygulamaları sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.20’de verilmiştir. Elde edilen parametrelerden indüktans (L) ile çözücü direnci (R<sub>s</sub>) ve yük transfer direnci ise (R<sub>ct</sub>) ile sembolize edilmiştir. Bununla birlikte, (CPE) sabit faz elemanı olarak tanımlanırken, sabit faz elemanı için önemli bir parameter olan n değeri 1’e yakın bulunmuştur. Bu gösteriyor ki, bütün nanokompozitlerin homojen bir davranış içerisinde olduğunu gösterir.

**Çizelge 4.20.** LR(QR) eşdeğer devre modelinin rGO, rGO/MnO<sub>2</sub> ve [GO]<sub>o</sub>/[MnO<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[TTh]<sub>o</sub>= 1/1/1, 1/1/3, 1/1/5 oranlarındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerindeki analizi.

Parametre	rGO	rGO /MnO <sub>2</sub>	[GO] <sub>o</sub> /[MnO <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> /[TTh] <sub>o</sub> =			
			1/1/1	1/1/2	1/1/3	1/1/5
L/Henri	1.7 10 <sup>-6</sup>	1.58 10 <sup>-6</sup>	1.47 10 <sup>-6</sup>	1.54 10 <sup>-6</sup>	1.59 10 <sup>-6</sup>	1.57 10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> /Ω	0.2805	0.4009	0.4323	0.3192	0.3066	0.3978

<b>CPE, Yo</b> <b>[S.Sec^n]</b>	0.00059	0.00019	0.00027	0.00049	0.0003103	0.00039
<b>Fred power,</b> <b>n [0&lt;n&lt;1]</b>	0.7745	0.8714	0.8521	0.8221	0.8495	0.8044
<b>R<sub>ct</sub> /Ω</b>	2407	1310	4497	8721	3279	4230



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında yer alan KS/MnO<sub>2</sub>/PPy ve rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri çeşitli metodlar kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinden emin olmak için nanokompozitler TEM, XRD, SEM-EDX, Raman spektroskopisi, TGA-DTA, FTIR-ATR, BET yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen nanokompozitlerin elektrokimyasal performansları ise EİS, DV ve GCD metodları ile belirlendi. KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitleri için KS, KS/MnO<sub>2</sub>, KS/PPy, MnO<sub>2</sub>/PPy ve 1/1/1, 1/1/3 v 1/1/5 oranlarına sahip KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu nanokompozitler için DV metoduna göre en iyi spesifik kapasitans sonuçları 1/1/3 oranındaki KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitinde 1mV/s tarama hızında elde edilmiştir ve bu nanokompozitin sahip olduğu spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 273,2$  F/g'dır. Diğer nanokompozitlerin spesifik kapasitans değerleri ise sırasıyla,  $C_{sp}= 130$  F/g, 27,75 F/g, 223,72 F/g, 44,71 F/g, 251,06 F/g ve 150,66 F/g şeklindedir. Bu nanokompozitler için gerçekleştirilen 1000 döngülü döngü kararlılığı testi sonuçlarına göre KS %100, KS/MnO<sub>2</sub> %55,9, KS/PPy %82,2, MnO<sub>2</sub>/PPy %72,36 ve 1/1/1, 1/1/3 v 1/1/5 oranlarına sahip KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitleri sırasıyla %75,85, %83,87 ve %92,20 kapasitans tutma özelliğine sahip oldukları görülmüştür. Tezde yer alan rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için ise rGO/MnO<sub>2</sub>, rGO/PTTh, MnO<sub>2</sub>/PTTh ve 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranlarına sahip rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitleri sentezlenmiştir. Bu nanokompozitler arasından DV metodu kullanılarak elde edilen en iyi spesifik kapasitans değeri 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinde bulunmuştur. 1/1/3 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompoziti için 1 mV/s tarama hızında bulunan spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 908$  F/g'dır. Diğer nanokompozitler için belirlenen spesifik kapasitans değerleri sırasıyla, 31,25 F/g, 18,23 F/g, 6,08 F/g, 184 F/g, 236 F/g ve 206,55 F/g şeklindedir. Bu nanokompozitler için DV metodu kullanılarak 1000 döngüde gerçekleştirilen döngü kararlılığı sonuçları, rGO/MnO<sub>2</sub> için %103, rGO/PTTh için %105,33, MnO<sub>2</sub>/PTTh için %63,89 ve 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3 ve 1/1/5 oranlarına sahip rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitler için sırasıyla %59, %71, %69 ve %40 şeklindedir. Sonuç olarak, PPy polimerinin yapıya girmesiyle KS/MnO<sub>2</sub>/PPy nanokompozitlerinin kararlılığı artarken, PTTh polimerinin yapıya girmesiyle kararlılık 1/1/2 oranındaki rGO/MnO<sub>2</sub>/PTTh nanokompozitinde maksimuma ulaşmış ve daha sonraki oranlarda azalma göstermiştir. Fakat her iki nanokompozit için kapasitif davranışa sahip olduğu ve bu nedenle enerji depolama sistemlerinde kullanılabilmesi düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abdiryim, T., Jamal, R., Ubul, A. ve Nurulla, I. (2012). Solid-state synthesis of poly(3',4'-dimethoxy-2,2'-5'-2-terthiophene) comparison with poly(terthiophene) and poly((3,4-ethylenedioxythiophene)-2,2':5',2-terthiophene). *Molecules*, 17, 8647-8660.
- Abdiryim, T., Jamal, R., Zhao, C., Awut, T. ve Nurulla, I. (2010). Structure and properties of solid-state synthesized poly(3', 4' - ethylenedioxy-2,2':5'2''-terthiophene). *Synthetic metals*, 160, 325-332.
- Acocella, M. R., Corcione, C. E., Giuri, A., Maggio, M., Guerra, G. ve Maffezzoli, A. (2017). Catalytic activity of oxidized carbon black and graphene oxide for the crosslinking of epoxy resins. *Polymers*, 9, 133-148.
- Afif, A., Rahman, S. M. H., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A. ve Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100852-100876.
- Aken, K. L. V., Beidaghi, M. ve Gogotsi, Y. (2015). Formulation of ionic-liquid electrolyte to expand the voltage window of supercapacitors. *Angewandte Chemie*, 54, 4806-4809.
- Allen, M. J., Tung, V. C. ve Kaner R. B. (2010). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110 (1), 132-145.
- Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. ve Scrosati, B. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8, 621-629.
- Ates, M., Bayrak, Y., Ozkan, H., Yoruk, O., Yildirim, M. ve Kuzgun, O. (2019). Synthesis of rGO/TiO<sub>2</sub>/PEDOT nanocomposites, supercapacitor device performances and equivalent electrical circuit models. *Journal of Polymer Research*, 26, 49-65.
- Ates, M., Caliskan, S. ve Ozten, E. (2018). Synthesis of ternary polypyrrole/Ag nanoparticle/graphene nanocomposites for symmetric supercapacitor devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 (3), 773–784.
- Ates, M., Serin, M. A. ve Caliskan, S. (2019). Electrochemical supercapacitors of PANI/MWCNT, PEDOT/MWCNT and P(ANI-co-EDOT)/MWCNT nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 76 (6), 3207–3231.

