

**CuO Sentezi, rGO/CuO ve rGO/CuO/PEDOT
NANOKOMPOZİTLERİNİN SÜPERKAPASİTÖR
VE EŞDEĞER DEVRE MODEL**

UYGULAMALARI

Alpay GARİP

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

2019

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

CuO SENTEZİ, rGO/CuO/PEDOT NANOKOMPOZİTLERİNİN SÜPERKAPASİTÖR
VE EŞDEĞER DEVRE MODEL UYGULAMALARI

Alpay GARİP

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Murat ATEŞ

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır

Bu tez BAP tarafından NKUBAP.01.YL.18.151 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Alpay GARİP tarafından hazırlanan “CuO Sentezi, rGO/CuO/PEDOT Nanokompozitlerinin Süperkapasitör ve Eşdeğer Devre Model Uygulamaları" isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı :

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CuO SENTEZİ, rGO/CuO/PEDOT NANOKOMPOZİTLERİNİN SÜPERKAPASİTÖR VE EŞDEĞER DEVRE MODEL UYGULAMALARI

Alpay GARİP

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Murat ATEŞ

rGO, CuO, PEDOT ve rGO/CuO nanokompozitinin $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1; 1:1.5; 1:2$ ve rGO/CuO/PEDOT nanokompozitinin $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; ve 1:1:5$ oranlarında GO'nun kimyasal indirgenmesi ve in-situ polimerizasyon işlemi ile araştırılmıştır. Nanokompozit sentezleri Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDX), yüksek çözünürlüklü geçirgenlik elektron mikroskobu (HR-TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alan analizi gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Nanokompozit malzemeler spektroskopik ve termo-gravimetrik analizlerde (FTIR-ATR, Raman ve TGA-DTA) incelenmiştir. Elektrokimyasal performansları galvanostatik yükleme / boşalma (GCD), döngülü voltametri (DV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile ölçülmüştür. En yüksek spesifik kapasitans rGO/CuO/PEDOT nanokompozitinin $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$ oranlarında 2 mV/s tarama hızında $C_{sp} = 156.7$ F/g olarak elde edilmiştir. rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti için $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$ oranında 2 elektrotlu süperkapasitör cihazın maksimum, spesifik enerji ($E = 14.15$ Wh/kg, 20 mA) ve speifik güç ($P = 24730$ W/kg, 50 mA), elektrik seri direnci ($ESR = 13.33 \Omega$) ile 3000 döngüde kapasitif kayıp fazla olmadan elde edilmiştir. $LR_1(CR_2)(QR_3)$ eşdeğer devre modeli EES verileri ile incelenmiştir. rGO/CuO/PEDOT nanokompozit elektrodunun süperkapasitör performansı hibrid süperkapasitör olarak sinerjik etki oluşturur.

Anahtar kelimeler : Süperkapasitörler, indirgenmiş grafen oksit, iletken polimerler, Bakır oksit, poli(3,4-etilendioksitiyofen)

2019, 108 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

SYNTHESIS OF CuO, rGO/CuO AND rGO/CuO/PEDOT NANOCOMPOSITES AND THEIR SUPERCAPACITOR AND EQUIVALENT CIRCUIT MODEL EVALUATIONS Alpay GARIP

Tekirdağ Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor : Prof. Dr. Murat ATEŞ

Supercapacitor properties of rGO, CuO, PEDOT and rGO/CuO at [rGO]_o/[CuO]_o= 1:1; 1:1.5; 1:2 and rGO/CuO/PEDOT nanocomposite at [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 were investigated using chemical reduction of GO and in- situ polymerization process. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis confirm the nanocomposite formations. Nanocomposite materials are also analyzed through spectroscopic and thermo-gravimetric analysis (FTIR-ATR, Raman and TGA-DTA). Electrochemical performance were studied by galvanostatic charge/discharge (GCD), cyclic voltametry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The highest specific capacitance of $C_{sp} = 156.7$ F/g at 2 mV/s is determined as rGO/CuO/PEDOT at [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5. In addition, two electrode supercapacitor device for rGO/CuO/PEDOT at [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o=1:1:5 are found to provide a maximum specific energy ($E = 14.15$ Wh/kg at 20 mA) and specific power ($P = 24730$ W/kg at 50 mA), electrical serial resistance ($ESR = 13.33 \Omega$) with good capacity retention after 3000 cycles. An equivalent circuit model of $LR_1(CR_2)(QR_3)$ is proposed to interpret the EIS data. The supercapacitor performance of the rGO/CuO/PEDOT nanocomposite electrode indicates the synergistic effect of hybrid supercapacitors.

Keywords : Supercapacitors, reduced graphene oxide, conductive polymers, Copper oxide, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

2019, 108 Pages

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
ŞEKİL DİZİNİ	vii
KISALTMALAR	xii
ÖNSÖZ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Metal Oksitler	4
2.1.1. Metal Oksit Nanopartiküllerin Sentezi	4
2.1.1.1. Püskürtme Pirolyzi	4
2.1.1.2. Solvotermal Teknik	5
2.1.1.3. Sol-gel Tekniği	5
2.1.1.4. Mikrodalga Destekli Yöntem	6
2.1.2. Bakır oksit	6
2.1.2.1. Bakır Oksit Uygulama Alanları	8
2.2. Polimer	9
2.2.1. İletken Polimer	10
2.3. PEDOT Nanoyapıları: Sentezi Ve Özellikleri.....	11
2.3.1. PEDOT Çözücü Ve Filmler.....	12
2.3.2. PEDOT nanopartiküller.....	12
2.3.3. Süperkapasitör için elektrot malzemesi olarak PEDOT	13
2.4. Grafen Oksit Teknolojisi	14
2.4.1. Grafen oksit sentezi için yaklaşımlar.....	15
2.4.2. Grafen Oksitin İndirgenmesi	17
2.4.2.1. Grafen Oksiti Çözelti Bazlı Yeşil İndirgeme Yöntemi	17
2.4.3. Grafen oksitin Uygulama Alanları	20
2.4.3.1. İletken şeffaf kaplamalar	21
2.4.3.2. Membranlar	21
2.4.3.3. Adsorbanlar	21
2.4.3.4. Tıp ve biyoloji	22
2.4.3.5. Mikrodalga absorbe ediciler	22
2.5. Süperkapasitör	22
2.5.1. Süperkapasitör tipleri.....	23
2.5.1.1. Elektrikli Çift Katmanlı Süperkapasitör	26
2.5.1.2. Yalancı Süperkapasitör	28
2.5.1.3. Hibrit süperkapasitör	30
2.4. Elektrolit	31
2.5. Separatör (Ayırıcı).....	32
2.6. Süperkapasitörler için hesaplamalar ve ifadeler	33
2.7. Performans Değerlendirmesi	37
2.7.1. Döngüsel voltametri (CV)	37
2.7.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD).....	38
2.7.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES).....	40
2.8. Eşdeğer Devre Modeli	41
2.8.1. Süperkapasitörlerin Basit Modeli	41

2.8.2. Kinetik parametrelere dayalı model	42
2.8.3. İletim Hattı Modeli	43
3. MATERYAL ve YÖNTEM	45
3.1. Kullanılan Materyaller.....	45
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	45
4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi	46
4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi	46
4.2. CuO sentezi	46
4.2.1. CuO SEM Analizi.....	47
4.2.2. CuO ' in EDAX Analizi	47
4.2.3. CuO FTIR Analizi	48
4.2.4. CuO Por Analizi	48
4.2.5. CuO CV Analizi	49
4.2.6. CuO GCD Analizi	51
4.2.7. CuO Stabilite Analizi	54
4.3. rGO/ CuO Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	54
4.3.1. rGO / CuO Nanokompozit Sentezi.....	54
4.3.2. rGO / CuO Nanokompozitin SEM Analizi	56
4.3.3. rGO / CuO Nanokompozitin EDAX analizi.....	57
4.3.4. rGO / CuO Nanokompozitin FTIR Analizi	58
4.3.5. rGO / CuO Nanokompozitin Por Analizi.....	59
4.2.6. rGO / CuO Nanokompozitin CV Analizi	61
4.3.6. rGO / CuO Nanokompozitin GCD Analizi.....	64
4.3.7. rGO / CuO Nanokompozitin EES Analizi	66
4.3.8. rGO / CuO Nanokompozitin Stabilite Analizi	67
4.4. rGO/ CuO / PEDOT Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu	68
4.4.1. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozit Sentezi.....	68
4.4.2. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin Sem Analizi.....	69
4.4.3. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin EDAX Analizi.....	69
4.4.4. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin FTIR Analizi	71
4.4.5. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin POR Analizi	72
4.4.6. Raman spektroskopisi.....	73
4.4.7. TGA-DTA ölçümleri	74
4.4.8. TEM Analizi	74
4.4.9. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin CV Analizi	76
4.4.10. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin GCD Analizi	78
4.4.11. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin EES Analizi.....	80
4.4.12. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin Stabilite Analizi	81
4.5. Devre Analizleri	82
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	84
6. KAYNAKLAR	85

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. CuO ' in EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	47
Çizelge 4.2. Sentezlenen CuO yüzey özellikleri.....	49
Çizelge 4.3. CuO' in Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki değişimi. Tarama Hızı 0,002 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	50
Çizelge 4.4. CuO' inn Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişimi.	50
Çizelge 4.5. CuO' in EES sonuçları.....	54
Çizelge 4.6. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	57
Çizelge 4.7. ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri.....	59
Çizelge 4.8. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 1Vs ⁻¹ ile 0,002 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	62
Çizelge 4.9. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.	65
Çizelge 4.10. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarında EES sonuçları.....	67
Çizelge 4.11. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin EDAX ölçümlerinin sonuçları.....	69
Çizelge 4.12. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri.....	72
Çizelge 4.13. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki Tarama hızı / Vs ⁻¹ ile C _{sp} / F g ⁻¹ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 1 Vs ⁻¹ ile 0,002 Vs ⁻¹ arasında değişmektedir.....	77
Çizelge 4.14. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım / mA ile C _{sp} / F g ⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.....	79
Çizelge 4.15. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki oranlarında EES sonuçları.....	81
Çizelge 4.16. Eşdeğer devre modeli LR ₁ (CR ₂) (QR ₃) CuO, rGO / CuO nanokompozitlerinin [rGO] _o /[CuO] _o = 1: 1'de analizi; 1: 1.5; 1:2 ve rGO / CuO / PEDOT nanokompozit [rGO] _o /[CuO] _o /[EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranları.....	82

ŞEKİL DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. a) Grafen oksit (GO), b) indirgenmiş grafen oksit (rGO).....	16
Şekil 2.2. Yeşil indirgeme stratejilerinin seviyesi ve bunlarla ilgili yöntemler.....	18
Şekil 2.3. SK'lerin şarj depolama mekanizmasına göre sınıflandırılması.....	24
Şekil 2.4. Farklı şarj depolama mekanizmalarının resimsel gösterimi. a) Bir EÇKK'nin şematik gösterimi b) Bir yalancı kapasitörün şematik diyagramı c) Bir Hibrit süperkapasitörün şematik diyagramı.....	25
Şekil 2.5. (a) Tipik EÇKK (kırmızı, eğri 1), yalancıkapasitör (siyah, eğri 2) ve batarya / pil (mavi, eğri 3) CV eğrileri.....	37
Şekil 2.6. EÇKK'nin (kırmızı, eğri 1), yalancı kapasitörün (siyah, eğri 2) ve batarya / pilin (mavi, eğri 3) tipik galvanostatik deşarj grafikleri.....	39
Şekil 2.7. (a) İdeal EÇKK'lerin, yalancı kapasitörlerin ve pillerin tipik Nyquist grafikleri. (b) Akü ve asimetric SK cihazları için basit eşdeğer devre şeması.....	41
Şekil 2.8. Seri-paralel bağlantı basit modeli.....	42
Şekil 2.9. Süperkapasitör için Conway modeli.....	42
Şekil 2.10. Empedans spektrumuna dayalı çift katmanlı kondansatörler için model.....	42
Şekil 2.11. Süperkapasitör için iletim hattı model.....	43
Şekil 2.12. Gözenekli elektrot modeli.....	44
Şekil 4.1. Sentezlenen CuO SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 1 µm büyütme; b) 2 µm büyütme; c) 4 µm büyütme; d) 500 nm büyütme.....	47
Şekil 4.2. Sentezlenmiş CuO EDAX element görüntüleri. a) Cu elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; b) O elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; c) Cu ve O elementi dağılımı, 2µm, 20000x.....	48
Şekil. 4.3. Sentezlenmiş CuO FTIR-ATR görüntüsü.....	48
Şekil 4.4. Sentezlenen CuO Por analizi; a) Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; b) gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.....	48
Şekil 4.5. CuO ' in CV analiz grafikleri. a) Tarama hızı 25 mVs ⁻¹ ile 1000 mVs ⁻¹ arası; c) Tarama hızı 2 mVs ⁻¹ ile 10 mVs ⁻¹ arası.....	49
Şekil 4.6. CuO'in C _{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,002 Vs ⁻¹ ile 1	

Vs^{-1} arasında değişmekte.....	50
Şekil 4.7. CuO' in CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	51
Şekil 4.8. CuO' in GCD analizi grafiği a) 0,1 mA ile 2 mA arası; b) 5 mA ile 50 mA arasındaki değişimi.....	51
Şekil 4.9. CuO' in Akım ile C_{sp} değişim grafiği.....	52
Şekil 4.10. CuO' nun GCD yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	53
Şekil 4.11. CuO' in 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode–magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.....	53
Şekil 4.12. CuO ' in stabilite grafiği ölçümleri $0,1 Vs^{-1}$ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	54
Şekil 4.13. rGO / CuO nanokompozitin sentez gösterimi.....	55
Şekil 4.14. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki SEM görüntülerinin farkı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$; a) 2 μm büyütme; b) 4 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o = 3:1$; c) 2 μm büyütme; d) 4 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o = 5:1$; e) 2 μm büyütme; f) 4 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5$; g) 2 μm büyütme; h) 4 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:2$; ı) 2 μm büyütme; j) 4 μm büyütme.....	56
Şekil 4.15. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. a) $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$; b) $[rGO]_o / [CuO]_o = 3:1$; c) $[rGO]_o / [CuO]_o = 5:1$; d) $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5$; e) $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:2$ oranlarındaki nanokompozitlerin element renkleri görülmektedir. Kırmızı renk Karbon, Yeşil renk Oksijen ve Mavi renk Bakır temsil etmektedir. Herbiri 20000x 2 μm olarak ölçümleri yapılmıştır.....	57
Şekil 4.16. ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.....	58
Şekil 4.17. ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin Por analizi; a) ve c) Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; b) ve d) gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.....	59
Şekil 4.18. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı tarama hızlarında $1000 mVs^{-1}$ ile $2 mVs^{-1}$ arasındaki CV grafikleri. $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$; a) $1000-25 mVs^{-1}$ b)	

10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o = 3:1; c) 1000-25 mVs ⁻¹ ; d) 10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o = 5:1; e) 1000-25 mVs ⁻¹ ; f) 10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o = 1:1,5 ; g) 1000-25 mVs ⁻¹ ; h) 10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o = 1:2; ı) 1000-25 mVs ⁻¹ ; j) 10-2 mVs ⁻¹	61
Şekil 4.19. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin C _{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,002 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmekte.....	62
Şekil 4.20. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	63
Şekil 4.21. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı Akımlarda 50 mA ile 0,1 mA arasındaki GCD grafikleri. [rGO] _o / [CuO] _o = 1:1 a) 0,1 mA ile 2 mA arası; b) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o = 3:1 c) 0,1 mA ile 2 mA arası; d) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o = 1:5 e) 0,1 mA ile 2 mA arası; f) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o = 1:1,5 g) 0,1 mA ile 2 mA arası; h) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o = 1:2 ı) 0,1 mA ile 2 mA arası; j) 5 mA ile 50 mA arası.....	64
Şekil 4.22. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım ile C _{sp} değişim grafiği.....	64
Şekil 4.23. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	66
Şekil 4.24. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode–magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.....	66
Şekil 4.25. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	67
Şekil 4.26. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin sentez gösterimi.....	69
Şekil 4.27. rGO / CuO / PEDOTnanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin SEM görüntülerinin farkı	

- büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$;
a) 4 μm büyütme; b) 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:3$; c)
4 μm büyütme; d) 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:5$; e) 4
 μm büyütme; f) 10 μm büyütme..... 69
- Şekil 4.28. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$;
1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin element görüntüleri. $[rGO]_o /$
 $[CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$; a) C elementi, 2 μm , 10000x Kv:20.0; b) O
elementi, 2 μm , 10000x Kv:20.0; c) S elementi, 2 μm , 10000x Kv:20.0; d)
Cu elementi, 2 μm , 10000x Kv:20.0; e) C O S Cu elementlerinin
nanokompozitteki dağılımı 10000x 2 μm ; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o =$
1:1:3; f) C elementi, 2 μm , 20000x Kv:20.0; g) O elementi, 2 μm , 20000x
Kv:20.0; h) S elementi, 2 μm , 20000x Kv:20.0; ı) Cu elementi, 2 μm ,
20000x Kv:20.0; j) C O S Cu elementlerinin nanokompozitteki dağılımı
20000x 2 μm ; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:5$; k) C elementi, 10 μm ,
2500x Kv:30.0; l) O elementi, 10 μm , 2500x Kv:30.0; m) S elementi, 10
 μm , 2500x Kv:30.0; n) Cu elementi, 10 μm , 2500x Kv:30.0; o) C O S Cu
elementlerinin nanokompozitteki dağılımı 2500x 10 μm 70
- Şekil 4.29. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$;
1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği..... 71
- Şekil 4.30. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$;
1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin Por analizi; a) Azot gazı
Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; b) gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi... 72
- Şekil 4.31. rGO / CuO nanokompozitin Raman spektroskopisi a) $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$,
ve rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti b) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$, c)
 $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$ ve d) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$ 73
- Şekil 4.32. RGO / CuO nanokompozitin TGA-DTA analizi a) $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$,
rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti; b) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$; c)
 $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$, d) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$ 74
- Şekil 4.33. TEM görünürleri a) rGO, b) rGO/CuO nanokompoziti, $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$
oranındaki, rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti c) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o =$
1:1:1, d) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$, e) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o =$
1:1:5..... 75
- Şekil 4.34. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$;

1:1:3; 1:1:5) nanokompozitlerin farklı tarama hızlarında 1000 mVs ⁻¹ ile 2 mVs ⁻¹ arasındaki CV grafikleri. [rGO] _o / [CuO] _o [EDOT] _o = 1:1:1; a) 1000-25 mVs ⁻¹ ; b) 10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o [EDOT] _o = 1:1:3; c) 1000-25 mVs ⁻¹ ; d) 10-2 mVs ⁻¹ ; [rGO] _o / [CuO] _o [EDOT] _o = 1:1:5; e) 1000-25 mVs ⁻¹ ; f) 10-2 mVs ⁻¹	76
Şekil 4.35. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin C _{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı 0,002 Vs ⁻¹ ile 1 Vs ⁻¹ arasında değişmekte....	77
Şekil 4.36. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	78
Şekil 4.37. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı Akımlarda 50 mA ile 0,1 mA arasındaki GCD grafikleri. [rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; a) 0,1 mA ile 2 mA arası; b) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:3; c) 0,1 mA ile 2 mA arası; d) 5 mA ile 50 mA arası; [rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:5; e) 0,1 mA ile 2 mA arası; f) 5 mA ile 50 mA arası.....	78
Şekil 4.38. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım ile C _{sp} değişim grafiği.	79
Şekil 4.39. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.....	80
Şekil 4.40. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode–magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.....	80
Şekil 4.41. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs ⁻¹ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.....	81
Şekil 4.42. Bode-magnitude Bode-faz grafikleri a) rGO, b) rGO/CuO nanokompoziti [rGO] _o /[CuO] _o = 1:1 oranındaki, rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti, c) [rGO] _o /[CuO] _o /[EDOT] _o = 1:1:1 oranındaki, d) [rGO] _o /[CuO] _o /[EDOT] _o =	

1:1:3 oranındaki ve e) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:5$ oranındaki veriler, $LR_1(CR_2)(QR_3)$ eşdeğer devre modelinde ZSimpWin yazılımından simüle edildi. EES ölçümleri 6 M KOH çözeltisinde 0.01 Hz ve 100.000 Hz arasında ölçüldü..... 82

Şekil 4.43. Eşdeğer devre modeli $LR_1(CR_2)(QR_3)$ analizi..... 83

KISALTMALAR

α	: Ayrışma Derecesi
A	: Amper
Ag	: Gümüş
APS	: Amonyumpersülfat
Br	: Brom
C	: Karbon
C	: Kapasitans
°C	: Santigrad Derece
C _{DL}	: Çift Katman Kapasitans
C _s	: Özgül Kapasitans
C _{sp}	: Spesifik Kapasitans
CH ₄	: Metan
Cl	: Klor
CNT	: Karbon Nanotüp
Cm	: Santimetre
CO	: Karbon Mono Oksit
CO ₂	: Karbon Di Oksit
Co ₃ O ₄	: Kobalt (II, III) oksit
CPE	: Sabit Faz Elemanı
CV	: Döngülü Voltammetri
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır Oksit
Cu ₂ O	: Bakır bir Oksit
0D	: Sıfır Boyutlu
1D	: Bir Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
3D	: Üç Boyutlu
DI	: Deiyonize
DİP	: Doğal İletken Polimerler
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
E	: Potansiyel

E	: Enerji
EÇK	: Elektrikli Çift Katmanlı
EÇKK	: Elektrikli Çift Katmanlı Kapasitörler
EDAX	: Enerji Dağılımlı X- Işınları Analizi
EDOT	: 3,4-etilendioksitiyofen
EES	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESR	: Eşdeğer Dirençi
eV	: ElektroVolt
f	: Frekans
FK	: Faradik kapasitör
ω	: Açısal Frekans
F	: Farad
FTIR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre- Attenuated Total Reflectance
g	: Gram
GCD	: Galvanostatik Şarj / Deşarj
GMO	: Geçiş Metal Oksit
GO	: Grafen Oksit
GPa	: Giga Paskal
h	: Saat
HCl	: Hidroklorik Asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HSK	: Hibrit Süperkapasitör
I	: Akım
In	: İndiyum
İP	: İletken Polimer
j	: Hayali Birim
Kg	: Kilogram
KCl	: Potasyum Klorür
KMnO ₄	: Potasyum Permanganat
KOH	: Potasyum Hidoksit
KW	: Kilo Watt

L	: Litre
Li	: Lityum
M	: Molar
m	: mili
MN	: Metal Nitrür
MON	: Metal OksiNitrit
MS	: Metal Sülfid
mS	: Mili Simens
NO	: Azot Oksit
N ₂	: Azot
N ₂ H ₄	: Hidrazin
NaBH ₄	: Sodyum Bor Hidrür
NH ₃	: Amonyak
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₄	: Amonyum Persülfat
Ni	: Nikel
Ni(CH ₃ COO) ₂	: Nikel(II) asetat
Ni(NO ₃) ₂	: Nikel(II) nitrat
NiO	: Nikel oksit
NiCo ₂ O ₄	: Nikel kobaltit
nm	: Nano Metre
O	: Oksijen
Ω	: Ohm
P	: Güç
PANI	: Poli Anilin
PEDOT	: Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
PTh	: Poli Etiyofen
PPy	: Poli Pirol
PSS	: Poli stiren sülfonat
R	: Direnç
rNA	: Ribonükleik Asit
rGO	: İndirgenmiş Gragfen Oksit
RuO ₂	: Rutenyum Oksit
S	: Simens

S	: Kükürt
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SK	: Süperkapsitör
t	: Zaman
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
V	: Volt
Y'	: Gerçek İletkenlik
-Y''	: Hayali İletkenlik
YK	: Yalancı Kapasitör
YSK	: Yalancı Süperkapsitör
Z	: Empedans Modülü
Z'	: Gerçek Direnç
-Z''	: Hayali Direnç
ZnO	: Çinko Oksit
ZnS	: Çinko Sülfid
θ	: Faz Açısı

ÖNSÖZ

Tezimde Karbon bazlı (indirgenmiş grafen oksit) Bakır (II) oksit (CuO) ile iletken polimerlerden (poli(3,4-etilendioksitiyofen) kullanılarak elde edilen nanokompozitler (rGO / CuO, rGO/CuO/PEDOT) farklı birleşme oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanokompozitler karakterizasyonları (SEM-EDAX, FTIR-ATR, BET, TGA-DTA, TEM, CV, GCD, EES) gibi yöntemlerle incelenmiştir. Her bir elektroaktif nanokompozitin iki elektrotlu süperkapasitör cihazları yapılarak 6 M KOH iyonel çözeltisinde elektrokimyasal ölçümleri CV, GCD ve EES ile spesifik kapasitans (C_{sp}), enerji (E) ve güç (P) yoğunlukları ve stabilite sonuçları incelenmiştir. Yapılan tez çalışmasında $LR_1(CR_2)(QR_3)$ eşdeğer devre modellemesi yapılarak elektrokimyasal empedans spektroskopik sonuçları desteklenmiştir. Ayrıca çalışmalar aşağıdaki kongrelerde sunulmuş ve yayın olarak SCI indexli dergide kabul edilmiştir.

Ates, M., Garip, A., Yoruk, O., Bayrak, Y., Kuzgun, O., Yildirim, M., rGO/CuO/PEDOT

Nanocomposite Formation, Its Characterization and Electrochemical Performences for Supercapacitors, Plastics Rubber and Composition, Basımda, 2019.

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., 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., Garip, A., Synthesis of CuO and rGO/CuO Nanocomposites, Characterizations and

Supercapacitor Applications (Oral presentation), International Conference on Physical Chemistry and Functional Materials, (PCFM'18), 19-21 June 2018, Firat University, Elazig, TURKEY.

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, enerji krizi istikrarlı bir biçimde kalkınmayı ve sonunda insanın hayatta kalmasını engelleyen ciddi bir toplumsal sorunu gündeme getirmiştir (Goodenough 2014). Ekonomik refahtan sonra, dünyadaki alternatif ve yeni enerji kaynaklarına olan talep, iklim değişikliği / küresel ısınma gibi çevresel sorunlara ve yakıt rezervlerinin en önemlisi sürdürülebilirliğine ilişkin hayati önem taşıyan küresel kaygıların artmasıyla, sürekli ve büyük ölçüde artmaktadır. Çevre ile ilgili artan endişeler ve insan toplumunun temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarındaki kritik talepler ile yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürlü ileri enerji depolama cihazlarının yapımı dünya çapında önemli bir konu haline geliyor (Zhao ve ark. 2016). Yenilenebilir, güvenli, temiz ve sürdürülebilir enerji depolama ve dönüştürme teknolojilerinin geliştirilmesi bu nedenle sıcak bir araştırma konusu haline gelmiştir. Yenilenebilir, temiz, zararsız ve uygulanabilir enerji depolama cihazlarının (piller ve süperkapasitörler) ve dönüşüm teknolojilerinin (yakıt hücreleri) tasarlanmasındaki gelişme, bilimsel toplum tarafından yoğun ilgi görmüştür (Shakeel ve ark. 2019). Son zamanlarda, elektrokimyasal enerji depolama aygıtları, yüksek enerji verimliliği ve çevre dostu güç sistemleri nedeniyle çok fazla ilgi gördü (Lin ve ark. 2015). Nanobilim, nanoteknoloji ve nanokompozitler arenası son zamanlarda ortaya çıkmıştır ve bu konunun otomotiv, havacılık, ambalaj, elektronik, biyoteknoloji, esnek sensörler, süperkapasitör ve diğer birçok uygulama gibi çeşitli uygulamalarda önemi artmıştır (Mohan ve ark. 2017).

Süperkapasitörler yüksek döngü kararlılığı, yüksek güç yoğunluğu ve yüksek enerji yoğunluğu ve ile birçok ileri güç sistemlerinde ilgi sağlamıştır (Miller ve ark. 1997; Conway 2013). Şu ana kadar yapılan elektrot malzemelerinden süperkapasitörler için en yüksek spesifik kapasitans rutenyum oksitte elde edilmiştir. Bu maddenin spesifik kapasitans değeri $760 \text{ F} \times \text{g}^{-1}$ olup mükemmel bir döngü kararlılığına sahip (100.000 döngü) olduğu görülmektedir (Liu ve Anderson 1996). Ancak bu malzeme maliyetlinin ticari açıdan oldukça fazla olmasından dolayı daha ucuz ve daha uygun aktif malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar arasında en çok tercih edilenlerin metal oksitlerden (CuO gibi) karbon türevleri ve iletken polimerler olduğu söylenebilir (Barsukov ve Chivikov 1996; Pang ve ark. 2000; Lee ve Goodenough 1999).

Bu bağlamda, yenilikler grafen malzemelere dayanan metal oksit ve polimer nanokompozitler en önemli ek haline gelmiştir. Grafen, dikkat çekici elektronik, optik, termal, mekanik ve elektriksel özelliklerden dolayı polimerler için etkili bir nano dolgu maddesi olarak bilinir (Kausar 2017). Grafen nano katmanlarını, çözelti harmanlama, eriyik

harmanlama ve yerinde polimerizasyon gibi polimer matrislerine entegre etmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Vinod ve ark. 2016).

Geçiş metali oksitleri, geleneksel karbon malzemelerden daha fazla, ultrakapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler olarak da bilinen süperkapasitörler için daha yüksek enerji yoğunluğu sağlar ve polimer malzemelerden daha iyi bir kararlılık sağlarlar (Yan ve ark. 2012). Elektrostatik karbon malzemeleri gibi enerjiyi depolamakla kalmaz, aynı zamanda uygun potansiyel pencerelerdeki elektrot malzemeleri ve iyonları arasında elektrokimyasal faradik reaksiyonlar sergilerler (Zhao ve ark. 2007). Çeşitli geçiş metali oksitleri içinde CuO, p-tipi geçiş metal oksit yarı iletken olarak, geniş potansiyel penceresi, yüksek derecede geri dönüşümlü redoks reaksiyonları, iyi termal kararlılık, uzun çevrim ömrü, metalik tip iletkenlik ve yüksek hız kapasitesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Son zamanlarda, geçiş metali oksitler, elektrokimyasal enerji depolama aygıtları için anot malzemeleri olarak geniş çapta çalışılmıştır. Örneğin, Lityum iyon bataryalar için anot malzemeleri olarak, geçiş metali oksitler daha yüksek bir teorik kapasiteye ve karbon malzemelerden daha iyi bir güvenliğe sahiptir (Wang ve Astruc 2017). Bununla birlikte, bariz hacim değişimi, zayıf elektronik ve düşük iletkenlik ve geçiş metali oksitlerin şarj ve deşarj arasındaki içsel büyük histerezisi dâhil dezavantajlarının genellikle elektrokimyasal özellikleri bozduğunu ve dolayısıyla elektrokimyasal enerji depolama aygıtları uygulamalarını sınırladığına dikkat edilmelidir. Bu sorunların üstesinden gelmek için önemli bir strateji, geçiş metal oksitleri karbon, iletken polimer ve metal gibi iletken malzemelerle birleştirerek iyonik ve elektrik iletkenliğini arttırmaktır (Fan ve ark. 2015).

Polimer, geçiş metal oksitler ve grafen bazlı nanokompozit üretiminde kullanılan ana problem, matrikste grafen nano tabakasının topaklanmasını tetikleyebilen güçlü π - π etkileşimleridir. Bu nedenle, polimerlerde ve metal oksitlerde zayıf grafen dispersiyonu zayıf bir nano yapıya yol açabilir. Nano tabaka toplanma problemini önlemek için, grafen köpük gibi üç boyutlu bir grafen ağı geliştirmek esastır (Chabot ve ark. 2014).

İletken polimerlerin uygulama alanları arasında süperkapasitör (Jeh ve ark. 2002), sensor (Inzelt ve ark. 2000; Huang ve ark. 2015), optik ve elektronik cihazlar (He ve ark. 2001), korozyon önleyici malzemeler (Frackowiak ve ark. 2006), ışık yayıcı diyotlar (Bufon ve Heinzl 2006), organik transistörler (Kasama ve ark. 2009), ve güneş pilleri (Kim ve ark. 2009) gibi birçok potansiyel uygulamaları içerir (Ates ve ark. 2012). İletken polimerlerin diğer polimer sistemlerine göre üstünlükleri kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle daha kolay sentezi, iletkenlikleri ve iyi kararlılık gösterme özelliklerine sahip olmalarıdır (Ates ve ark. 2012; Hong ve Marynick 1992; Guimard ve ark. 2007).

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) 1980'lerin sonlarında Almanya'da sentezlenen önemli bir iletken polimerdir (Dietrich ve ark. 1994). Düşük oksitlenme potansiyali ve band genişliği ile stabilite ve yükseltgen durumlara sahiptir (Groenendaal ve ark. 2003). İletken polimerlere göre iyi transparant ve görünür ışık bölgesine sahiptir (Goubard ve ark. 2008).

İki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle fiziksel, kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi ve en iyi özelliklerin bir araya toplanmasıyla mikro/nano seviyedeki birleştirilmesiyle oluşan malzemelere nanokompozit malzemeler denir. Kompozit malzemelerin türleri; polimer kompozitler, metal kompozitler ve seramik kompozitlerdir. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması elyafli kompozitler, parçacıklı kompozitler, tabakalı kompozitler ve karma kompozitlerdir (Khan ve ark. 2015; Wu ve ark. 2012). Polimer, geçiş metal oksitler ve grafen bazlı nanokompozitler, sensörler, süperkapasitörler (Viswanathan ve Shetty 2018), elektronik cihazlar ve elektromanyetik ararım ekranlama gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır.

Spesifik yüzey alanlarının artırılması ve uygun desteklerle (grafen oksit) kompozitlerin oluşturulması, süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak CuO'nun performansını artırmanın iki etkili yoludur. Birincisi, yüksek spesifik kapasitansa tercüme eden çoklu redoks reaksiyonları için daha fazla metal merkezi sunma yeteneğine sahipken ikincisi, grafen malzeme kullanımı ile yüzey alanı artırılabilir.

Yüksek lisans tezinde yapmayı planladığımız CuO sentezi, rGO/CuO ve rGO/CuO/PEDOT nanokompozitlerinin sentezleri, karakterizasyonları (FTIR-ATR, SEM, EDX, CV, EES, GCD) detaylıca gerçekleştirilip, süperkapasitör davranışları (CV, GCD, EES) üzerine çalışmaktır. Ayrıca elde edilecek EES sonuçları en uygun koşullarda eşdeğer devre analizleriyle incelenerek devre parametreleri incelenecektir. Elde edilen sonuçlara bilimsel olarak yorumlamalar yapılarak gelişimi sağlanacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Metal Oksitler

Geçiş metali oksit nanoparçacıkları, benzersiz optik, elektrik, katalitik, döndürme ve elektronik özellikleri nedeniyle yoğun bir araştırma konusu olmuştur (Uppuluri ve ark. 2018). Enerji, sensör, sterilizasyon ve fotokatalizde yaygın olarak kullanılmıştır (Sun ve ark. 2016) ve inorganik fonksiyonel materyaller araştırmasının çok önemli bir parçasıdır. Geçiş metali oksit nanomalzemeleri çalışmasında, hazırlama teknolojisinin nanomalzemelerin mikro yapı ve makroskopik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Şimdiye kadar, geçiş metali oksit nanopartiküllerinin üretilmesi için, şablon yönelimli yöntem, solvotermal veya hidrotermal sentezleyici, kendinden montaj ve buhar fazı yaklaşımı (Wojnarowicz ve ark. 2018) gibi zengin bir çeşitlilikte yöntemler önerilmiştir. Geçtiğimiz yıllarda, yukarıda belirtilen yöntemlerle önemli ilerleme kaydedilmiştir. Bununla birlikte, uzun hazırlık döngüleri, yüksek ekipman gereksinimleri, düşük verim ve özellikle aglomerasyon problemi (Guo ve ark. 2018) gibi bazı inatçı sorunlar, üstesinden gelinmesi gereken büyük zorluklardır. Bu nedenle, bilim adamları için tekdüze büyüklükte, iyi dağıla bilirlilik ve yüksek verimle geçiş metali oksit nanopartikülleri hazırlamak için basit yöntemleri ve ekipmanları keşfetmeleri acil bir görev haline geldi.

2.1.1. Metal Oksit Nanopartiküllerin Sentezi

Sentetik bilimin gelişmesinden bu yana birçok araştırmacı, çeşitli malzemelerin üretimi için yenilikçi sentetik teknikler araştırmasına katılmıştır. Bazen, bu materyalleri üretmek için tamamen yeni bir strateji araştırmaya çalışırlar ve bazen mevcut protokollerde değişiklikler yaparlar. Metal oksit sentezi ile ilgili olarak, iki popüler yöntem kabul edilir. Bunlar, geleneksel teknikleri ve verimli mikrodalga ısıtmaya dayalı yöntemleri içerir. Günümüzde, malzeme araştırmacıları, metal oksitlerin mikrodalga bazlı tekniklerle sentezlenmesine büyük ilgi duyuyor. Bu büyüyen ve artan bir ilgi, katalizörler, enerji tasarrufu sağlayan cihazlar alanındaki önemli uygulamaları nedeniyle varsayılabilir. Bu yöntemlerin kısa bir detayı aşağıda verilmiştir.

2.1.1.1. Püskürtme Pirolyzi

Basit modifikasyona sahip olan bu teknik, katalitik materyaller veya enerji depolama materyalleri olarak da kullanılabilir çeşitli metal oksitlerin nanomalzemelerini sentezlemek için hala kullanılmaktadır (Park ve ark. 2004). Bu işlemde, tepkenler ya tuz şeklinde ya da tuz çözeltisi olarak kullanılmakta ve daha sonra bir nebulizör ya da atomizasyon teknikleri kullanılarak aerosol damlacıklarına dönüştürülmektedir. Bu buharlaştırılmış damlacıklar daha

sonra biraz yoğuşturulur ve ardından mikro gözenekli tozun hazırlanması için yüksek sıcaklıkta kurutulur. Bu parçacıklar daha sonra çeşitli enerji tasarrufu uygulamaları için bunları kullanmak üzere yoğun parçacıklar oluşturmak üzere sinterlenir.

2.1.1.2. Solvotermal Teknik

Malzemelerin hidrotermal / solvotermal üretimi, metal oksit partiküllerini hazırlamak için bilinen sentetik yoldur. Bu süreçte, yüksek basınç altında kapalı bir kaptaki sentez yapılır ve düşük reaksiyon kinetiğine sahiptir (Liu ve Xue 2008). En yüksek sıcaklık, genellikle 100 °C civarında tutulur; bu da, yüksek kalitede ürünler üretmek için kapalı kaptaki otojen basınçla ulaşılmasına yardımcı olur. Ayrıca, bu metal oksit nano yapılarını sentezlemek için tek adım ve düşük döküm tekniğidir (Cabañas ve ark. 2001). Literatür taraması, bu rota kullanılarak çok sayıda metal oksit sentezlendiğini doğrulamaktadır (Byrappa ve Yoshimura 2012). Başka bir araştırmada, MnO₂ içi boş kürelerin ve içi boş kestanelerin sentezi, herhangi bir şablonlama ajanı kullanılmadan hidrotermal yöntemle rapor edildi. Hazırlanan materyalin yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu ve elektrot malzemesinde süperkapasitör olarak kullanım için mükemmel bir potansiyel sağlandığı bildirilmiştir (Xu ve ark. 2007). Faheem ve iş arkadaşları, V₂O₅'in süper uzun nano kayışlarını, kolay bir seri modunda hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlediler (Butt ve ark. 2015). Nano kayışlar hakkında, emisyon göstergeleri, vakumlu mikroelektronik cihazlar ve elektron emisyon cihazları gibi elektronik alanındaki çeşitli uygulamalar için daha iyi aday olabilecekleri iddia edildi.