- Ates, M., Yildirim, M., Kuzgun, O. ve Ozkan, H. (2019). The synthesis of rGO, rGO/RuO<sub>2</sub> and rGO/RuO<sub>2</sub>/PVK nanocomposites, and their supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 851-864.
- Augustyn, V., Simon, P. ve Dunn, B. (2014). Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy & Environmental Science*, 7 (5), 1597-1614.
- Bai, Y., Liu, R., Li, E., Li, X., Liu, Y. ve Yuan, G. (2019). Graphene/carbon nanotube/Bacterial cellulose assisted supporting for polypyrrole towards flexible supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 524-530.
- Balakrishnan, K., Manish, K. ve Subramania, A. (2014). Synthesis of polythiophene and its carbonaceous nanofibers as electrode materials for asymmetric supercapacitors. *Advanced Materials Research*, 938, 151-157.
- Baptista, J. M., Sagu, J. S., Wijayantha, U. K. G. ve Lobato, K. (2019). State-of-the-art materials for high power and high energy supercapacitors: Performance metrics and obstacles for the transition from lab to industrial scale – A critical approach. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1153-1179.
- Barakzahi, M., Montazer, M., Sharif, F., Norby, T. ve Chatzitakis, A. (2019). A textile-based wearable supercapacitor using reduced graphene oxide/polypyrrole composite. *Electrochimica Acta*, 305, 187-196.
- Beck, F., Dolata, M., Grivei, E. ve Probst, N. (2001). Electrochemical supercapacitor based on industrial carbon blocks in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 845-853.
- Bi, Y., Nautiyal, A., Zhang, H., Yan, H., Wo, J. ve Zhang, X. (2018). Facile and ultrafast solid-state microwave approach to MnO<sub>2</sub>- NW@ graphite nanocomposites for supercapacitor. *Ceramics International*, 44, 5402-5410.
- Borah, D., Satokawa, S., Kato, S. ve Kojima, T. (2018). Characterization of chemically modified carbon black for sorption application. *Applied Surface Science*, 254, 3049-3056.
- Brandt, A., Pohlmann, S., Varzi, A., Balducci, A. ve Passerini, S. (2013). Ionic liquids in supercapacitors. *MRS Bull*, 38, 554-559.
- Bryan, A. M., Santino, L. M., Lu, Y., Acharya, S. ve D'arcy, J. M. (2016). Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chemistry of Materials*, 28 (17), 5989-5998.

- Burke, A. (2000). Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91, 37–50.
- Cao, J., Wang, Y., Zhou, Y., Ouyang, J. H., Jia, D. ve Guo, L. (2013). High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, 201-206.
- Cao, L., Lu, M. ve Li, H. L. (2005). Preparation of mesoporous nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its applicability of porosity to the formation of electrochemical capacitance, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, A871-A875.
- Cao, X., Zheng, B., Shi, W., Yang, J., Fan, Z., Luo, Z., Rui, X., Chen, B., Yan, Q. ve Zhang, H. (2015). Reduced graphene oxide-wrapped MoO<sub>3</sub> composites prepared by using metal-organic frameworks as precursor for all-solid-state flexible supercapacitors. *Advanced Materials*, 27, 4695–4701.
- Cericola, D. ve Kötzt, R. (2012). Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: principles and limits. *Electrochimica Acta*, 72, 1-17.
- Chai, Y., Li, Z., Wang, J., Mo, Z. ve Yang, S. (2019). Construction of hierarchical holey graphene / MnO<sub>2</sub> composites as potential electrode materials for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 1206-1212.
- Chen, J., Wang, Y., Cao, J., Liu, Y., Ouyan, J. H., Jia, D., Zhou, Y. (2015). Flexible and solid-state asymmetric supercapacitor based on ternary graphene/MnO<sub>2</sub>/carbon black hybrid film with high power performance. *Electrochimica Acta*, 182, 861-870.
- Chen, M., Qu, G., Yang, W., Li, W. ve Tang, Y. (2018). Celgard membrane-mediated ion diffusion for synthesizing hierarchical Co(OH)<sub>2</sub> nanostructures for electrochemical applications. *Chemical Engineering Journal*, 350, 209-216.
- Chen, X. N., Meng, F. C., Zhou, Z. W., Tian, X., Shan, L. M., Zhu, S. B., Xu, X. L., Jiang, M., Wang, L., Hui, D., Wang, Y., Lu, J. ve Gou, J. H. (2014). One-step synthesis of graphene/polyaniline hybrids by in-situ intercalation polymerization and their electromagnetic properties. *Nanoscale*, 6, 8140-8148.
- Cheng, Y., Li, H., Fang, C., Ai, L., Chen, J., Su, J., Zhang, Q. ve Fu, Q. (2019). Facile synthesis of reduced graphene oxide/silver nanoparticles composites and their application for detecting heavy metal ions. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 683-693.

- Chiu, H. Y. ve Cho, C. P. (2018). Mixed-phase MnO<sub>2</sub>-N-containing graphene composites applied as electrode active materials for flexible asymmetric solid-state supercapacitors. *Nanomaterials*, 8, 924-947.
- Conway, B. E. (1991). Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1539–1548.
- Daş, A. ve Yurtcan, A. B. (2016). Effect of carbon ratio in the polypyrrole/carbon composite catalyst support on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (30), 13171-13179.
- Deshmukh, P. R., Patil, S. V., Bulakhe, R. N., Pusawale, S. N., Shim, J. J. ve Lokhande, C. D. (2015). Chemical synthesis of PANI–TiO<sub>2</sub> composite thin film for supercapacitor application. *RSC Advances*, 5, 68939–68946.
- Dimiev, A. M., Alemany, L. B. ve Tour, J. M. (2013). Graphene oxide origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 7 (1), 576-588.
- Dong, Z. H., Wei, Y. L., Shi, W. ve Zhang, G. A. (2011). Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 131, 529-534.
- Du, X., Guo, P., Song, H. ve Chen, X. (2010). Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 55, 4812-4819.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R. ve Lokhande, C. D. (2010). conversion of interlocked cube-like Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> into nanoflakes of layered birnessite MnO<sub>2</sub> during supercapacitive studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 496, 370-375.
- Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V. ve Gómez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44, 1777-1790.
- Dubal, D. P., Kim, J. G., Kim, Y., Holze, R., Lokhande, C. D. ve Kim, W. B. (2014). Supercapacitors based on flexible substrates: an overview. *Energy Technology*, 2, 325–341.
- Dubois, J., Grau, E., Tassaing, T. ve Dumon, M. (2018). On the CO<sub>2</sub> sorption and swelling of elastomers by supercritical CO<sub>2</sub> as studied by in situ high pressure FTIR microscopy. *The Journal of Supercritical Fluids*, 131, 150-156.

- Eftekhari, A., Li, L. ve Yang, Y. (2017). Polyaniline supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 347, 86-107.
- Elbasuney, S. (2017). Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles. *Applied Surface Science*, 409, 438-447.
- Elbasuney, S., Elsayed, M. A., Mostafa, S. F. ve Khalil, W. F. (2019). MnO<sub>2</sub> Nanoparticles supported on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate for wastewater treatment: synergy of adsorption, oxidation, and photocatalysis. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29(3),827-840.
- Feicht, P. ve Eigler, S. (2018). Defects in graphene oxide as structural motifs. *ChemNanoMat*, 4 (3), 244-252.
- Gadgil, B., Damlin, P., Aaritalo, T., Kankare, J. ve Kvarnstrom, C. (2013). Electrosynthesis and characterization of vologen cross linked thiophene copolymer. *Electrochimica Acta*, 97, 378-385.
- Galiński, M., Lewandowski, A. ve Stepniak, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51, 5567-5580.
- Gao, H., Xiao, F., Ching, C. B. ve Duan, H. (2012). High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (5), 2801–2810.
- Garcia-Torres, J., Roberts, A. J., Slade, R. C. T. ve Crean C. (2019). One-step wet-spinning process of CB/CNT/MnO<sub>2</sub> nanotubes hybrid flexible fibres as electrodes for wearable supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 296, 481-490.
- Ghasemi, S., Hosseini, S. R. ve Boore-talari, O. (2018). Sonochemical assisted synthesis MnO<sub>2</sub>/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 40, 675-685.
- Gui, Y., Xing, X., Song, C. (2015). Fabrication of poly(p-styrenesulfonate) grafted reduced graphene oxide/polyaniline/MnO<sub>2</sub> hybrids with high capacitance performance. *Materials Chemistry and Physics*, 167, 330-337.
- Guo, W., Yu, C., Li, S., Wang, Z., Yu, J., Huang, H. ve Qui, J. (2019). Strategies and insights towards the intrinsic capacitive properties of MnO<sub>2</sub> for supercapacitors: Challenges and perspectives. *Nano Energy*, 57, 459-472.