2.1.1.3. Sol-gel Tekniği

Bu teknik, metal oksit kompozit nano yapıların sentezine önemli bir dikkat çekti. Bu teknik, düşük sıcaklığı, yüksek faz saflığı, ürünlerin homojenliği ve malzemelerin kontrol edilebilir büyüklüğünü içeren diğer tekniklere göre birçok yararı vardır. Bu teknik nanokimyada birçok alanda geniş uygulama alanına sahip olmasına rağmen, bu yöntemin bazı sınırlamaları nedeniyle geniş ölçekli uygulamaları sınırlıdır. Bu sınırlamalar, sentezlenen malzemenin uzun bir ısı işleme tabii tutulmasını, uzun işlem sürelerini ve saf olmayan faz şekilsiz malzemelerin üretilmesini içerir.

Her neyse, metal oksitlerin çeşitli elektrik uygulamaları için sentezlemek için bu tekniğin kullanımını doğrulayan birçok örnek var. Bir araştırmada, 2-5 nm arasında boyut gösteren tek tip ve iyi dağılmış NiCo₂O₄ partikülleri, süperkapasitörlerde elektrot olarak ayrıca kullanılan bir sol-gel yöntemi kullanılarak hazırlandı (Wei ve ark. 2010). Benzer şekilde, diğer araştırma faaliyetlerinde Kim ve iş arkadaşları sol-gel yöntemini kullanarak NiO nano yapıları sentezlediler ve hazırlanan kütle, enerji sorunlarını çözmek için süperkapasitörlerde daha da kullanıldı (Kim ve ark. 2013). Bu çalışmada Ni(NO₃)₂,

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, amonyak ve heksametilen öncül olarak kullanılmış ve son olarak çiçek ve dilim benzeri parçacıklar bildirilmiştir

2.1.1.4. Mikrodalga Destekli Yöntem

Günümüzde, mikrodalga destekli teknikler, çeşitlendirilmiş materyalleri sentezlemek için araştırmalara önemli yararlarından dolayı artan ilgi görüyor. Bu tekniğin verimli ve tek tip ısıtma modu, metal oksitlerin enerji depolama uygulamaları için nanoyapıları da dâhil olmak üzere çeşitli metal oksitleri sentezlemek için ilk tercihi yaptı (Xia ve ark. 2014). Toplu ve sürekli akışlı mikrodalga ısıtma sistemlerini içeren iki iyi bilinen mikrodalga ısıtma modu vardır. Her iki teknik de eşit derecede iyi ve kendi yararları ve yararları var ve nanomalzemeleri hazırlamak için kullanılıyor (Meher ve ark. 2011). Bununla birlikte, parti modunda mikrodalga ısıtmanın düşük penetrasyon derinliği ve sınırlı hacimli kullanımı, bu ısıtma sistemi modunun iki ana sınırlamasıdır. Bununla birlikte, teknolojinin sunulmasıyla birlikte araştırmacılar mevcut mikrodalga destekli yöntemlerde değişiklik yapmaya çalışıyorlar. Bu bağlamda, mikrodalga ısıtmanın sürekli akış modunun geliştirilmesi en büyük katkıdır ve bu katkının mevcut mikrodalga ısıtma modelini ölçeklendirmede önemli bir rol oynayacağı ümit edilmektedir.

Bu teknik şimdi hızlı, kolay, çevre dostu ve enerji tasarrufu olarak kabul edilir. Zamandan tasarrufun yanı sıra, aynı zamanda maliyet etkin olduğu ve ek olarak malzemelerin partikül büyüklüğü ve morfolojisinin kontrol edilmesine yardımcı olduğu düşünülmüştür (Hwang ve ark. 2005). Bu teknik şimdi çeşitli metal bazlı kompozit malzemeler hazırlamak için araştırılmaktadır ve bu malzemeler yüksek spesifik kapasitans elde etmek için potansiyel kaynak olarak kabul edilmektedir (Vijayakumar ve ark. 2015).

2.1.2. Bakır oksit

Bakır oksit (CuO), geçiş metalleri üzerinde yapılan çalışmalar arasında toplu olarak 1.2 eV'lik dar bant aralığı olan bir p tipi yarı iletken olarak ve çeşitli yüksek sıcaklıktaki süper iletkenlerin ve dev manyeto dirençli malzemelerin temeli olarak ilginç özellikleri nedeniyle, sıcak bir konu olmuştur (Lignier ve ark. 2012). Geniş yüzey alanlı ve potansiyel büyüklük efektlerine sahip CuO nanoyapıları, mikro veya dökme yöntemlerinden elde edilenden oldukça farklı olan üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu nanoyapılar, çeşitli alanlarda umut vaat eden uygulamaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. CuO nanoyapıları ayrıca, yüksek teorik kapasiteleri, güvenlikleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle, yeni nesil şarj edilebilir lityum-iyon piller için elektrot malzemeleri olarak kabul edilir (Song ve ark. 2011). Ayrıca, yüksek güneş absorbanı, düşük termal emisyon, nispeten iyi

elektriksel özellikler ve yüksek taşıyıcı konsantrasyonları nedeniyle güneş pillerinin üretimi için umut vaat eden malzemelerdir (Kislyuk ve Dimitriev 2008). Ayrıca, CuO nanoyapıları gaz sensörleri (Choi ve ark. 2019), biyo-sensörler (Rahman ve ark. 2010), nano-akışkan (Zhou ve ark. 2010), foto-detektörler (Wang ve ark. 2011), enerjik malzemeler (Rossi ve ark. 2007), alan emisyonları (Zhu ve ark. 2005), süperkapasitörler (Chakraborty ve ark. 2018), inorganik kirleticilerin (Yu ve ark. 2012), fotokatalizin (Liu ve ark. 2012) ve manyetik depolama ortamının (Kumar ve ark. 2000) uzaklaştırılması dahil olmak üzere çeşitli diğer uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, nano ölçekli CuO'nun, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik mukavemet, yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve benzeri çeşitli organik-inorganik nanokompozitleri hazırlamak için kullanılabileceğini göstermiştir (Zhang ve ark. 2008). Ayrıca, nano ölçekli CuO, metanol gibi uçucu organik kimyasalların oksidasyonunun yanı sıra CO ve NO oksidasyonu için etkili bir katalizördür (Zhou ve Li 2012). Ek olarak, bazı raporlar, iyotbenzen reaksiyonları ile tiyollerin C – N eşleşmesinde ve C - S çapraz eşleşmesinde katalizör olarak nano ölçekli CuO'nun mükemmel aktivitelerini göstermiştir (Rout ve ark. 2007). CuO nanoyapılarının süperhidrofobik özellikleri, bu malzemeleri Lotus'da kendi kendini temizleyen kaplamalar (biyo-kirlenme önleyici), yüzey koruma, tekstil, su hareketi, mikroakışkanlar ve yağ-su ayrımı gibi etkileyici adaylar olarak ortaya koymaktadır (Mumm ve ark. 2009). Bu nedenle, sıfır boyutlu (0D) nanopartiküller, bir boyutlu (1D) nanotüpler, 1D nanoteller / çubuklar, iki boyutlu (2D) nanoplatlar, 2D nano tabakalar ve birkaç karmaşık üç boyutlu gibi farklı şekil ve boyutlarda nano ölçekli CuO (3D) nano çiçekler, küresel ve kestaneye benzer nanoyapılar sayısız metodoloji kullanılarak sentezlendi. CuO nanoyapılarının daha ilginç uygulamaları araştırılmaktadır.

Diğer bir önemli bakır (Cu) bazlı oksit (Cu_2O) de bilinen ilk p tipi yarı iletken malzemelerden biridir (Singh ve ark. 2007). Bununla birlikte, Cu_2O ve CuO çarpıcı renklere, kristal yapılarına ve fiziksel özelliklere sahiptir (Ching ve ark. 1989). Cu_2O , çeşitli eksitonik seviyeler sergileyen, kübik yapılı (uzay grubu, $O_h^4 = pn3m$) hem iyonik hem de kovalent yapıdaki kırmızımsı p tipi bir yarı iletkendir. Aksine, CuO daha karmaşık monoklinik tenorit kristalografik yapıya (uzay grubu, $C2 / c$) sahip demir-koyu bir renge sahiptir ve ümit verici antiferromagnetik sıralamayı gösterir (Ito ve ark. 1998). Cu_2O 'nun, yalnızca görünür bölgeye kadar ışığı soğurabilen, kütle halinde 2.17 eV'lik doğrudan yasaklanmış bir bant boşluğuna sahip olan esas olarak tam bir Cu 3d kabuğuna sahip olması beklenir. CuO, yakın kızılötesi bölgeye kadar ışığı emebilen, doğrudan bir bant aralığı (toplu olarak 1.2 eV) yük transfer tipinde bir açık 3d kabuğa sahiptir. Son raporlar, CuO'nun Cu_2O 'dan daha yüksek iletkenliğe

sahip olduğunu ancak daha düşük taşıyıcı mobilite olduğunu göstermiştir (Jayatissa ve ark. 2009).

Bu iki Cu-bazlı oksidin kontrast özellikleri olmasına rağmen, her iki oksit de düşük bant aralıklı enerjileri, yüksek optik absorpsiyonları, yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle fotovoltaiklere, gaz sensörlerine, CO oksidasyon katalizörlerine, çeşitli heterojen katalizörlere ve Litum iyon pillere, toksik olmayan doğa ve düşük maliyetli oluşu büyük ilgi göstermektedir (Debbichi ve ark. 2012). Son yıllarda, Cu₂O ve CuO'nun boyut ve morfoloji kontrollü sentezi ve uygulaması yoğun olarak araştırılmıştır (Filipic^ç ve Cvelbar 2012). Bununla birlikte, CuO, Cu₂O'dan daha kararlıdır, çünkü Cu (II) iyonları ambiyansta çok daha kararlıdır, bu da pratik uygulamalarda onu daha önemli kılmaktadır.

2.1.2.1. Bakır Oksit Uygulama Alanları

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 uzaklaştırılmasını gibi uygulama alanlarını içerir.

2.1.2.1.1. Lityum İyon Bataryalar

Nanoyapılı malzemeler, hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinden dolayı hem temel hem de uygulamalı araştırma alanlarında büyük ilgi görmüştür. Son yıllarda, lityum iyon bataryalarda nanoyapılı malzemelerin elektrotlar olarak kullanılması bataryanın hem enerji yoğunluğunu hem de güç yoğunluğunu vaat ediyor (Li ve Wang 2013).

Bugüne kadar, nano boyutlu geçiş metal oksitleri (metalin demir, kobalt, nikel, veya bakır olabilir), yüksek teorik kapasiteleri ve mükemmel döngü kapasitesi tutma özelliklerinden dolayı lityum iyon bataryalar için umut verici anotlar olarak kabul edilmiştir (Zheng ve ark. 2008). Bu metal oksitler arasında CuO, yüksek teorik kapasite (670 mA hg⁻¹), düşük maliyetli, çevresel iyi huylu olma, kolay üretim ve kolay saklama nedeniyle geniş ölçüde araştırılmaktadır (Zheng ve ark. 2008). Lityum alımı / bırakma işlemi sırasındaki büyük hacimli değişkenlik, ciddi mekanik zorlanmalara ve çok hızlı kapasite bozulmasına yol açan lityum iyon bataryalarda uygulanmasını kısıtlayan en önemli konulardan biridir (Gao ve ark. 2008). Bu bağlamda, bu dezavantajın üstesinden gelmek ve elektrokimyasal performansı iyileştirmek için nano mimari elektrotları kullanmak için önemli çabalar sarf edilmiştir. 0D nanopartikülleri (Zhang ve ark. 2007), 1D nanotelleri ve nanorotları (Chen ve ark. 2009) ve diğer karmaşık 2D / 3D oyuk nanoyapıları (Zheng ve ark. 2008) dahil olmak üzere çeşitli CuO nanoyapıları, CuO'nun elektrokimyasal performansını optimize etmek için farklı sentetik

stratejiler kullanılarak geliştirilmiştir. İyi tanımlanmış benzersiz hiyerarşik veya oyuk nanoyapılı CuO, yüksek yüzey alanı, düşük malzeme yoğunluğu ve yüzey geçirgenliği nedeniyle lityum iyon bataryalar için iyi bir aday olarak doğrulanmıştır (Ju ve Ryu. 2011).

2.1.2.1.2. Süperkapasitörler

Yalancı süperkapasitörler, hızlı ve geri dönüşlü faradik işlemlerin gerçekleştiği ve yükün çift katman boyunca geçişini içeren ve süper-kapasitör hücresinden geçen faradaik akıma yol açan bir süperkapasitör türüdür (Zhi ve ark. 2012). Yalancı süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu, daha uzun ömür ve ikincil pillerden daha yüksek enerji verimliliği nedeniyle artan ilgi görmüştür. İletken polimerler ve Metal oksitler dahil olmak üzere iki ana malzeme türü, Yalancı süperkapasitörlerde uygulama için elektrot malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmıştır (Wang ve ark. 2012). Olumlu kapasitif özellikleri ve çevre dostu olmaları göz önüne alındığında, Metal Oksitler (RuO₂, SnO₂, MnO₂, NiO ve CuO), Yalancı süperkapasitörler için umut verici elektrot malzemeleri olarak kabul edildi. Bu Metal oksitler arasında CuO, düşük maliyeti, kimyasal stabilitesi ve nano-boyutlu boyutlara sahip çeşitli şekillerde kolay hazırlığı nedeniyle çekici bir aday olabilir (Zhang ve ark. 2011).

2.1.2.1.3. CuO nanopartiküllerinin toksisitesi

CuO nanoparçacıkları insanlar için oldukça toksiktir (Karlsson ve ark. 2008). Diğer metal oksit nanopartikülleri ve karbon nanotüplerle karşılaştırıldığında, CuO nanopartikülleri en yüksek sitotoksik potansiyeli ve çoğu DNA hasarı ve oksidatif DNA lezyonlarını gösterir (Karlsson ve ark. 2008). CuO'nun nano ve mikrometre parçacıklarının yanı sıra bakır(II), demir(III), krom(III)'nin toksisitesini karşılaştırdılar (Fangfang ve ark. 2012). Bu metal oksitler hücre ölümü, DNA hasarı, mitokondriyal hasara ve oksidatif DNA lezyonlarına neden olmuştur. CuO nanopartikülleri, CuO µm büyüklüğünde partiküllere ve çeşitli metal oksitler arasında en toksik olanlara kıyasla çok daha toksiktir.

2.2. Polimer

Polimer bilimi, çalışma konusuyla ilgili olarak, en eski bilim alanlarına (canlı hücrelerin ortaya çıktığı zamanlardan beri var olan) aitken, ayrı ve iyi tanımlanmış bir bilim olarak 100 yıldan daha az bir süre önce formüle edildi - 1920 ile 1930 arasında - teşekkürler Alman kimyager H. Staudinger'in öncü eserleri. Polimer biliminin bir başka özelliği de, polimer malzemelerin insanlar tarafından her zaman bu malzemeleri diğerlerinden neyin farklı kıldığına dair hiçbir fikri olmadan kullanıldığıdır (Fakirov 2018).

Günümüzde, doğal polimer malzemelere eski zamanların özellik kombinasyonunda bilinmeyen çok sayıda sentetik olan eklendiğinde, bu materyaller olmadan hayatımızı pek hayal edemiyoruz. Dahası, sayıları ve çeşitlilikleri, yeni sentetik yolların sunduğu büyük

fırsatlar ve makromoleküllerin özellikleri - zincir karakterleri nedeniyle sürekli artar. Bu, istenen özelliklere sahip tamamen yeni malzemelerin hazırlanmasını veya önceden bilinen malzemenin seçilen bir yönünde bir özelliği büyük ölçüde iyileştirmeyi mümkün kılar. Sentetik polimer malzemelerin birçok avantajına paralel olarak, onları bu kadar önemli ve çekici kılan, aynı zamanda olumsuz çevresel etkileri gibi ciddi dezavantajları da vardır (Fakirov 2018).

Sentetik, petrol bazlı polimerlerin olumsuz çevresel etkileri, polimer üretimindeki ve teknolojideki temel sorun olabilir, çünkü bu endişe plastik üretiminin büyümesi ve kabul edilebilir çözümlerin bulunmaması nedeniyle artmaktadır. Polimer malzemelerin diğer doğal malzemelerin mekanik performansları bakımından rekabet edemeyeceği ve bu nedenle güçlendirilmeleri gerektiğinin dikkate alınması durumunda durum daha da ciddileşmektedir. En yaygın takviye edici malzemeler, polimer matrikse benzer şekilde yakmaya maruz bırakılmayan cam ve karbon fiberlerdir. Miktarları tipik olarak kompozit malzemenin ağırlıkça 1 / 3'üdür (Fakirov 2018).

2.2.1. İletken Polimer

Doğal iletken polimerler (DİP'ler), yalıtıcı polimerlerin metallerle karıştırılmasıyla elde edilen geleneksel iletken kompozitlerin aksine, herhangi bir metalik dolgu ilavesi olmadan elektrik ileten özel polimerlerdir. DİP'lerle ilgili araştırma, McDiarmid grubu, halojenlerle doping yaparken poliasetilenin doğal iletkenliğini keşfettiğinde başladı (Shirakawa ve ark. 1977). Küresel gelişme, DİP'lerin keşfi için 2000 yılında McDiarmid, Shirakawa ve Heeger'e verilen Nobel Kimya Ödülü'nü kazandı.

Nobel Ödülünün kazananlarının ufuk açan çalışmasından bu yana, polipirol (Júnior ve ark. 2019), polianilin (Pati ve ark. 2019), politiyofen (Kula ve ark. 2019) ve daha sonra poli (3,4-etilendioksiyofen) (Ni ve ark. 2019) gibi diğer konjuge polimerlerle yoğun araştırmalar yapılmıştır. İletken polimerlerin klinik uygulamaları çok geniştir; daha önemlisi, şu anda karşılanmayan klinik ihtiyaçların çoğuna yardımcı olabilirler. Bu, aşağıdakileri içerir:

(1) Lagofthalmolarda, hastalar tamamen göz kırpma yeteneğinde değildir. Gözün dış kısmındaki hücreler için nemli bir ortam oluşturmak için göz kırpma yapılması gerektiğinden, lagofthalmolar korneanın kurumasına, fonksiyon bozukluğuna ve ülserasyona neden olabilir (Nezakati ve ark. 2018).

(2) İletken polimerler, sinir rejenerasyonunu uyarmak için sinir kanallarının geliştirilmesinde kullanılabilir. Travma sonrası ve organ naklinde sinir büyümesinin bu şekilde arttırılması gerekir (Nezakati ve ark. 2018).

(3) İletken polimerler, miyokard dokusunun başarılı bir şekilde yenilenmesini destekleyen veya kalp pili olarak kullanılan sentetik yapı iskelelerinde önemli bir bileşen olabilir (Nezakati ve ark. 2018).

(4) İletken polimerler, Parkinson hastalığı gibi nörolojik hastalıkların tedavisi için derin beyin stimülasyonu için kullanılabilir. Paslanmaz çelik gibi metalik implantlar biyouyumluluk eksikliği ve çevre dokularla entegrasyondan muzdariptir; Bu nedenle, biyo uyumlu İP'lerin bu sorunun üstesinden geleceği umulmaktadır (Nezakati ve ark. 2018).

Yukarıda belirtilen bu uygulamaların yanı sıra, biyosensörlerden ve biyo-düzenleyicilerden ilaç dağıtım sistemlerine ve sinir protezlerine kadar, iletken polimerlerin diğer birçok potansiyel kullanımları devam etmektedir (Yang ve ark. 2017).

2.3. PEDOT Nanoyapıları: Sentezi Ve Özellikleri

Hazırlık işleminin nihai polimerin morfolojik, elektriksel ve mekanik özellikleri ve dolayısıyla uygulanması için hayati bir önemi olduğuna dair hiçbir şüphe yoktur. Genel olarak, polimerizasyon EDOT monomerinden üretilen radikal katyonlarla başlar, giderek artan radikal-radikal bağlanma reaksiyonları ile başlar ve farklı boyutlarda negatif yüklü karşı iyonları korumak için yeterli bir uzunluğa ulaşan çözünmeyen PEDOT zinciri ile biter (Zanardi ve ark. 2013) elektriksel olarak nötr olan polimerler. Son on yılda, PEDOT içerikli modifikasyon katmanlarında olduğu gibi, iki farklı yön aşağıdaki gibidir:

Bunlardan ilki, PEDOT kimyasal omurgasını, problemler veya hedeflerle birleştirmek için aktif grupları tanıtan kimyasal stratejiler yoluyla işlevselleştirme çabalarına katılmaktadır (Hui ve ark. 2018).

Bunlardan ikincisi, aynı hedefi elde etmek için tasarlanan bir başka yol, PEDOT'un yüksek elektrik iletkenliği, geniş yüzey alanı, hızlı elektron transferi ve gelişmiş grup işlevselliği elde etmek için çoğunlukla nanomalzemeler olan birden fazla bileşenle kombinasyonunda yatmaktadır.

Birincisi, bol miktarda sentetik yolla veya farklı ortamlarda aşırı oksidasyon yoluyla üstün özelliklere sahip yeni fonksiyonel bileşikler oluşturmak demektir (Tehrani ve ark. 2007). Keşfeten göreceli mekanizmalar ve yüksek deneysel doğrulamalar için yüksek talepler belirler. Sonuncusu, geniş kapsamlı analiz uygulamaları için basit ve uygulanabilir bir protokol sağlayan polimer kompozitler üzerine kuruludur.

PEDOT, uygun dopantlarla katlandığı zaman yüksek elektrik iletkenliği, iyi fiziksel ve kimyasal stabilite ve üstün optik saydamlığı nedeniyle en başarılı iletken polimerlerden biridir (Sun ve ark. 2015). Bu nedenle, son yıllarda, PEDOT nanoyapılarının sentezi ve iletkenlik özellikleri, araştırma ve dikkatin artmasını sağlamıştır (Taroni ve ark. 2014)

2.3.1. PEDOT Çözücü Ve Filmler

Poli (stiren sülfonat) (PSS) yardımıyla, PEDOT suda ve diğer çözücülerde dağılıbilir (Sun ve ark. 2015). Şimdiye kadar, PEDOT:PSS'in iletkenlik performansını artırmak için birçok yöntem bildirilmiştir. En önemli yöntem, doping ve dedoping nedeniyle taşıyıcı hareketliliğini ve oksidasyon seviyesini etkileyen doping ve dedopingtir, PEDOT'un Seebeck katsayısı ve elektrik iletkenliğini etkilemek için taşıyıcı mobilite ve oksidasyon seviyesini etkiler (Kim ve ark. 2013). PEDOT:PSS uyuşturmak için kullanılabilir çeşitli kimyasallar vardır örn. çeşitli organik çözücüler vb.

Örneğin, PEDOT: PSS'yi dimetil sülfoksit, N, N-dimetil formamid ve tetrahidrofuran, ve benzeri gibi organik çözücülerle işleminden geçirmiştir. Sonuçta dimetil sülfoksit katkılı PEDOT: PSS en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir (Kim ve ark. 2002). Çok çeşitli dimetil sülfoksit ve PSS konsantrasyonlarında, PEDOT: PSS filmlerinin Seebeck katsayısının küçük tutulduğunu ve bunun sonucunda PEDOT: PSS filmlerinin güç faktörünün ($S^2\sigma$) iletkenlik tarafından hâkim olduğunu tespit etti (Chang ve ark. 2009). Farklı dimetil sülfoksit miktarlarının iki PEDOT'un elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini bildirmişlerdir: PSS formülasyonları (Clevios PH500 ve Clevios PH750). 25 dimetil sülfoksit içeriği %5 hacim olduğunda, PH500 ve PH750'nin en yüksek elektriksel iletkenliği 330 S / cm ve 570 S / cm ve karşılık gelen Seebeck katsayısı sırasıyla 14.6 $\mu\text{V} / \text{K}$ ve 13.5 $\mu\text{V} / \text{K}$ olarak ölçülmüştür.

PEDOT: tosilat filmlerini bir spin-kaplama yöntemi kullanarak hazırladılar ve daha sonra hazırlanan filmleri, azotlu bir atmosferde tetrakis (dimetilamino) etilen ile indirgeyerek filmlerin elektronik yapısını değiştirdiler (Bubnova ve ark. 2011). Oksidasyon seviyesi % 36'dan% 15'e düştüğü için, elektriksel iletkenlik 300 S cm^{-1} den 6×10^{-4} S cm^{-1} ye belirgin bir şekilde düşerken, Seebeck katsayısı 40 $\mu\text{V} / \text{K}$ 'dan 780 $\mu\text{V} / \text{K}$ 'ye keskin bir şekilde yükselmiştir.

PEDOT çözeltilerinin ve filmlerinin iletkenlik özellikleri, sentez yöntemine, doping ve post-işlem, ve benzeri büyük ölçüde bağımlıydı. Ayrıca, su dispersiyonlu PEDOT ticari olarak temin edilebilir, böylece iletken materyalleri için umut verici bir aday haline geldi.

2.3.2. PEDOT nanopartiküller

Genel olarak, PEDOT nanoparçacıkları, kimyasal oksidasyon polimerizasyonu (Paradee ve Sirivat 2013) ve mikroemülsiyon polimerizasyonu (Müller ve ark. 2007), ve benzeri gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanmıştır. Örneğin, Paradee ve ark. (Paradee ve Sirivat 2013) oksidan olarak amonyum peroksidisülfat (APS) kullanılarak kimyasal bir oksidasyon

polimerizasyonu yöntemi ile PEDOT nanoparçacıklarını sentezlediler. Hazırlanan PEDOT nanopartiküllerinin partikül büyüklüğü 60 ila 900 nm olarak ölçülmüş ve en yüksek elektriksel iletkenlik reaksiyon koşullarına bağlı olarak $153.72 \pm 6.52 \text{ S / cm}$ olarak ölçülmüştür.

PEDOT nanoparçacıkları, bir mikroemülsiyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak da hazırlanabilir. Bu yöntemle hazırlanan PEDOT nanoparçacıklarının çapı ve elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında sırasıyla $27 \pm 8 \text{ nm}$ ve $0.30 \pm 0.08 \text{ S / cm}$ idi (Müller ve ark. 2007).

Aslında, PEDOT'un nanoparçacık büyüklüğünü ve elektrik iletkenliğini etkileyen, sürfaktan, türleri ve dopant konsantrasyonu, vb. gibi birçok faktör vardır.

2.3.3. Süperkapasitör için elektrot malzemesi olarak PEDOT

Günümüzde taşınabilir elektronik sistemler ve süperkapasitörler olarak da bilinen elektrokimyasal kapasitörlerin geliştirilmesine büyük ilgi gerektiren elektrikli araçlar için artan bir talep var. Genel olarak, süperkapasitör sistemleri iki tipte sınıflandırılabilir:

Aynı elektrot malzemeleriyle oluşan simetrik elektrot tipi süperkapasitörler. Çeşitli karbon malzemeler simetrik elektrot süperkapasitörleri olarak kabul edilmiştir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006).

Asimetrik elektrot tipi iki farklı elektrot malzemesi ile birleştirilmiştir. Genellikle aktif karbon, elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EÇKK) olarak işlev görür ve diğer elektrot metal oksitler veya yalancı kapasitörler olarak iletken polimerlerdir (Sivakkumar ve Saraswathi 2004).

İletken polimerler, yüksek kapasite, yüksek iletkenlik, esneklik, yüksek voltaj penceresi, iyi geri dönüşüm kabiliyeti, düşük çevresel etki ve düşük maliyet avantajlarına sahiptir ve bu da süperkapasitörler için arzu edilir hale gelir (Kulesza ve ark. 2006). PANİ (polianilin), PPy (polipirrol), PEDOT ve PTh (polietiyofen) gibi birçok iletken polimer, yüksek bir akım hızında spesifik kapasite sağlayabilir. PEDOT, yüksek iletkenlik ($400\text{--}500 \text{ S cm}^{-1}$ p-katkılı durum) (Li ve ark. 2005), 1.2-1.5 V geniş voltaj penceresi olan düşük oksidasyon potansiyeli gösteren popüler bir tiyofen türevi iletken polimerdir, yüksek ısıl ve kimyasal stabilite (Chen ve ark. 2007), hızlı elektrokimyasal kinetik için yüksek şarj hareketliliği ve kolayca p katkılı veya n katkılı (Lisowska-Oleksiak ve Nowak 2007). Belanger ve diğerleri elektrot materyali olarak PEDOT'lu süperkapasitörlerin 1 M Tetraetilamonyum tetrafloroborat / asetonitril içinde belirli bir 103 F g^{-1} kapasitesi sağlayabildiğini ortaya koydu (Villers ve ark. 2003). PEDOT ayrıca asimetrik tip süperkapasitörlerde kullanılmıştır. PEDOT ve aktif karbon içeren asimetrik cihaz, 1 M Tetraetilamonyum tetrafloroborat / propilen karbonat içinde 22 F g^{-1} ve Lityum heksaflorofosfat

/ etilen karbonat / dimetil karbonatta 27 F g⁻¹ kapasitesi sunar. 1000 döngüden sonra, hücreler poli karbonatta 19 F g⁻¹ ve etilen karbonat / dimetil karbonatta 50 F g⁻¹ kapasitesine sahipler (Ryu ve ark. 2004).

PEDOT'un süperkapasitör elektrotu olarak ana dezavantajı; çevrim sırasında zayıf mekanik kararlılığı (Ferraris ve ark. 1998). PEDOT elektrot malzemeleri doping ve de doping işlemi sırasında hacimsel değişikliklere sahip olduklarından, iletkenliğini giderek azaltan şişme, büzülme, çatlama ve kırılma geçirir. Ek olarak, PEDOT'un elektrokimyasal etkinliği, aşırı oksidasyonun neden olduğu polimer degradasyonu ile sınırlıdır (White ve Slade 2004). Dahası, PEDOT, iletken polimerlerin çoğunu sever, indirgenmiş halde zayıf iletkenidir.

Anyonik yüzey aktif madde PSS ile katıldığı zaman, PEDOT iyi film oluşturma özelliklerine sahiptir. PEDOT:PSS düşük iyonik direnç sağlar, ancak elektrokimyasal aktivite yüksek elektriksel direnç ile sınırlıdır. (Ghosh ve Inganäs 2000) dağılmış PEDOT: PSS partiküllerinin oldukça şişmiş ve sulu elektrolitte çatlama duyarlı olduğunu gösterdi. Polimer ve elektrolit arasındaki düşük uyumluluk nedeniyle PEDOT: PSS elektrotunun yüksek arayüz direnci artar (Ghosh ve Inganäs 1999). PEDOT: PSS içerisinde başka bir iletken polimer PPy'nin elektrokimyasal olarak büyümesiyle daha iyi mekanik ve elektriksel özellikler elde edilebilir (Ghosh ve Inganäs 2000). RuO_x – PEDOT:PSS kompozit için 1409 F g⁻¹ etkileyici bir performans gösterdi (Huang ve ark. 2006).

PEDOT, bir süperkapasitör cihazı için karbon malzemelere kıyasla spesifik kapasitans miktarını artırır, ancak döngü ömrünü feda eder. PEDOT-karbon kompozit gibi çeşitli kompozit malzemeler, cihazın elektrokimyasal performansını artırma açısından umut vericidir. Üstün mekanik ve elektriksel özelliklerin kullanımıyla karşılaştırılabilir spesifik kapasitansa ulaşabilir, bisiklet ömrünü ve daha yüksek şarj oranını artırabilir. PEDOT: PSS filminin esnek yapısı, aynı zamanda süperkapasitörler cihazının oluşumuna da yardımcı olur. Bu nedenlerden dolayı, PEDOT ve kompozit süperkapasitörler elektrot malzemeleri için umut verici adaylar.

2.4. Grafen Oksit Teknolojisi

Grafen, petek kafes yapısında düzenlenmiş karbon atomlarından oluşan atomik kalınlığa sahip tek katmanlı bir malzemedir (2 boyutlu). Bu malzeme, çeşitli sektörlerde çok büyük potansiyel uygulamalar sunan fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve termal terimlerinde olağanüstü özellikler sergiler (De Silva ve ark. 2017). Yukarıda bahsedilen özellikler, yüksek yüzey alanına (2630 m²g⁻¹), oda sıcaklığında çok yüksek elektron hareketliliğine (250.000 cm²V⁻¹s⁻¹), mükemmel ısı iletkenliğine (5000 Wm⁻¹K⁻¹), yüksek mekanik mukavemet (1 TPa) ve optik şeffaflıkta yüksek (Abdolhosseinzadeh ve ark. 2015). Ayrıca, grafen oksit (GO)

ve azaltılmış grafen oksit (rGO) gibi grafen bazlı malzemeler, türevleri biyo-çevre ile uyumlu hale getirir (Dong ve ark. 2017) uyumlu hale getiren oksijen içeren kısımları (ör. Hidroksil, karbonil, epoksi ve karboksil grupları) nedeniyle biyomedikal ve biyoelektronik alanlarında özel avantajlara sahiptir (Lee ve ark. 2016). Biyosensör, GO ve rGO'nun tıbbi teşhis için sayısız nanodevilik geliştirmek için bir nanomalzeme olarak yoğun olarak kullanıldığı harika örneklerden biridir. Örneğin, son zamanlarda grafen bazlı materyallere dayanarak geliştirilen kalp hastalıklarının (Li ve ark. 2017), kanser (Wang ve ark. 2018) ve diyabetin (Hsieh ve ark. 2017) tespiti için kullanılmıştır.

Grafen veya grafen bazlı malzemelerin sentezi, grafenin keşfedilmesinden bu yana aktif bir araştırma alanı haline gelir. Bunun nedeni, arzu edilen yan boyutlara sahip olan bir grafen yaprağının büyüklüğünün araştırılması büyük zorluklardan biri olarak hala kalmaktadır.

2.4.1. Grafen oksit sentezi için yaklaşımlar

Grafen oksit yapmanın en yeni yöntemleri, interkalasyon için katmanlı grafitin gözle görülür yeteneğine dayanmaktadır. Aktif metallerin atomlarının ve bazı oksidasyon ajanlarının kristalin grafitin düz karbon katmanları arasına nüfuz etmesine izin verir, ara katman mesafesini artırır ve katmanların yüzeylerini kimyasal olarak bağlanmış fonksiyonel gruplar tarafından modifiye eder. Son olarak, uygun oksidasyon ajanlarının etkisi, grafitik kristalin kimyasal olarak değiştirilmiş yüzeye sahip ayrı karbon mono tabakalara tamamen sökülmesine neden olur.

Grafen oksidin hazırlanması için bilinen yöntemler (Brodie, Staudenmaier, Hoffman tarafından), güçlü asitlerin (nitrik ve / veya kükürt) ve potasyum kloratın uygulanmasını içerir. En popüler Hummers - Offeman yöntemi, konsantre H_2SO_4 , $NaNO_3$ ve $KMnO_4$ 'ün bir karışımını kullanır ve iyi bir verim sağlar ve önceki yöntemlerden daha az zaman gerektirir. Grafen oksit sentezinin son ürünü, Grafen oksit parçacıklarının sarı renkli sulu süspansiyonudur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. a) Grafen oksit (GO), b) indirgenmiş grafen oksit (rGO).

Grafen oksit hazırlıkları için modern gelişmeler Hummers'in oksidasyonu ve grafitinin dökülmesine dayanmaktadır (Marcano ve ark. 2010). Bilinen Grafen oksit hazırlama yöntemlerinin grafitin oksidasyonu ile ilgili ayrıntılı derlemesi (Singh ve ark. 2016) 'da verilmiştir.

Grafitin kimyasal oksidasyon koşullarının genellikle başlangıç malzemesinin parçacıklarının küçük (<10 μ m) boyutunda olması gerektiğini not etmek önemlidir. Kimyasal reaksiyonları tamamlamak için, yoğun karıştırma ya da hatta ultratasyon genellikle gereklidir. Bu faktörler büyük boyutlu GO pullarının elde edilmesini zorlaştırır. Bu nedenle, ticari olarak temin edilebilen GO içindeki partiküllerin ortalama büyüklüğü birkaç mikronu aşmaz.

Bununla birlikte, GO'nun ana özellikleri ve özellikle, GO tarafından oluşturulan makroskopik yapıların kolligatif özellikleri (lameller filmleri gibi), ortalama katman boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle, sentezlenen GO partiküllerinin boyutunun artması teknoloji için hala bir zorluktur. Bu nedenle bazı yeni araştırmalar, büyük ve çok büyük boyutlu GO katmanları elde etmeyi hedefleyen GO hazırlama yönteminin iyileştirmelerini önerilmektedir (Dong ve ark. 2017). Yöntemin fikri, Grafen oksit hazırlama işlemini iki aşamaya ayırmaktır: başlangıç grafitinin sıvı ortamdaki grafen pullarına yumuşak kimyasal dökülmesi ve bunun ardından elde edilen ürünün yumuşak koşullarda oksidasyonu. Özellikle kristalin grafit, krom trioksit ve hidrojen peroksit etkileşimi kullanılarak oda sıcaklığında etkili bir şekilde pul pul dökülmüş grafit elde edilmesine izin verilmektedir (Lin ve ark. 2016). İşlemin koşulları hazırlanan grafen pullarının bütünlüğünün korunmasını teşvik eder. Daha sonra hazırlanan büyük grafen pullarının indirgenmiş (nispeten normal Hummers yöntemine göre) potasyum permanganat konsantrasyonunun daha sonraki oksidasyonu,

oksidasyon kusurlarının oluşumunu önleyerek geniş alanlı düzgün Grafen oksit pullarının elde edilmesini sağlamıştır (Dong ve ark. 2017).

2.4.2. Grafen Oksitin İndirgenmesi

İndirgeme, grafen oksidin kısmen orijinal durumuna geri dönerek özelliklerini, özellikle elektriksel iletkenliği geliştirmesini sağlar (Pei ve Cheng 2012). Bu, Grafen oksitin özelliklerini iyileştirmek veya uyarlamak için önemli ve çok önemli bir adımdır ve potansiyel olarak aynı yapısını değiştirir.

Kimyasal indirgeme; Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin büyük ölçekte hazırlanması, etkili ve basit bir prosedür kullanarak, grafen oksit örnekleri belirli bir süre ve bir sıcaklık aralığı için seçilen bir kimyasal indirgeme maddesine daldırılır. Bu işlem temel olarak COOH ve OH gibi aşırı fonksiyonel grupları kaldırır (Chua ve Pumera 2014).