- Han, G., Liu, Y., Kan, E., Tang, J., Zhang, L., Wang, H. ve Tang, W. (2014). Sandwich-structured MnO<sub>2</sub>/polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid composites for high performance supercapacitors. *RSC Advance*, 4, 9898-9904.
- Hareesh, K., Shateesh, B., Joshi, R. P., Williams, J. F., Phase, D. M., Haram, S. K. ve Dhole, S. D. (2017). Ultra high stable supercapacitance performance of conducting polymer coated MnO<sub>2</sub> nanorods / rGO nanocomposites. *RSC Advances*, 7(32), 20027-20036.
- Ho, M. Y., Khiew, P. S., Isa, D., Tan, T. K., Chiu, W. S. ve Chia, C. H. (2014). A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano*, 9 (6), 1430002-1430027.
- Hov, Y., Cheng, Y., Hobson, T. ve Liu, J. (2010). Design and synthesis of hierarchical MnO<sub>2</sub> nanospheres / carbon nanotubes / conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes. *Nano Letters*, 10, 2727-2733.
- Hsueh, M. F., Huang, C. W., Wu, C. A., Ku, P. L. ve Teng, H. (2013). The synergistic effect of nitrile and ether functionalities for gel electrolytes used in supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 16751-16758.
- Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, Y. X. ve Zhang, L. L. (2015). MnO<sub>2</sub>- based nanostructures for high-performance supercapacitors. *Journal of materials chemistry A*, 3, 21380-21423.
- Huang, S. L., He, B., Yan, X. L., Khan, I., Wang, J. Y., Gao, M. Y., Lan, J. S., Li, S. P. ve Kang, J. Y. (2018). Hierarchical ZnO/Si nanowire arrays as an effective substrate for surface-enhanced Raman scattering application. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 273, 48-55.
- Huang, Y., Li, H., Wang, Z., Zhu, M., Pei, Z., Xue, Q., Huang, Y. Zhi, C. (2016). Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor. *Nano Energy*, 22, 422-438.
- Hui, J., Sarbapalli, D., Hernández-Burgas, K. ve Rodríguez-López, J. (2019). Advanced Electrochemical Analysis for Energy Storage Interfaces. *Analytical Chemistry*, 91, 60–83.
- Zhang, S. ve Pan, N. (2014). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401-1401420.
- Ibáñez-Redin Irani, V., Tavasoli, A. ve Vahidi, M. (2018). Preparation of amine functionalized reduced graphene oxide/methyl diethanolamine nanofluid and its application for improving the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S absorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 527, 57-67.

- Jamal, R., Zhang, L., Wang, M., Zhao, Q. ve Abdiryim, T. (2016). Synthesis of poly(3,4 propylenedioxythiophene)/MnO<sub>2</sub> composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue. *Progress in Natural Science Materials International*, 26, 32-40.
- Jeon, S. S., Yang, S J., Lee, K. J. ve Im, S. S. (2010). A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents. *Polymer*, 51, 4069-4076.
- Jia, F., Chen, M., Wang, C., Wang, J., Zheng, J. (2012). Three-dimensional nano MnO<sub>2</sub>/CB composite and its application for electrochemical capacitor. *Materials Letters*, 78, 127-130.
- Jun, J., Lee, J. S. ve Shin, D. H. (2015). Ultradimensional MnO<sub>2</sub> nanohair-decorated hybrid multichannel carbon nanofiber as an electrode material for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*, 7, 16026-16033.
- Karaca, E., Pekmez, K. ve Pekmez, N. Ö. (2018). Electrosynthesis of polypyrrole-vanadium oxide composites on graphite electrode in acetonitrile in the presence of carboxymethyl cellulose for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 273, 379-391.
- Karthick, S., Muralidharan, S., Lee, H. S., Kwan, S. J. ve Saraswathy, V. (2019). Reliability and long-term evaluation of GO-MnO<sub>2</sub> nanomaterial as a newer corrosion monitoring sensor for reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, 100, 74-84.
- Kolodziejczyk, B., Winther-Jensen, O., Kerr, R., Firbas, P. ve Winther-Jensen, B. (2015). Tuning the morphology of electroactive polythiophene nano-structures. *Reactive & Functional Polymers*, 86, 60-66.
- Kong, L., Peng, H. J., Huang, J. Q. ve Zhang, Q. (2017). Review of nanostructured current collectors in lithium-sulfur batteries. *Nano Research*, 10, 4027-4054.
- Kötz, R. ve Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 45, 2483-2498.
- Krishnamoorthy, K., Pazhamalai, P. ve Kim, S. J. (2017). Ruthenium sulfide nanoparticles as a new pseudocapacitive material for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 227, 85-94.
- Kuchta, B., Firlej, L., Mohammadhosseini, A., Boulet, P., Beckner, M., Romanos, J. ve Pfeifer, P. (2012). Hypothetical high-surface-area carbons with exceptional hydrogen storage capacities: open carbon frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 15130-15137.



- Kuhlbusch, T. A. J. ve Fissan, H. (2006). Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 3, 558-567.
- Kulandaivalu, S., Suhaimi, N. ve Sulaiman, Y. (2019). Unveiling high specific energy supercapacitor from layer-by-layer assembled polypyrrole/graphene oxide polypyrrole/manganese oxide electrode material. *Scientific Reports*, 9, 4884-4894.
- Laforgue, A., Simon, P., Fauvarque, J. F., Mastragostino, M., Soavi, F., Sarrau, J. F., Lailier, P., Conte, M., Rossi, E. ve Saguatti, S. (2003). Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (5), A645-A651.
- Li, D. J., Li, Y., Feng, Y. Y., Hu, W. P. ve Feng, W. (2015). Hierarchical graphene oxide / polyaniline nanocomposites prepared by interfacial electrochemical polymerization for flexible solid state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2135-2143.
- Li, X., Xu, X., Xia, F., Bu, L., Qiu, H., Chen, M., Zhang, L. ve Gao, J. (2014). Electrochemically active MnO<sub>2</sub>/RGO nanocomposites using Mn powder as the reducing agent of GO and the MnO<sub>2</sub> precursor. *Electrochimica Acta*, 130, 305-313.
- Liang, J., Jiang, C. ve Wu, W. (2019). Towards fiber-, paper- and foam-like flexible solid-state supercapacitors: Electrode materials and device design. *Nanoscale*, 11, 7041-7061.
- Liu, C. F., Liu, Y. C., Yi, T. Y. ve Hu, C. C. (2019). Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, 145, 529-548.
- Liu, C., Navale, S. T., Yang, Z. B., Galluzzi, M., Patil, V. B., Cao, P. J., Mane, R. S. ve Stadler, F. J. (2017). Ethanol gas sensing properties of hydrothermally grown  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 362-369.
- Liu, C., Yan, X., Hu, F., Gao, G., Wu, G. ve Yang, X. (2018). Toward superior capacitive energy storage: recent advances in pore engineering for dense electrodes. *Advanced Materials*, 30, 1705713-1705727.
- Liu, P., Wang, X. ve Wang, Y. (2014). Design of Carbon black/Polypyrrole composite hollow nanospheres and performance evaluation as electrode materials for supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (7), 1795-1801.
- Liu, R., Zhang, L., Sun, X., Liu, H. ve Zhang, J. (2012). *Electrochemical technologies for energy storage and conversion*. (1st) Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Liu, T., Finn, L., Yu, M., Wang, H., Zhai, T., Lu, X., Tong, Y. ve Li, Y. (2014). Polyaniline and polypyrrole pseudocapacitor electrodes with excellent cycling stability. *Nano Lett*, 14, 2522-2527.
- Liu, Y., Zhang, L., Jiang, J., Wei, S., Liu, S. ve Zhang, W. (2017). A data-driven learning-based continuous-time estimation and simulation method for energy efficiency and coulombic efficiency of lithium Ion batteries. *Energies*, 10 (5), 597-612.
- Liu, Z., Li, Z., Li, D., Yin, X. ve Liu, Z. (2016). Use of manganese dioxide as oxidant in polymerization of aniline on carbon black for supercapacitor performances. *High Performance Polymers*, 28, 1105-1113.
- Long, C. M., Nascarella, M. A. ve Valberg, P. A. (2013). Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental Pollution*, 181, 271-286.
- Low, F. W., Lai, C. W. ve Abd, H. S. B. (2015). Easy preparation of ultrathin reduced graphene oxide sheets at a high stirring speed. *Ceramics International*, 41, 5798-5806.
- Low, W. H., Khiew, P. S., Lim, S. S., Siong, C. W., Chia, C. H. ve Ezeigwe, E. R. (2019). Facile synthesis of graphene-Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nanocomposite as a high performance electrode material for symmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 847-858.
- Ma, C., Wu, L., Zheng, L., Gan, R., Fan, Q., Song, Y., Shi, J. (2019). Preparation and capacitive performance of modified carbon black-doped porous carbon nanofibers. *Journal of Nanoparticle Research*, 21, 33-45.
- Ma, S. B., Lee, Y. H., Ahn, K. Y., Kim, C. M., Oh, K. H. ve Kim, K. B. (2006). Spontaneously deposited manganese oxide on acetylene black in an aqueous potassium permanganate solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, C27-C32.
- Mahony, A. M. O., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C. ve Compton, R. G. (2008). Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, 2884-2891.
- Maitra, A., Das, A. K., Karan, S. K., Paria, S., Bera, R. ve Khatua, B. B. (2017). A mesoporous high-performance supercapacitors electrode based on polypyrrole wrapped iron oxide decorated nanostructured cobalt vanadium oxide hydrate with enhanced electrochemical capacitance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 2444-2457.