2.4.2.1. Grafen Oksiti Çözelti Bazlı Yeşil İndirgeme Yöntemi

Daha az hata ve yüksek kalitede indirgenmiş Grafen oksit nano katmanlar üretme çabası içinde yıllar içinde geliştirilen çeşitli yeşil indirgeme stratejileri vardır. Bu azaltma stratejileri, sırasıyla elektriksel, çözelti bazlı, termal ve ışınlama sırasıyla daha yeşil yöntemlerden daha az yeşile doğru düzenlenebilir Şekil 2.2. Üstelik, her bir stratejinin altında, GO'nun indirgenmesi için düşünülebilecek çeşitli alt yöntemler geliştirilmiştir. Bununla birlikte, tüm stratejiler ve yöntemler arasında, çözüme dayalı GO'nun indirgenmesi yaygın olarak benimsenen bir yaklaşımdır, çünkü iyi olgunlaştırılmıştır ve grafenin keşfedilmesinden bu yana birkaç iyileştirme yapılmıştır. Örneğin, tehlikeli indirgeyicilerden yeşil indirgeyicilere geçiş çok dikkat çekici ve kayda değer bir gelişmedir. Birincisi, aynı zamanda yüksek sıcaklık ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), gaz, vakum ortamı ve radyasyon enerjisi gereksinimlerini de ortadan kaldırır, böylece aynı zamanda, yüksek kaliteli ekipmana ya da sentezleme için pahalı aparata olan ihtiyacı ortadan kaldırır. İkincisi, çözelti bazlı bir ortamda GO hazırlanması, termal veya ışınlama stratejilerinde olduğu gibi diğer yeşil indirgeme yöntemlerini uygulamak için öncü işlem haline gelir. Örneğin, Niu ve arkadaşları kısa süre önce DI su içerisinde GO tozunu hazırlayarak hidrotermal indirgeme kullanarak rGO'yu sentezlemiş ve 100 ila 200 $^{\circ}\text{C}$ arasında değişen çeşitli sıcaklıklarda düşürmüştür (Niu ve ark. 2016). Öte yandan, Shaikh ve arkadaşları TiO_2 -rGO nanokompozitlerini solvotermal indirgeme ile hazırladılar, burada GO ve TiO_2 'yi çözücü ortam içinde hazırladılar, ardından 180 $^{\circ}\text{C}$ 'lik bir sıcaklıkta indirgeme işlemi gerçekleştirdiler (Shaikh ve ark. 2017). Ayrıca, Mohandoss ve arkadaşları DI sudaki GO dispersiyonunu hazırladıkları güneş ışığı (ışınlama stratejisi) kullanarak GO'nun azaldığını bildirmişlerdir (Mohandoss ve ark. 2017). Benzer şekilde, Ding ve arkadaşları, polivinilpirrolidon çözeltisindeki GO dispersiyonunu UV ışığına maruz bırakmadan önce

hazırlayarak Grafen oksit ışınlama yolunu kullanarak azalmıştı (Ding ve ark. 2011). Yukarıdaki geçmişe dayanarak, çözüme dayalı tekniğin azaltma sürecinde önemli bir rolü vardır. Ayrıca, teknik, diğer indirgeme stratejilerinde de öncül bir işlem olarak son derece gereklidir. Bu nedenle, çözüm tabanlı yöntemlerden ve bunların herhangi bir ek sürece dahil edilmeden sınıflandırılmasından kaynaklanan rGO nano levhalarının üretilmesindeki önemli bir öneme sahip olması hayati öneme sahiptir ve gözden geçirilmesi gerekir.



Şekil 2.2. Yeşil indirgeme stratejilerinin seviyesi ve bunlarla ilgili yöntemler (Tanisclass ve ark. 2019).

2.4.2.1.1. Yeşil indirgeyiciler

Yeşil indirgeyici maddelerin kullanılmasıyla indirgeme, GO indirgeme işleminin hafif bir ısıtma işleminin aracılık ettiği sulu bir ortamda gerçekleştirildiği durumlarda kolay ve hızlıdır. Bu yöntem, hidrazin gibi toksik kimyasalların kullanımını ve herhangi bir özel laboratuvar ekipmanına olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Grafitin oksidasyonu Grafen oksit indirgemesi için öncül adım haline gelir. Bununla birlikte, Brodie, Staudenmaier ve Hummer tarafından geliştirilen oksidasyon işlemi tam anlamıyla tehlikelidir, çünkü bu yöntemler işlem sırasında klor dioksit ve azot dioksit gibi toksik gazlar ortaya çıkar. Bununla birlikte, Tour metodu gelişmiş yeşil oksidasyon metodu olarak kabul edilir, çünkü insan ve çevre için nispeten güvenlidir. İndirgemenin birincil göstergesi, Grafen oksit süspansiyonunun renginin yavaş yavaş sarımsı kahverengiden siyah rengine dönüştüğü, yani rGO'yu oluşturduğu zaman meydana geldi (Fentaw ve ark. 2017). Bugüne kadar, araştırmalar, limon suyu (Chong ve ark. 2015), alanin (Wang ve ark. 2017), guava kurutulmuş yaprak (Chettri ve ark. 2017) ve kızamık meyve özütü (Nasrollahzadeh ve ark. 2016) gibi çeşitli biyolojik ajanları kullanarak bir kaç isim verdiler. Bununla birlikte, geçmişte kullanılmış > 60 yeşil indirgeme maddesi vardır ve yeşil indirgeyiciler listesi bu literatürde bulunabilir (Aunkor ve ark. 2016). Bunlar arasında

askorbik asit (C vitamini), indirgemedede en yaygın kullanılan ajandır (De Silva ve ark. 2018). İndirgeyici ajan olarak C Vitamini yanında, son zamanlarda kullanılmış olan diğer ortaya çıkan yeşil indirgeyiciler var. Örneğin, yakın zamanda, Wang ve arkadaşları bir biyomolekül (alanin) kullanarak bir adım yeşil grafen oksit azalması bildirmiştir. Sıcaklık, zaman ve reaktif konsantrasyonu gibi çalışma koşullarının azalmaya katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir. Dahası, alanin kullanan azalma için optimal koşulun, herhangi bir alkali ortam veya ek kimyasal madde içermeyen 24 saatlik bir işlem süresi ile 85 ° C'de 10 g / L'lik bir konsantrasyonda olduğunu buldular (Wang ve ark. 2017). Benzer şekilde, Nasrollahzadeh ve ark. bir nanokompozit sentezlenmiş kıvamık meyve özü kullanarak bir adım yeşil azaltma yoluyla rGO üzerinde desteklenen paladyum nanopartiküllerden oluşur. İndirgeme, 80 °C'de 12 saat boyunca gerçekleştirildi; bu, Wang ve arkadaşları (Wang ve ark. 2017). Ayrıca, Bozkurt ve arkadaşları (Bozkurt ve ark. 2017), sonokimyasal teknikle yeşil indirgeyici ajan olarak sodyum sitrat kullanarak GO'yı azaltma konusunda yeni bir yaklaşım bildirmişlerdir. Bu tür indirgeyici ajanın kombinasyonunu buldular ve teknik, nanokompozit ve ekonomik olarak avantajlı bir yapıya yol açtı.

2.4.2.1.2. Elektrokimyasal indirgeme

Elektrokimyasal olarak rGO, biyosensör uygulamalarında, yabanciturpu peroksidaz (Haque ve ark. 2012), klorpromazin (Palanisamy ve ark. 2016) ve glukoz (Yang ve ark. 2011) gibi çeşitli analitleri tespit etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır; Bu yöntem, elektrolit ortamına batırılmış standart bir üç elektrot hücresi kullanılarak gerçekleştirilebilir ve oda sıcaklığında belirli bir süre sabit bir potansiyel uygulandığında azaltma işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntem, bir indirgeme reaktifi kullanarak indirime kıyasla yabancı kirlenmeyi azaltabilir (Feng ve ark. 2016). Ek olarak, oksidasyon, indirgeme ve biriktirme gibi ana işlemler de aynı anda elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle yapılabilir. Bu nedenle, bu yöntem hazırlanırken basit olarak kabul edilir, daha az kimyasal ve ucuz olmasının yanı sıra, büyük ölçekli bir üretim için potansiyele sahip olmasını gerektirir (Allagui ve ark. 2016). Çok yakın bir zamanda Narayan ve arkadaşları Grafen oksit tabakalarını doğrudan camı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal olarak azaltmıştı (Narayan ve ark. 2018). Azalmanın,% 25 oranında saf GO ile karşılaştırıldığında oksijen parçalarının çıkarılmasında başarılı bir azalma gösterdiğini ortaya koyduğunu bildirdi. Elektrokimyasal bazlı uygulama için bu topolojilerin maruz kalmasını ve elektrolit iyonlarının difüzyonunu artırabildiği büyük kırıksıklıklar ve daha pürüzlü rGO yüzeyleri gözlemler. Dahası, elktrokimyasal rGO, dökme numunelerden mikofenolat mofetil tespiti için elektro-oksidasyonun tepe akımında bir gelişme olduğunu

göstermiştir. Elektrokimyasal indirgeme yönteminin basit, ucuz ve klinik uygulamalar için uygun olduğunu söylediler.

Açıkça görüldüğü üzere, elektrokimyasal indirgeme yöntemi, maliyet etkinliği prosedürü ile rGO üretme kabiliyetinin yanı sıra, nano-tabakaları, diğer çözelti ile işlenen rGO'lara kıyasla daha avantajlı olan bir substrat üzerine transfer etmedeki karmaşık adımların sayısını azaltmaktadır.

2.4.2.1.3. Fotokatalitik İndirgeme

GO azaltımı için bir başka indirgeyici serbest usul, işlemin UV veya görünür ışık aydınlatması tarafından desteklenen yarı iletken oksit (örneğin, TiO_2 veya ZnO) gibi fotokatalist nanomalzemeler kullanılarak gerçekleştirildiği fotokatalitik reaksiyondur (Choobtashani ve Akhavan 2013). Bu yöntem nihayetinde rGO bazal tabakalarına bağlı nanomalzemeler bırakacak ve optoelektronik veya süperkapasitör gibi bazı uygulamalar için istenen bir nanokompozit oluşturacaktır (Yang ve ark. 2016). Azaltma prensibi, uyarılmış fotokatalist nanomalzemesinden GO tarafından kaç elektronun kabul edilebileceği üzerine kuruludur. Dahası, bu stratejik, daha güvenli bir azaltma için yolu hazırlayan yüksek sıcaklık kullanımını gerektirmez. Son zamanlarda, Chakraborty ve ark. Grafen oksiti indirgemek için bir fotokatalizör malzemesi olarak ilk kez yarı iletken metal sülfür çinko sülfür (ZnS) kullanmıştır. RGO-ZnS hibridinin azaltılması ve oluşumunun erişilebilir olduğunu ve her iki işlemin de aynı anda gerçekleştiğini bildirdiler. Dahası, çinko sülfür nanorotları rGO'ya sıkıca tutturulmuştur (Chakraborty ve ark. 2016). Benzer şekilde Pu ve arkadaşları bakır oksidin (Cu_2O) büyümesini göstermiş ve Grafen oksit indirgenmesi, aynı zamanda nanoheterostructures oluşturmak üzere gerçekleşmektedir. Bakır konsantrasyonlarındaki Cu_2O nano küpleri büyüme yoğunluğunun, Grafen oksit konsantrasyonunu ayarlayarak kontrol edilebildiğini tespit etti. Bununla birlikte, prosedürleri daha çok azot gazı olarak kullanılmaktadır ve çok adımlı prosedürleri içermektedir (Pu ve ark. 2017). Bu nedenle, fotokatalitik indirgeme yöntemi tavsiye edilir ve zahmetsizce bir hibrit nanokompozit üretmek için çok uygundur.

2.4.3. Grafen oksitin Uygulama Alanları

GO bazlı malzemelerin uygulamalarının önemli bir kısmı için kritik özellik elektriksel iletkenliktir. GO'nun iletkenliğini arttırmak için kısmi restorasyon gereklidir. Bu, malzemenin kimyasal işlevselliğini biraz feda eder. Bununla birlikte, uygulamaların sayısında GO'nun esas olarak kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılmaktadır. Bu durumda, GO azaltma işleminden kaçınılması önemlidir.

2.4.3.1. İletken şeffaf kaplamalar

Şeffaf koruyucu ve iletken kaplamalar, rGO için ilk ve yaygın olarak tartışılan uygulamalardan biridir (Zhang ve ark. 2014). Birkaç atomik tabakanın kalınlığına sahip filmler, basit düşürme yöntemi veya döndürerek kaplama (Yamaguchi ve ark. 2010) ve daha sonra buharlaşan su ile herhangi bir hidrofilik yüzey üzerinde kolaylıkla biriktirilebilir. Elektriksel olarak iletken substrat kullanılması durumunda, filmin pürüzsüzlüğü ve yoğunluğu elektroforez kullanılarak artırılabilir (Li ve ark. 2017). Substratın yüzeyi hidrofobik ise uygun organik çözücü içindeki dispersiyon kullanılabilir. GO filmlerinin rGO'ya indirgenmesi, substratın zarar görmemesi için gerçekleştirilmelidir. Substratla en uyumlu olan uygun bir yöntem çok çeşitli fiziksel, kimyasal veya hibrit yöntemlerden seçilebilir. Van der Waals, çoğu durumda alt tabakaya yapışmayı, dayanıklı rGO filmleri ve kaplamaları için yeterlidir. Filmin bir yapısını oluşturan rGO trombositlerinin kenarlarındaki karboksil gruplarına kimyasal bağ kullanarak da geliştirilebilir. GO kullanımı, ekranlar, güneş pilleri ve ışıklı ışık kaynakları için sınırsız alandaki şeffaf grafen elektrotlarının üretilmesine izin verir (Morales-Masis ve ark. 2017). Grafen, geleneksel şeffaf iletken indiyum kalay oksite kıyasla daha ucuz ve çevre dostudur ve çoğu uygulamada başarıyla kullanılabilir.

2.4.3.2. Membranlar

Gözenekli yapı GO membran filtreler için aynı öneme sahiptir. Bugün, ağır metalleri ve CO₂'yi ayırmak için atık su ve gazları filtreleyen membran teknolojileri, çevre korumada giderek daha önemli bir rol oynamaktadır. Yeni sonuçlar, CO₂ / CH₄ ve CO₂ / N₂ gaz karışımlarının etkin şekilde ayrılması için polimerlerle fonksiyonelleştirilmiş GO kompozitlerine dayanan membranların başarılı bir şekilde uygulandığını göstermektedir (Vinoba ve ark. 2017). İyonik ve moleküler eleme için GO membranlarının yeteneği, radyokimyasal atıkların ayrılması için yolu açar (Ma ve ark. 2017). Ayrıca grafen bazlı materyaller arasında GO'nun en iyi antimikrobiyal aktiviteyi gösterdiği de bildirilmiştir (Meng ve ark. 2017). Ayrıca GO bazlı filtreleme membranlarının katmanlar arası aralığının katyonlar ile ara bağlantıda ayarlanabileceği gösterilmiştir (Chen ve ark. 2017).

2.4.3.3. Adsorbanlar

Membranların yanı sıra kimyasal olarak modifiye edilmiş Grafen oksiti ve Grafen oksiti bazlı kompozitler, ağır metal iyonları (Sun ve ark. 2017) dahil olmak üzere atık sudan (Wang ve ark. 2018) çeşitli kirlilikleri gidermek için etkili adsorbanlardır. Üstelik, Grafen oksiti bazlı sorbentler sonraki kullanım için başarıyla yenilenebilir (Qi ve ark. 2017).

2.4.3.4. Tıp ve biyoloji

Düşük sitotoksosite ile birlikte kimyasal modifikasyon yetenekleri (Zhang ve ark. 2014), biyolojik ve tıbbi uygulamalar için GO'ya geniş fırsatlar sunmaktadır. Makalelerde kanser terapisi (Ma ve ark. 2017) için sürükleyici taşıyıcı olarak kimyasal olarak modifiye edilmiş GO ve ribonükleik asit (RNA) girişimine dayanan gen kanseri tedavisi için araç (Ren ve ark. 2017) kullanıldığını bildirmiştir. GO'nun Geçici 9 kuantum noktası AgInZnS ile kombinasyonu, ayarlanabilir foto-ışılta üretir ve kanser hücrelerinin in vivo optik görüntülemesi için ve fototerapi için kullanılabilir (Zang ve ark. 2017).

2.4.3.5. Mikrodalga absorbe ediciler

Bir diğer dikkat çekici GO ve rGO çağdaş uygulama dalı, elektromanyetik girişim çevre koruma için mikrodalga emicilerdir. Mikrodalga emilimi için GO ve rGO süngerlerinin (Chabot ve ark. 2014) aerojelleri kullanılır. Sonuçlar, karbon nanotüpler / çinko ferrit (Shu ve ark. 2018), ZnO (Song ve ark. 2017) ve Co₃O₄ (Zheng ve ark. 2017) nano levhalarıyla 3 boyutlu kompozitleri göstermektedir.

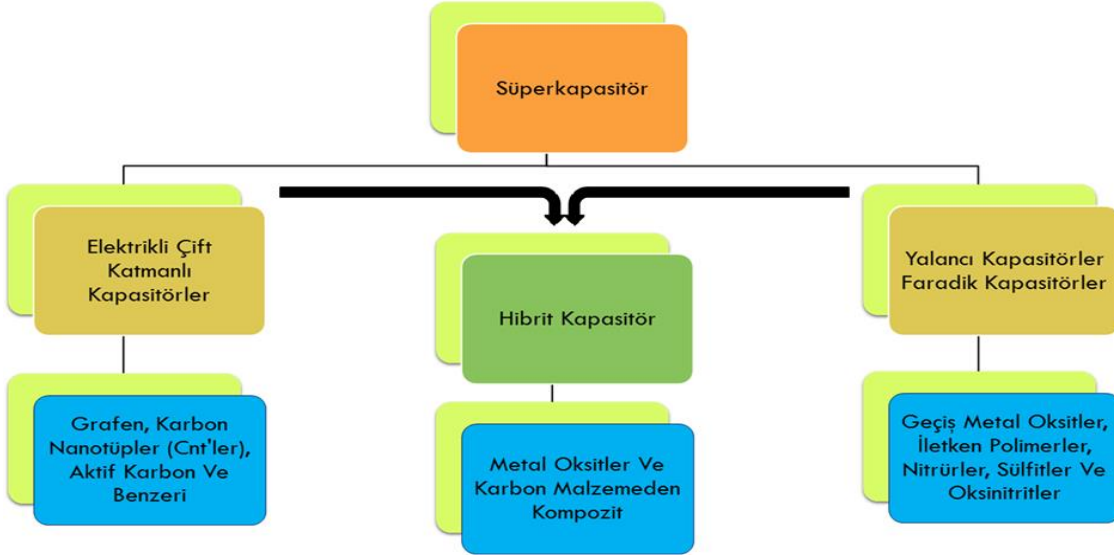
2.5. Süperkapasitör

Etkin enerji depolama ve temiz enerji alternatiflerine duyulan ihtiyaç, modern dünyadaki en büyük endişe kaynaklarından biridir. Süperkapasitörler, bataryalar, yakıt hücreleri ve diğer enerji depolama cihazları gibi enerji depolama cihazlarının uygulanmasıyla ihtiyaç karşılanabilir. Süperkapasitörler enerji depolamaya adanmış cihazlardır (Kim ve ark. 2015). Şişirilmiş güce ihtiyaç duyulan amaçlar için orta ve doğru güce yönelik yeterli enerji ve güç yoğunlukları sunmaktadırlar. Aslında normal kapasitörler ile piller arasında kalan depolama aygıtlarıdır (Conway 2013). Enerji krizi ile ilgili ciddi endişeleri dile getirmek için çok sayıda alternatif teknoloji ortaya çıkmıştır (Chan ve ark. 2008). Teknolojilerin temel amacı, fosil yakıtların harcanmasından kaynaklanan sera gazı kirliliğini azaltmaktır (Liu ve ark. 2013). Bu tür bir alternatif, temiz ve güvenli bir elektrokimyasal enerji depolama aracı olmasının yanı sıra, yüksek güç yoğunlukları, uzun çevrim ömrü, hızlı şarj ve boşalma zaman aralıkları sunan süperkapasitörler olabilir (Simon ve Gogotsi 2008). Süperkapasitörler enerji depolaması, şarj birikimine veya geri çevrilebilir redoks reaksiyonlarına dayanır ve süperkapasitörler depolama kriterlerine göre üç ana kategoride sınıflandırılır; EÇKK ve Yalancıkapasitör ve bunların kombinasyonları hibrit süperkapasitör olarak adlandırılır. Süperkapasitörler, enerji kapasitelerinde lityum pillerin gerisinde kalmasına rağmen, çok daha yüksek tepe gücü sağlayabilirler. Endüstri, taşımacılık ve iletişim alanlarındaki çeşitli uygulamalar için önemlidir. Süperkapasitörler, elektrot malzemesinin yüzeyinde biriken sıvı, katı veya iyonik sıvı elektrolit iyonlarının oluşturduğu elektriksel çift katmanlı kapasitörler

(EÇKK) (Wang ve ark. 2017) enerji depolar. Bu nedenle, elektrot materyali kimyasal olarak inert olmalıdır, mümkün olan en geniş spesifik alana ve açılan gözenekli yapıya sahip olmalıdır. Ayrıca, en yüksek akım değerinde maksimum şarj - deşarj döngüsü sağlamak için en küçük direnç ve mekanik dayanıklılığa da sahip olmalıdır. rGO, yeni nesil EÇKK için elektrot malzemesi için iyi bir adaydır. Üstesinden gelinmesi gereken asıl mesele, atomik ince rGO tabakalarının yeniden istiflenmesiyle ilgili gözenekli yapının dengesizliğidir (Wang ve ark. 2017). Çözelti, istenen gözenekli yapı oluşturan ve istiflenmeyi önleyen bileşik GO malzemesini ve iletken nanoparçacıkları yapmakta olabilir (Zou ve ark. 2018).

2.5.1. Süperkapasitör tipleri

Daha önce de belirtildiği gibi, söz konusu şarj depolama mekanizmasına bağlı olarak, SK'ler temel olarak iki türe ayrılır; (a) elektrikli çift katmanlı kapasitörler (EÇKK) ve (b) yalancı kapasitörler veya Faradaik kapasitörler (FK). Şekil 2.3, yük depolama mekanizmalarına dayalı olarak SC'lerin mevcut sınıflandırmasını göstermektedir (Burke 2000). Elektrikli çift katmanlı şarj depolaması, Şekil 2.4 a'de gösterilen elektrot ve elektrolit ara yüzeyindeki iyonların elektrostatik adsorpsiyonu ve desorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Bu tür davranışlar karbonlu malzemelerde (grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler), aktif karbon ve benzeri) gözlenir. EÇKK'ler, geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı ve karbon malzemelerin iyi elektronik iletkenliği nedeniyle hızlı şarj boşalma kabiliyeti sergiler (Conway 1999). Bir başka şarj depolama mekanizması, elektrot / elektrolit arayüzünde meydana gelen bir redoks reaksiyonunu içerir (Şekil 2.4 b); bu yalancı kapasitans ile sonuçlanır (Conway ve ark. 1997). Yalancıkapasitif mekanizma, geçiş metal oksitler (GMO'lar), İP'ler, MN (metal nitrür)ler, (MS) metal sülfidler ve MON (metal oksinitrit)ler ile sergilenir.



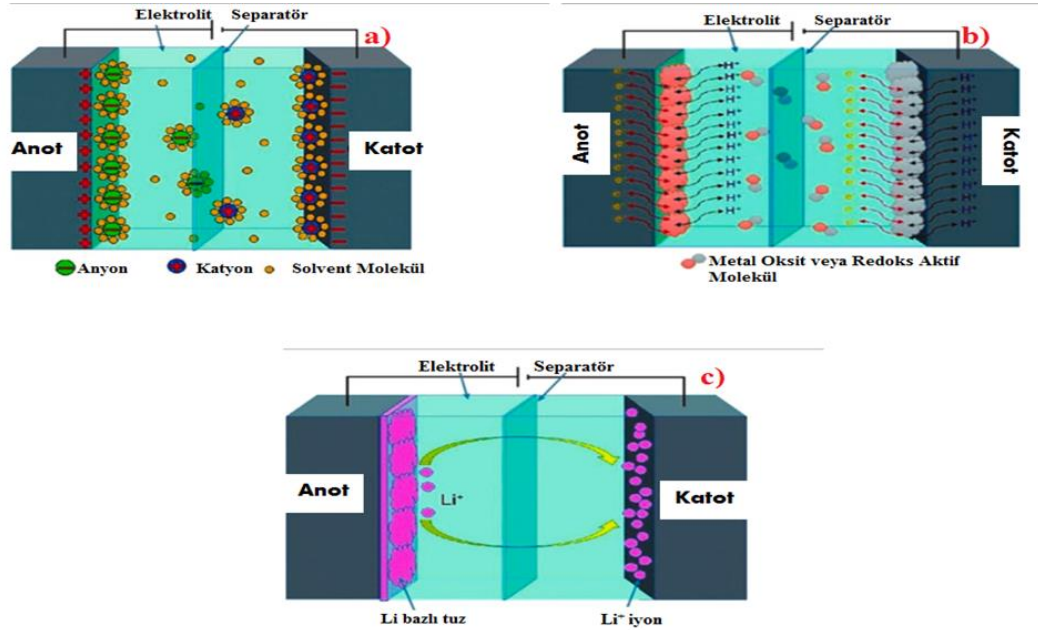
Şekil 2.3. SK'lerin şarj depolama mekanizmasına göre sınıflandırılması (Pandolfo ve ark. 2013)

Hem EÇKK'lerin hem de YK'lerin göreceli dezavantajlarını azaltmak ve gerekli performans özelliklerini sağlayabilen hibritleri etkinleştirmek önemlidir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu elde etmek için her iki şarj depolama mekanizmasının (Faradaik ve Faradaik olmayan) birleştirilmesi hibrit süperkapasitörlerde (HSK'ler) kullanılmaktadır (Santhosh ve ark. 2018). HSK'lerdeki araştırma faaliyetleri öncelikle üç farklı konfigürasyona odaklanmıştır; asimetrik (Subramani ve ark. 2017), bileşik (Grace ve Ramachandran 2016) ve batarya tipi SK'ler (Pawar ve ark. 2018). Bir YK elektrotunun bir EÇKK tipi elektrotla birleştirilmesi, asimetrik bir süperkapasitörler oluşturmak için kullanılır. Bu SK'ler, EÇKK'lerden daha yüksek güç ve enerji yoğunluğu ve YK'lerden daha iyi döngüsel kararlılık sağlar. Karbon bazlı malzemelerin, metal oksit, iletken polimerler ve benzeri. Gibi yeterli yalancıkapasite sağlayan materyallerle entegrasyonu, bileşik tip elektrotlar sağlar. Tek bir elektrotta elde edildiğinde bu, hem kimyasal hem de fiziksel yük depolama mekanizmaları sergiler. Kapasitif çift katmanlı ve yüksek yüzey alanı karbon esaslı malzemelerden üretilmiştir. Kullanılan yalancı kapasitif materyaller, büyük arayüzey yüzey alanı nedeniyle kapasitansta önemli bir artış sunar (Balakrishnan ve Subramanian 2014).

Süperkapasitörler, enerji depolamasının elektrot-elektrolit arayüzündeki yükleme ve boşaltma işlemlerine dayandığı kondansatör türüdür (Vivekchand ve ark. 2008).

Süperkapasitörlerdeki enerji depolaması, geleneksel bir kapasitörle aynı prensip tarafından yönetilir, ancak tercihen enerjinin hızlı salınması ve depolanması için uygundur (Zhang ve Zhao 2009). Konvansiyonel kapasitörün aksine, süperkapasitörler, kapasitansta kondansatörlere göre 10000 farad ile artışa neden olan daha etkili bir yüzey alanına sahip elektrotlara sahiptir (Huang ve ark. 2008). Konvansiyonel kapasitörlerin depolanması mikro ila mili faradlar arasında yer alırken, süperkapasitör şarj depolaması, cihaz başına 100-1000 F aralığındadır, aynı zamanda düşük eşdeğer seri direnç ve yüksek operasyonel spesifik güç sağlar (Chmiola ve ark. 2006). Süperkapasitörlerin uygun şekilde tasarlanması sayesinde, spesifik enerji ve spesifik güç aralığı, süperkapasitörleri esnek saklama seçeneği haline getirerek birkaç büyüklük derecesine kadar değişebilir.

Enerji depolamayı yöneten ilkeler iki mekanizmaya dayanmaktadır: Elektrot-elektrolit sınırına yakın Coulombik şarjının adsorpsiyonuna bağlı EÇK kapasitansı. Yüzeysel redoks reaksiyonları nedeniyle yalancı kapasite, kendi potansiyelleriyle ilişkilendirilmiştir. Her ikisinin işbirliği de hibrit süperkapasitörün depolama prensibini oluşturur.



Şekil 2.4. Farklı şarj depolama mekanizmalarının resimsel gösterimi. a) Bir EÇKK'nin şematik gösterimi b) Bir yalancı kapasitörün şematik diyagramı c) Bir Hibrit süperkapasitörün şematik diyagramı. (Chen ve ark. 2017).

2.5.1.1. Elektrikli Çift Katmanlı Süperkapasitör

Kapasitans mekanizmasına sahip olan EÇKK, dielektrik kapasitörün tipik bir kapasitans mekanizmasına benzer (Guidi ve ark. 2008). Geleneksel kapasitörlerde, kapasitans, iki şarj plakası arasındaki ayrımla ilgilidir ve sınırlı şarj depolaması sağlar. Bununla birlikte, bir süperkapasitör, konvansiyonel kapasitörünki ile benzer şarj / deşarj mekanizmasına sahip elektrotların geniş arayüz alanı nedeniyle EÇK prensibine bağlı olarak daha fazla enerji depolayabilir. EÇKK de şarj, elektrolit iyonlarının elektrokimyasal olarak stabil aktif madde elektrotu üzerine geri dönüşümlü adsorpsiyonu nedeniyle elektrostatik olarak depolanır (Barra de ve ark. 2008). Çift katmanlı kapasitans, elektrot-elektrolit arayüzünde polarizasyon nedeniyle meydana gelen şarj ayrılmasının sonucu olarak üretilir. Yük depolaması, elektrot malzemesinin çift katmanlı boyunca, arayüz boyunca herhangi bir yük aktarımı olmadan doğrudan gerçekleşir ve dolayısıyla kapasitans, gerçek kapasitans etkisi nedeniyle ortaya çıkar. Yüzey yükü oluşturma mekanizması, yüzeyin ayrışması, çözüldüden iyonların adsorpsiyonu ve bir malzemenin kristal kafesinde bulunan kusurlar vasıtasıyla gerçekleşir. Elektrot yüzeyindeki yük oluşumunun eksikliği veya fazlalığı, elektronötralite için elektrot-elektrolit ara yüzündeki elektrolitte karşıt yüklü iyonların oluşumuna yol açar. Çift tabakanın kalınlığı, elektrolit konsantrasyonuna ve iyonların boyutuna bağlıdır ve konsantre elektrolitler için 5-10 °A arasındadır.

19. yüzyıldaki Von Helmholtz, bu tip bir yük depolama mekanizmasını gösterirken, kolloidal partiküller arayüzünde ters yük dağılımını araştırmıştır (Petreus ve ark. 2008). EÇK'deki Helmholtz şarj depolama modeline göre; elektrot-elektrolit ara yüzündeki atomik mesafelerine eşit olarak ayrılmaları sağlayarak iki ters karşıt yük tabakası oluşturulur (Kruusma ve ark. 2016). Bununla birlikte, konsept 1957'den sonra H.I. General Electric'in Becker. Birinci tür EÇKK'ler, sulu bir elektrolit içine daldırılmış gözenekli karbon elektrotlardan oluşuyordu. Elektrotlar, iyon geçirgen bir ayırıcı (Ania ve ark. 2009) ile ayrı tutuldu. Helmholtz modelinin modifikasyonu, Gouy ve Chapman tarafından, yükün dağınık katman olarak adlandırılan elektrolit çözüldüde bir katman boyunca sürekli olması gerektiği düşünülerek yapıldı (Burke 2007). Bununla birlikte, Gouy ve Chapman modeli için sınırlayıcı durum, EÇK'de kapasitansın ayırma mesafesiyle ters korelasyonuna bağlı olarak daha yüksek bir kapasitans tahminidir. Bu nedenle, bu model, elektrot ara yüzüne yakın iyonların varlığı

nedeniyle elektrotun dış katmanında daha yüksek kapasitans sağlar. EÇK mekanizmasına tekabül eden iki modelin birleştirilmesi Stern tarafından EÇKK modelinde yapılmıştır (Helmholtz 1879). Stern'in modeli, iyonların iç kısım olarak bağlanmasına bağlı olarak iyon dağılımının iki bölümünün oluşturulmasını ve sırasıyla kompakt katman (Stern katmanı) ve difüz kat olarak adlandırılan dış bölümlerin oluşturulmasını açıklar (Endo ve ark. 2001). Stern katmanı elektrot üzerine sıkıca yapışan iyonlardan oluşurken, difüzyon katmanı termal hareketle desteklenmiş sürekli elektrolitik iyon dağılımını içeren Gouy ve Chapman modeline göre tanımlanmıştır (Gouy 1910). Kompakt katmandaki iyonların ayrımı, elektrolitin çekirdeğine yakın olan iç Helmholtz düzlemi olarak adlandırılan ve elektrolit ile temas halindeki dış Helmholtz düzlemine (Xu ve ark. 2007) yakın iki düzlemde bölünerek elde edilir.

EÇKK, metalik akım toplayıcılarına yapıştırılmış iki elektrot içerir. Buna ek olarak, elektrotlar ortada iyon geçirimli ayırıcı olan bir elektrolit çözeltisine yerleştirilir. Ayırıcının amacı kısa devreden kaçınmaktır. EÇKK'deki parametre belirleme kapasitansı, elektrot-elektrolit sınırındaki ikili tabakanın genişliği olup, ayırıcının kalınlığına kıyasla çok daha küçüktür.

Normal bir EÇKK'deki enerjinin sonucu, elektrot ve elektrolit temasındaki iyonlar arasındaki elektrostatik çekim gücüne bağlıdır (Stern 1924). Bir EÇKK şematik gösterimi Şekil 2.4a' da gösterilmiştir (Chen ve ark. 2017). Bir EÇKK'nin konfigürasyonu, iki elektrotun, bir ayırıcı tarafından ayrı tutulan bir elektrolit içine daldırıldığı basittir.

Şu anda, her biri cihazın performansını önemli ölçüde etkileyen benzersiz özelliklerini gösteren çok çeşitli EÇKK malzemeleri bulunmaktadır. Elektrot malzemesinin seçimi, elektriksel özelliklerin belirlenmesinde esastır. Çift katmanlı mekanizma nedeniyle yük depolama bir yüzey işlemidir ve bu nedenle elektrot malzemesinin yüzey özellikleri kapasitans üzerinde önemli bir etki oluşturur. EÇKK davranışını gösteren çeşitli malzemeler arasında, yüksek yüzey alanı nedeniyle süperkapasitörlerin geliştirilmesinden bu yana karbon kullanılmıştır. Mevcut zamanlarda bile, karbon, düşük maliyeti, bulunabilirliği ve nanotüpler, elyaflar ve köpükler gibi farklı imalat formlarında var olma kabiliyetinden dolayı en çok keşfedilen EÇKK elektrot malzemesi olmaya devam etmektedir. Karbonun aktif karbon gibi aktif bir forma dönüşümü, poroziteyi ve gözeneklerin elektrolite erişimlerini etkiler. Gözeneklerdeki iyon hareketliliğinin, elektrolitik çözeltinin kütlesindeki iyon hareketliliğinden tamamen farklı olduğunu belirtmek gerekir. Ancak gözenek büyüklüğü bir hücrede genel iyon hareketliliği üzerinde önemli bir etki yaratır.

Bahsedilmesi gereken bir diğer önemli nokta, elektrolite kolay erişim sağlayan daha küçük gözeneklerin, çift katmanlı kapasitansa katkıda bulunmadığıdır. Bu nedenle, iyonların boyutunda gözenek boyut dağılımının optimizasyonunu sağlamak için belirli elektrolit için uygun malzemenin gözenek boyutuyla ilgili en önemli hususları gerektirir. Karbon nanotüplerin ortaya çıkışı, süperkapasitörler alanında yeni olanaklar yarattı. CNT, açık bir merkezi kanalı olan karışık ağlar nedeniyle daha yüksek kapasitans değerleri sunmaktadır (Pankaj ve ark. 2017). Karbonlu malzemelerin yanı sıra, metal oksitleri temel alan cazip alternatif elektrot malzemeleri de geniş bir şekilde incelenmiştir. Metal oksit elektrotları, yüksek enerjili ve yüksek güçlü EÇKK'lerin oluşturulmasını sağlamak için yüksek spesifik kapasitans ve düşük direnç sağlar.

2.3.1.2. Yalancı Süperkapasitör

EÇKK ile karşılaştırıldığında yalancı kapasitörler, yalancı elektrotta enerjinin yükselmesini saran faradaik yapının redoks reaksiyonları nedeniyle kapasitans göstermektedir (Zhao ve ark. 2008). Yalancı kapasite yapısı tamamen elektrostatik değildir ve sonlu miktarda aktif malzemenin eşlik ettiği elektrokimyasal şarj transferinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Depolama redoks reaksiyonlarına dayandığından, yalancıkapasitör davranışındaki bir aküye benzerdir (Xu ve ark. 2007). Yalancıkapasitör, çift tabaka ile birlikte bir süperkapasitör oluşturur. Elektrokimyada, yalancı kapasite terimi, potansiyel pencerenin genişliğinde depolanan yükün doğrusal bağımlılığı ile kapasitif bir elektrokimyasal yapıya sahip materyali belirtir (Balducci ve ark. 2004). Şarj depolaması çeşitli reaksiyonlardan başlar. Yalancı kapasite, faradaik yük depolama mekanizmasının uygulandığı elektrot yüzeyinde meydana gelir (Fang ve ark. 2010). Yalancı kapasitörde, kabul edilen şarj miktarına ve değişen potansiyele bağlı olarak kapasitanslı çift katman boyunca yük geçişi söz konusudur.

Yalancı kapasitör elektrotlar, esas olarak metallerin oksitlerinden, metallerle karbon katkılı ve iletken özelliklerinden dolayı polimerlerden oluşur. EÇK ve yalancı kapasitör arasındaki farklılaşma faktörü, yalancı kapasitörün, elektrot ve elektrolit ara yüzünde aktif malzemenin ortasında yaşanan hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonları ile meşgul olmasıdır. Redoks reaksiyonlarının nedeni termodinamik niteliktedir (Banerjee ve Sharma 2013). Tipik bir yalancı kapasitörün şematik gösterimi Şekil 2.4b'te gösterilmiştir.

Kapasitans, RuO_2 , Co_3O_4 , ve benzeri metal oksitler gibi elektroaktif maddelerin elektrosorpsiyon veya redoks reaksiyonları gibi reaksiyonlardan faradaik bir akımı indükleyen potansiyelin uygulanması üzerine yalancı elektrotlarda ortaya çıkar. Elektrosorpsiyon işlemi, Cl^- , Br^- , ve benzeri elektrot yüzeyindeki anyonların elektrosorpsiyon reaksiyonu ile birlikte elektrosorpsiyon değerine katkıda bulunur (Chen ve ark. 2017). Bunun aksine redoks

reaksiyonları, statik bir yük ayırma yerine çift katman boyunca yük alışverişi nedeniyle gerçekleşir. Hem EÇKK hem de YK şarj mekanizmaları, malzemelere dayalı olarak bir elektrokimyasal kapasitörde bulunur; Bir depolama mekanizması, belirli kapasitansa baskın katkıda bulunurken diğeri çok az katkıda bulunur. Genellikle metal oksitler; rutenyum oksitler (Li ve He 2019), vanadyum nitrür (Frackowiak ve Begium 2001), manganez oksit (Cottineau ve ark. 2006), seryum oksit (Oskueyan ve ark. 2019) polianilin (PANİ) (Nallappan ve Gopalan 2018), karbon bazlı hetero atomlar (Zhang ve ark. 2008) gibi iletken polimerler, (Qin ve ark. 2011), diğeri geçiş metali oksitleri (Uvarov ve ark. 2010) ve elektrosorbe edilmiş hidrojene sahip nano gözenekli karbonlar yalancı kapasite gösterir (Fang ve ark. 2006).