- Mariappan, V. K., Krishnamoorthy, K., Pazhamalai, P., Sahoo, S. ve Kim, S. J. (2018). Electrodeposited molybdenum selenide sheets on nickel foam as a binder-free electrode for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 265, 514-522.
- McCunney, R. J., Muranko, H. J., Long, C. M., Hamade, A. K., Valberg, P. A. ve Morfeld, P. (2012). Carbon black. *Patty's Toxicology* (6th ed.) (429-453). USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Memioğlu, F., Bayrakçelen, A., Öznülüer, T. ve Ak, M. (2012). Synthesis and characterization of polypyrrole/carbon composite as a catalyst support for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (21), 16673-16679.
- Moghayedi, M., Goharshadi, E. K., Ghazvini, K., Ahmadzadeh, H., Ranjbaran, L., Masoudi, R. ve Ludwig, R. (2017). Kinetics and mechanism of antibacterial activity and cytotoxicity of Ag-RGO nanocomposite. *Colloids Surfaces B-Biointerfaces*, 159, 366-374.
- Mouffouk, F., Brown, S. J., Demetriou, A., Higgins, S. J., Nichols, R. J., Rajapakse, R. M. G. ve Reeman, S. (2005). Electrosynthesis and characterization of biotin-functionalized poly(terthiophene) copolymers, and their response to avidin. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1186-1196.
- Mujawar, S. H., Ambade, S. B., Battumur, T., Ambade, R. B. ve Lee, S. H. (2011). Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 56, 4462-4466.
- Nath, B. C., Mohan, K. J., Barua, R., Ahmed, G. A. ve Dolui, S. K. (2017). Dimensionally integrated a-MnO<sub>2</sub>/carbon black binary complex as platinum free counter electrode for dye sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 348, 33-40.
- Naveen, M. H., Gurudatt, N. G., Noh, H. B. ve Shim, Y. B. (2016). Dealloyed AuNi dendrite anchored on a functionallized conducting polymer for improved catalytic oxygen reduction and hydrogen peroxide sensing in living cells. *Advanced Functional Materials*, 26, 1590-1601.
- Nguyen-Thanh, D., Frenkel, A. I., Wang, J., O'Brien, S. ve Akins, D. L. (2011). Cobalt-polypyrrole-carbon black (Co-PPy-CB) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cells: composition and kinetic activity. *Applied Catalysis B*, 105, 50-60.
- Noori, A., El-Kady, M. F., Rahmanifar, M. S., Kaner, R. B. ve Mousavi, M. F. (2019). Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. *Chemical Society Reviews*, 48, 1272-1341.

- Ong, C., Bayley, P. M., Winther-Jensen, O. ve Winther-Jensen, B. (2013). Toward a trace-free oxidant—insight into unexpected high yields of vapor phase polymerized polyterthiophene. *Polymer Journal*, 45, 391–395.
- Owusu, K. A., Qu, L., Li, J., Wang, Z., Zhao, K., Yang, C., Hercule, K. M., Lin, C., Shi, C., Wei, Q., Zhou, L. ve Mai, L. (2017). Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors. *Nature Communications*, 8, 14264-14275.
- Pan, Y., Hou, Z., Yang, H. ve Liu, Y. (2015). Hierarchical architecture of nanographene-coated rice-like manganese dioxide nanorods/graphene for enhanced electrocatalytic activity toward hydrogen peroxide reduction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 176-182.
- Pandolfo, T., Ruiz, V., Sivakkumar, S. ve Nerkar, J. (2013). General Properties of Electrochemical Capacitors. *In supercapacitor: materials, systems and applications* (1st ed.) (69-109). Singapore: Wiley-VCH.
- Patil, B. H., Jagadale, A. D. ve Lokhande, C. D. (2012). Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application. *Synthetic Metals*, 162, 1400– 1405.
- Pell, W. G. ve Conway, B. E. (2004). Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes. *Journal of Power Sources*, 136 (2), 1-17.
- Pron, A. ve Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190.
- Purkait, T., Singh, G., Kamboj, N., Das, M. ve Dey, R. S. (2018). All-porous heterostructure of reduced graphene oxide-polypyrrole-nanoporous gold for a planar flexible supercapacitor showing outstanding volumetric capacitance and energy density. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 22858-22869.
- Rao, T. P., Kumar, A., Naik, V. K. ve Naik, R. (2019). Effect of carbon nanofibers on electrode performance of symmetric supercapacitors with composite  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 518-527.
- Ratajczak, P., Suss, M. E., Kaasik, F. ve Béguin, F. (2019). Carbon electrodes for capacitive Technologies. *Energy Storage Materials*, 16, 126-145.

- Rogers, R. D. ve Voth, G. A. (2007). Ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*, 40, 1077-1078.
- Sagu, J. S., Wijayantha, K. G. U., Bohm, M., Bohm, S. ve Rout, T. K. (2016). Anodized steel electrodes for supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 6277-6285.
- Sarkar, C., Nath, J., Bhuyan, S. ve Dolui, S. K. (2019). Multifunctional ternary nanocomposites of Ni/Polypyrrole/Reduced graphene oxide as supercapacitor and electrocatalyst in methanol oxidation. *ChemistrySelect*, 4, 2529–2537.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M. ve Kaner, R. B. (2018). Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118, 9233-9280.
- Sharma, K., Arora, A. ve Tripathi, S. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 21, 801-825.
- Shivakumara, S. ve Munichandraiah, (2019). In-situ preparation of nanostructured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/polypyrrole hybrid composite electrode materials for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 1044-1050.
- Si, W., Yan, C., Chen, Y., Oswald, S., Han, L. ve Schmidt, O. G. (2013). On chip, all solid-state and flexible micro-supercapacitors with high performance based on MnOx/Au multilayers. *Energy & Environmental Science*, 6, 3218-3223.
- Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7, 845-854.
- Simon, P., Gogotsi, Y. Dunn, B. (2014). Where do batteries end and supercapacitors begin. *Science*, 343 (6176), 1210-1211.
- Singu, B. S. ve Yoon, K. R. (2016). Porous manganese oxide nanospheres for pseudocapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 771-778.
- Singu, B. S. ve Yoon, K. R. (2018). Highly exfoliated GO-PPy-Ag ternary nanocomposite for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 268, 304-315.
- Singu, B. S. ve Yooni K. R. (2018). Mesoporous polypyrrole-Ag nanocomposites for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 610-618.
- Sivakkumara, S. K., Howlett, P. C., Winther-Jensenb, B., Forsythb, M. ve Macfarlane, D. R. (2009). Polyterthiophene/CNT composite as a cathode material for lithium batteries employing an ionic liquid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 54, 6844-6849.

- Subramanian, V., Hall, S. C., Smith, P. H. ve Rambabu, B. (2004). Mesoporous anhydrous RuO<sub>2</sub> as a supercapacitor electrode material. *Solid State Ionics*, 175, 511-515.
- Sun, X., Li, Q., Mao, Y. (2015). Understanding the Influence of Polypyrrole Coating over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanofibers on Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta*, 174, 563-573.
- Taberna, P. L. ve Simon, P. (2013). *Electrochemical techniques. Supercapacitors materials, systems and applications* (1st) (111-130). Poland: Wiley VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- Thamilselvan, A., Rajagopal, V. ve Suryanarayanan, V. (2019). Highly sensitive and selective amperometric determination of BPA on carbon black/ f- MWCNT composite modified GCE. *Journal of Aloys and Compounds*, 786, 698-706.
- Tian, Y., Yang, C., Song, X., Liu, J., Zhao, L., Zhang, P. Gao, L. (2019). Engineering the volumetric effect of Polypyrrole for auto-deformable supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 374, 59-67.
- Tsay, K. C., Zhang, L. ve Zhang, J. (2012). Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 60, 428–436.
- Vangari, M., Pryor, T. ve Jiang, L. (2013). Supercapacitors: review of materials and fabrication methods. *Journal of Energy Engineering*, 139, 72–79.
- Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. ve Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147, 269-281.
- Waghmode, R. B., Jadhav, H. S., Kanade, K. G. ve Torane, A. P. (2019). Morphology-controlled synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoflowers on stainless steel substrates as high-performance supercapacitors. *Materials Science for Energy Technologies*, 2, 556-564.
- Wakeham, D. L., Donne, S. W., Belcher, W. J. ve Dastoor, P. C. (2008). Electrochemical and morphological characterization of electrodeposited poly(2,2':5',2''-terthiophene) for photovoltaic applications. *Synthetic Metals*, 158, 661-669.
- Wang, B., Qiu, J., Feng, H. ve Sakai, E. (2015). Preparation of graphene oxide / polypyrrole / multi-walled carbon nanotube composite and its application in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 151, 230-239.

- Wang, H., Liu, J., Chen, Z., Chen, S., Sum, T. C., Lin, J. ve Shen, Z. X. (2017). Synergistic capacitive behavior between polyaniline and carbon black. *Electrochimica Acta*, 230, 236-244.
- Wang, H., Ma, L., Gan, M., Zhou, T., Sun, X., Dai, W., Wang, H. ve Wang, S. (2016). Design and assembly of reduced graphene oxide/polyaniline/urchin-like mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres ternary composite and its application in supercapacitors. *Composites. Part B: Engineering*, 92, 405-412.
- Wang, S. I., Sunarso, J., Wang, B. T., Lin, H., Yu, A. ve Jia, B. (2018). Towards enhanced energy density of graphene based supercapacitors: Current status, approaches, and future directions. *Journal of Power Sources*, 396, 182-206.
- Wang, S., Liu, F., Gao, C., Wan, T., Wang, L. ve Wang, L. (2019). Enhancement of the thermoelectric property of nanostructured polyaniline/carbon nanotube composites by introducing pyrrole unit onto polyaniline backbone via a sustainable method. *Chemical Engineering Journal*, 370, 322-329.
- Wang, X., Li, W., Wang, X., Zhang, J., Sun, L., Gao, C., Shang, J., Hu, Y., ve Zhu, Q. (2017). Electrochemical properties of NiCoO<sub>2</sub> synthesized by hydrothermal method. *RSC Advances*, 7, 50753-50759.
- Wang, X., Lu, Q., Chen, C., Han, M., Wang, Q., Li, H., Niu, Z. ve Chen, J. (2017). A consecutive spray printing strategy to construct and integrate diverse supercapacitors on various substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 28612–28619.
- Wang, Y., Wang, W., Wang, S., Chu, W., Wei, T., Tao, H., Zhang, C. ve Sun, Y. (2016). Enhanced photoelectrochemical detection of l-cysteine based on the ultrathin polythiophene layer sensitized anatase TiO<sub>2</sub> on F-doped tin oxide substrates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, 448-453.
- Winter, M. ve Brodd, R. J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors. *Chemical Reviews*, 104 (10), 4245-4270.
- Wu, Z., Zhu, Y. ve Ji, X. (2014). NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based materials for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (36), 14759-14772.
- Xing, J., Tao, P., Wo, Z., Xing, C., Liao, X. ve Nie, S. (2019). Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors. *Carbohydrate Polymers*, 207, 447-459.