Yalancı kapasite, EÇKK'den daha yüksektir, ancak zayıf elektrik iletkenlikleri çevrim stabilitesi eksikliği ve düşük güç yoğunluğu ile sonuçlanır. Kapasite normal EÇKK'den 10-100 kat daha fazladır (Béguin ve ark. 2006). Yalancı kapasite, pillerde olduğu gibi interkalasyon ve interkalasyon işlemlerinin yanı sıra geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarının faradaik şarj kaymasının bir sonucu olarak mevcuttur (Bleda-Martínez ve ark. 2008). Yalancı kapasitör, ayırıcıyla bir elektrolit çözeltisine yerleştirilmiş elektrotlara yapıştırılmış metalik akım toplayıcıları içerir (Naoi ve Simon 2008). Yalancı kapasitörde, elektrot potansiyeli, sorpsiyon derecesinin sürekli bir logaritmik fonksiyonunu sağlamak için elektroaktif türlerin (elektro-adsorbe edilmiş) şarj depolanması ile birleştirilir (Babel ve Jurewicz 2008). Dolayısıyla, yalancı kapasitör elektrotları, şarj potansiyeline depolanan doğrusal bir yük bağımlılığı gösterir. Bu lineer bağımlılık, iyonların EÇKK'de şarj birikimi yerine elektron transferine dayanan yük depolama mekanizmasıyla sonuçlanır (Lota ve ark. 2011). Yalancı kapasite, çift katmanlı kapasitans olmadan mevcut değildir (Wu ve ark. 2006).

Faradaik reaksiyonların gerçekleşmesi için esas olan, gerilime bağlı difüzyon faktörüdür (Sathyamoorthi ve ark. 2016). Bu tür reaksiyonlar, çözünen iyonlardan daha küçük bir boyuta sahip çözülmüş iyonları içerir (Roldán ve ark. 2011). Elde edilen yalancı kapasite miktarı, daha kısa bir limit içinde doğrusal bir fonksiyon olarak adsorbe edilmiş iyonların kapsama alanının potansiyel kapsamından kaynaklanmaktadır (An ve ark. 2002). Yüzeyde adsorpsiyon, yapı ve gözenek boyutları ile ilgili elektrotların kimyasal afinitesi, yalancı kapasite vermede hayati bir rol oynar (Lota ve Frackowiak 2009). Yalancı kapasite sadece redoks reaksiyonlarından kaynaklanmakla kalmaz, aynı zamanda elektrolit malzemenin bazı kimyasal-emme reaksiyonları yalancı kapasite verir (Reddy ve ark. 2009). Bu nedenle, söz konusu kapasitansın artmasına yol açan, yararlı redoks bölgeleri sağlamak için yalancı kapasitif elektrot malzemesini optimize etmek önemlidir. Yalancı kapasitörler için bildirilen materyaller arasında; RuO₂ ve PANİ en yüksek spesifik kapasitans değerlerini gösterir.

2.3.1.3. Hibrit süperkapasitör

Hibrit süperkapasitör kavramı, enerji yoğunluğunu 20–30 Wh kg⁻¹ (Burke 2007) seviyesine yükseltmek için bir çaba olarak ortaya çıkmıştır. Bu çabalar özellikle EÇKK'de enerji yoğunluğu kriterlerinin artırılmasına ve böylece daha iyi elektrot ve elektrolit malzemenin kullanılmasının veya hibrit süperkapasitörün geliştirilmesi ile birleştirildi. Hibrit süperkapasitörler oluşumu, grafen veya grafit, metal oksitler, iletken polimerler ve aktif karbon gibi farklı redoks ve EÇKK malzemelerinin birleştirilmesinden kaynaklanır (Wang ve ark. 2016). Birleştirme yaklaşımı, geleneksel EÇKK'lerin ve yalancıkapasitörlerin enerji yoğunluğu faktörünü gölgelemek için ileri sürüldü, böylece elektrot gibi bataryadan (faradaik) ve elektrot gibi kapasitörden (faradaik olmayan) oluşan hibrit sistemlerin kullanımı (Naoi ve Nagano 2013). Kombinasyon daha yüksek çalışma potansiyeline sahiptir ve EÇKK ve yalancıkapasitörlerin yanı sıra geleneksel kapasitörlerin iki ila üç katı daha fazla kapasitans sağlar.

Hibrit süperkapasitörler depolama prensibi, EÇKK ve yalancıkapasitör depolama prensiplerinin bir kombinasyonuna tabidir. EÇKK'nin sınırlayıcı özelliği, yalancı kapasitörde mevcut değildir ve bunun tersi, kombinasyonları, bir araya getirme bileşenlerinin sınırlamalarının gölgelenmesine ve daha yüksek kapasitans sağlama avantajına yol açar. Hibrit süperkapasitörler, düzeneğin yapılandırılmasına bağlı olarak simetrik veya asimettiktir. Li yerleştirme elektrodundan ve karbon elektrodundan oluşan bir hibrit süperkapasitörün şematik diyagramı, Şekil 2.4.c'de gösterilmiştir. Farklı malzemelerden yapılan iki farklı elektrottan oluştuğunda hibrit süperkapasitörler, bireysel olanlardan daha iyi elektrokimyasal davranış sergiler. Hibrit sistemler, yalancı kapasitörlerde başarıya ulaşılmasının sınırlandırıcı sonuçları olan döngüsel kararlılığı ve satın alınabilirliğin derecesini korur (Machida ve ark. 2008). Simetrik EÇKK'nin aksine, hibrit tip, daha yüksek spesifik enerjiye benzer daha yüksek anma geriliminin yanı sıra spesifik kapasitans değerlerini uzatmıştır.

Hibrit süperkapasitörlerin sınıflandırılmasına yönelik sistematik ilerleme, Cericola ve Kötz tarafından, materyal kombinasyonlarından oluşan ileri sürülmüştür (Cericola ve Kötz 2012). Onlara göre, sadece EÇKK ve yalancıkapasitör elektrotları hibrit süperkapasitör düzeneğini oluşturamaz, ancak böyle bir bileşenin bir akü tipi elektrotla birleştirilmesi de bir olasılıktır. Önerilerine göre, hibrit sistemler, elektrokimyasal davranışa ve oluşumda yer alan elektrotların yapısına bağlı olarak simetrik veya asimettik olabilir. Bir yandan, simetrik sistemler normal EÇKK veya bir faradaik kondansatöre kıyasla üstünlük gösterir, ancak asimettik sistemler diğer tüm süperkapasitör tiplerine kıyasla tüm varlıklarda olağanüstü üstündür. Dolayısıyla, süperkapasitör için en uygun sistem asimettik hibrit sistemdir.

İdeal kapasitif hareketlerini sınırlayan herhangi bir süperkapasitörün sınırlandırılması, iç direncin varlığıdır. Bir süperkapasitörün güç performansı, elektrolit direncine karşılık gelen iç direnciyle, akım kollektörleriyle ve eşdeğer seri direnç (ESR) (Park ve ark. 2002) olarak adlandırılan elektrotlarla ilişkilidir. EÇKK'ye kıyasla; hibrit süperkapasitörler daha az çevrimlilik gösterir. Hibrit süperkapasitörün genel performansı hem elektrotlara hem de elektrolit malzemesine bağlıdır. Hibrit süperkapasitörün genel performansının iyileştirilmesi için elektrot malzemeleri için uygun elektrolit tipinin seçilmesi önemlidir.

2.4. Elektrolit

Genel olarak, süperkapasitörlerde kullanılan elektrolitler sulu ve susuz olan iki kategoride sınıflandırılır (Guo ve ark. 2009). Ticari olarak temin edilebilen süperkapasitörler, temel olarak geniş bir hücre voltaj aralığı temin eden organik elektrolitlerden oluşur (Shakir ve ark. 2011). Üretim sonucu ve birleşim kolaylığı göz önüne alındığında süperkapasitörler, yükseltilmiş iyonik iletkenliğe sahip sulu elektrolitleri kullanır (Brousse ve ark. 2013). Elektrolitler, süperkapasitör performansında önemli bir rol oynamaktadır. Burke'e göre, operasyonel gerilim penceresi varyansı elektrolitlerin doğası ve kendine özgü direnci nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Cericola ve Kötz 2012). Gerilim penceresinin karesi enerji yoğunluğu ile orantılı iken, güç kapasitesi iyonik dirençle ters orantılıdır (Ramkumar ve Sundaram 2016). Günümüzde hibrit süperkapasitör için sulu, organik ve iyonik sıvılar olmak üzere üç kategoride elektrolit kullanılmaktadır (Szewczyk ve ark. 2016).

H₂SO₄, KOH ve KCl gibi sulu elektrolitler, bollukları ve düşük maliyetleri nedeniyle en sık kullanılan elektrolitlerdir. Kapasital elektrolit seçimi ile değişir. Sulu elektrolitlerin kullanımı, arttırılmış spesifik kapasitans sağlar, ancak kısıtlayıcı voltaj penceresinin sınırlandırmasından muzdariptir (Shulga ve ark. 2014). Sulu elektrolitler için gerilim penceresi sadece 1,2 V'dur ve gerilime yapılan ilave artışlar, hücrenin yapı basıncı ve suyun ayrışması yoluyla imha edilmesi gibi sonuçlar doğurur (Sennu ve ark. 2016).

Süperkapasitör uygulaması için uygun organik elektrolitler, çalışma voltajı pencerelerinin boyutlarından dolayı asetonitril ve propilen karbonat içerir. Organik elektrolitler, 0-2,7 V ölçeğindeki sulu elektrolitlerden daha yüksek çalışma voltajına sahiptir (Jain ve ark. 2017). Bu daha geniş operasyonel voltaj aralığı, enerji yoğunluğunu sulu olanlardan önemli ölçüde daha fazla yükseltir. Daha önce bahsedilen ikisi arasında en çok tercih edilen organik elektrolit, düşük iyonik öz dirençli olması nedeniyle asetonitrildir, toksisitesi ve yanıcı özellikleri, uygulamasını sınırlar (Yuksel ve ark. 2016).

İyonik sıvılar elektrolitleri toksik değildir, yanıcıdır ve en geniş çalışma voltaj aralığı 0-5 V arasındadır (Aravindan ve ark. 2016). İyonik sıvı elektrolitler oda sıcaklığında

çözücüsüz erimiş tuzların sıvı bir formudur (Aricò ve ark. 2005). Bununla birlikte, iyonik sıvılar sulu ve organik elektrolitlere saygılı olarak yetersiz iyonik iletkenlik sınırlamasına sahiptir. Elektrolit, sistemde ikili işlevselliğe sahiptir. Sadece iletkenlikte yer almakla kalmaz, aynı zamanda ayrılma yolu olarak da işlev görür. Elektrolit, sisteme (Aleksenskii ve ark. 2013) üç çeşit etki verir; Elektrolitin iletkenliği ve eşdeğer seri direnç. Elektrolit bazlı anyon veya katyon adsorpsiyonu. Dielektrik özelliklerle spesifik kapasitansın belirlenmesi ve çift katmanın potansiyeline bağımlılığı. Elektrolitin iç direnci, geri dönüşümlü işlemlerin şarj ve boşalma hızını artırmak için bir tampon görevi görür (Geim ve Novoselov 2007). Bu nedenle, gözenekli elektrot ve elektrolit arasındaki temas derecesinin maksimum yüzeye ulaşması gereken yüksek gözenekli elektrot malzemelerine yol açar. Yapıda, elektrotun iç direnci ihmal edilmesi gereken partiküller arası temas nedeniyle ortaya çıkar (Tehrani ve ark. 2017). Elektrolitin iletkenliğini sınırlayan önemli etkileyen faktörlerden biri, iyonik değişkenliklerinin yanı sıra serbest yük taşıyıcıların konsantrasyonudur. Konsantrasyon faktörü, sırasıyla, ' α ' ile gösterilen ayrışma derecesine bağlıdır. Elektrolit direncindeki azalma, en yüksek serbest mobil iyon konsantrasyonunun elde edilmesi için elverişli iyonların maksimum ayrışmasına neden olabilir.

2.5. Separatör (Ayrıcı)

İki elektrot arasında işleyen bariyer, ayırıcı olarak adlandırılır. Temel ve hücre sürdürme işlevlerini yerine getirir. Düşük kaliteli ayırıcılar, ek direnci teşvik ederek genel hücre performansını olumsuz yönde etkileyebilir (Kim ve ark. 2015). En kötü senaryoda, tüm hücrenin kısa devre olması. Bu nedenle, ayırıcının seçimi hücre oluşumundan önce önemli bir görevdir. Süperkapasitör görevi için ayırıcılar aşağıdaki gibi kriterleri sağlamalıdır (Zhan ve ark. 2017).

- Separatör yalıtkan olmalıdır.
- Elektrolit iyon geçirimsizliği ile minimum iyonik mukavemet göstermelidirler.
- Elektrolitlere ve elektrot malzemelerine kimyasal olarak sunulan iç mukavemet indüksiyonu.
- Mekanik mukavemet göstererek hücrede meydana gelen basınç ve hacim değişikliklerine direnmelidir. Bu değişiklikler hücrenin şişmesine sebep olabilir.
- Ayırıcılar, elektrolit tarafından ıslanma kolaylığı sağlamalıdır.

Ayrıcılar, cam, kağıt, seramik ve benzeri malzemeleri içerir (Yang ve ark. 2017). Aynı zamanda, düşük maliyetli, gözenekli yapılı ve esneklik özelliğine sahip polimer bazlı ayırıcılar, süperkapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimer bazlı ayırıcılar, elyafli ve monolitik ayırıcılar olarak sınıflandırılır. Süperkapasitörler için kullanılan polimerik

ayırıcılar polipropilen, polipropilen-karbonat, poliviniliden diflorür, polietilen ve poliamittir (Kim ve ark. 2015). Bu polimerler arasında, polipropilen, ıslanabilirlik kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Başka bir raporda, Grafen oksit (GO) ayırıcı olarak da kullanılmıştır (Li ve ark. 2015). Süperkapasitördeki ayırıcı varlığı, herhangi bir kimyasal değişime maruz kalmadan yumuşak iyon taşınmasını sağlar. Polimer, düşük maliyeti, işlem kolaylığı, erişilebilirliği ve çok yüksek mekanik ve kimyasal direnci nedeniyle ayırıcı işlevsellik konusunda en umut verici yönleri göstermektedir. Bununla birlikte, sınırlama, farklı elektrolitlerdeki ıslanabilirlik ve nemin giderilmesi (çoğunlukla polipropilen) temelinde ortaya çıkar. Bu sınırlamaları önlemek için, polimer teknolojisinin plazma teknolojisi kullanılarak yüzey modifikasyonu bildirilmiştir (Szubzda ve ark. 2014). Plazma teknolojisi ile yapılan yüzey modifikasyonlarının yanı sıra, polimerin yüzey temizliği ve ıslanabilirlikteki iyileşme gibi kimyasal ve fiziksel yüzey özelliklerini değiştirebilecek başka olası değişiklikler de vardır. Bu nedenle, bir süperkapasitörün performansını belirlemede ayırıcının rolü önemlidir.

2.6. Süperkapasitörler için hesaplamalar ve ifadeler

Prensip olarak, hem SK'ler hem de piller, döngüsel voltammetri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) dahil olmak üzere aynı elektrokimyasal tekniklerle karakterize edilir ve performans açısından değerlendirilir. Özel kapasitans / kapasite, eşdeğer seri direnç, çalışma voltajı, zaman sabiti, enerji ve güç performansı, bilimsel analiz ve performans değerlendirmesi için yukarıdaki tekniklerden elde edilebilir.

Performans karakterizasyonu için deneysel kurulumlar 2 elektrotlu hücre, 3 elektrotlu hücre ve tamamen paketlenmiş gerçek cihaz olabilir; Bununla birlikte, bazen rapor edilen literatürdeki sonuçlar temel bilgiler ve performans değerlendirmesi için yanlış hesaplanır, açıklanır ve / veya yanlış anlaşılır. Bir 3-elektrot hücresi, çalışan elektrotun, bir karşı elektrodun ve bir referans elektrodundan oluşur; bu, sadece temel elektrotlar için çalışma elektrotunun elektrokimyasal özelliklerini inceleyen ve / ve farklı uygulamalarda elektrot malzemelerinin taranması ve enerji tasarrufu için cihazın tasarımı için yararlı bilgiler sağlar. İki elektrotlu konfigürasyon, pratik bir ünite hücrelerini yakından taklit eder ve prototip veya / veya pratik cihazların daha fazla tasarlanması ve üretilmesi için kritik performans parametrelerinin optimize edilmesi veya / ve değerlendirilmesi için uygundur. Ölçülen sonuçlar kısmen ancak tamamen bir cihaz performansını gösteremez, çünkü gerçek bir cihaz değerlendirmesi eksiksiz bir paket ile yapılmalıdır ve bu nedenle elde edilen performans, gerçek performanstan farklıdır.

SK ve pillerin değerlendirilmesinde performans parametrelerini elde etmek için çeşitli hesaplamalar vardır (Zhan ve Pan 2015). Doğruluk ve basitlik için, aşağıdaki hesaplama denklemleri önerilmektedir. SK'lerin kapasitansı, CV veya GCD ölçümlerinden hesaplanabilir (Zhan ve Pan 2015).

$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i dV}{2v \times \Delta V}$	CV	1
$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V}$	GCD	2

Burada i ölçülen akım (A), v potansiyel tarama hızıdır (V / s), ΔV tarama potansiyel aralığıdır ($\Delta V = V_1 - V_2$) (V), I sabit akımdır (A) ve $\Delta V / \Delta t$, IR düşmesinden sonra deşarj eğrisinin eğimi veya deşarj eğrisinin eğimidir. Denklem (1) 'den hesaplanan kapasitansın ortalama bir şarj etme ve boşaltma işleminin değeri olduğu kaydedilmiştir. Doğru zaman Δt ve potansiyel pencere ΔV , ölçülen sonuçlardan kapasitansın doğru değerlerini hesaplamak için kritik verilerdir.

Kapasite EES'den de hesaplanabilir (Zhan ve Pan 2015).

$C = \frac{-1}{2\pi f Z_{im}}$	EES	3
--------------------------------	-----	---

f frekans (Hz) ise, Z " empedansın (Ω) hayali kısmıdır. Normalde bu frekans, faz açısının -45° ye ulaştığı veya sadece hesaplama için uygulanan en düşük frekans olarak tanımlanır. Simetrik ve asimetrik SK'ler için daha ayrıntılı kapasitans hesaplaması aynı referansta bulunabilir (Zhan ve Pan 2015).

Spesifik kapasitans, sırasıyla kütle, hacim ve alana bölünmüş birim birim, birim hacim ve birim alan başına kapasitans, hatta elektrotun büyüklüğü olarak ifade edilebilir. Hacim, alan ve boyut kullanıldığında spesifik kapasitansın doğru bir terim olmadığı unutulmamalıdır. Denklemler (1) - (3) ile belirlenen kapasitans büyüklüğü, tarama hızı, boşalma hızı ve ölçülen frekansla ilgilidir. Elektrokimyasal enerji cihazlarını farklı açılardan değerlendirmek için üç karakterizasyon yöntemi kullanılabilir. 3 ve 2 elektrotlu bir hücre tarafından ölçülen kapasitans aslında sadece çalışan elektrotun değeridir ve seri bağlanmış iki elektrotun katkısıdır. Gravimetrik ve hacimsel kapasitans için ölçülen kapasitansı bölmek için kullanılan kütle ve hacim, sırasıyla 3 elektrot ve 2 elektrot hücresi için bir tek değer ve iki elektrot toplamı olmalıdır (Zhan ve Pan 2015).

2 elektrotlu bir hücrenin enerji yoğunluğu ($E, Wh g^{-1}$), güç yoğunluğu ($P, W g^{-1}$) ve maksimum güç yoğunluğu ($P_{max}, W g^{-1}$) (Zhan ve Pan 2015).

$E = \frac{1}{2} CV^2 \times \frac{1}{3600 \times g}$	4
$P = \frac{E \times 3600}{t_{boşalma}}$	5
$P_{Maks} = \frac{V^2}{4 \times R_{ESR} \times g}$	6

g kütle, g nin yerine hacim, yüzey alanı veya elektrotun boyutu olabilir. V potansiyel penceresidir (V), C kapasitans (F), t deşarj boşalma zamanları, ESR eşdeğer seri dirençtir (Ω). Tamamen paketlenmiş bir cihaz için, paket dahil cihazın toplam kütlesi veya hacmi olmalıdır. Ek olarak, güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu, 3 elektrotlu bir hücreden ölçülen veriler açısından hesaplanamaz.

Aküler için teorik kapasite (C_{teori} , mAh g^{-1}), deneysel kapasite (C_{DK} , mAh g^{-1}), enerji yoğunluğu (E, mWh g^{-1}) ve güç yoğunluğu (P, mW g^{-1}) esas alınarak hesaplanır. GCD sonuçlarında aşağıdaki gibi (Chen ve ark. 2005).

$C_{Teori} = \frac{F \times n \times 1000}{t_o \times M_w} = \frac{26.8 \times n \times 1000}{M_w}$	7
---	---

burada F, Faraday sabiti ($96,500Cmol^{-1}$), n ilgili yük transfer numarasıdır, t_o boşaltma süresidir ($t_o = 3600s$) ve M_w , aktif maddenin molar ağırlığıdır ($g mol^{-1}$).

$C_{DK} = \frac{it}{m}$	8
$E = V \times C_{DK}$	9
$P = \frac{E}{t}$	10

burada sabit şarj / deşarj akımı (mA), t deşarj süresi (saat), m aktif kütle (g) ve V çalışma voltajıdır (V). Akü için performans değerlendirme parametresi olarak kapasitans tanımı, bariz gerilim platosunun ortaya çıkması nedeniyle geçerli değildir. Böylece, boşaltma süresi t birimi saniye yerine saattir.

Hibrit süperkapasitörler ilerleyici yaklaşıma ilişkin temel veya belirleyici özellikler, döngü ömrü (şarj-deşarj döngüleri: coulomb'un verimi (η) ve enerji verimi ile birlikte kendiliğinden deşarj akımı (Khomenko ve ark. 2005) gibi diğer özelliklerle birlikte spesifik

enerji ve güç yoğunluğudur. Coulomb'un etkinliği (η), ilk ve son çevrimi karşılaştırırken elektrotların döngüsel kararlılığını belirler ve denklem tarafından verilir;

$\eta = \frac{t_B}{t_S} \times 100$	11
-------------------------------------	----

t_B ve t_S 'nin sırasıyla boşalma ve şarj olma süresi.

Bir enerji depolama cihazında kullanılan tüm elektrot malzemeleri gözeneklidir ve farklı pratik uygulamalar için gereken enerjiyi depolamak için yeterli elektrot yüzeyine / hacmine sahip olmalıdır. Deneysel sonuçlar, bir SK için gözenekli bir karbon elektrodun kalınlığının artırılmasının, kapasitansta 2-3 kat daha fazla düşüşe neden olabileceğini göstermiştir (Chmiola ve ark. 2010). Bazı SK'lerin yüksek veya aşırı yüksek performans gösterdiğinin, çoğunlukla yukarıda tartışılan “iç etki” den muzdarip olmayan ve bu nedenle çok daha düşük konsantrasyon polarizasyonuna sahip olamayacak kadar düşük kütleli ince film veya fiber elektrotlara dayandığı belirtilmiştir ve ohm polarizasyonu ve dolayısıyla pratik olanlardan çok daha büyük kapasitans, daha yüksek güç yoğunluğu ve daha uzun çevrim ömrü sağlayabilir. Ayrıca, farklı kalınlıklarda veya kütle yüklerinde kullanılan elektrotlar nedeniyle birbirlerini karşılaştırmak doğru değildir. İnce film veya fiber elektrotlara dayanan “en yüksek” gravimetrik kapasitans iddialarının, materyalin bazı bilimsel görüşlerini sunmasına rağmen pratik bir anlam ifade edemediğini savunuyoruz (Xie ve ark. 2018).

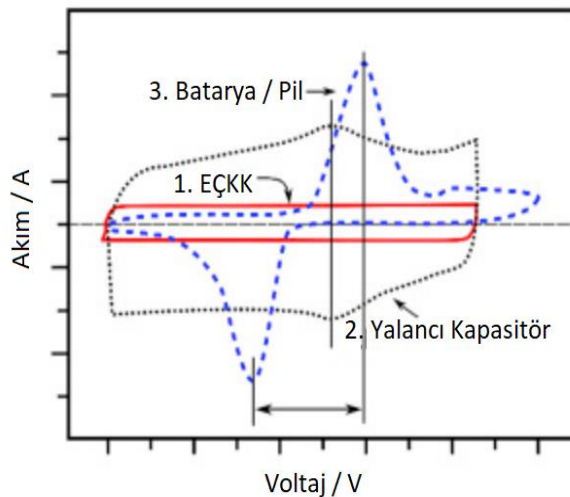
Gerçek bir cihaz için gravimetrik enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu malzeme performansını gerçekten göstermeyebilir, çünkü ölü bileşenlerin kütlesi ve hücre mimarisi gibi özel paket parametrelerine büyük ölçüde dayanırlar (Stoller ve Ruoff 2010). Hücre seviyesinde, adil karşılaştırma için bölgesel veya volumetrik ifadeyi kullanmak daha güvenilir bir yoldur. İnce film ve fiber bazlı SK'ler için, aktif maddenin kütlesi, doğru ağırlıkta çok zor olduğundan, gravimetrik ifade, rapor edilen cihazın performansını karşılaştırmak için uygun değildir. Bu nedenle, ince film SK'lerinde alansal veya hacimsel ifadenin de kullanılması önerilmektedir. Fiber SK'ler için, ölçüm ölçeği olarak uzunluk kullanan enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu, pratik uygulamalarda istenen kapasiteye sahip tam tekstiller için mühendislik tasarımını yönlendirmek için daha değerli olabilir (Yu ve ark. 2017). Bununla birlikte, paketlenmiş bir cihaz seviyesinde, hem gravimetrik ifade hem de hacimsel ifade karşılaştırma için kabul edilebilir.

2.7. Performans Değerlendirmesi

Elektrokimyasal profilin değerlendirilmesi, spesifik kapasitans ($F \times g^{-1}$), enerji yoğunluğu ($Wh \times kg^{-1}$) ve güç yoğunluğu ($W \times kg^{-1}$) spesifik akım yoğunluğuna karşılık gelen ($A \times g^{-1}$) ilgilidir. Bu parametreler, herhangi bir süperkapasitör düzeneğindeki bir elektrot malzemesinin elektrokimyasal performansını verir. Elektrokimyasal profillemenin değerlendirilmesi, galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testi, CV özellikleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini (EES) içerir. Bu teknikler önümüzdeki bölümlerde detaylandırılmıştır.

2.7.1. Döngüsel voltametri (CV)

Genel olarak, EÇKK'lerin CV'leri tipik bir dikdörtgen şekil gösterir (Şekil 2.5, eğri 1). Pil ve YK, önceki (Şekil 2.5, eğri 2), oksidasyon ve indirgeme tepelerini ayırdığı ve ikincisi (Şekil 2.5, eğri 3), simetrik ve genişleyen çiftlere sahip olduğu belirgin redoks tepeleri sergiler. Yalancı kapasitörler için redoks tepe potansiyeli ayrımı teorik olarak yüksek tersinirliğin bir göstergesi olan RuO_2 ve MnO_2 nano-yapılı malzemelerin gösterdiği yüksek tarama hızlarında bile sıfıra yakın olmalıdır. Buna karşılık, bir batarya için en yüksek potansiyel ayırma genellikle difüzyon, geri dönüşümsüzlük ve toplu faz geçişinden kaynaklanan 0.1-0.2V aralığında veya daha büyüktür (Conway 1991). Ek olarak, tepe akımı ile tarama hızı arasındaki ilişki, elektrot kinetiğini ortaya çıkarabilir. Bir YK'de, tepe akımı (A), artan tarama hızı v ($mV s^{-1}$) ile doğrusal olarak artar, bu da hızlı bir yüzey kontrollü Faraday işlemini gösterir; pillerde ise, tepe akımı $v^{1/2}$ ile değişir. Yarı sonsuz difüzyon işlemi. EÇKK'ler ayrıca tepe akımı ve tarama hızı arasındaki doğrusal ilişkiyi takip eder. Bu nedenle teoride YSK'lerde faradaik reaksiyon EÇKK'lerdeki Faradaik olmayan reaksiyondan elektrokimyasal olarak ayırt edilemez, çünkü her ikisi de yüzeye bağımlı yüksek derecede geri dönüşümlü şarj depolama işlemidir.



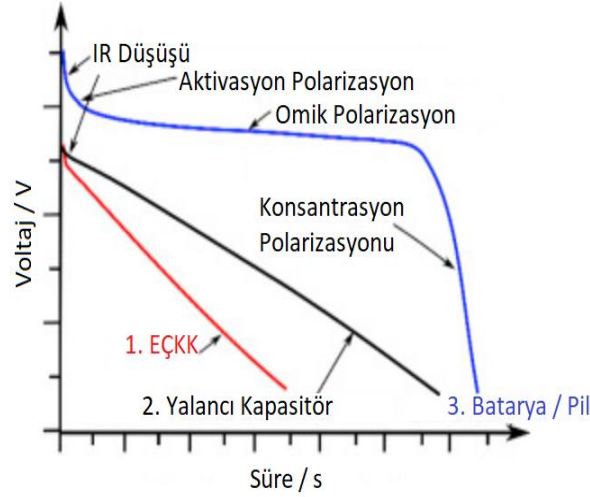
Şekil 2.5. (a) Tipik EÇKK (kırmızı, eğri 1), yalancıkapasitör (siyah, eğri 2) ve batarya / pil (mavi, eğri 3) CV eğrileri (Cui ve ark. 2012).

Son yıllarda, batarya ile korunan bazı malzemeler yanlış SK olarak kabul edilmiştir. Örneğin, bazı CV'ler ne simetrik redoks tepe noktalarına ne de yüzey kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar için tepe akımına karşı tarama hızının doğrusal ilişkilerine ve 2-10mVs⁻¹ gibi düşük tarama hızında kapalı CV alanından hesaplanan "ultra yüksek" kapasitansa sahiptir. Yüksek spesifik kapasitans, 10mVs⁻¹'den daha düşük bir tarama hızında ölçülen bir CV eğrisinden hesaplanır, bir SK'nin asıl yararı, mikrosaniye ile ikinci zaman ölçeklerinde yüksek bir güç yoğunluğu vermesi gerektiğinden spesifik kapasitansı önemli ölçüde fazla tahmin edebilir. Bu nedenle, düşük tarama hızında bir kapasitans bildirilmesi kesinlikle uygun değildir. RuO₂ gibi ideal bir YK için, son derece yüksek bir tarama hızında bile, yine de simetrik redoks tepe noktalarına sahiptir ve daha sonra hesaplanan kapasitans gerçekten de yüksek güç yoğunluklu bir cihaz için ima edebilir. Aslında, şarj depolama mekanizması açısından, herhangi bir elektrot çift katmanlı kapasitansa sahip olmalıdır. CV sonuçları, yalancı kapasitör bir materyali saf bir çift katmanlı materyalden CV şekillerinden açıkça ayırt edebilir. Ayrıca, süperkapasitörlerin çalışma voltajı penceresini belirleyebilecek elektrolit ayrışma voltajını elde etmek için Döngüsel Voltametri testi de kullanılabilir.

2.7.2. Galvanostatik Şarj-Deşarj (GCD)

Şarj-deşarj davranışı hem batarya/pil hem de SK için esastır ve kronopotentiometri tekniği ile ölçülür. Enerji depolama mekanizmasına göre, kondansatör ve akü arasındaki önemli bir fark, bir EC'nin şarj vedeşarj voltajının, yüzey kontrollü şarj saklama yapıları nedeniyle zamana göre her zaman doğrusal olarak artması ve azalmasıdır. Buna karşılık, ideal bir pil normalde faz dönüşüm işleminden dolayı boşaltma veya şarj işlemi sırasında sabit bir gerilime sahiptir. Galvanostatik şarj-deşarj sonuçları, sırasıyla, kapasitif ve pil davranışını doğrudan gösterebilir. Galvanostatik şarj-deşarj tekniği, SK'lerin ve pillerin performansını güvenilir şekilde değerlendirirken, diğerini açıkça ayırt eden en yaygın kullanılan tekniktir. Şekil 2.6'daki tipikdeşarj eğrileri, hem EÇKK'nin (eğri 1) hem de YK'nin (eğri 2), yukarıda tartışıldığı gibi sabit birdeşarj akımındadeşarj zamanı ile gerilime karşı doğrusal bir ilişkiye sahip olduğunu göstermektedir; daha küçük kapasitansı ve daha kısa boşalma süresi. Kapasitans, potansiyel bağımsız kapasitansı belirten ideal bir kapasitörde sabit bir değerdir. Doğrusal potansiyel zaman cevabı, Denklem (12) 'nin dönüşümü ile teorik olarak açıklanabilir,

$\Delta V = \Delta t \times \frac{I}{C}$	12
--	----



Şekil 2.6. EÇKK'nin (kırmızı, eğri 1), yalancı kapasitörün (siyah, eğri 2) ve batarya / pilin (mavi, eğri 3) tipik galvanostatik deşarj grafikleri (Wang ve Yang 2014).

Açıkçası, I ve C sabit olduğundan, ΔV , Δt ile orantılıdır. Bununla birlikte, bir pilin tipik bir boşalma eğrisi, işaretlendiği gibi farklı kutuplaşma bölgelerine sahip belirgin bir gerilim platosu görüntüleyen belirgin özellikler Şekil 2.6 eğri 3'görülmüyor (Winter ve Brodd 2004). Akü geçişi sonucu oluşan gerilim platosunun ve aküler için konsantrasyon polarizasyonu ile keskin bir voltaj düşüşünün davranışı, kendini YK'lerden ayırmak için açıkça kullanılabilir. Ayrıca, kapasitörler için, aynı akımdaki şarj ve deşarj eğrileri, simetrik bir şekilde yapılmalıdır, yani küçük bir voltaj geçikmesi anlamına gelir. Eşdeğer seri direnç (ESR), kapasitans, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu ve GCD'den elde edilen kaçak / kendiliğinden boşalma oranı, hem batarya hem de SK'ler için en güvenilir ve standart sonuçlar olarak kabul edilebilir.

ESR, bir SK'nin güç yoğunluğunu belirlemek için bir başka kritik parametredir. ESR'yi değerlendirmek için en kabul edilebilir yöntem, bir GCD döngüsündeki başlangıç boşalma aşamasından gelen IR düşüşünü ESR'nin hesaplanan sabit akımı bölmek için IR düşüşü (ESR'ye bağlı voltaj düşüşü) kullanarak hesaplamasıdır. Bununla birlikte, elde edilen ESR uygulanan akım büyüklüğüne ve şarjın sonu ile deşarjın başlangıcı arasındaki bekleme süresine göre değişir. Tamamen paketlenmiş bir cihaz için ESR, geçerli kolektör, bağlayıcı, elektrolit, elektrot ayırıcı ve elektrot malzemesi dahil olmak üzere tüm cihaz bileşenlerinden etkilenir. Bu nedenle, standart empedans ölçümü ile ölçülen ESR önerilir.

Potansiyelliğin bir fonksiyonu olarak kapasitansı açığa çıkaran doğrusal eğimlere ek olarak, yükleme ve boşaltma sırasında simetrik eğriler sergileyen malzemenin kapasitif olduğu söylenir. Üstün verimliliği sağlamak için, doldurma ve boşaltma ile ilgili ayna görüntüsü yani simetrisi eğrileri sürdürülmelidir.

Güç, GCD eğrilerinin, ölçülen potansiyel ve uygulanan akımla çarpılan şarj durumunun bir fonksiyonu olarak uygulanmasıyla belirlenir. Bu tip güç belirleme, Ragone eğrileri yapımında kullanılır.

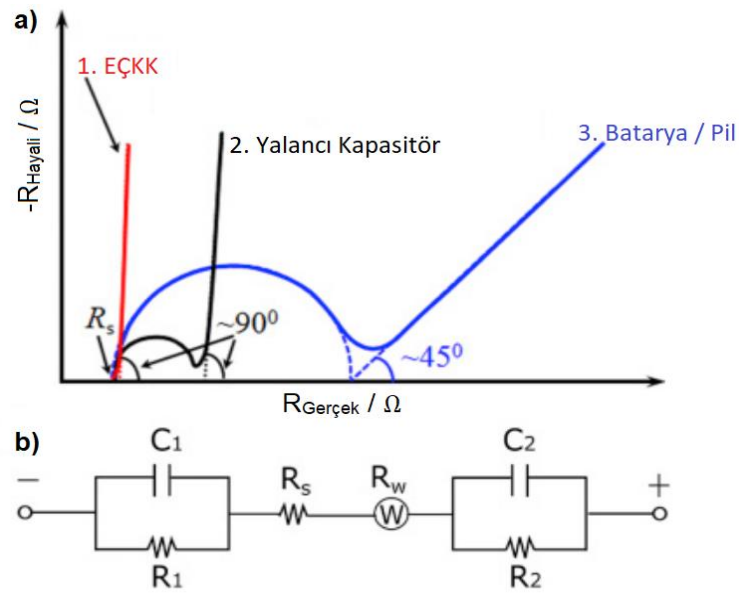
Direnç hesaplaması ESR, sabit GCD eğrilerinden de belirlenebilir. Akım yönü değiştiğinde, akımın (I) çarpımı ve direncin (R) iki katı kadar voltajda (V) hemen bir düşüş: $V = 2IR$. Direnç, akımın bilinen miktar olduğu aynı denklem kullanılarak hesaplanır (Arulepp ve ark. 2006).

2.7.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)

EES, pilleri ve SK'leri karakterize eden bir frekans bölgesi tekniğidir. Normalde, düşük genlikli bir alternatif voltaj (normal olarak 5mV), ölçümler için bir doğru akım potansiyeline yerleştirilir. Ölçülen empedans genellikle gerçek ekseninde kesişme, yüksek frekans bölgesinde yarım daire ve düşük frekanslarda doğrusal bir kısım olan üç ayrı bölgeden (Şekil 2.7a) oluşan bir Nyquist grafiği şeklinde sunulur. SK nin basit bir RC eşdeğer devresi ile temsil edebileceği varsayımı nedeniyle, empedans verileri simüle edilebilir ve eşdeğer devre tarafından sayısal olarak analiz edilebilir. (Şekil 2.7b asimetric bir SK için). C_1 ve C_2 , sırasıyla negatif ve pozitif elektrotların kapasitansını temsil eder. R_1 ve R_2 , sırasıyla redoks reaksiyonlarının negatif ve pozitif elektrotlardaki Faradik direncidir. R_w , difüzyon prosesleri için Warburg direncidir ve R_S , ESR'dir. Eşdeğer devrenin, bir yarım hücrede ve bir tam hücrede yapılan ölçümler gibi, her bir durumda değişebileceği belirtilmektedir. Nyquist grafikleri, EÇKK'yi, YK'yi ve pili ayırt etmek için de kullanılabilir; burada EÇKK genellikle $\sim 90^\circ$ düz çizgiyi gerçek parça ekseninden gösterir, çünkü temelde faradaik bir işlem içermez ve bu nedenle yarım daire ve iyon difüzyonu meydana gelmez (Şekil 2.7a). Bununla birlikte, çok sayıda geleneksel EÇKK malzemesinin (aktif karbon ve grafen gibi) bazı kondansatörlerin, esas olarak içerdikleri redoks fonksiyonel grupları veya / ve faradik yük transfer işlemleri için katkılı redoks heteroatomları nedeniyle yarım daire içerdiği gözlenmiştir (Qian ve ark. 2014). İdeal bir YK, çok hızlı bir yüzey kontrollü Faradik işlem için çok küçük bir yarım daireye ve ardından gerçek ekseninden $\sim 90^\circ$ düz bir çizgiye sahip olmalıdır. Buna karşılık, tipik bir batarya, YK'den çok daha büyük bir yarım daireye sahiptir ve bunu, gerçek ekseninden 45° düz bir çizgi takip eder. 45° düz çizgi, YK'lerden çok daha yavaş şarj transferi ve yavaş iyon iyonu difüzyonundan kaynaklanan yavaş bir difüzyon işlemini gösterir. Yarım daire tepe frekansı (f_m) gevşeme süresi (batarya için) veya $1 / (2\pi f_m)$ 'e eşit olan şarj transfer süresi (yalancı kapasitör için) verir. ESR'yi belirlemek için iki elektrotlu bir hücrede veya paketlenmiş cihazda ölçülen EES önerilir, 3 elektrotlu bir hücrede değil. Endüstriyel bir standartta, bildirilen kapasitör cihazlarının ESR'leri genellikle 1000

Hz'de EES tarafından ölçülür. Genellikle, EES testinden elde edilen ESR değeri GCD testinden daha küçüktür (Zhang ve Pan 2015). Bazı çalışmalar, 3 elektrotlu bir hücreden elde edilen ESR'leri bildirmektedir. Bu doğru değildir, çünkü ESR değeri esas olarak çalışma ve referans elektrotlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Bu iki elektrot yeterince yakın yerleştirilirken bu değer sıfıra yaklaşabilir, ancak sıfır ESR mümkün değildir. Nyquist grafiğinin elektrot kinetiğini analiz etmek için güçlü bir araç olduğu, ancak bazı istisnai durumlara sahip olduğuna dikkat etmek gerekir. Bazen normal durumdan sapar.

SK malzemeleri için, üç elektrotlu bir sistemde benzer bir analiz gerçekleştirilerek empedans, spesifik kapasitans, yük transferi, toplu taşıma ve şarj depolama mekanizmalarını incelemek için EES testi kullanılabilir (Zhang ve Pan 2015).



Şekil 2.7. (a) İdeal EÇKK'lerin, yalancı kapasitörlerin ve pillerin tipik Nyquist grafikleri. (b) Akü ve asimetrik SK cihazları için basit eşdeğer devre şeması (Xie ve ark. 2018).

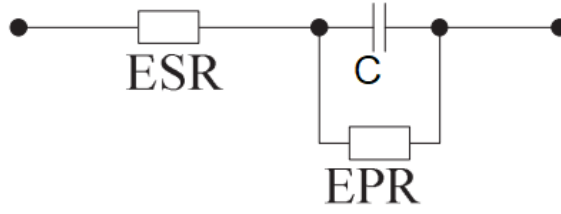
2.8. Eşdeğer Devre Modeli

Kinetik parametrelerle eşdeğer devre modelleri oluşturmak, alternatif akım empedans spektrumlarının elektrot kinetik işlemini sezgisel olarak ifade eden ana analiz yöntemlerinden biridir. Eşdeğer devre yöntemi rastgele, sezgisel ve ayrıcalıklı olmadığı için, farklı yapıların süperkapasitörleri için çeşitli eşdeğer devre modelleri vardır ve her modelin farklı bir uygulama alanı vardır (Wang ve ark. 2015).

2.8.1. Süperkapasitörlerin Basit Modeli

Eşdeğer seri direnç (ESR) ve ideal kapasitörün (C), RC serisi devresi, süperkapasitörlerin en basit eşdeğer devresidir. Kaçak akım etkisini belirtmek için, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi temel seri RC eşdeğer devre modelinde eşdeğer bir paralel direnç

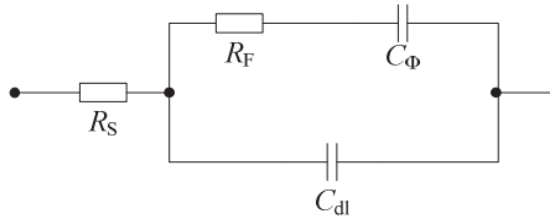
(EPR) eklenir. Bu seri eşdeğer devre hesaplanması kolay ve üç kolay tanımlanmış parametrelili yapılandırılmada kolaydır. Genellikle süperkapasitörlerin dinamik performansını kabaca hesaplamak ve analiz etmek için kullanılır.



Şekil 2.8. Seri-paralel bağlantı basit modeli.

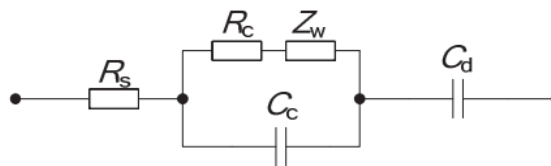
2.8.2. Kinetik parametrelere dayalı model

Süperkapasitörler konfigürasyonda oldukça karmaşık olduklarından, Faraday kapasitör Conway tarafından eşdeğer devre modelinde, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi empedans özelliğini temsil eder (Şimpraga ve Conway 1998). Burada R_s , R_F , C_{dl} ve C_Φ Aktif malzeme ve elektrolit çözeltisinin direncini, Faraday direncini, çift katmanlı kapasitansı ve Faraday kapasitansını ayrı ayrı gösterir. R_F ve C_Φ , süperkapasitörlerin kinetik parametrelerinden etkilenir ve dahili bileşenler tarafından karar verilir (Şimpraga ve Conway 1998).



Şekil 2.9. Süperkapasitör için Conway modeli (Şimpraga ve Conway 1998).

Şekil 2.10 'da gösterildiği gibi, tipik karbon fiber elektrotun empedans spektrumlarına dayanarak, Yüzey kapasitansı olarak C_c , temas direnci olarak R_c , gözeneklerde dispersiyon etkisinin Warburg empedansı olarak Z_w ve gözeneklerde çift katmanlı kapasitans olarak C_d ile eşdeğer bir devre ortaya koydu (Beiranvand ve ark. 2010). Şekil 3'teki modeldeki her bileşen parametresinin fiziksel bir anlamı ile hesaplanması kolaydır. Bu model empedans spektrumları ile iyi bir uyum içindedir ve elektrotun kinetik ve termodinamik özelliklerini sezgisel olarak ifade eder ve bu prensip analizinde kullanılabilir.



Şekil 2.10. Empedans spektrumuna dayalı çift katmanlı kondansatörler için model (Beiranvand ve ark. 2010).

2.8.3. İletim Hattı Modeli

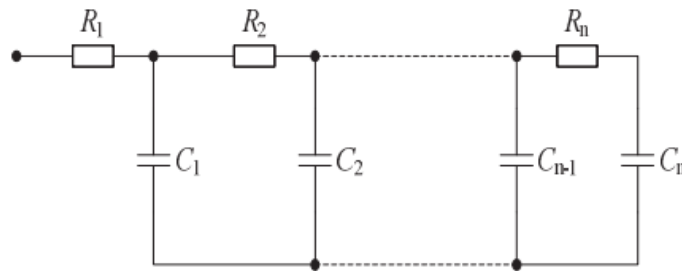
Şekil 2.11, süperkapasitörün soldan sağa doğru yeniden dağıtılan dahili şarjları ile dağıtılmış bir parametre sistemi olarak kabul edildiği merdiven ağ yapısının iletim hattı modelini göstermektedir. Bu model süperkapasitörün enerji aktarım işlemini içermektedir. İletim hattı modelinin bazı üstünlükleri var;

1) Bu modelden elde edilen benzetilmiş sonuçlar, geniş bir frekans aralığında deneysel verilerle tutarlıdır, çünkü modeldeki bu farklı RC dalları, süperkapasitörlerin fiziksel yapıdaki dağılım özelliklerini iyi yansıtmaktadır. Ve RC dallarının parametrelerine elektrotun mikro hücrel yapısı ve malzeme özellikleri tarafından karar verilir.

2) Harici bağlantı özelliklerinin iyi olması nedeniyle, bu model süperkapasitörlerin elektromobillerde yapılan çalışma için farklı yüklerle sahip olan performansını simüle etmek için kullanılabilir.

3) RC branşları, farklı uygulamaların zaman yanıtındaki gereksinimlere göre modele eklenebilir veya çıkarılabilir. Ağ yapısı sayesinde, bu model, beşinci sıradaki merdiven devresinin frekans aralığının büyük bir hesaplama artışıyla 10 kHz'e ulaşabileceği iki, üç, beş veya bazı diğer sayımlı RC dalları ile basitleştirilebilir (Dougal ve ark. 2004).

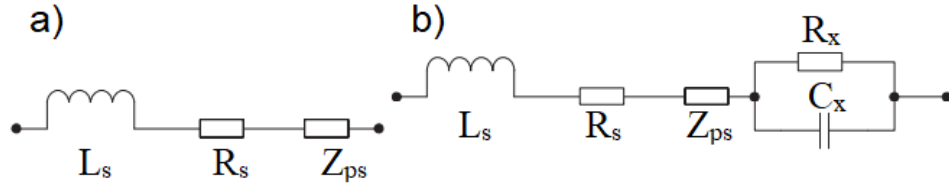
Şu anda iletim hattı modeli üzerinde yapılan çalışma, esas olarak, parametreler hakkındaki hesaplama çalışmalarının kesin bir doğrulukla azaltılmasına odaklanmıştır. Sıcaklık ve elektriksel özellikler üzerine araştırmalar için modele farklı modüller dahil edilmiştir.



Şekil 2.11. Süperkapasitör için iletim hattı model (Dougal ve ark. 2004).

Endüktansın L_s 'nin, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi gözenekli elektrotlu süperkapasitörlerin iletim hattı modeline sokulması, daha geniş bir frekans aralığında kullanımını genişletmektedir, L_s , seri endüktans olduğunda, R_s , akım toplayıcı ve çözeltinin iç direncidir ve Z_{ps} , gözenekli elektrotun empedansdır. Modeldeki indüktanslar dinamik simülasyonun doğruluğunu artırır. Şekil 2.12 (a) 'da gösterilen modele göre, paralel olarak R_x

ve C_x 'in bir devresi, Şekil 2.12 (b)' de gösterildiği gibi devrede sabit bir faz pozisyonunun bir bileşeni gibi davranan referansa göre eklenir. Bu eklenenlerin yardımıyla, simülasyon hatası, kendi kendine boşalma testinde, sıcaklık karakteristik deneyinde ve yaşlanma testinde doğrulanmış doğrulukla bir büyüklük sırasını azaltır. Bu model geniş bir uygulama beklentisine sahiptir (Bohlen ve ark. 2007). Bu model geniş bir uygulama beklentisine sahiptir.



Şekil 2.12. Gözenekli elektrot modeli (Bohlen ve ark. 2007).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

Deneyleerde kullanılan kimyasallar; grafit (% 99), bakır sülfat penta hidrat (% 98), hidrazin hidrat (% 60), sodyum bor hidrür (% 99), EDOT (% 97), amonyum persülfat (%98,5), amonyum hidroksit (% 99,99), sodyum hidroksit (%99), potasyum permanganat (% 99,0) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Sülfürik asit (% 98), metil alkol (% 99,9), Etil alkol (99,8), H₂O₂ (% 30), Hidroklorik asit (% 37) çözücüleri Merck'ten satın alınmıştır. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneyleerde kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Galvanostatik sabit akım (GCD), döngülü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ölçümleri 2 elektrotlu cihaz yapılarak PARSTAT 2273 (yazılım, power suit ve Faraday kafesi, BASI cell stand C₃), IVIUMSTAT-cihazı ve gerçek eş devre analiz programı ZSimpWin 3,22 programı kullanılarak uygulanmıştır.

Bruker, Vertex 70 ATR-FTIR reflektans spektroskopisi kullanılarak pelet haline getirilmiş elektroaktif malzemelerin karakterizasyonu elde edilmiştir. Bruker spektrum yazılımı 650-4000 cm⁻¹ arasında FTIR-ATR ölçümü yapmak için kullanılmıştır. Micromeritics FlowPrep 060 cihazı degaz analizi, Micromeritics TriStar II cihazı yüzey analizi ve por analizi, FEI Marka Quanta FEG 250 Model cihazı Enerji dağılımlı X-ışınları analiz (EDAX) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılmıştır..

MTOPS - HSD 180 Dijital Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı, QIATEK-QVO 55 etüv, Branson SFX 40:0,15 ultrasonikasyon cihazı, (Elma) ultrasonik banyo, (ELGA DV25) saf su cihazı, (Precisa XB 620M) Hassas terazi, Hanna instruments HI 221 pH metre, Samsung ME 711K mikrodala fırını cihazlar deneyleerin değişik aşamalarında kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi

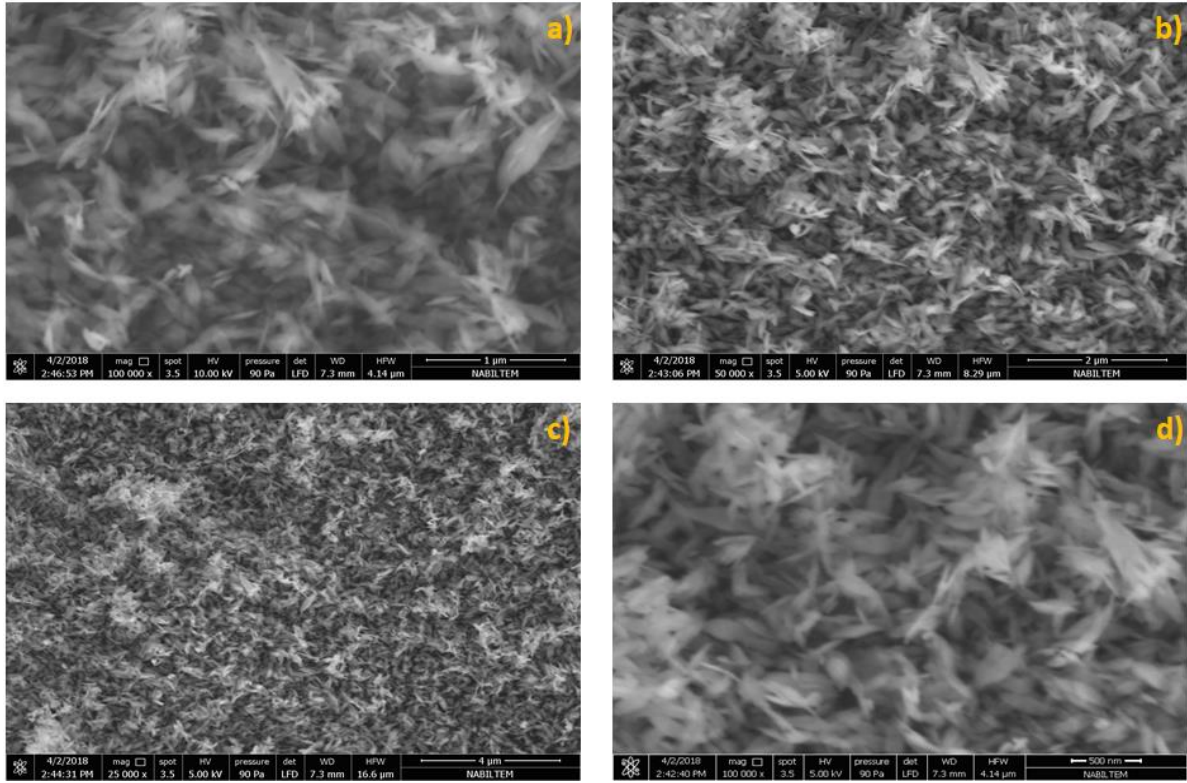
4.1. Grafen Oksit (GO) Sentezi

Modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenen GO sentez işleminin ilk aşamasında 1,5 gram grafit tozunu 50 ml 3M H₂SO₄ içerisinde buz banyosunda 8 saat karıştırıldı. Yaklaşık 4,5 g KMnO₄ karışıma parça parça yavaşça eklendi ve manyetik karıştırıcı ortamında karışım sabit hızla karıştırıldı. Olası patlamadan sakınmak için süspansiyon sıcaklığı 20 °C'nin altında 8 saat karıştırmaya devam edildi. Daha sonra sıcaklık 35 °C ye yükseltildi ve 75 ml DI su eklendi 60 dakika karıştırmaya devam edildi ve sıcaklığı 97 °C ye kadar yükselmesi sağlandı ve oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıcıda soğuması sağlandı. Yaklaşık 300 ml DI su ve 10 ml, %30 H₂O₂ süspansiyona eklenerek 8 saat karıştırıldı renk değişince reaksiyon sonlandırıldı. 10000 rpm hızda 10 dakika süreyle santrifüj işlemine tabi tutuldu. Çökelti olunca yavaşça sıvısı dekante edildi ve geri kalan kısım yeniden DI su ile yıkandı ve yeniden santrifüjleme işlemi yapıldı böylelikle çöken kısımdaki metal iyonlarından ortamdan uzaklaştırıldı. Gooch krozesi ile süzüldü ve süspansiyona 8 ml 1 M HCl ile yıkandı ve ürün sırasıyla %5 NH₃ %5 metil alkol %5 etil alkol DI su ile yıkandı. 60 °C de etüvde kurutuldu ve Desikatör ortamına alındı nem ve tozdan korunması sağlandı. Desikatör nem tutucusu silikajeldir.

4.2. CuO sentezi

CuO nanopartikülleri ısı işlemi ile ultrasonikasyon metodu yardımıyla sentezlenecektir. Bunun için 2,4 g bakır sülfat penta hidrat (CuSO₄×5H₂O), 100 ml DI suda çözünür. 100 ml, 0,2 M NaOH çözeltisi eklenir ve karışım 2 saat ultrasonikasyon işlemine tabi tutulur. Reaksiyon sıcaklığı 60 °C de ultrasonik banyoda işlem yapılır. Elde edilen koyu kahverengi çökelti santrifüj ve DI suda yıkanıp, 80 °C de etüvde 1 gece kurutulur.

4.2.1. CuO SEM Analizi



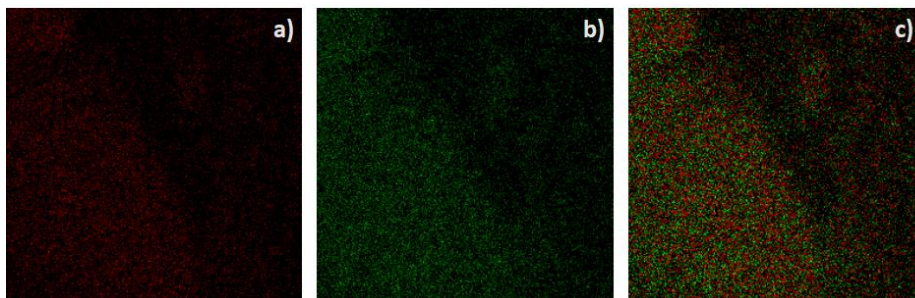
Şekil 4.1. Sentezlenen CuO SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; **a)** 1 µm büyütme; **b)** 2 µm büyütme; **c)** 4 µm büyütme; **d)** 500 nm büyütme;

Sentezlenen CuO SEM analizine bakıldığında nano çiçek yaprak morfolojisini ortaya koymaktadır ve uzun yapraklar elde edilmiştir Daha önceki literatürlere bakıldığında CuO sentezleri SEM görüntüleri birbiri ile çakışmaktadır (Das ve Srivastava 2016, Muthurani ve Prem Anand 2017).

4.2.2. CuO ' in EDAX Analizi

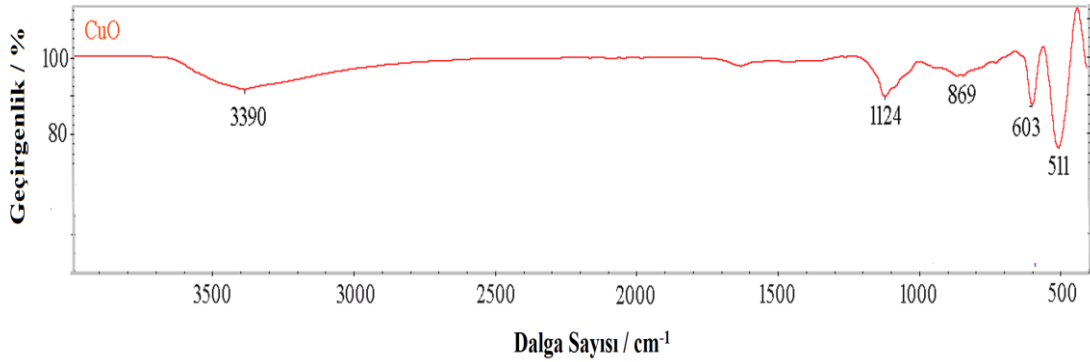
Çizelge 4.1. CuO ' in EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	Ağırlıkça / %
Cu	29,80
O	70,20



Şekil 4.2. Sentezlenmiş CuO EDAX element görüntüleri. **a)** Cu elementi, 2 μm , 20000x Kv:20.0; **b)** O elementi, 2 μm , 20000x Kv:20.0; **c)** Cu ve O elementi dağılımı, 2 μm , 20000x.

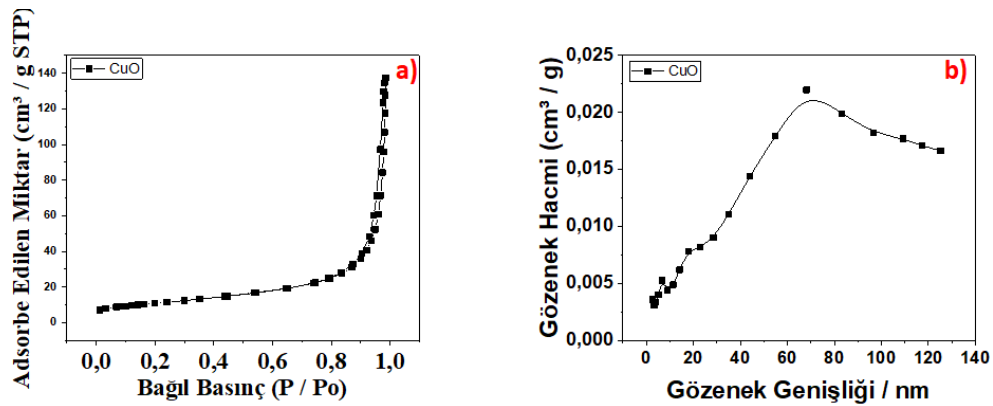
4.2.3. CuO FTIR Analizi



Şekil 4.3. Sentezlenmiş CuO FTIR-ATR görüntüsü.

3390 cm^{-1} 'deki geniş emme tepe noktaları, su moleküllerinin varlığı ile ilişkilidir (Nyquist ve Kagel 1971, Gheshlaghi ve ark. 2012). 1124 cm^{-1} 'de görünen bantlar, CuO kafeslerindeki oksijen boşluklarına ve kusurlarının varlığına bağlanabilir (Amaniampong ve ark. 2018). 869 cm^{-1} Cu-O-H titreşimi (Yu ve ark. 2012). 603 cm^{-1} CuO 'in Cu-O bağının gerilme titreşimi (Padil ve Cernik 2013). 511 cm^{-1} 'de Cu-O gerilmesidir (Das ve ark. 2010).

4.2.4. CuO Por Analizi



Şekil 4.4. Sentezlenen CuO Por analizi; **a)** Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; **b)** gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.

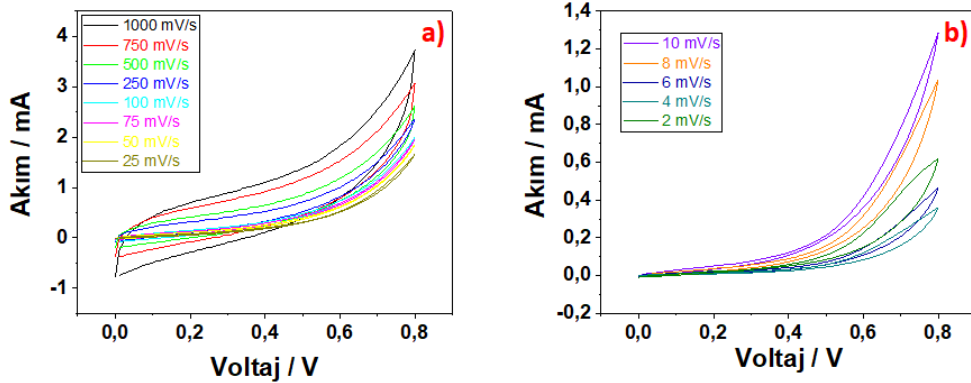
Çizelge 4.2. Sentezlenen CuO yüzey özellikleri.

Bet Parametreleri	CuO
Yüzey alanı (m ² /g)	38.6446
t-grafi Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	3.6303
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P / P ₀ (cm ³ /g)	0.981 104.71
Gözenek Hacmi	0.0165381
t-grafi Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0.001419
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A tarafından BET- (nm)	17.11810

BET analizinde nitrojen adsorpsiyonuyla, elde edilen nanometalin yüzeylerinin mekanik ve kimyasal dayanımını etkileyen spesifik yüzey alanının özellikleri ve numunelerin gözenek hacmi belirlenmiştir. BET analizinde, daha geniş spesifik yüzey alanı ve daha küçük gözenek boyutu gösterir (Oltulu ve Şahin 2014).

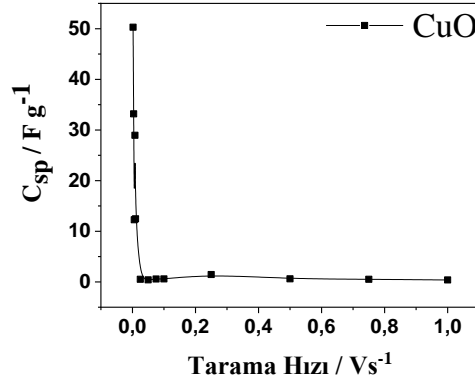
Şekil 4.4 ve Çizelge 4.2 de görüldü üzere sentezlenen CuO nanopartikülleri 17,1180 nm seviyesinde bulunmuştur. Yüzey alanı ise 38,6446 m²g⁻¹ olarak ölçülmüştür.

4.2.5. CuO CV Analizi



Şekil 4.5. CuO ' in CV analiz grafikleri. a) Tarama hızı 25 mVs⁻¹ ile 1000 mVs⁻¹ arası; c) Tarama hızı 2 mVs⁻¹ ile 10 mVs⁻¹ arası.

6 M KOH elektrolitinde 0- 0,8V Voltaj aralığında CuO nanopartikülün çeşitli tarama hızlarında CV eğrilerini gösterilmektedir. İki elektrotlu cihaz olarak tasarlanan, herhangi bir bozulma olmaksızın eşit CV eğrileri sergiledi.



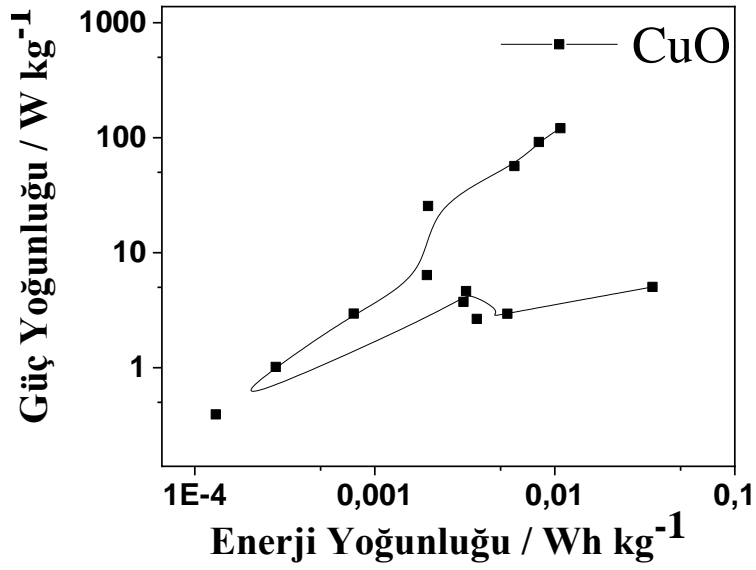
Şekil 4.6. CuO'in C_{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ ile 1 Vs^{-1} arasında değişmekte.

Elektrolit iyonları tarafından gözenekli CuO aktif madde elektrotunun aktif konumlarının maksimum kullanımı nedeniyle düşük tarama hızlarında daha yüksek kapasitans sergilemiştir.

Oysa 6 M KOH iyonlar, yetersiz zamandan dolayı daha yüksek tarama hızlarında elektrot yüzeyiyle fazla birikme olmamıştır. Bu yüzden kapasitans değerleri düşmüştür (Mainkushki ve ark. 2018).

Çizelge 4.3. CuO' in Tarama hızı / Vs^{-1} ile $C_{sp} / \text{F g}^{-1}$ arasındaki değişimi. Tarama Hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ ile 1 Vs^{-1} arasında değişmektedir.

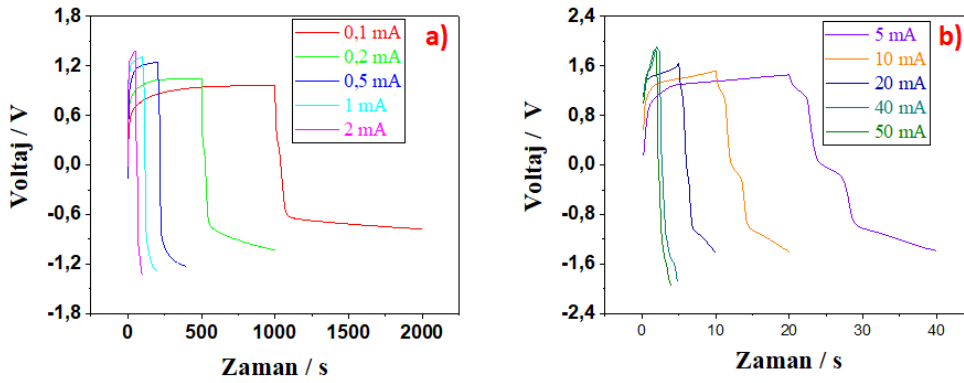
Tarama Hızı / Vs^{-1}	$C_{sp} / \text{F g}^{-1}$
1	0,37784
0,75	0,50996
0,5	0,59547
0,25	1,45394
0,1	0,58
0,075	0,5619
0,05	0,4056
0,025	0,52267
0,01	12,45333
0,008	28,9625
0,006	12,26667
0,004	33,175
0,002	50,3



Şekil 4.7. CuO' in CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

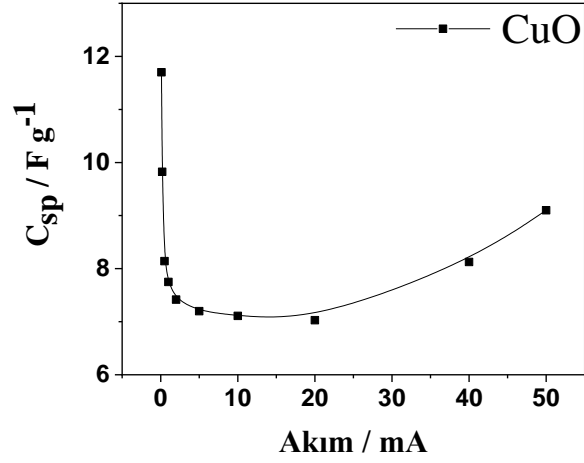
CuO' in CV yöntemine göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de $E = 0,0107 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu tarama hızı 1 Vs⁻¹ de $P = 120,908 \text{ W kg}^{-1}$ dır.

4.2.6. CuO GCD Analizi



Şekil 4.8. CuO' in GCD analizi grafiği a) 0,1 mA ile 2 mA arası; b) 5 mA ile 50 mA arasındaki değişimi.

Çeşitli akım yoğunlukları altında 6M KOH'da CuO' in voltaj-zaman grafiğini göstermektedir. GCD eğrileri, faradaik ve EÇKK mekanizmalarının spesifik kapasitanslara katkısının bir sonucu olarak, belirgin sapma gibi hafif asimetri ile üçgen şeklindedir. Artan akım yoğunluğu ile Galvanostatik şarj ve deşarj süreleri doğrusal bir şekilde azalmıştır.

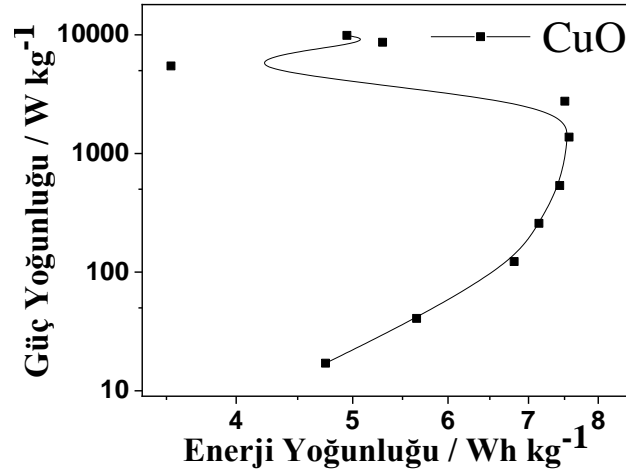


Şekil 4.9. CuO' in Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

Çizelge 4.4. CuO' inn Akım / mA ile C_{sp} / F g⁻¹ ve ESR / Ω arasındaki değişimi.

Akım / mA	C _{sp} / F g ⁻¹	ESR / Ω
50	9,100101112	18,22
40	8,125577101	19,65
20	7,027818448	8,35
10	7,109176641	8,45
5	7,19738277	8,9
2	7,416232316	10,25
1	7,748447205	13
0,5	8,141809291	20
0,2	9,824078624	112,5
0,1	11,7004096	150

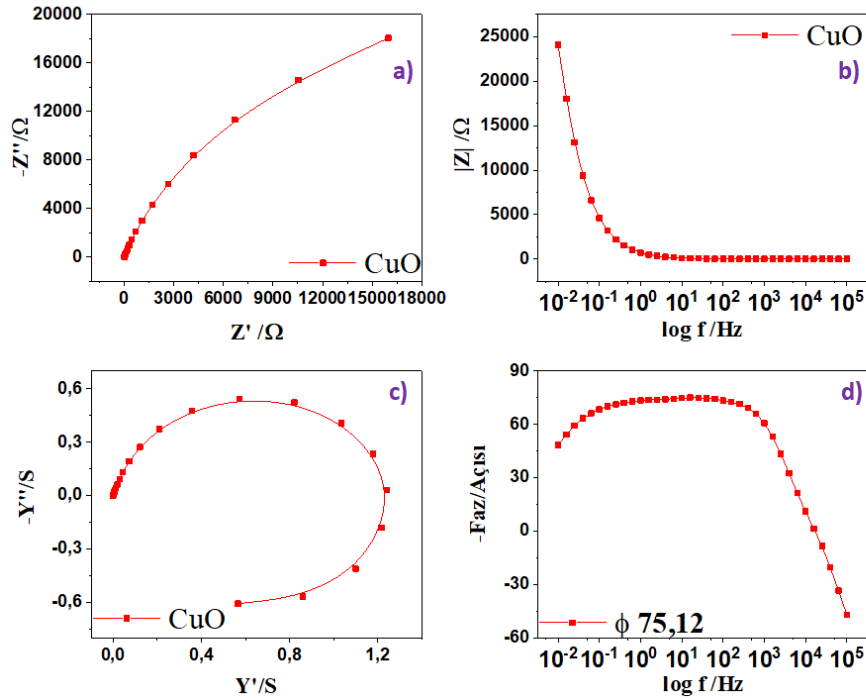
Şekil 4.9. ve Çizelge 4.4 elde edilen verilerle azalan akım yoğunlukları ile C_{sp} / F g⁻¹ değerleri arttığı görülmektedir. En yüksek spesifik kapasitans 0,1 mA akımda 11,700 F g⁻¹ olarak ölçülmüştür. En düşük ESR ise 20 mA de 8,35 Ω olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. CuO' nun GCD yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

CuO' in Galvanostatik şarj ve deşarj yöntemine göre 5 mA de en yüksek enerji yoğunluğu $E = 7,565 \text{ Wh kg}^{-1}$ ve 50 mA de en yüksek güç yoğunluğu ise $P = 9890 \text{ W kg}^{-1}$ dir.

4.2.6. CuO EES Analizi



Şekil 4.11. CuO' in 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode–magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.

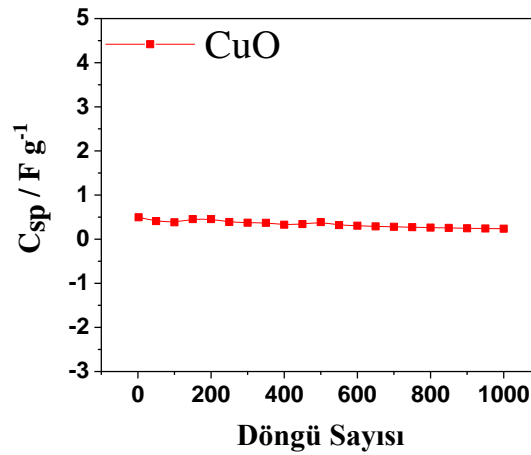
EES, bir süperkapasitörün frekans davranışını ve eşdeğer seri direncini (ESR) ve kapasitansını değerlendirmek için güçlü bir araçtır (Wang ve ark. 2014). Bir süperkapasitörün teorik Nyquist grafiği, frekansa bağlı üç bölgeden oluşur. Frekanslarda, empedans

spektrumunun X eksenı üzerindeki kesıği, elektrolitin iyonik direncinden kaynaklanan seri direncine (R_s) bağlanmaktadır. Süperkapasitör bozulmamış bir direnç gibi davranır ve Nyquist grafiği belli bir açı ile artış göstermiştir. 0,01 Hz den daha düşük frekansta, yarım daire şekliini alabilir. Nyquist grafiği, difüzyon sınırlamaları olmadan bozulmamış bir kapasitif davranış gösteren, bir çizgidir (Guo ve ark. 2012).

Çizelge 4.5. CuO' in EES sonuçları.

rGO			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
0,176	0,54	0,28	75,12

4.2.7. CuO Stabilite Analizi



Şekil 4.12. CuO ' in stabilite grafiği ölçümleri $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

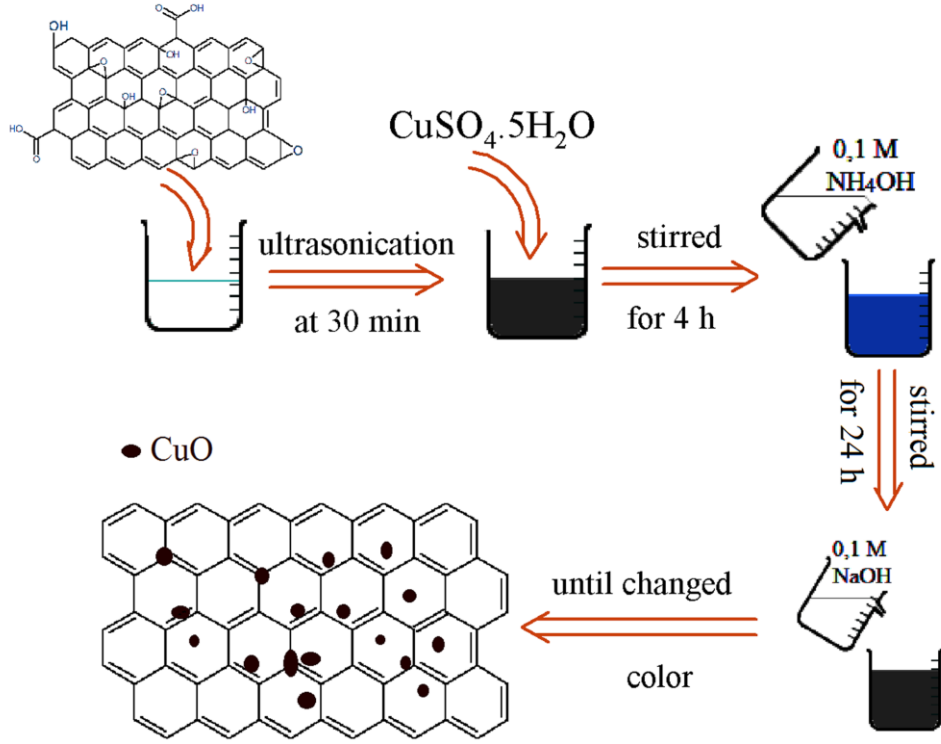
CuO' in CV yöntemi kullanılarak $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ hızında 1000 devirli yükleme/boşalma eğrileri yardımıyla stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, CuO için başlangıç kapasitansının % 52,444 kaybetmiştir.