- Xiong, S., Zhang, X., Chu, J., Wang, X., Zhang, R., Gong, M. ve Wu, B. (2018). Hydrothermal synthesis of porous sugarcane bagasse carbon /  $\text{MnO}_2$  nanocomposite for supercapacitor application. *Journal of Electronic Materials*, 47, 6575-6582.
- Xue, W., Wang, W., Fu, Y., He, D., Zheng, F. ve Zhao, R. (2017). Rational synthesis of honeycomb-like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4@ \text{NiMoO}_4$  core/shell nanofilm arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors. *Materials Letters*, 186, 34-37.
- Yan, D., Li, Y., Liu, Y., Zhou, R., Geng, B., Wu, Z., Wang, L., Ren, P., Yan, P. (2015). Design and influence of mass ratio on supercapacitive properties of ternary electrode material reduced graphene oxide@ $\text{MnO}_2@$  poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Electrochimica Acta*, 169, 317-325.
- Yan, Y., Li, H., Zhang, Y., Kan, J., Jiang, T., Pang, H., Zhu, Z. ve Xue, H. (2017). Facile synthesis of polypyrrole nanotubes and their supercapacitive application. *Int. International Journal of Electrochemical Science*, 12, 9320-9334.
- Yang, L., Wei, W., Xia, J., Tao, H. ve Yang, P. (2005). Electrochemical studies of derivatized thiol self-assembled monolayers on gold electrode in the presence of surfactants. *Analytical Sciences*, 21, 679-684.
- Yu, A., Chabot, V. ve Zhang, J. (2013). *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications*. (1st) Boca Raton, FL: CRC Press.
- Yue, D., Luo, W., Wang, R. Y., Li, C. Y., Chang, J. Z. ve Wang, Z. L. (2013). A facile synthesis and optical properties of bundle-shaped  $\text{TbPO}_4$  center dot  $\text{H}_2\text{O}$  nanorods. *Advances in Condensed Matter Physics*, 673945.
- Yue, J., Lu, G., Zhang, P., Wu, Y., Cheng, Z., Kang, X. (2019). Oxygen vacancies modulation in graphene/ $\text{MnO}_x$  composite for high performance supercapacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569, 10-17.
- Zahoor, A., Christy, M., Jean, J. S. ve Lee, Y. S. (2015). Improved lithium oxygen battery performance by addition of palladium nanoparticles on manganese oxide nanorod catalyst. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (5), 1501-1509.
- Zang, X., Shen, C., Sanghadasa, M. ve Lin, L. (2019). High-voltage supercapacitors based on aqueous electrolytes. *ChemElectroChem*, 6, 976-988.



- Zhang, F., Cao, H., Yue, D., Zhang, J. ve Qu, M. (2012). Enhanced anode performances of polyaniline-TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites for lithium ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 51, 9544-95551.
- Zhang, L. ve Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38: 2520-2531.
- Zhang, Y. Z., Wang, Y., Cheng, T., Yao, L. Q., Li, X., Lai, W. Y. ve Huang, W. (2019). Printed supercapacitors: materials, printing and applications. *Chemical Society Reviews*, 48, 3229-3266.
- Zhang, Q., Wu, X., Zhang, Q., Yang, F., Dong, H., Sui, J., Dong, L. (2019). One-step hydrothermal synthesis of MnO<sub>2</sub>/graphene composite for electrochemical energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 837, 108-115.
- Zhao, J., Nan, J., Zhao, Z., Li, N., Liu, J. ve Cui, F. (2017). Energy-efficient fabrication of a novel multivalence Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub> heterojunction for dye degradation under visible light irradiation. *Applied catalysis B: Environmental*, 202, 509-517.
- Zhao, M., Mie, J., Xia, M., Liu, M., Zhang, Z., Liang, X., Qi, R., Wang, Z. L. ve Lu, X. (2019). High-frequency supercapacitors based on carbonized melamine foam as energy storage devices for triboelectric nanogenerators. *Nanoenergy*, 55, 447-453.
- Zheng, Z., Zhou, H., Long, X., Guo, E. ve Wang, X. (2015). Electrodeposition of hierarchical manganese oxide on metal nanoparticles decorated nanoporous gold with enhanced supercapacitor performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 376-385.
- Zhi, X. ve Zhou, H. (2018). Optimizing the preparation conditions of polypyrrole electrodes for enhanced electrochemical capacitive performances. *Chemical Papers*, 72, 2513-2522.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. ve Zhang, J. (2015). A review of electro-lyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44, 7484-7539.
- Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. ve Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44, 7484-7539.
- Zhou, H., Yan, Z., Yang, X., Lv, J., Kang, L., Liu, Z. H. (2016). RGO/MnO<sub>2</sub>/polypyrrole ternary film electrode for supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 177, 40-47.

- Zhu, Y., Huang, Z., Hu, Z., Xi, L., Ji, X. ve Liu, Y. (2018). 3D interconnected ultrathin cobalt selenide nanosheets as cathode materials for hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 269, 30-37.
- Zolfaghari, A., Naderi, H. R. ve Mortaheb, H. R. (2013). Carbon black / manganese dioxide composites synthesized by sonochemistry method for electrochemical supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 697, 60-67.

## **ÖZGEÇMİŞ**

09.02.1994 Ağrı ilinde dünyaya geldi. Asker çocuğu olamasından dolayı ilkokulu çeşitli okullarda okudu. Lise öğrenimini ise 2008- 2012 yılları arasında Çorlu Ticaret Borsası Anadolu Lisesinde tamamladı. 2012- 2017 yılları arasında Marmara Üniversite Fen-Edebiyat Fakültesinde Kimya bölümü üzerine lisans eğitimini tamamladı. Yüksek lisans eğitimine 2017 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalında başladı. 2019 yılının eylül ayında evlendi.