4.3. rGO/ CuO Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

4.3.1. rGO / CuO Nanokompozit Sentezi

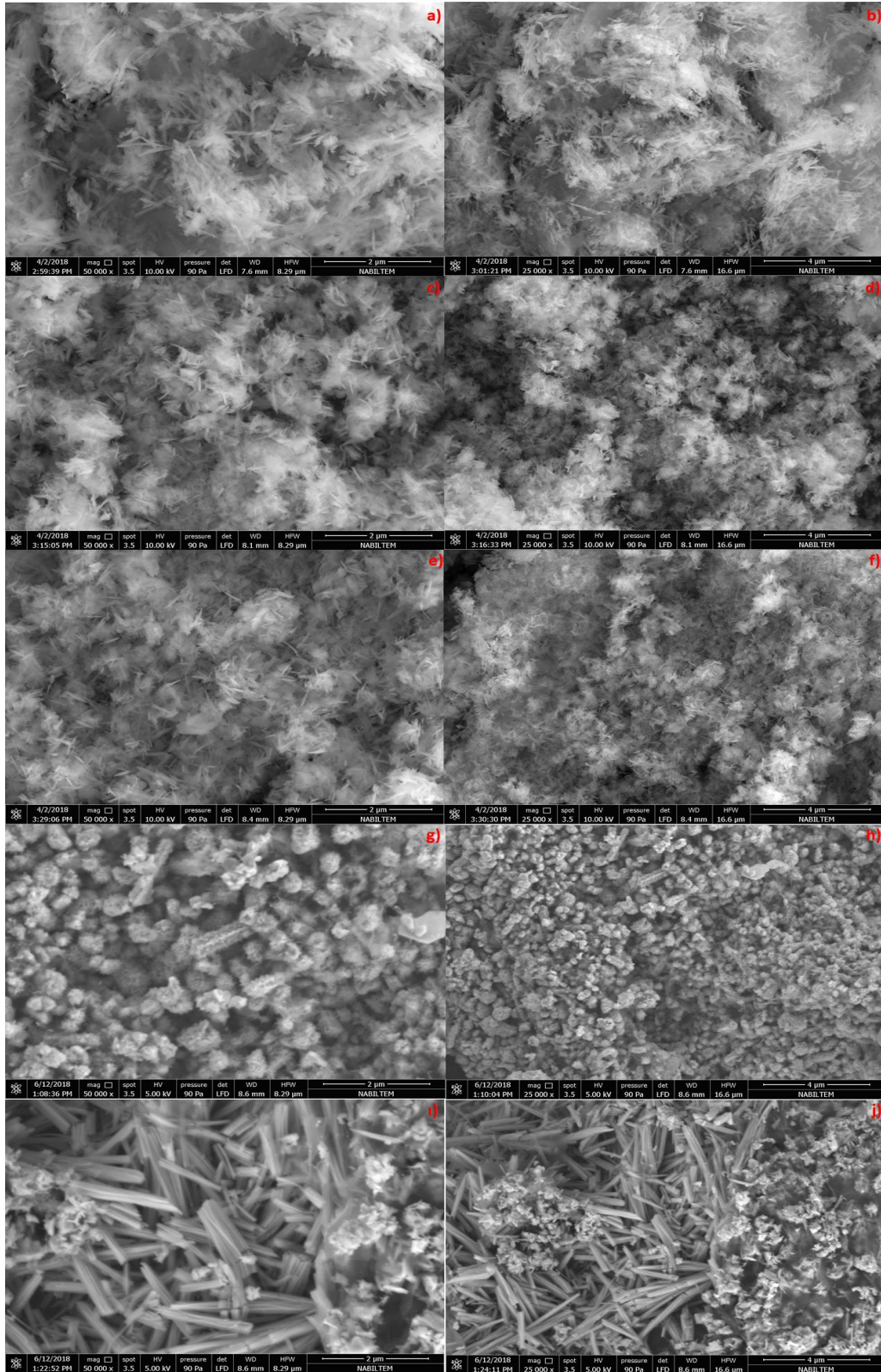
0,5 g GO 200 ml destile suda ile 30 dakika homogenetör ile dispers edilir. 2,5 g bakır sülfat penta hidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenir 4 saat süresince 1:1 amonyum hidroksit koyu mavi rengine dönüşüncüye kadar damla damla ilave edilir. Karışım 1 gece karıştırılarak bekletilir ve dekante edilir. Daha sonra damla damla 0.1 M iyonik NaOH çözeltisi ilavesi ile karışımın rengi siyaha döndürülür. amonyağın etkisi ile GO maddesi rGO ya dönüşür. Aynı zamanda CuO nano-partikülleri rGO tabakalarına sonokimyasal enerji yardımıyla birleşir. Elde edilen

ürün bir kaç defa DI su ve son olarak alkol ile yıkanarak süzgeç kağıdında süzülür. Son olarak 120 °C de vakum etivünde kurutulur. rGO/CuO nanokompoziti elde edilmiş oldu (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. rGO / CuO nanokompozitin sentez gösterimi.

4.3.2. rGO / CuO Nanokompozitin SEM Analizi



Şekil 4.14. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_0 / [CuO]_0 = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki SEM görüntülerinin farkı büyütme miktarlarındaki görüntüleri.

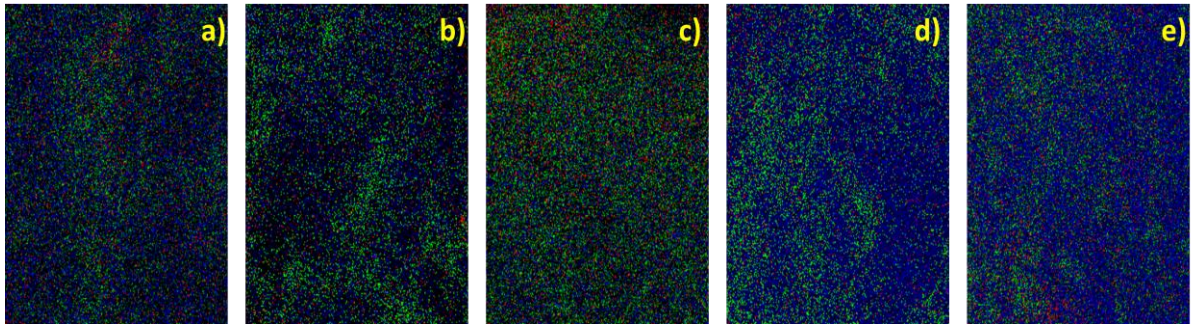
[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; **a)** 2 µm büyütme; **b)** 4 µm büyütme; [rGO]_o / [CuO]_o = 3:1; **c)** 2 µm büyütme; **d)** 4 µm büyütme; [rGO]_o / [CuO]_o = 5:1; **e)** 2 µm büyütme; **f)** 4 µm büyütme; [rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5 ; **g)** 2 µm büyütme; **h)** 4 µm büyütme; [rGO]_o / [CuO]_o = 1:2; **ı)** 2 µm büyütme; **j)** 4 µm büyütme,

rGO / CuO 'in morfolojisi ve mikro yapısı SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.13'deki tipik mikrometre büyütme SEM görüntüleri, (2 ile 4 µm). CuO nanoparçacıklarının, yapraksı ve çubuksu şekilleri indirgenmiş grafen tabakalarına düzgün şekilde gömüldüğünü, sarıldığını veya yüklendiğini ortaya koymaktadır. Saf CuO örneğinin morfolojisi, rGO / CuO 'daki CuO nanopartiküllerinden önemli ölçüde farklıdır. CuO mikro yapısı, rGO' in oluk ve katmanlarına homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

4.3.3. rGO / CuO Nanokompozitin EDAX analizi

Çizelge 4.6. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki EDAX ölçümlerinin sonuçları.

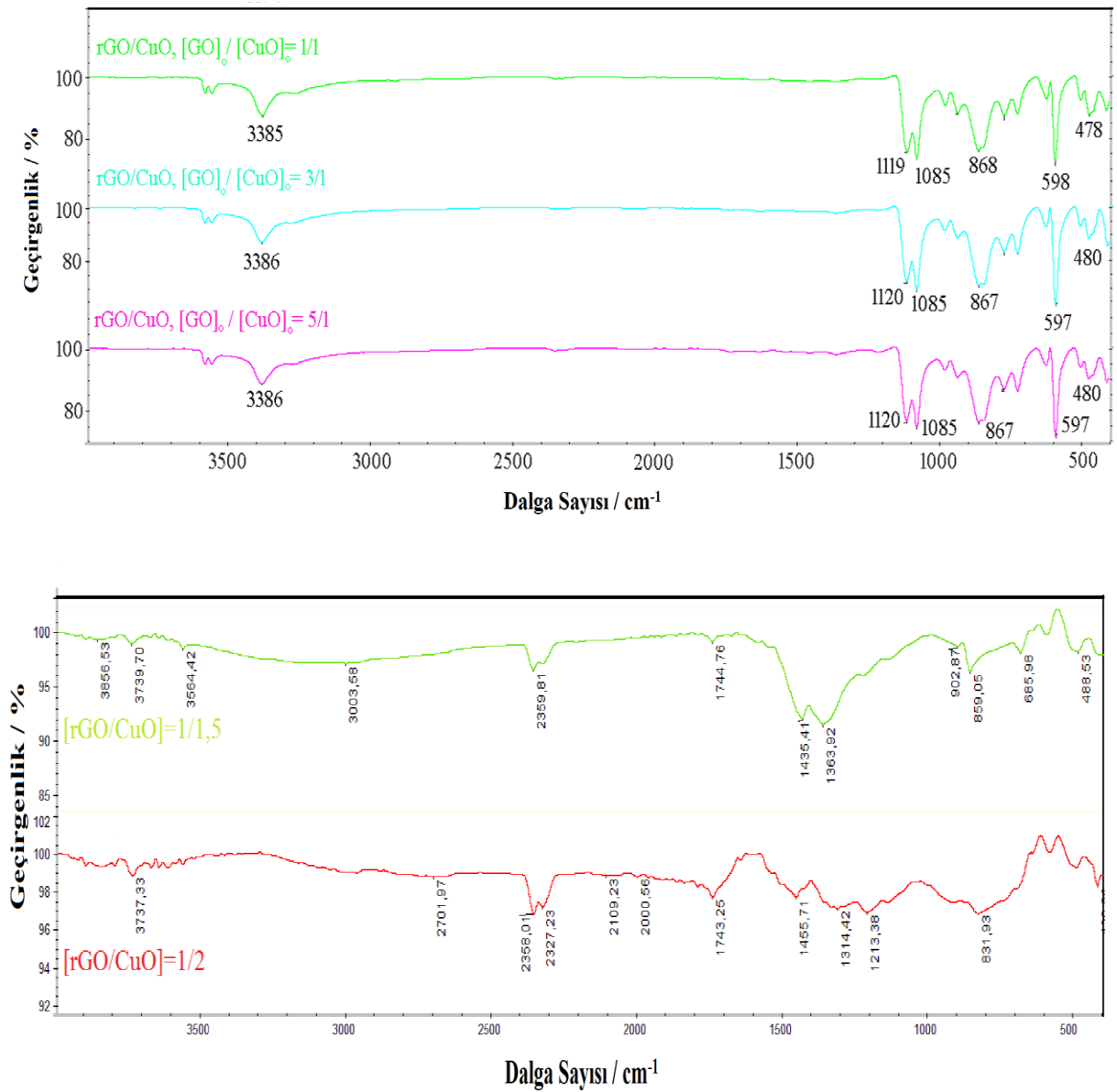
Elementler	[rGO] _o / [CuO] _o =				
	1:1	3:1	5:1	1:1,5	1:2
C	14.11	21.82	16.08	9,02	7,28
O	37.68	35.55	37.34	12,32	25,03
Cu	48.21	42.63	46.59	78,66	67,70



Şekil 4.15. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki EDAX element görüntüleri. **a)** [rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; **b)** [rGO]_o / [CuO]_o = 3:1; **c)** [rGO]_o / [CuO]_o = 5:1; **d)** [rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5; **e)** [rGO]_o / [CuO]_o = 1:2 oranlarındaki nanokompozitlerin element renkleri görülmektedir. Kırmızı renk Karbon, Yeşil renk Oksijen ve Mavi renk Bakır temsil etmektedir. Herbiri 20000x 2µm olarak ölçümleri yapılmıştır.

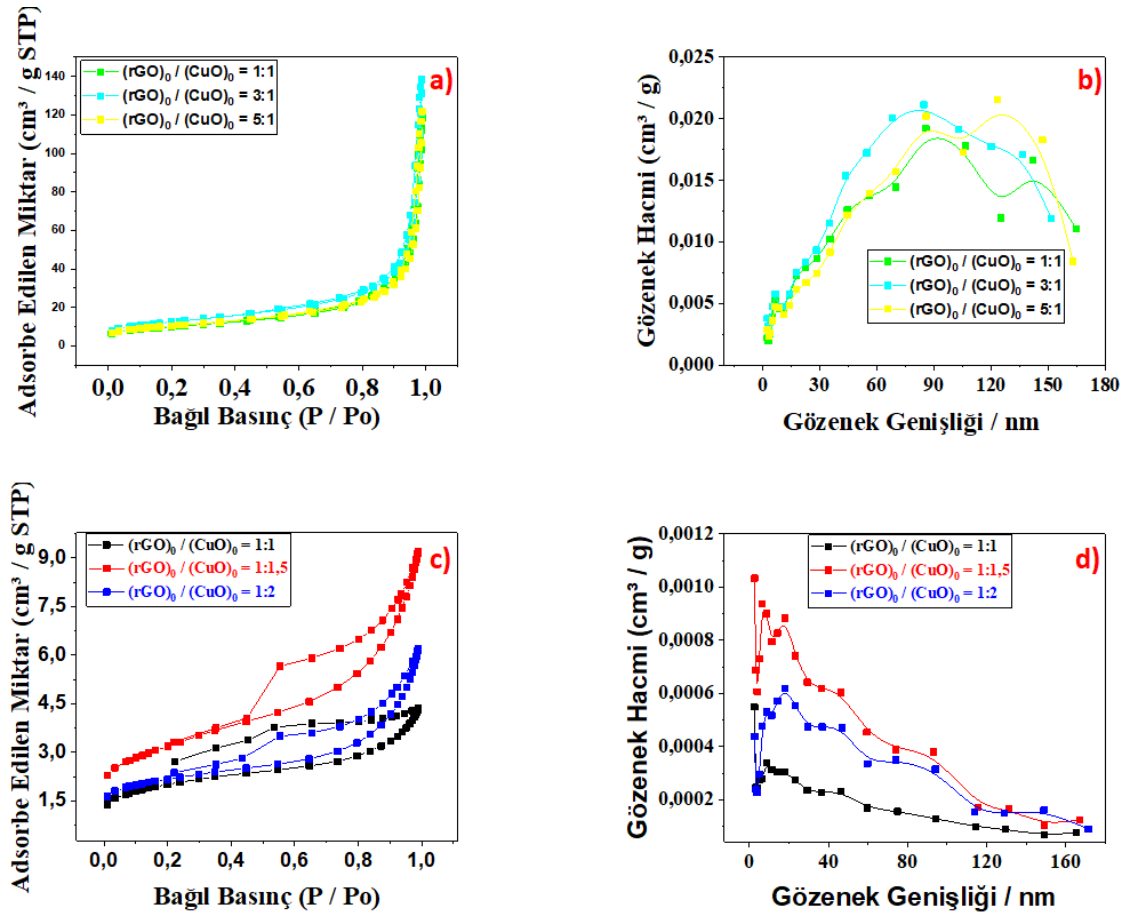
([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitin karbon bazlı olan indirgenmiş grafen oksit miktarı artıkça ilk baştaki nanokompozite göre ağırlıkça% karbon artış görülmüştür buda deneyin doğru bir şekilde yapıldığını gösteriyor. Nano kompozitteki CuO miktarı artışından indirgenmiş grafen oksitin karbon miktarı azalış göstermiştir. Tablo 4.5

4.3.4. rGO / CuO Nanokompozitin FTIR Analizi



Şekil 4.16. ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

4.3.5. rGO / CuO Nanokompozitin Por Analizi



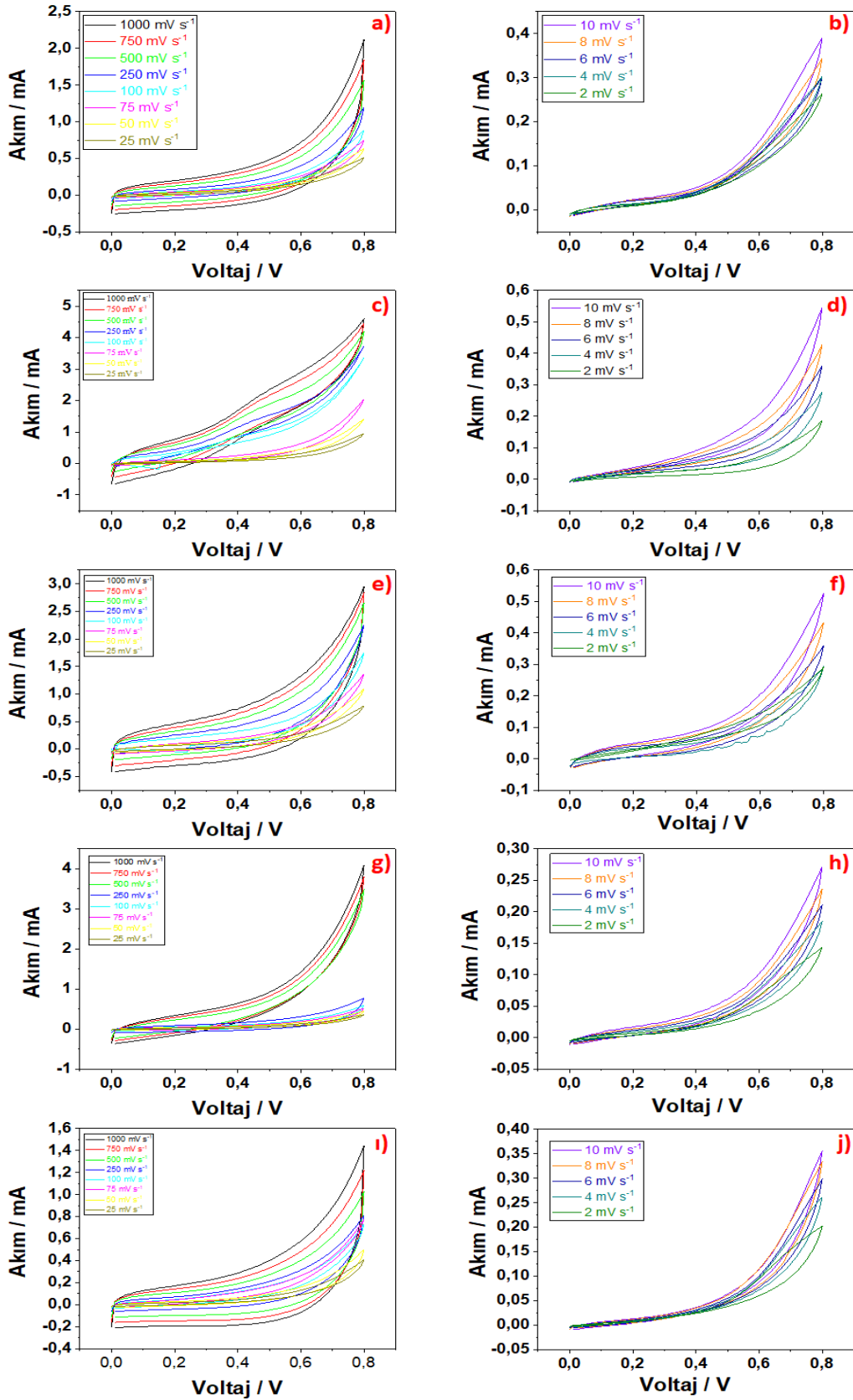
Şekil 4.17. ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin Por analizi; a) ve c) Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; b) ve d) gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.

Çizelge 4.7. ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri.

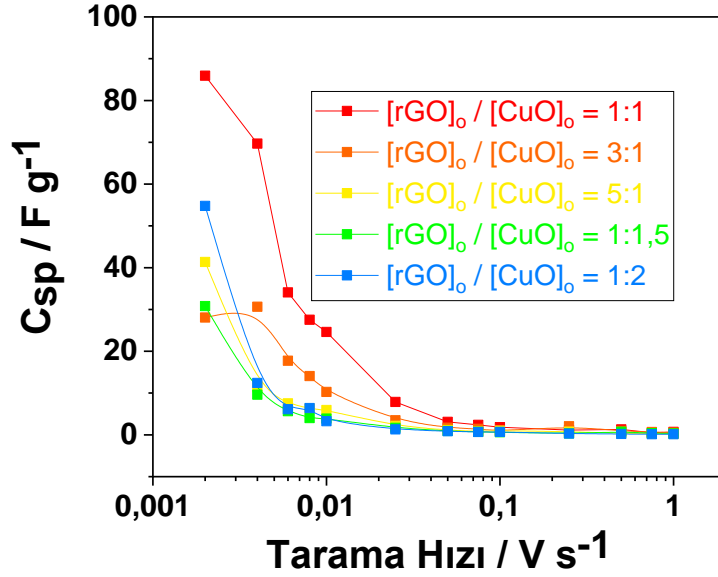
Bet Parametreleri	[rGO] _o /[CuO] _o =				
	1:1	3:1	5:1	1:1,5	1:2
Yüzey alanı (m ² /g)	35.445	44.5043	37.1746	11.1558	7.4691
t-grafi Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	5.8971	4.5433	5.3062	3.2508	3.5598

Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P / P₀ (cm³/g)	0.9841	0.98311347	0.98311407	0.984045074	0.983835696
Gözenek Hacmi	0.1462	0.170654	0.143395	0.013871	0.009199
t-grafi Mikro Gözenek Hacmi (cm³/g)	0.0024	0.001762	0.002186	0.001466	0.001639
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A tarafından BET- (nm)	16.502	15.33823	15.42932	4.97368	4.92663

4.2.6. rGO / CuO Nanokompozitin CV Analizi



Şekil 4.18. rGO / CuO nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı tarama hızlarında 1000 mVs^{-1} ile 2 mVs^{-1} arasındaki CV grafikleri. $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$; **a)** $1000-25 \text{ mVs}^{-1}$; **b)** $10-2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o = 3:1$; **c)** $1000-25 \text{ mVs}^{-1}$; **d)** $10-2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o = 5:1$; **e)** $1000-25 \text{ mVs}^{-1}$; **f)** $10-2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5$; **g)** $1000-25 \text{ mVs}^{-1}$; **h)** $10-2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o = 1:2$; **i)** $1000-25 \text{ mVs}^{-1}$; **j)** $10-2 \text{ mVs}^{-1}$.

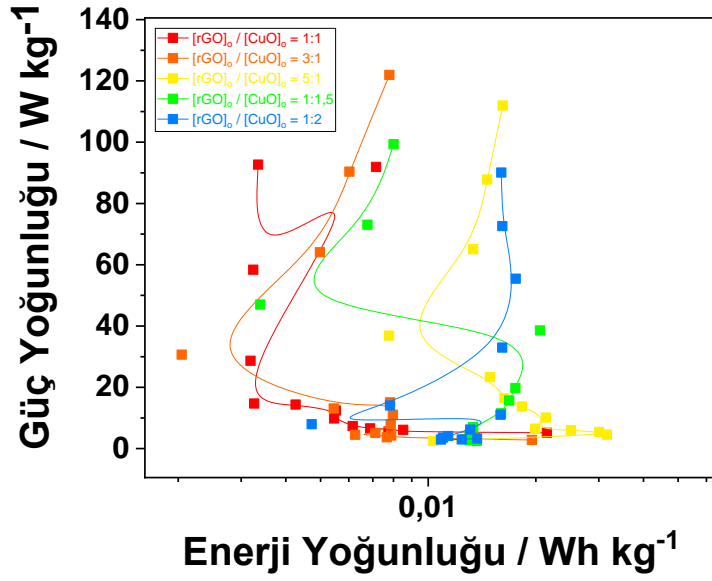


Şekil 4.19. rGO / CuO nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin C_{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ ile 1 Vs^{-1} arasında değişmektedir.

Çizelge 4.8. rGO / CuO nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki Tarama hızı / Vs^{-1} ile $C_{sp} / \text{F g}^{-1}$ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 1 Vs^{-1} ile $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ arasında değişmektedir.

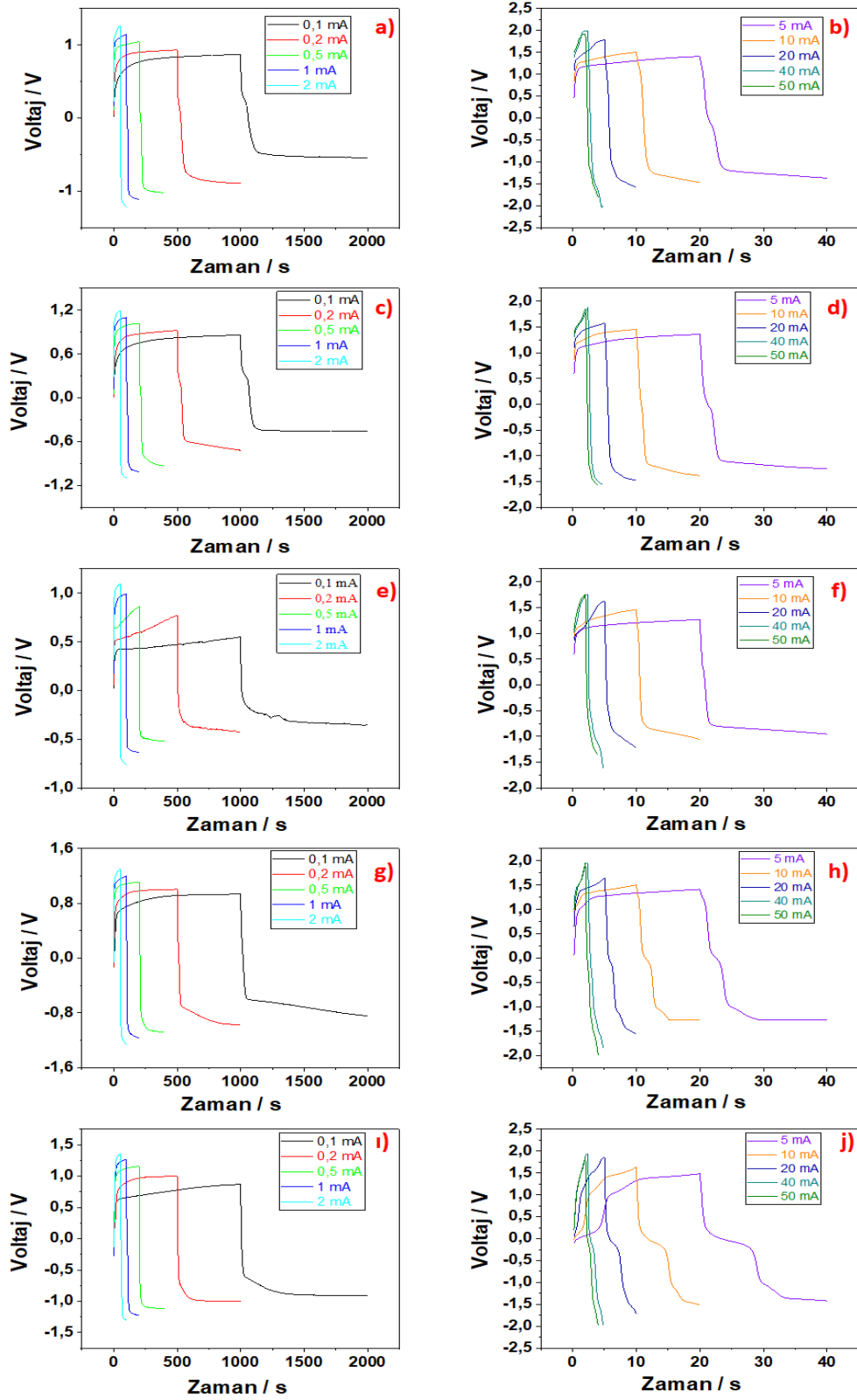
$[rGO]_o / [CuO]_o$	1:1	3:1	5:1	1:1,5	1:2
Tarama Hızı / Vs^{-1}	$C_{sp} / \text{F g}^{-1}$				
1	0,184861635	0,530252174	0,21525	0,342505747	0,14078125
0,75	0,21375	0,669362963	0,26008	0,389688889	0,161325926
0,5	0,265349206	0,915142857	0,35151	0,723282051	0,194631579
0,25	0,371096774	2,045333333	0,77579	0,321138889	0,299606061
0,1	0,745833333	0,871466667	1,01322	0,616875	0,704333333
0,075	0,963660131	1,43752381	0,80731	0,721226054	0,664444444

0,05	1,260444444	1,698153846	1,143	0,921866667	0,848974359
0,025	2,528	3,490666667	2,12842	1,665098039	1,307368421
0,01	6,727777778	10,256	5,93091	3,884848485	3,272727273
0,008	7,104166667	14,0625	6,27083	4,015151515	6,401041667
0,006	10,06666667	17,74166667	7,52778	5,641975309	6,111111111
0,004	10,13333333	30,65	11,38	9,595238095	12,41666667
0,002	23,70833333	28,08	41,36667	30,79166667	54,77777778



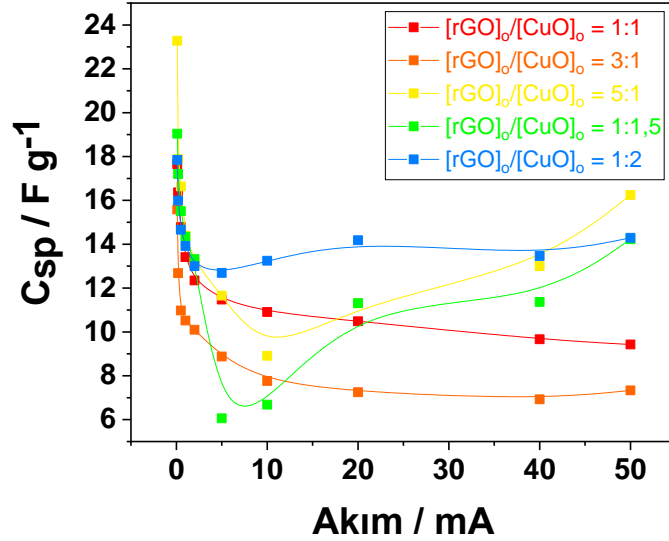
Şekil 4.20. rGO / CuO nanokompozitin ([rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2) oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

4.3.6. rGO / CuO Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.21. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_0 / [CuO]_0 = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı Akımlarda 50 mA ile 0,1 mA arasındaki GCD grafikleri. $[rGO]_0 / [CuO]_0 = 1:1$ a) 0,1 mA ile 2 mA arası; b) 5 mA ile 50

mA arası; **[rGO]_o / [CuO]_o = 3:1** **c)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **d)** 5 mA ile 50 mA arası; **[rGO]_o / [CuO]_o = 1:5** **e)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **f)** 5 mA ile 50 mA arası; **[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5** **g)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **h)** 5 mA ile 50 mA arası; **[rGO]_o / [CuO]_o = 1:2** **i)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **j)** 5 mA ile 50 mA arası;

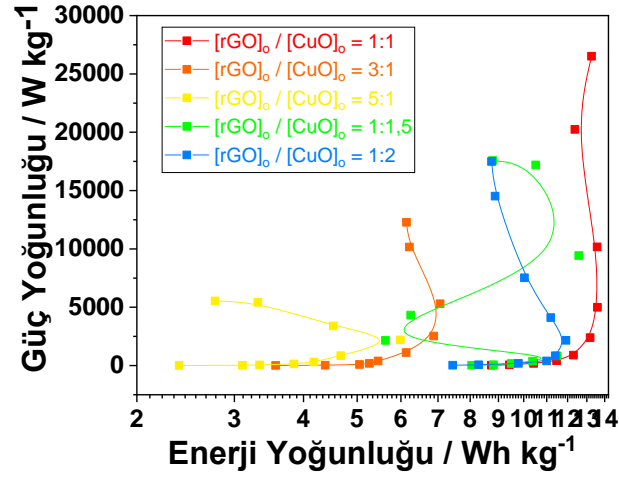


Şekil 4.22. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

Çizelge 4.9. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki Akım / mA ile $C_{SP} / F g^{-1}$ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.

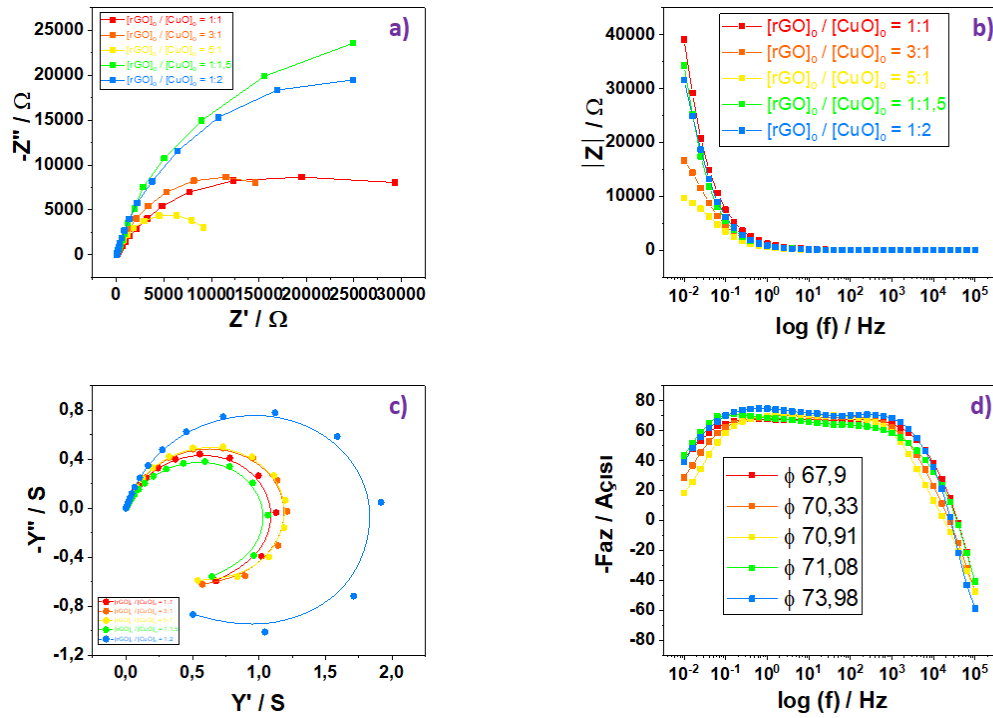
$[rGO]_o / [CuO]_o$	1:1	3:1	5:1	1:1,5	1:2	1:1	3:1	5:1	1:1,5	1:2
Akım / mA	$C_{sp} / F g^{-1}$					ESR / Ω				
0,1	17,65	15,58	23,27	19,04	17,84	235	185	240	190	235
0,2	16,36	12,67	17,88	17,19	15,99	182,5	165	202,5	157,5	182,5
0,5	14,78	10,97	16,63	15,50	14,65	83	133	184	97	88
1	13,40	10,51	14,39	14,34	13,92	23,5	107,5	122	43	54
2	12,34	10,10	13,19	13,31	12,99	15,25	81,25	88	18,5	37,75
5	11,47	8,878	11,65	6,060	12,69	26,1	37,8	52,4	10,8	30,5
10	10,90	7,759	8,913	6,679	13,24	17,85	15,45	16,2	9,2	34,05
20	10,48	7,248	11,30	11,31	14,17	12,65	9,975	28,67	9,85	32,95
40	9,661	6,923	12,99	11,36	13,46	8,8	11,3	25,31	15,16	21,88

50	9,428	7,328	16,24	14,22	14,29	7,14	9,68	20,01	18,48	17,39
----	-------	-------	-------	-------	-------	------	------	-------	-------	-------



Şekil 4.23. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

4.3.7. rGO / CuO Nanokompozitin EES Analizi

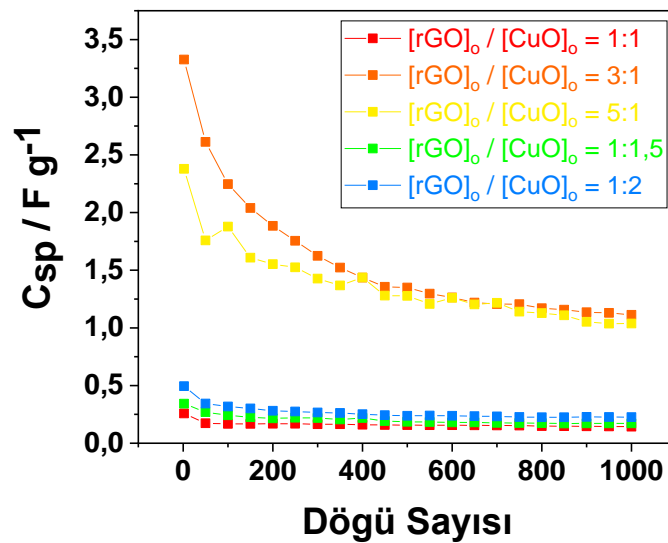


Şekil 4.24. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode-magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.10. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarında EES sonuçları.

$[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
0,15394	0,4442	0,201288245	67,9
$[rGO]_o / [CuO]_o = 3:1$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
0,395862446	0,4918	0,258698745	70,33
$[rGO]_o / [CuO]_o = 5:1$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
1,045196382	0,5037	0,345781466	70,91
$[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1,5$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
2,250998993	0,3829	3,977250129	71,08
$[rGO]_o / [CuO]_o = 1:2$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
0,272337385	0,7804	0,38300969	73,98

4.3.8. rGO / CuO Nanokompozitin Stabilite Analizi



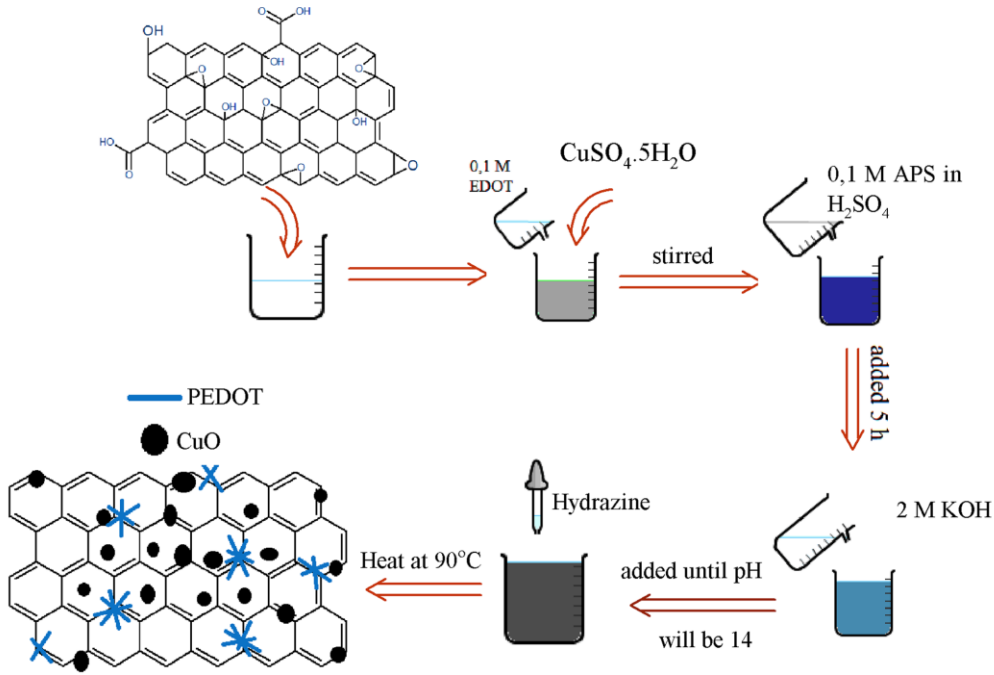
Şekil 4.25. rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerin stabilite grafiği ölçümleri. $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

rGO / CuO nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitlerine CV yöntemi kullanılarak $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, ($[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1; 3:1; 5:1; 1:1,5; 1:2$) oranlarındaki nanokompozitin kapasitansını sırasıyla %44,507; %66,528; %43,618; %49,906; %54,204 oranlarında kayıp etmiştir.

4.4. rGO/ CuO / PEDOT Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu

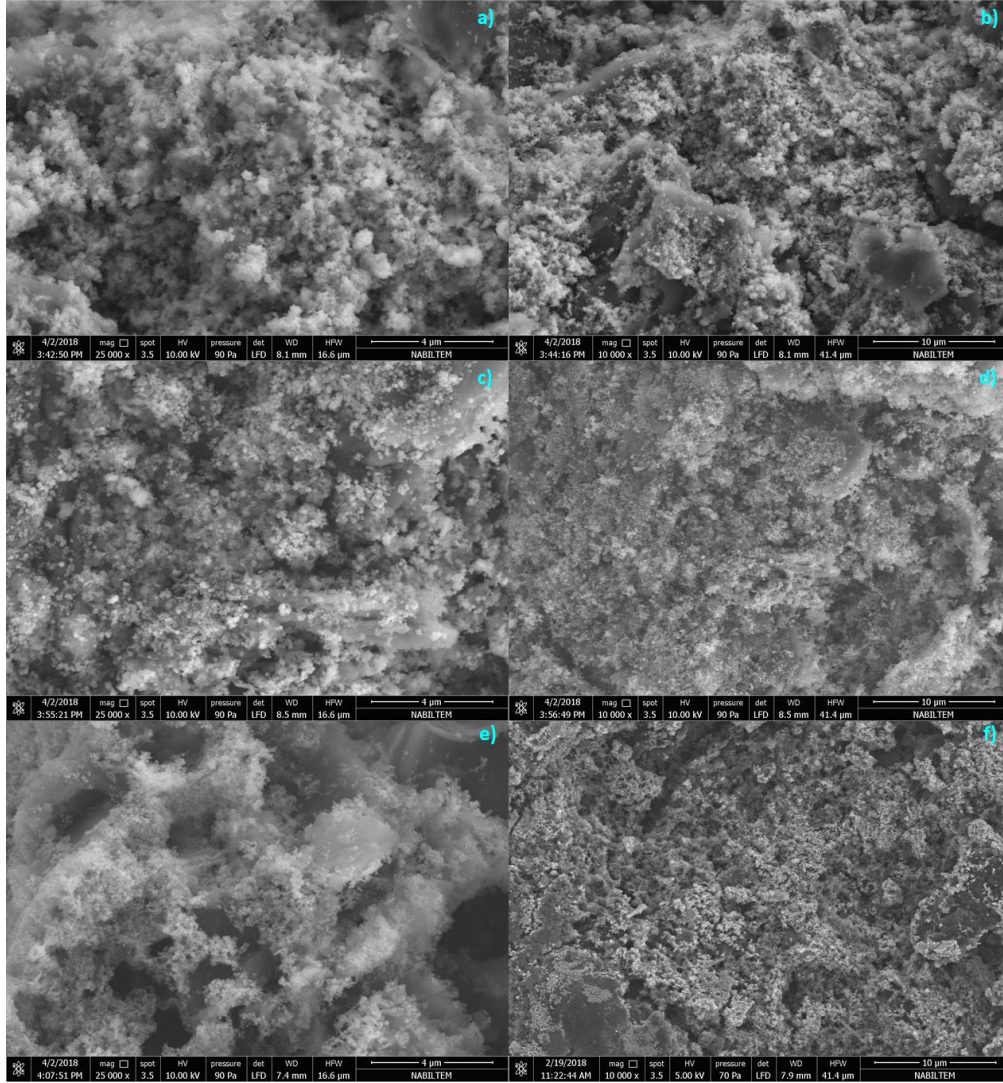
4.4.1. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozit Sentezi

3'lü kompozit sentezi için 35 mg GO ile 8 ml, $0,1 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml EDOT monomeri 25 ml DI su ile 15 dakika süresince dispers edilir. Sonrasında 200 mg amonyum persülfat (APS) 10 ml, $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içinde çözünerek oda sıcaklığında damla damla eklenir ve 5 saat boyunca karıştırılarak 2 M KOH ilavesiyle pH'nın 14 olması sağlanır. 90°C de hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ilavesiyle 2 saat süresince GO indirgenir ve elde edilen karışım DI su, alkol ve aseton ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur. rGO / CuO / PEDOT nanokompoziti elde edilmiş oldu (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin sentez gösterimi.

4.4.2. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin Sem Analizi

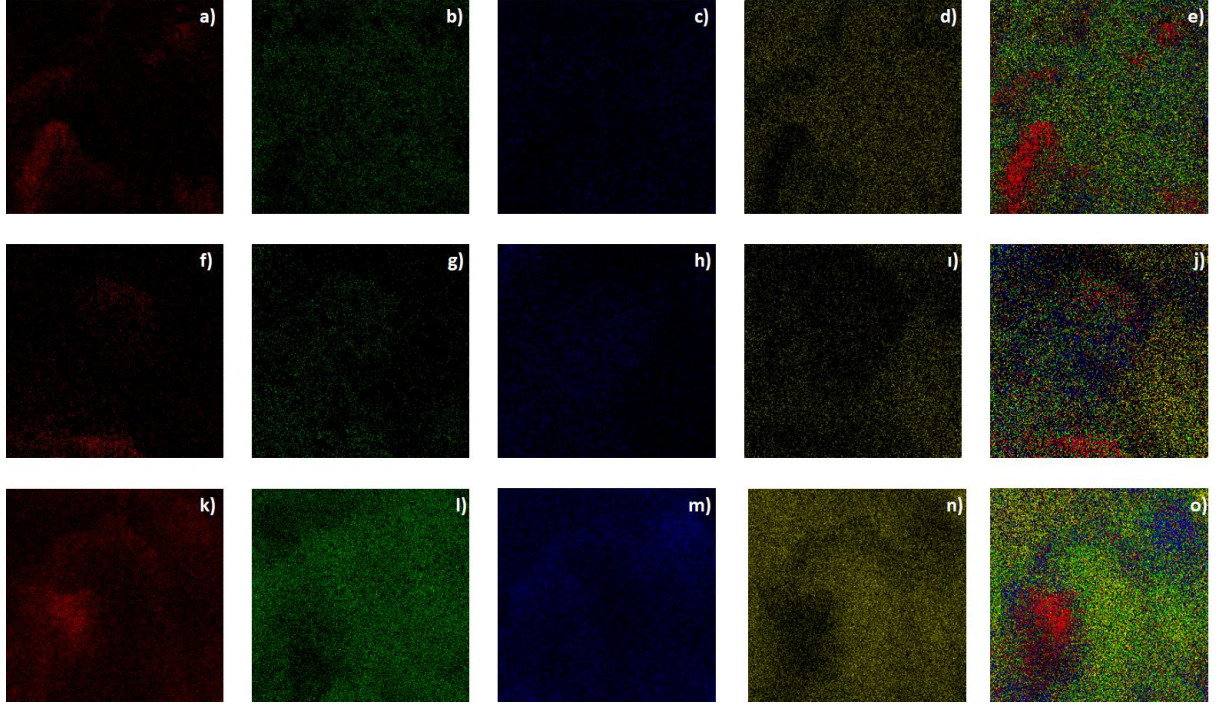


Şekil 4.27. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin SEM görüntülerinin farkı büyütme miktarlarındaki görüntüleri. $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$; **a)** 4 μm büyütme; **b)** 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:3$; **c)** 4 μm büyütme; **d)** 10 μm büyütme; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:5$; **e)** 4 μm büyütme; **f)** 10 μm büyütme.

4.4.3. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin EDAX Analizi

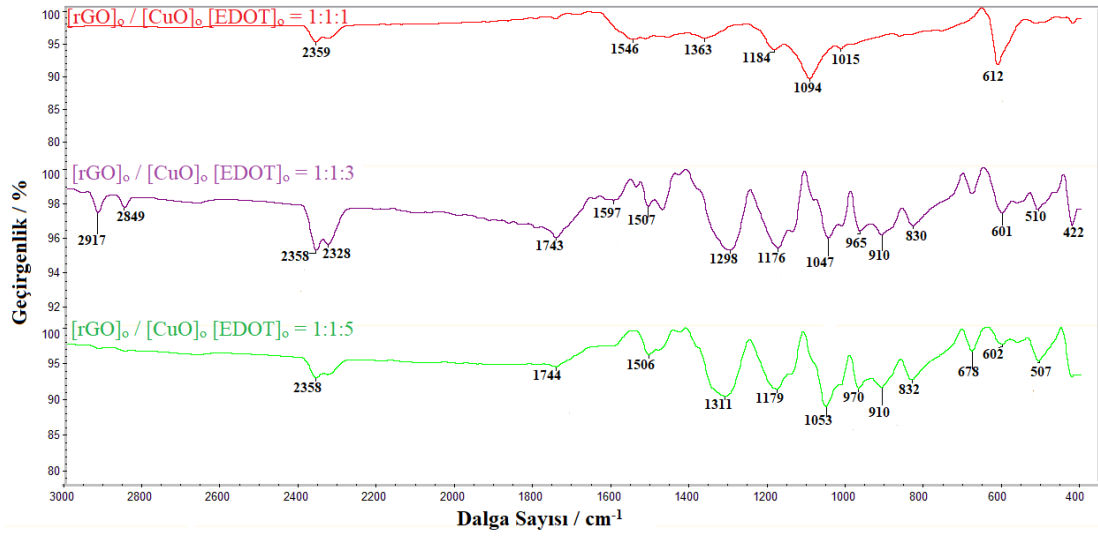
Çizelge 4.11. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin EDAX ölçümlerinin sonuçları.

Elementler	[rGO] _o / [CuO] _o / [EDOT] _o =		
	1:1:1	1:1:3	1:1:5
C	44,32	44,97	39,32
O	43,34	34,94	11,40
Cu	10,32	12,98	28,32
S	2,02	7,11	20,96



Şekil 4.28. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin element görüntüleri. [rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1; **a)** C elementi, 2 µm, 10000x Kv:20.0; **b)** O elementi, 2 µm, 10000x Kv:20.0; **c)** S elementi, 2 µm, 10000x Kv:20.0; **d)** Cu elementi, 2 µm, 10000x Kv:20.0; **e)** C O S Cu elementlerinin nanokompozitteki dağılımı 10000x 2µm; [rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:3; **f)** C elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; **g)** O elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; **h)** S elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; **i)** Cu elementi, 2 µm, 20000x Kv:20.0; **j)** C O S Cu elementlerinin nanokompozitteki dağılımı 20000x 2µm; [rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:5; **k)** C elementi, 10 µm, 2500x Kv:30.0; **l)** O elementi, 10 µm, 2500x Kv:30.0; **m)** S elementi, 10 µm, 2500x Kv:30.0; **n)** Cu elementi, 10 µm, 2500x Kv:30.0; **o)** C O S Cu elementlerinin nanokompozitteki dağılımı 2500x 10µm.

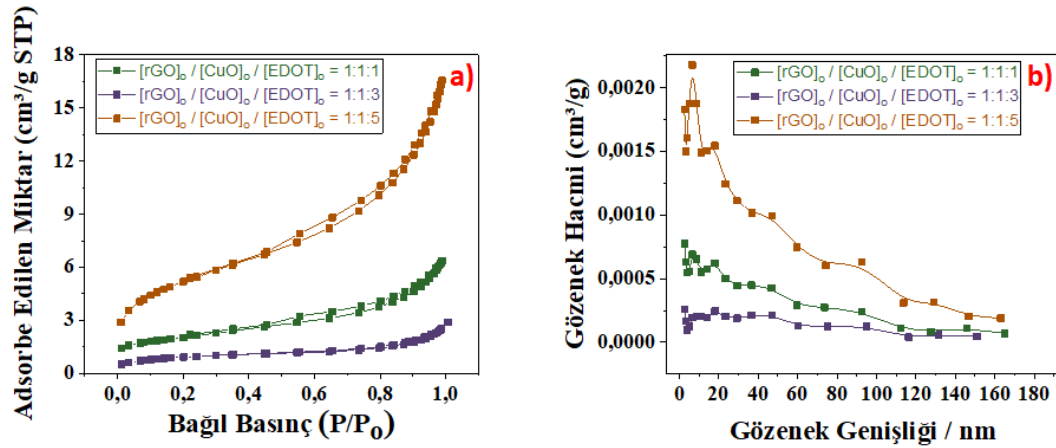
4.4.4. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin FTIR Analizi



Şekil 4.29. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ([rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin FTIR-ATR grafiği.

422 cm⁻¹ CuO'nun Cu-O gerilme titreşim (Kliche ve Popovic 1990), 507-510 cm⁻¹'de Cu-O gerilmesidir (Das ve ark. 2010, Sankar ve ark. 2014). 601- 602 cm⁻¹ tüm kompozitlerde Cu-O bağı (Zhang ve ark. 2006). 612 cm⁻¹ S-O titreşimi (Blando ve ark. 1998). 678- 1743- 1744 cm⁻¹ C-H bükülme titreşimi (Li ve ark. 2019). 830-833 cm⁻¹ O-H veya C-H gerilmesi (Zhou ve ark. 2015). 910 cm⁻¹ C-H düzlem dışı deformasyon (Puiu ve ark. 2015). 965-970 cm⁻¹ siklik dimerler (Gocen ve ark. 2017). 1047- 1053- 1094 cm⁻¹ sulardaki O-H (Max ve Chapados 2007). 1176- 1179- 1184 cm⁻¹ esterlerde C-C titreşimi (Mezzetti ve ark. 2015). 1298- 1311 cm⁻¹ fenil halkalarının C-C gerilmesi (Singh ve ark. 2018). 1363 cm⁻¹, metil C-H asimetrik ve simetrik eğilme (Ogbu ve Ajiwe 2016). 1506-1507 cm⁻¹ aromatik C=C titreşimi (Qin ve ark. 2018). 1546 cm⁻¹'deki tepe noktası, heterosiklikteki C = C bağlarının titreşimlerine karşılık gelir (Aoki ve ark. 2010). 1597 cm⁻¹ asimetrik O = C = O deformasyon titreşimleri (Li ve ark. 2019). 1743- 1744 cm⁻¹ ester bağlantısının (-C = O) germe titreşimi (Liyanage ve ark.2018). 2328- 2358- 2359 cm⁻¹ CO₂ (Calabuig ve ark. 2019). 2849- 2917 cm⁻¹ -CH₂ gerilmesi (Bouyanfif ve ark. 2018).

4.4.5. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin POR Analizi



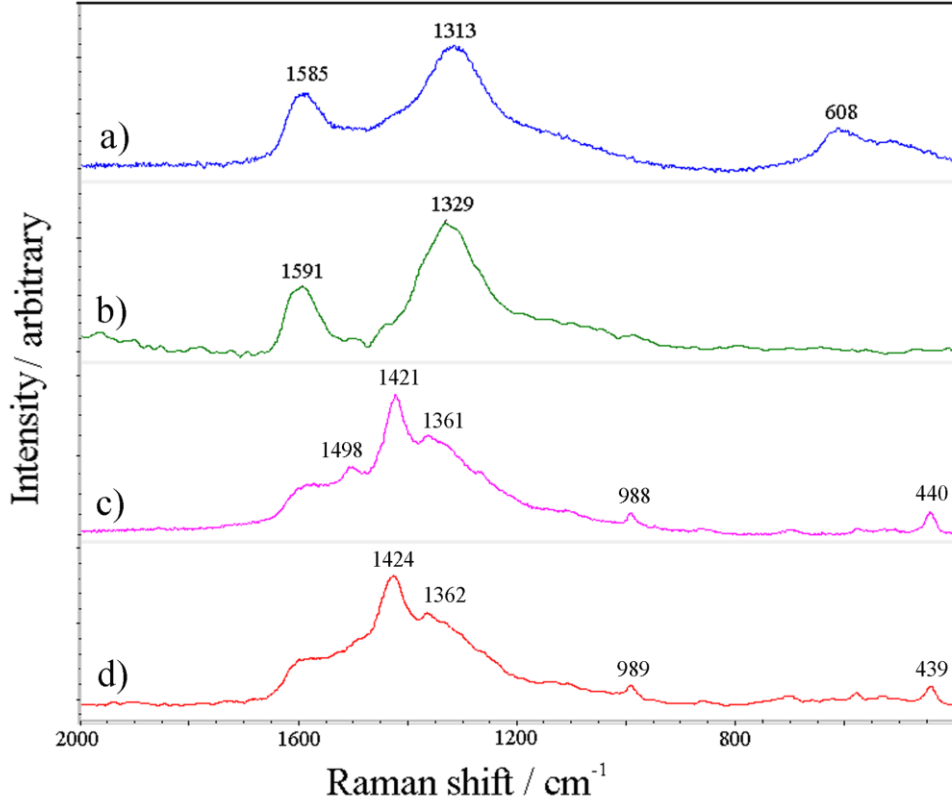
Şekil 4.30. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin Por analizi; **a)** Azot gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon grafiği; **b)** gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi.

Çizelge 4.12. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin yüzey özellikleri.

Bet Parametreleri	$[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o =$		
	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Yüzey alanı (m²/g)	7,1623	3,3867	18,8239
t-grafi Mikro Gözenek Alanı (m²/g)	1,7511	0,2564	1,3896
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P / P₀ (cm³/g)	0,983658358	0,984220810	0,983725801
Gözenek Hacmi	0,009569	0,003804	0,024940
t-grafi Mikro Gözenek Hacmi (cm³/g)	0,000783	0,000056	0,000391
Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A tarafından BET- (nm)	5,34396	4,49243	5,29960

4.4.6. Raman spektroskopisi

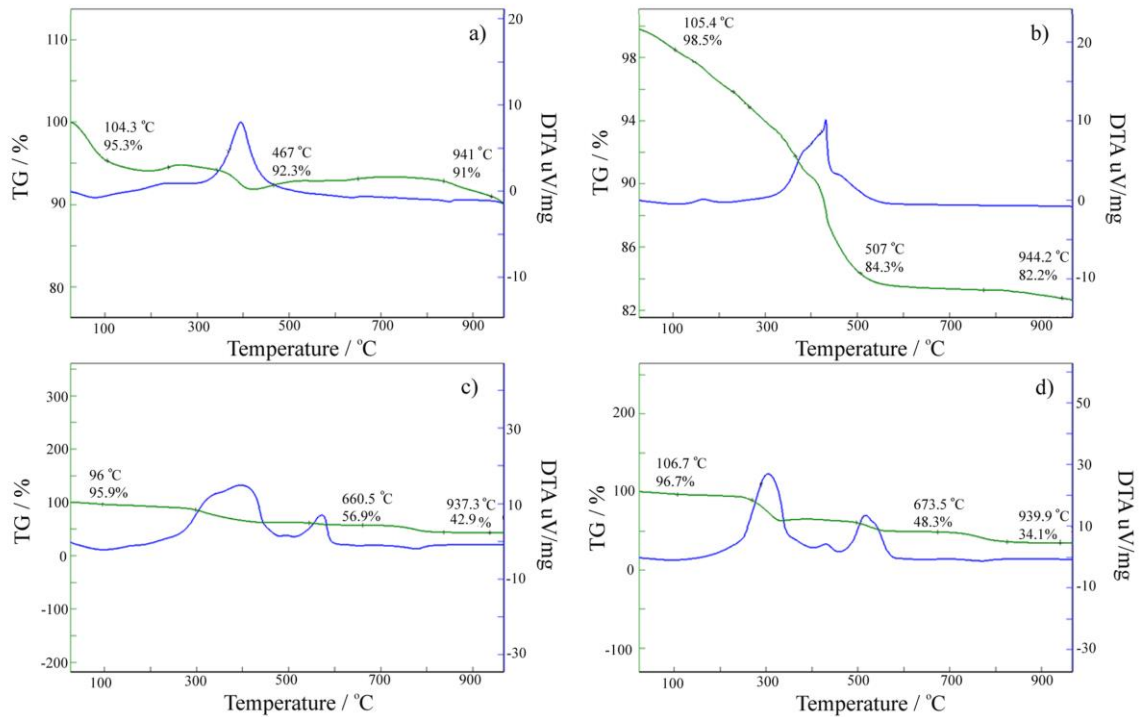
$[rGO]_o / [CuO]_o = 1:1$ 'de rGO / CuO nanokompozitin Raman spektroskopisi ve $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1: 1: 1$ 'de rGO / CuO / PEDOT nanokompozitler; 1: 1: 3; 1: 1: 5, Şekil 4.31 a-d'de sunulmaktadır. Şekil 4.31 A. sırasıyla 1313 ve 1585 cm^{-1} 'de D bandını (kusurların varlığını yansıtan) ve grafitten yapılan E2g'den türetilen G bandını gösteren iki ana tepe noktasını göstermektedir. Yaklaşık 608, 440 ve 439 cm^{-1} 'deki zirveler CuO nanopartiküllerine işaret eder. Şekil 4.31 b-d, $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$; 1:1:3 ve 1:1:5 nanokompozitleri sırasıyla de rGO / CuO / PEDOT nanokompozitleri için 1329, 1421 ve 1424 cm^{-1} 'de gözlenen güçlü simetrik $C\alpha = C\beta$ germe bandını gösterir. Bu spektrumdaki diğer önemli değişiklikler, asimetrik $C\alpha = C\beta$ germe bandının 1591, 1498 cm^{-1} 'de rGO / CuO / PEDOT nanokompozitleri için $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$ 'de bölünmesinden kaynaklanmaktadır. 1:1:1 ve 1:1:3 sırasıyla. 1313, 1329, 1361 ve 1362 cm^{-1} 'deki bant, nanokompozitlerin $C\beta-C\beta$ gerilmesini gösterir. Ek olarak, 988 ve 989 cm^{-1} 'deki tepe noktaları, $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$ ve 1:1:5'deki rGO / CuO / PEDOT nanokompozitleri için oksetilen halka deformasyonuna bağlanır.



Şekil 4.31. rGO / CuO nanokompozitin Raman spektroskopisi **a)** $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$, ve rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti **b)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$, **c)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$ ve **d)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$.

4.4.7. TGA-DTA ölçümleri

rGO / CuO ve rGO / CuO / PEDOT 2li ve 3lü nanokompozitin TGA-DTA analizi $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$ 'de ve $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozitler Şekil 4.32'de verilmiştir. Genel olarak, malzemelerin ağırlık kaybı ve ısı akışı bu analizden elde edildi. Nanokompozit malzemelerin dökülmesini önlemek için bir ısıtma hızı $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{dak}$ olarak alınmıştır. İlk olarak, adsorbe edilmiş suyun buharlaşması ve CO_2 , buhar ve rGO veriminden dolayı 100°C 'de kütle kaybı elde edildi. $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$ 'deki rGO / CuO nanokompozit $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar stabildir. rGO / CuO nanokompozit ağırlık yüzdesini $104.3\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 95,3 olarak tuttu. Bununla birlikte, sıcaklık $104,3\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $941\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildiğinde, ağırlık yüzdesinin yalnızca % 4,3'ünü kaybetti.(Şekil 4.32 a). Ek olarak, nanokompozit malzemeye PEDOT eklenmesi, sıcaklık 500°C 'den 1000°C 'ye yükseltildiğinde belirli bir kütle kaybıyla sonuçlandı (Şekil 4.31 b-d).

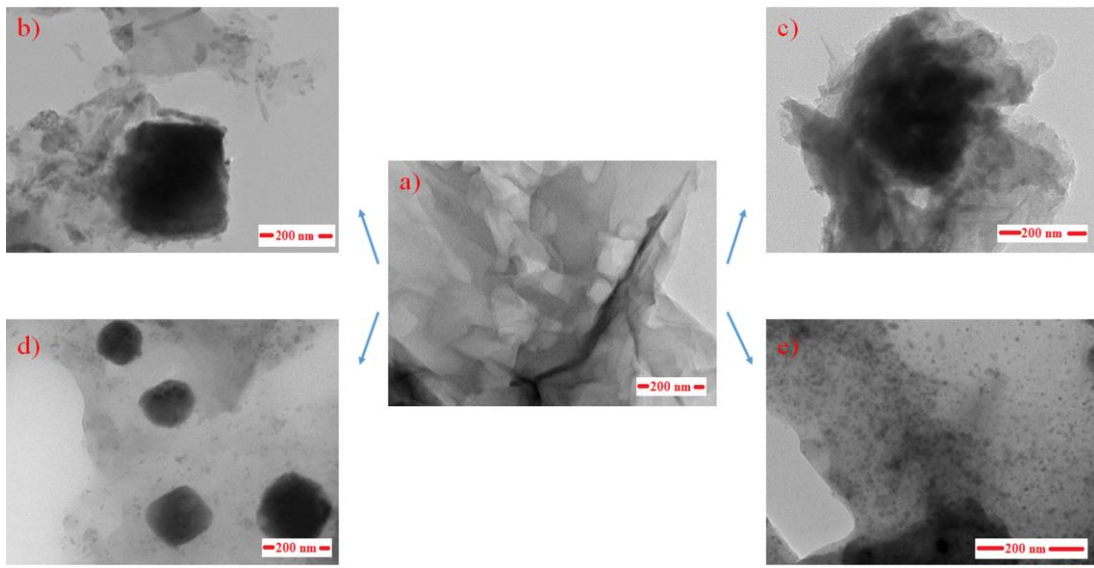


Şekil 4.32. RGO / CuO nanokompozitin TGA-DTA analizi a) $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$, rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti; b) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$; c) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$, d) $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$.

4.4.8. TEM Analizi

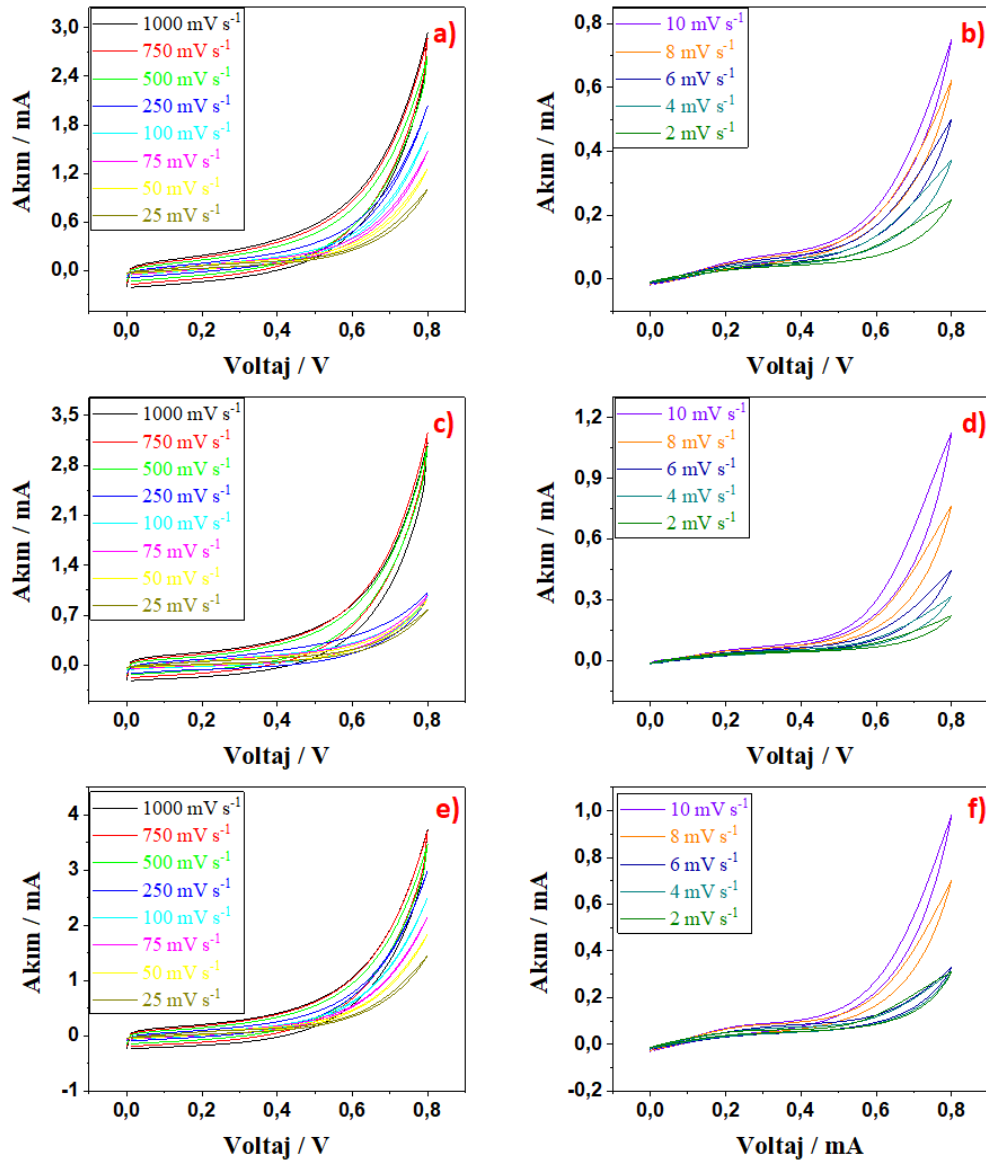
rGO nano tabakaları TEM görüntüleri (Şekil 4.33a), rGO / CuO nanokompozit $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$ (Şekil 4.33b) ve rGO/CuO/PEDOT nanokompozit $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki (Şekil 4.33c-e) gösterilmiştir. rGO

görüntüleri neredeyse tamamen saydamdır ve kıvrımlı, dalgalı bir şekil olarak görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.33b'de görüldüğü gibi makro gözeneklerde CuO nanopartikülleri ilavesi vardır. Ayrıca, rGO / CuO / PEDOT nanokompozit $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$; $1:1:3$; $1:1:5$ oranlarındaki nanokompozit, rGO / CuO nano katmanların üzerinde yoğun olarak kaplanmış PEDOT malzemelerini görülmektedir (Şekil 4.33 c-e). Termodinamik olarak, nano tabakalar üzerindeki enerji yüzey düzlemlerinin toplanmasına neden olacak ve yüzey enerjisini azaltacak kadar yüksektir. Agregasyona uğramamış CuO nanoparçacıkları, EES, CV ve GCD ölçümlerinden elde edilen nanokompozit malzemenin elektriksel iletkenliğini ve kapasitansını artıran, nano tabakada yayılmıştır.

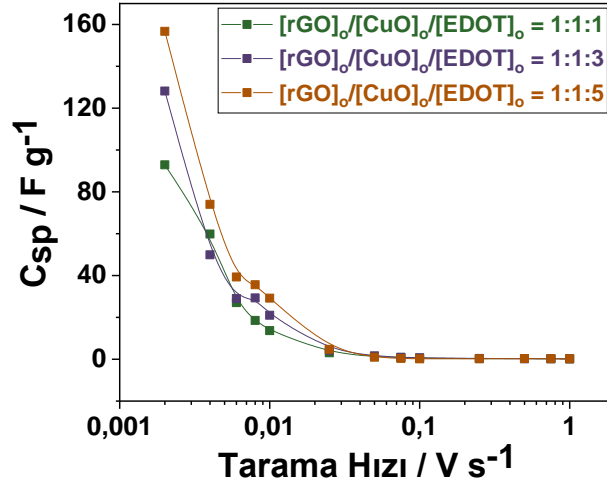


Şekil 4.33. TEM görünürleri **a)** rGO, **b)** rGO/CuO nanokompoziti, $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1$ oranındaki, rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti **c)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1$, **d)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:3$, **e)** $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$.

4.4.9. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin CV Analizi



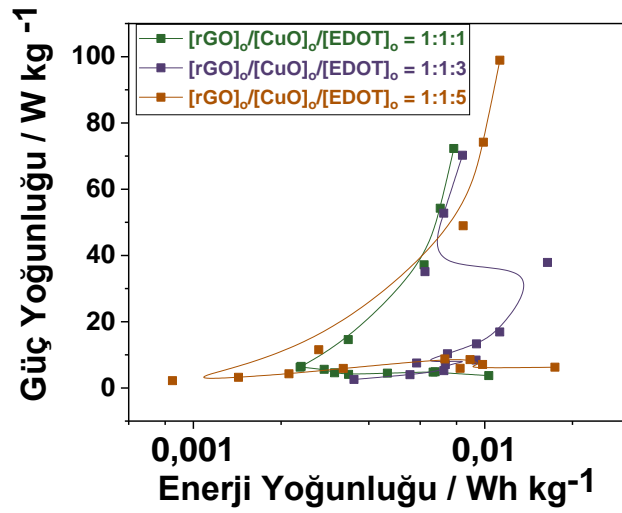
Şekil 4.34. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) nanokompozitlerin farklı tarama hızlarında 1000 mVs^{-1} ile 2 mVs^{-1} arasındaki CV grafikleri. $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:1$; **a)** $1000\text{-}25 \text{ mVs}^{-1}$; **b)** $10\text{-}2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:3$; **c)** $1000\text{-}25 \text{ mVs}^{-1}$; **d)** $10\text{-}2 \text{ mVs}^{-1}$; $[rGO]_o / [CuO]_o [EDOT]_o = 1:1:5$; **e)** $1000\text{-}25 \text{ mVs}^{-1}$; **f)** $10\text{-}2 \text{ mVs}^{-1}$.



Şekil 4.35. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitinin ($[rGO]_0 / [CuO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin C_{sp} ile Tarama Hızı arasındaki grafiği. Tarama hızı $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ ile 1 Vs^{-1} arasında değişmekte.

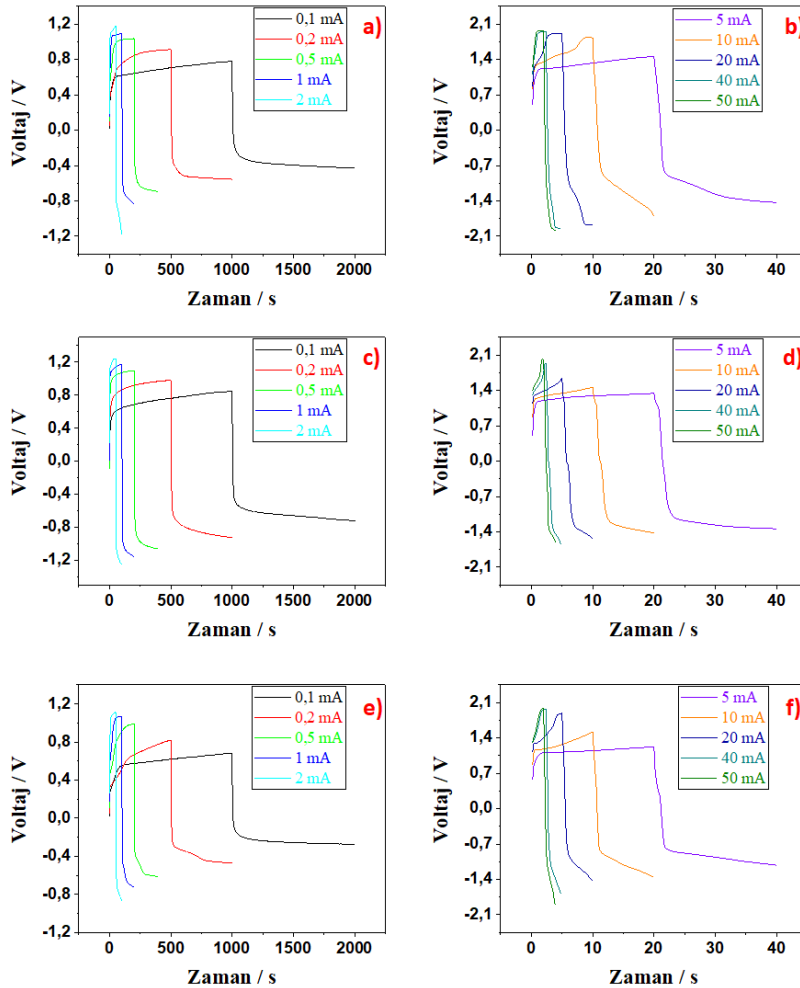
Çizelge 4.13. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitinin ($[rGO]_0 / [CuO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki Tarama hızı / Vs^{-1} ile $C_{sp} / \text{F g}^{-1}$ arasındaki sonuç çizelgesi. Tarama Hızı 1 Vs^{-1} ile $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ arasında değişmektedir.

	$[rGO]_0 / [CuO]_0 / [EDOT]_0 =$		
rGO/CuO/PEDOT	1:1:1	1:1:3	1:1:5
Tarama Hızı	$C_{sp} / \text{F g}^{-1}$		
1	0,18531	0,16333	0,24131
0,75	0,20669	0,19015	0,27471
0,5	0,24778	0,21923	0,31582
0,25	0,27759	0,38858	0,21989
0,1	0,49949	0,70347	0,15571
0,075	0,83689	0,93404	0,35733
0,05	1,24963	1,58615	0,94667
0,025	3,05333	4,28952	4,7104
0,01	13,64444	21	29,18667
0,008	18,54167	29,29167	35,6
0,006	27,03704	28,96296	39,31111
0,004	59,83333	49,875	74,05
0,002	92,91667	128,16667	156,7

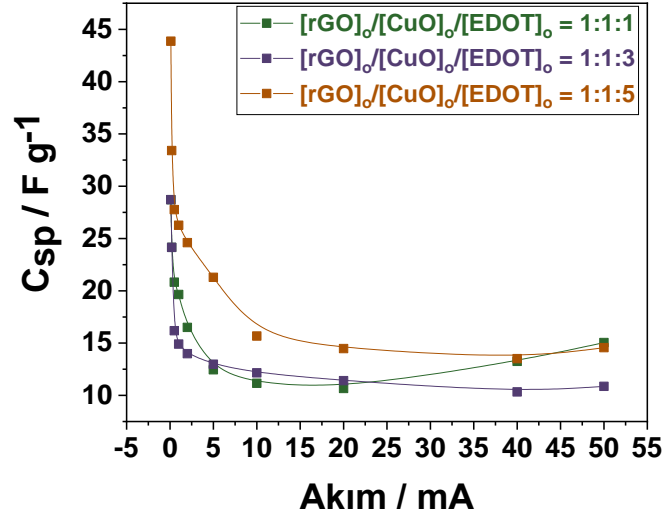


Şekil 4.36. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin CV yöntemi kullanılarak elde edilen enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği.

4.4.10. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin GCD Analizi



Şekil 4.37. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin farklı Akımlarda 50 mA ile 0,1 mA arasındaki GCD grafikleri. $[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$; **a)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **b)** 5 mA ile 50 mA arası; $[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:3$; **c)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **d)** 5 mA ile 50 mA arası; $[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:5$; **e)** 0,1 mA ile 2 mA arası; **f)** 5 mA ile 50 mA arası.

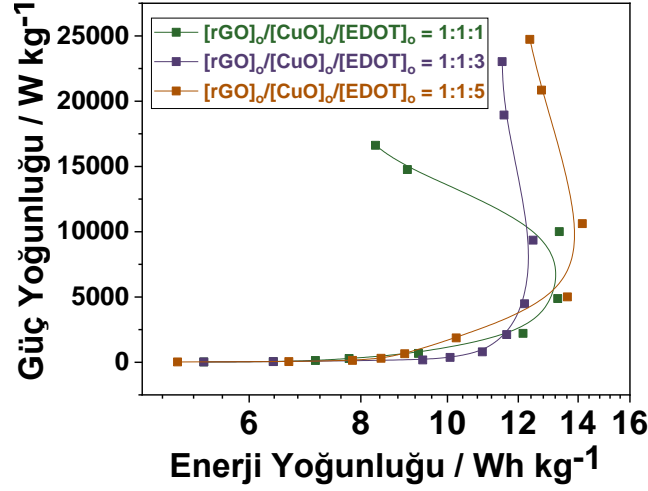


Şekil 4.38. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım ile C_{sp} değişim grafiği.

Çizelge 4.14. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitinin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin Akım / mA ile $C_{sp} / F g^{-1}$ ve ESR / Ω arasındaki değişiminin sonuçları.

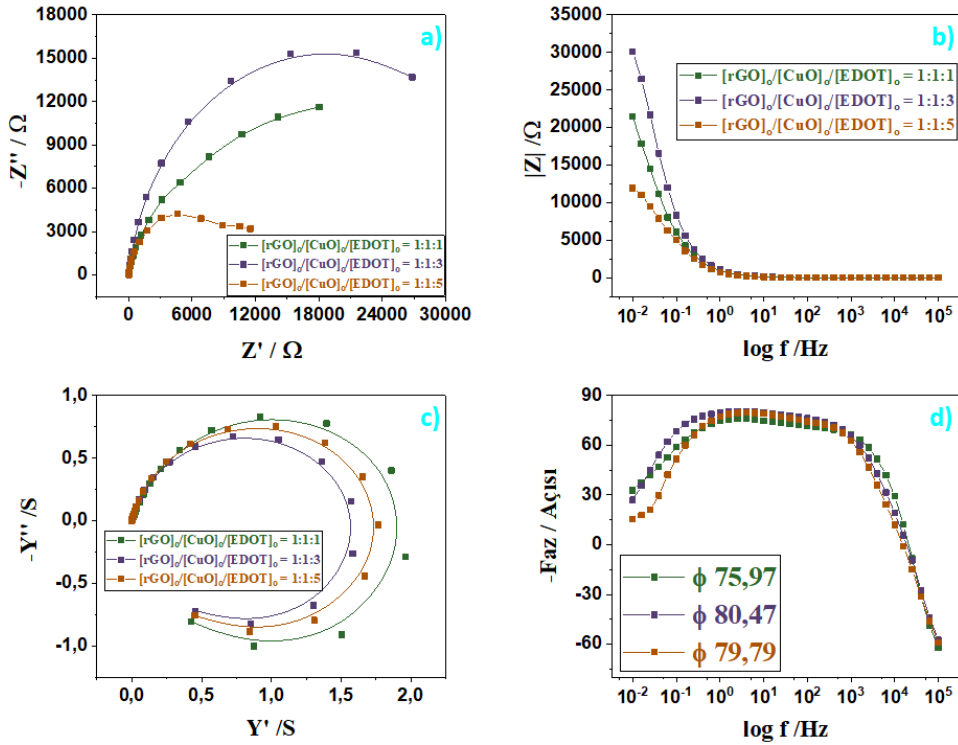
Akım / mA	$[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o =$					
	1:1:1	1:1:3	1:1:5	1:1:1	1:1:3	1:1:5
	$C_{sp} / F \times g^{-1}$			ESR / Ω		
0,1	28,71506	28,7150677	43,871823	260	260	265
0,2	24,144927	24,1449275	33,403508	222,5	222,5	237,5
0,5	20,820055	16,1853483	27,761403	164	121	182
1	19,640387	14,8987609	26,263157	123	62	123
2	16,492796	13,9907290	24,607782	87,75	30,25	90,75
5	12,448132	12,9819040	21,290322	24	14	48,4
10	11,156648	12,1482583	15,667466	30,5	9,8	18,7
20	10,663112	11,4081996	14,468726	19,7	9,15	16,65

40	13,249021	10,3286385	13,507290	21,3	9,3375	13,3375
50	15,045135	10,8577633	14,557217	19,71	8,4	14,14



Şekil 4.39. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin GCD yöntemi kullanılarak enerji ve güç yoğunluğu (Ragone) grafiği

4.4.11. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin EES Analizi



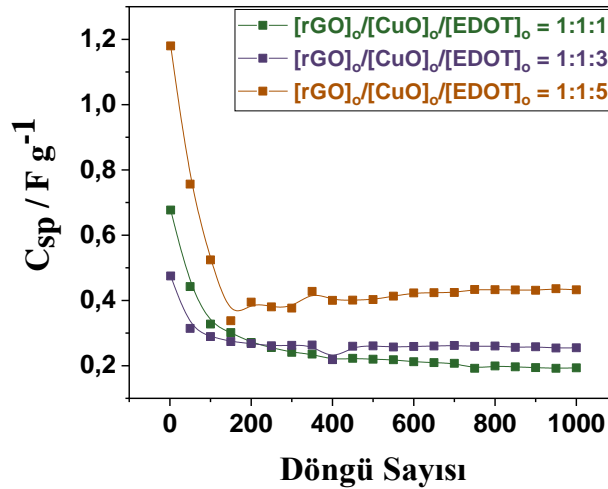
Şekil 4.40. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$) oranlarındaki nanokompozitlerin 100000 Hz ile 0,01 Hz arasındaki EES

grafikleri; a) Nyquist grafiği; b) Bode–magnitude grafiği; c) Admitans grafiği; d) Bode-faz grafiği.

Çizelge 4.15. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki oranlarında EES sonuçları.

$[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
4,56393433	0,8332	3,634249164	75,97
$[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:3$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
3,877177229	0,6739	3,06936771	80,47
$[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:5$			
$C_{sp} / F g^{-1} (0,01 / Hz)$	Admitans / S	$C_{DL} / F g^{-1} (1 Hz)$	Faz Açısı / (Derece)
16,59742222	0,7517	4,48269679	79,79

4.4.12. rGO / CuO / PEDOT Nanokompozitin Stabilite Analizi

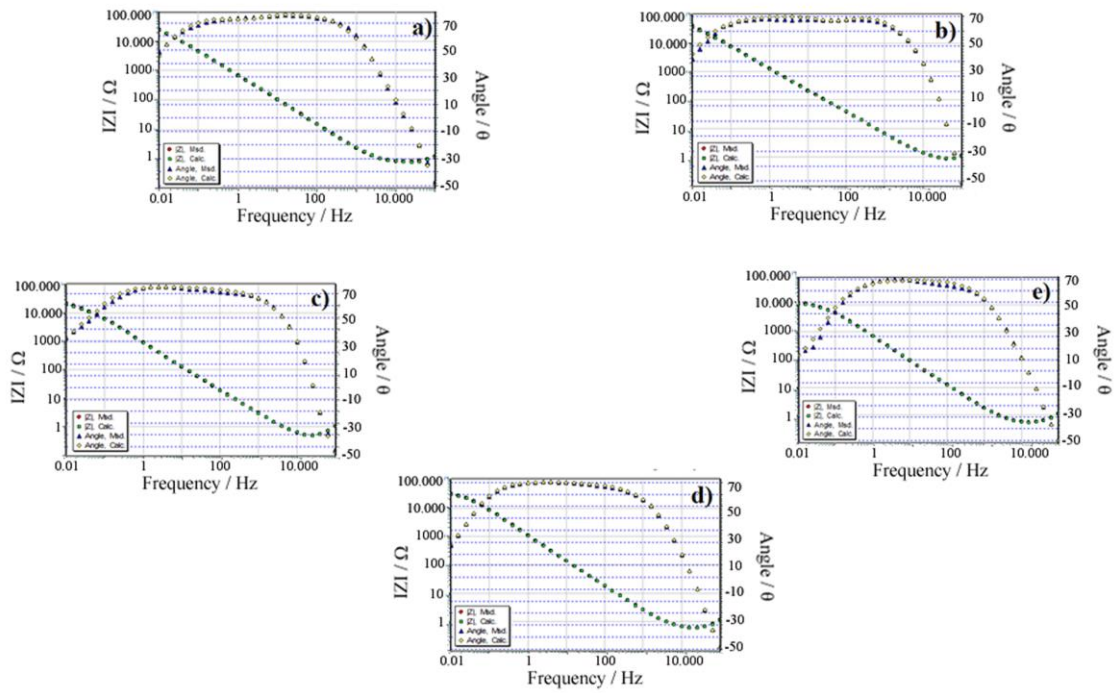


Şekil 4.41. rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerin stabilite grafiği ölçümleri. 0,1 Vs^{-1} tarama hızındaki ve 1000 döngü ile CV yöntemiyle alındı.

rGO / CuO / PEDOT nanokompozitin ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitlerine CV yöntemi kullanılarak 0,1 Vs^{-1} hızında 1000 devirli stabilite işlemi uygulanmıştır. 1000 devirden sonra, ($[rGO]_o / [CuO]_o / [EDOT]_o = 1:1:1$; 1:1:3; 1:1:5) oranlarındaki nanokompozitin kapasitansını sırasıyla %71,4218 %46,3290 %63,3366 oranlarında kayıp etmiştir.

4.5. Devre Analizleri

Bu çalışma, süper kapasitörlü modellerden bir LR₁ (CR₂) (QR₃) elektrik devresi modeli ortaya koymaktadır. Teorik ve deneysel EES yöntemi ölçümünden Bode-magnitude grafiklerinden rGO, rGO/CuO 2li nanokompozit, [rGO]_o/[CuO]_o= 1:1 oranlarındaki ve rGO/CuO/PEDOT 3 lü nanokompozit [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranlarındaki 6 M KOH iyonel sıvıdaki Şekil 4.42 gösterilmiştir. EES than %5 den daha az ve $10^{-3}-10^{-4} < \chi^2$ değerler için Kramer-Kronig testleri ile doğrulandı.



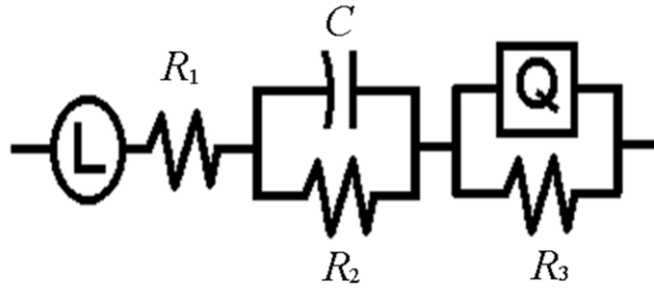
Şekil 4.42. Bode-magnitude Bode-faz grafikleri **a)** rGO, **b)** rGO/CuO nanokompoziti [rGO]_o/[CuO]_o= 1:1 oranındaki, rGO/CuO/PEDOT nanokompoziti, **c)** [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:1 oranındaki, **d)** [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:3 oranındaki ve **e)** [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o= 1:1:5 oranındaki veriler, LR₁(CR₂)(QR₃) eşdeğer devre modelinde ZSimpWin yazılımından simüle edildi. EIS ölçümleri 6 M KOH çözeltisinde 0.01 Hz ve 100.000 Hz arasında ölçüldü.

Çizelge 4.16. Eşdeğer devre modeli LR₁(CR₂) (QR₃) CuO, rGO / CuO nanokompozitlerinin [rGO]_o/[CuO]_o = 1: 1'de analizi; 1: 1.5; 1:2 ve rGO / CuO / PEDOT nanokompozit [rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5 oranları.

Materials	CuO	rGO/CuO			rGO/CuO/PEDOT		
		1:1	1:1.5	1:2	1:1:1	1:1:3	1:1:5

L/ Henri	$1,51 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-6}$	$1,65 \times 10^{-6}$	$1,59 \times 10^{-6}$
R_1 / Ω	0,76	0,78	0,76	0,42	0,44	0,58	0,55
C / mF	0,15	0,31	0,57	0,70	0,66	0,37	0,24
R_2 / Ω	4,77	6,39	2,91	1,64	3,50	1,28	1,47
CPE, Y_0 mS.sec ⁿ	0,31	0,18	0,45	0,35	0,33	0,33	0,26
n	0,84	0,78	0,70	0,77	0,80	0,84	0,89
$R_3 / k\Omega$	46,67	77,43	29,11	33,69	28,71	27,39	11,72

$LR_1(CR_2)(QR_3)$ devre parametreleri Çizelge 4.16 L'de sunuldu. Endüktansı (L), Sabit faz elemanı (CPE), çözelti direnci (R_1), kapasitans (C), yük aktarım dirençleri (R_2 ve R_3) ve n değerleri elde edildi. CuO; rGO/CuO 2li nanokompozit $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:1; 1:1,5; 1:2$ oranlarındaki; rGO/CuO/PEDOT 3lü nanokompoziti $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:1; 1:1:3; 1:1:5$ oranlarındaki nanokompozittir. . Bu düşüş, spesifik kapasitanstaki artışla açıklanabilir. Elektrot içindeki aktif nanomalzemenin R_2 ve R_3 değerleri, elektrot / elektrolit arayüzünün dielektrik özelliklerine bağlıdır. Sabit faz elemanları (CPE) ve n değerleri nanokompozit malzemeler için hemen hemen aynıdır. n değerlerinin 1'e yaklaştırılması nanokompozit malzemenin homojenliğini gösterir. $LR_1 (CR_2) (QR_3)$ devre grafiklerinin EES analizi, Şekil 4.43 gösterilmektedir.



Şekil 4.43. Eşdeğer devre modeli $LR_1(CR_2)(QR_3)$ analizi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında rGO, CuO, rGO / CuO ve rGO / CuO / PEDOT malzemeleri kimyasal yöntemler kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Üçlü bir rGO / CuO / PEDOT nanokompozit, kimyasal polimerizasyon tekniği ile sentezlendi. rGO, rGO / CuO ve rGO / CuO / PEDOT malzemeleri Raman spektroskopisi, FTIR-ATR, SEM-EDX, CV, GCD ve EES yöntemleri ile incelenmiştir. Süper kapasitör elektrotlarının yapımında düşük direnç ve daha yüksek özgül kapasitans gösteren rGO/CuO ve rGO/CuO/PEDOT nanokompozitler kullanılmıştır. rGO / CuO / PEDOT'un en yüksek spesifik kapasitesi 2 mV / s'de $[rGO]_o/[CuO]_o/[EDOT]_o = 1:1:5$ için $C_{sp} = 156,7 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. $[rGO]_o/[CuO]_o = 1:2$ 'deki rGO, CuO ve rGO / CuO nano kompozitlerin en yüksek spesifik kapasiteleri sırasıyla $C_{sp} = 12,06; 12,58$ ve $54,77 \text{ F g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 1000 döngüden sonra ~% 100 kapasitans tutma olarak rGO / CuO / PEDOT nanokompozit için iyi bir döngü stabilitesi elde edildi. İyonik difüzyonunu artıran ve üçlü nanokompozitin yük hareketliliğini artıran rGO ve PEDOT malzemelerine CuO nanoparçacıkları, hem yalancıkapasitif hem de elektrokimyasal çift katmanlı kapasitif özelliklere katkıda bulunmuştur. Sonuç olarak, rGO / CuO / PEDOT süperkapasitör değerlendirmelerinde kullanılacak bir aday olabilir.

6.KAYNAKLAR

- Abdolhosseinzadeh S, Asgharzadeh H, Kim HS (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5: 10160.
- Ahmed S, Rasul M, Martens WN, Brown R, Hashib M (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*. 261: 3– 18.
- Akbulut S, Yilmaz M, Raina S, Hsu SH, Kang WP (2017). Advanced supercapacitor prototype using nanostructured double-sided MnO₂/CNT electrodes on flexible graphite foil. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47: 1035- 1044.
- Aleksenskii AE, Brunkov PN, Dideikin AT, Kirilenko DA, Kudashova YV, Sakseev DA, Sevryuk VA, Shestakov MS (2013). Single-layer graphene oxide films on a silicon surface. *Technical Physics*, 58: 1614- 1618.
- Allagui A, Abdelkareem MA, Alawadhi H, Elwakil AS (2016). Reduced graphene oxide thin film on conductive substrates by bipolar electrochemistry. *Scientific Reports*, 6: 21282.
- Amaniampong PN, Trinh QT, Li K, Mushrif SH, Hao Y, Yanga Y (2018). Porous structured CuO-CeO₂ nanospheres for the direct oxidation of cellobiose and glucose to gluconic acid. *Catalysis Today*, 306: 172- 182.
- An KH, Jeon KK, Heo JK, Lim SC, Bae DJ, Lee YH (2002). High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanocomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanotube and Polypyrrole. *J Electrochem Society*, 149: A1058– A1062.
- Anandan S, Wen X, Yang S (2005). Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics* 93: 35– 40.
- Ania CO, Pernak J, Stefaniak F, Raymundo-Piñero E, Béguin F (2009). Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon*, 47: 3158– 3166.
- Aoki PHB, Volpati D, Caetano W, Constantino CJL (2010). Study of the interaction between cardiolipin bilayers and methylene blue in polymer-based Layer-by-Layer and Langmuir films applied as membrane mimetic systems. *Vibrational Spectroscopy*, 54: 93- 102.
- Aravindan V, Ulaganathan M, Madhavi S (2016). Research progress in Na-ion capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 7538- 7548.
- Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon J-M, Van Schalkwijk W (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*. 4: 366- 377.
- Arulepp M, Leis J, Lätta M, Miller F, Rumma K, Lust E, Burke AF (2006). The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 162: 1460-1466.
- Ates M, Karazehir T, Uludag N (2012). Electrolyte effects of poly (3-methylthiophene) via PET/ITO and synthesis of 5-(3, 6-di (thiophene-2-yl)-9H-carbazole-9-yl) pentanitrite on electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 125: 3302- 3312.

- Ates M, Uludag N, Karazehir T (2012). Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy) ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16: 2639- 2649.
- Aunkor MTH, Mahbulul IM, Saidur R, Metselaar HSC (2016). The green reduction of graphene oxide. *RSC Advances*, 6: 27807– 27828.
- Babeł K, Jurewicz K (2008). KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption. *Carbon*, 46: 1948– 1956
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim HR, Song Y, Kim Y-J, Kim KS, Özyilmaz B, Ahn J-H, Hong BH, Lijima S (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* volume 5: 574– 578.
- Balakrishnan A, Subramanian K (2014). *Nanostructured Ceramic Oxides for Supercapacitor Applications*. CRC Press, Taylor and Francis Group. Boca Raton, London, New York.
- Balducci A, Bardi U, Caporali S, Mastragostino M, Soavi F (2004). Ionic liquids for hybrid supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 6: 566– 570.
- Banerjee S, Sharma YC (2013). Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *J Industrial Eng Chemistry*, 19: 1099– 1105.
- Barra de P, Pittet S, Rufer A (2000). *PCIM2000 Power Conversion and Intelligent Motion*, Nürnberg, Germany.
- Barsukov V, Chivikov S (1996). The “capacitor” concept of the current-producing process mechanism in polyaniline-type conducting polymers, *Electrochimica Acta*, 41: 1773-1779.
- Béguin F, Kierzek K, Friebe M, Jankowska A, Machnikowski J, Jurewicz K, Frackowiak (2006). Effect of various porous nanotextures on the reversible electrochemical sorption of hydrogen in activated carbons. *Electrochimica Acta*, 51: 2161–2167.
- Beiranvand R, Rashidan B, Zolghadri MR, Alavi SMH (2010). Designing an Adjustable Wide Range Regulated Current Source. *IEEE Power Electronics Society*, 1: 197- 208.
- Blando JD, Porcja RJ, Li TH, Bowman D, Liroy PJ, Turpin BJ (1998). Secondary formation and the Smoky Mountain organic aerosol: an examination of aerosol polarity and functional group composition during SEAVS. *Environmental Science and Technology*, 32: 604- 613.
- Bleda-Martínez MJ, Pérez JM, Linares-Solano A, Morallón E, Cazorla-Amorós D. (2008). Effect of surface chemistry on electrochemical storage of hydrogen in porous carbon materials. *Carbon* 46: 1053– 1059.
- Bohlen O, Kowal J, Suaer DU (2007). Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications. *J. Power Sources*, 173- 626- 632.
- Bouyanfif A, Liyanage S, Hequet E, Moussa NM, Abidi N (2018). Review of FTIR microspectroscopy applications to investigate biochemical changes in *C. Elegans*. *Vibrational Spectroscopy*, 96: 74- 82.
- Bozkurt PA (2017). Sonochemical green synthesis of Ag/graphene nanocomposite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35: 397– 404.

- Brousse T, Bélanger D, Guay D (2013). Asymmetric and Hybrid devices in Aqueous Electrolytes. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. 257- 288.
- Bubnova O, Khan ZU, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X, (2011). Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nature Materials*, 10: 429- 433.
- Bufon CC, Heinzl T (2006). Polypyrrole thin-film field-effect transistor. *Applied physics letters*, 89: 012104.
- Burke A (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*, 91: 37- 50.
- Burke A (2007). R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 53: 1083- 1091.
- Butt FK, Cao C, Idrees F, Tahir M, Hussain R, Alshemary AZ (2015). Fabrication of V2O5 super long nanobelts: Optical, in situ electrical and field emission properties. *New Journal of Chemistry*, 39: 5197- 5202.
- Byrappa K, Yoshimura M (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew, Norwich, NY, USA.
- Cabañas A, Darr JA, Lester E, Poliakoff M (2001). Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ ($x= 0-1$) solid solutions. Electronic supplementary information (ESI) available: microanalysis results, FT-IR spectra. *Journal of Materials Chemistry*, 11: 561- 568.
- Calabuig E, Serrano NJ, Marcilla A (2019). TG-FTIR study of evolved gas in the decomposition of different types of tobacco. Effect of the addition of SBA-15. *Thermochimica Acta*, 671: 209- 219.
- Cameron CG(2012). Cold Temperature Optimization of Supercapacitors. *ECS Transaction*, 41: 121- 132.
- Cericola D, Kötzt R (2012). Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta*, 72: 1- 17.
- Chabot V, Higgins D, Yu A, Xiao X, Chen Z, Zhang J (2014). A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ. Science*, 7: 1564– 1596.
- Chakraborty IK, Chakrabarty N, Senapati A, Chakraborty AK (2018). CuO@NiO/Polyaniline/MWCNT Nanocomposite as High Performance Electrode for Supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122: 27180- 27190.
- Chakraborty K, Chakrabarty S, Das P, Ghosh S (2016). UV-assisted synthesis of reduced graphene oxide zinc sulfide composite with enhanced photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: B*, 204: 8– 14.
- Chan CK, Peng H, Liu G, McIlwrath K, Zhang XF, Huggins RA, Cui Y (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3: 31- 35.
- Chang KC, Jeng MS, Yang CC, Chou YW, Wu SK, Thomas MA, Peng YC, (2009). The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, 38: 1182–1188.

- Chauhan D, Satsangi V, Dass S, Shrivastav R (2006). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Bulletin of Materials Science*, 29: 709– 716.
- Chen J, Liu Y, Minett AI, Lynam C, Wang J, Wallace GG (2007). Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery. *Chemistry of Materials*, 19: 3595- 3597.
- Chen J, Xu L, Li W, Gou X (2005). α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Application. *Advanced Materials*, 17: 582- 586.
- Chen L, Shi G, Shen J, Peng B, Zhang B, Wang Y, Bian F, Wang J, Li D, Qian Z, Xu G, Liu G Zeng J, Zhang L, Yang Y, Zhou G, Wu M, Jin W Li J, Fang H (2017). Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing. *Nature*, 550: 380– 383.
- Chen LB, Lu N, Xu CM, Yu HC, Wang TH (2009). Electrochemical performance of polycrystalline CuO nanowires as anode material for Li ion batteries. *Electrochim Acta*, 54: 4198– 4201.
- Chen X, Paul R, Dai L (2017). Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*, 4: 453- 489.
- Chettri P, Vendamani VS, Tripathi A, Singh MK, Pathak AP, Tiwari A (2017), Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using *Psidium guajava* and its application in SERS for the detection of methylene blue. *Applied Surface Science*, 406: 312– 318.
- Ching W, Xu Y, Wong K (1989). Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals. *Phys Rev B Condens Matter*, 40: 7684–7695.
- Chmiola J, Largeot C, Taberna PL, Simon P, Gogotsi Y (2010). Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. *Science*, 328: 480- 483.
- Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL (2006). Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*, 313: 1760– 1763.
- Choi KJ, Jang HW (2010). One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: review and issues. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 10: 4083– 4099.
- Choi YM, Cho S–Y, Jang D, Koh H–J, Choi J, Kim C–H, Jung H–T (2019). Ultrasensitive Detection of VOCs Using a High-Resolution CuO/Cu₂O/Ag Nanopattern Sensor. *Advanced Functional Materials*. 1808319: 1- 9.
- Chong SW, Lai CW, Abdul Hamid SB (2015). Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent, *Ceramics International*, 41: 9505– 9513.
- Choobtashani M, Akhavan O (2013). Applied surface science visible light-induced photocatalytic reduction of graphene oxide by tungsten oxide thin films. *Applied Surface Science*, 276: 628– 634.
- Chua, CK, Pumera M (2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43: 291- 312.
- Cole DP, Reddy ALM, Hahm MG, McCotter R, Hart AH, Vajtai R, Ajayan PM, Karna SP, Bundy ML (2014). Electromechanical Properties of Polymer Electrolyte-Based Stretchable Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 4: 1300844- 1300849.

- Conway BE (1991). Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 138: 1539-1548.
- Conway BE (1999). *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers. New York.
- Conway BE (2013). *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications* Springer Science & Business Media, New York.
- Conway BE, Birss V, Wojtowicz J (1997). The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 66: 1– 14.
- Cottineau T, Toupin M, Delahaye T, Brousse T, Belanger D. (2006). Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Applied Physics A*, 82: 599– 606.
- Cresce A, Borodin O, Xu K (2012). Correlating Li⁺ Solvation Sheath Structure with Interphasial Chemistry on Graphite. *Journal of Physical Chemistry C*, 116: 26111-26117.
- Cui Z, Guo CX, Yuan W, Li CM (2012). In situ synthesized heteropoly acid/polyaniline/graphene nanocomposites to simultaneously boost both double layer- and pseudo-capacitance for supercapacitors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14: 12823- 12828.
- Das MA, Nam SH, Kim YS, Kim WB (2010). Synthesis, characterization and electrochemical properties of self-assembled leaf-like CuO nanostructures. *J. Solid State Electrochemistry*: 14: 1719- 1726.
- Das S, Srivastava VC (2016). Hierarchical nanostructured ZnO-CuO nanocomposite and its photocatalytic activity. *Journal of Nano Research*, 35: 21– 26.
- De Silva KKH, Huang HH, Joshi RK, Yoshimura M (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119: 190– 199.
- De Silva KKH, Huang HH, Yoshimura M (2018). Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *Applied Surface Science*, 447: 338– 346.
- Debbichi L, Marco de Lucas M, Pierson J, Kruger P (2012). Vibrational properties of CuO and Cu₄O₃ from first-principles calculations, and Raman and infrared spectroscopy. *J Physical Chemistry C*, 116: 10232– 10237.
- Dennison CR, Beidaghi M, Hatzell KB, Campos JW, Gogotsi Y, Kumbur EC (2014). Effects of flow cell design on charge percolation and storage in the carbon slurry electrodes of electrochemical flow capacitors. *J Power Sources*, 24: 489- 496.
- Dietrich M, Heinze J, Heywang G, Jonas F (1994). Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 369: 87- 92.
- Ding YH, Zhang P, Zhuo Q, Ren HM, Yang ZM, Jiang Y (2011). A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. *Nanotechnology*, 22: 215601.
- Dong L, Chen ZX, Lin S, Wang K, Ma C, Lu HB (2017). Reactivity-controlled preparation of ultralarge graphene oxide by chemical expansion of graphite. *Chemistry Materials*, 29: 564– 572.

- Dong L, Yang J, Chhowalla M, Loh KP (2017). Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets. *Chemical Society Reviews*, 46: 7306– 7316.
- Dong W, Ren Y, Zhang Y, Chen Y, Zhang C, Bai Z, Ma R, Chen Q (2017). Synthesis of Pb nanowires-Au nanoparticles nanostructure decorated with reduced graphene oxide for electrochemical sensing. *Talanta*, 165: 604– 611.
- Dougal RA, Gao L, Liu S (2004). Ultracapacitor model with automatic order selection and capacity scaling for dynamic system simulation. *Journal of Power Sources*, 126: 250-257.
- Endo M, Takeda T, Kim YJ, Koshiba K, Ishii K (2001). High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principles to pore size control in advanced activated carbons. *Carbon Science*, 1: 117– 128.
- Fakirov S (2018). Nanofibrillar polymer–polymer and single polymer composites via the “converting instead of adding” concept – Examples of true polymer nanocomposite. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 1: 40- 47.
- Fan Z, Huang X, Tan C, Zhang H (2015). Thin metal nanostructures: Synthesis, properties and applications. *Chemical Science*, 6: 95- 111.
- Fan Z, Yan J, Zhi L, Zhang Q, Wei T, Feng J, Zhang M, Qian W, Wei F (2010). A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. *Advanced Materials*, 22: 3723- 3728.
- Fang B, Zhou H, Honma I. (2006). Ordered Porous Carbon with Tailored Pore Size for Electrochemical Hydrogen Storage Application. *J Phys Chemistry B*, 110: 4875– 4880.
- Fang Y, Liu J, Yu DJ, Wicksted JP, Kalkan K, Topal CO, Flanders BN, Wu J, Li J (2010). Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition. *J Power Sources*, 195: 674–679.
- Fang Y, Luo B, Jia Y, Li X, Wang B, Song Q, Kang F, Zhi L (2012). Renewing functionalized graphene as electrodes for high-performance supercapacitors. *Advanced Materials*, 24: 6348- 6355
- Fangfang, X. U., Liang, H. M. C., & Kakii, K. A. Z. U. O. (2012). Toxicity and mechanism of Cu (II), Fe (III) and Cr (III) against *Escherichia coli* under weak acidic conditions. *Environmental Chemistry*, 12: 002.
- Feng X, Chen W, Yan L (2016). Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials. *RSC Advances*, 6: 80106– 80113.
- Fentaw T, Worku D (2017). Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: a convenient method for large scale production, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4: 74– 79.
- Ferraris JP, Eissa MM, Brotherston ID, Loveday DC (1998). Performance Evaluation of Poly 3-(Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications. *Chemistry Materials*, 10: 3528– 3535.
- Filipic' G, Cvelbar U (2012). Copper oxide nanowires: a review of growth. *Nanotechnology*, 23: 194001.
- Frackowiak E, Beguin F (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. 39: 937– 950.

- Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Béguin F (2006). Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*, 153(2), 413-418.
- Fukushima Y, Fukuma M, Kishida S, Lee S-S, Yoshino K (2017). Environmentally friendly electrolyte type electric double layer supercapacitor for wireless sensor network system. *IEEE Sensors*, 2017: 945- 947.
- Gao M, Li L, Song Y (2017). Inkjet printing wearable electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5: 2971– 2993.
- Gao S, Yang S, Shu J, Zhang S, Li Z, Jiang K (2008). Green fabrication of hierarchical CuO hollow micro/nanostructures and enhanced performance as electrode materials for lithium-ion batteries. *J Physical Chemistry C*. 112: 19324– 19328.
- Gao S, Yang S, Shu J, Zhang S, Li Z, Jiang K (2008). Green fabrication of hierarchical CuO hollow micro/nanostructures and enhanced performance as electrode materials for lithium-ion batteries. *J Physical Chemistry C*. 112: 19324– 19328.
- Geim AK, Novoselov KS (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6: 183- 191.
- Gheshlaghi EA, Shaabani B, Khodayari A, Kalandaragh YA, Rahimi R (2012). Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCO₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Powder Technology*, 217: 330- 339.
- Ghisen J (1988). Electronic-structure of Cu₂O and CuO. *Physical Reviews B Condens Matter*, 38: 11322– 11330
- Ghosh S, Inganäs O (2000). Electrochemical Characterization of Poly(3,4-ethylene dioxithiophene) Based Conducting Hydrogel Networks. *J. Electrochemical Society* 147: 1872– 1877.
- Ghosh S, Inganäs O (1999). Conducting Polymer Hydrogels as 3D Electrodes: Applications for Supercapacitors. *Advanced Materials* 11: 1214– 1218.
- Gocen T, Bayarı SH, M Guven H (2017). Linoleic acid and its potassium and sodium salts: a combined experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure*, 1150: 68- 81.
- Goodenough JB (2014). Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy and Environmental Science*, 7: 14- 18.
- Goubard F, Aubert PH, Boukerma K, Pauthe E, Chevrot C (2008). Elaboration of nanohybrid materials by photopolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene on TiO₂. *Chemical Communications*, 27: 3139- 3141.
- Gouy MJ (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 9: 457– 468.
- Grace AN, Ramachandran R (2016). Eco-friendly nano-hybrid materials for advanced engineering applications. 119–125.
- Groenendaal L, Zotti G, Aubert PH, Waybright SM, Reynolds JR (2003). Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Advanced Materials*, 15: 855- 879.
- Guidi G, Undeland TM, Hori Y (2008). An Interface Converter with Reduced Volt-Ampere Ratings for Battery-Supercapacitor Mixed Systems. *IEEJ Transacions Industry Applications*, 128: 418– 423.

- Guimard NK, Gomez N, Schmidt CE (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer science*, 32: 876- 921.
- Guo L, Zhang L, Zhang J, Zhou J, He Q, Zeng S, Cui X, Shi J (2009). Hollow mesoporous carbon spheres - An excellent bilirubin adsorbent. *Chemical Communications*, 40: 6071- 6073.
- Guo P, Gu Y, Lei Z, Cui Y, Zhao XS (2012). Preparation of Sucrose-Based Microporous Carbons and Their Application as Electrode Materials for Supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156: 176- 180.
- Guo XT, Zhang GX, Li Q, Xue HG, Pang H (2018). Non-noble Metal-Transition Metal Oxide Materials for Electrochemical Energy Storage. *Energy Storage Materials*, 15: 171– 201.
- Haque AMJ, Park H, Sung D, Jon S, Choi SY, Kim K (2012). An electrochemically reduced graphene oxide-based electrochemical immunosensing platform for ultrasensitive antigen detection. *Analytical Chemistry* 84: 1871– 1878.
- He H, Zhu J, Tao NJ, Nagahara LA, Amlani I, Tsui R (2001). A conducting polymer nanojunction switch. *Journal of the American Chemical Society*, 123: 7730- 7731.
- Helmholtz HV (1879). Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 165: 211– 233.
- Hong SY, Marynick DS (1992). Understanding the conformational stability and electronic structures of modified polymers based on polythiophene. *Macromolecules*, 25: 4652- 4657.
- Hsieh C, Lin W, Chen Y, Tzou D, Chen P, Juang R (2017). Microwave synthesis of copper catalysts onto reduced graphene oxide sheets for non-enzymatic glucose oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 71: 77– 83.
- Huang J, Sumpter BG, Meunier V (2008). Theoretical Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition*. 47: 520– 524
- Huang J, Zhu Y, Yang X, Chen W, Zhou Y, Li C (2015). Flexible 3D porous CuO nanowire arrays for enzymeless glucose sensing: in situ engineered versus ex situ piled. *Nanoscale*, 7: 559- 569.
- Huang L-M, Wen T-C, Gopalan A (2006). Electrochemical and spectroelectrochemical monitoring of supercapacitance and electrochromic properties of hydrous ruthenium oxide embedded poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene sulfonic acid) composite. *Electrochimica Acta*, 51: 3469– 3476.
- Hui Y, Bian C, Xia S, Tong J, Wang J (2018). Synthesis and electrochemical sensing application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1022: 1- 19.
- Hwang YK, Chang JS, Park SE, Kim DS, Kwon Y-U, Jung SH, Hwang J-S Park MS (2005). Microwave fabrication of MFI zeolite crystals with a fibrous morphology and their applications. *Angewandte Chemie Int Edition*, 44: 556- 560.
- Inzelt G, Pineri M, Schultze JW, Vorotyntsev MA (2000). Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45: 2403- 2421.
- Ito T, Yamaguchi H, Okabe K, Masumi T (1998). Single-crystal growth and characterization of Cu₂O and CuO. *J Materials Science*, 33: 3555– 3566.

- Jain A, Jayaraman S, Ulaganathan M, Balasubramanian R, Aravindan V, Srinivasan MP, Madhavi S (2017). Highly mesoporous carbon from Teak wood sawdust as prospective electrode for the construction of high energy Li-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, 228: 131- 138.
- Jayatissa AH, Guo K, Jayasuriya AC (2009). Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Applied Surface Science*, 255: 9474– 9479.
- Jia S, Sun HD, Du JH, Zhang ZK, Zhang DD, Ma LP, Chen JS, Ma DG, Cheng HM, Ren WC (2016). Graphene oxide/graphene vertical heterostructure electrodes for highly efficient and flexible organic light emitting diodes. *Nanoscale* 8: 10714– 10723.
- Ju J-H, Ryu K-S (2011). Synthesis and performance of CuO with complex hollow structure as anode material for lithium secondary batteries. *J Electrochemical Society*, 158: A814- A817.
- Júnior LPC, Silva DBRS, Aguiar MF, Melo CP, Alves KGB (2019). Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning. *Journal of Molecular Liquids*, 275: 452- 462.
- Karlsson HL, Cronholm P, Gustafsson J, Möller L (2008). Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. *Chemical Research in Toxicology* 21: 1726– 1732.
- Kasama D, Takata R, Kajii H, Ohmori Y (2009). Optical property of poly (9, 9-dioctylfluorene) gel with β phase and application to polymer light emitting diode. *Thin Solid Films*, 518: 559- 562.
- Kausar A (2017). Exploration on high performance polyamide 1010/polyurethane blends filled with functional graphene nanoplatelet: physical properties and technical application. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 5: 133- 147.
- Khan M, Tahir MN, Adil SF, Khan HU, Siddiqui MRH, Al-warthan AA, Tremel W (2015). Graphene based metal and metal oxide nanocomposite: synthesis properties and their applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 18753- 18808.
- Khomenko V, Frackowiak E, Béguin F (2005). Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochimica Acta*, 50: 2499- 2506.
- Kim BK, Sy S, Yu A, Zhang J (2015). Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. *Handbook of Clean Energy Systems*, 1–25.
- Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP (2013). Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 12: 719- 723.
- Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP (2013). Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 12: 719- 723.
- Kim JY, Jung JH, Lee DE, Joo J (2002). Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals*, 126: 311- 316.
- Kim SG, Lee SS, Lee E, Yoon J, Lee HS (2015). Kinetics of hydrazine reduction of thin films of graphene oxide and the determination of activation energy by the measurement of electrical conductivity. *RSC Advances*, 5: 102567- 102573.

- Kim S-I, Lee J-S, Ahn H-J, Song H-K, Jang J-H (2013). Facile route to an efficient NiO supercapacitor with a three-dimensional nanonetwork morphology. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5: 1596- 1603.
- Kim SY, Lee KH, Chin BD, Yu JW (2009). Network structure organic photovoltaic devices prepared by electrochemical copolymerization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), 129- 135.
- Kislyuk VV, Dimitriev OP (2008). Nanorods and nanotubes for solar cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8: 131– 148.
- Kliche G, Popovic ZV (1990). Far-infrared spectroscopic investigations on CuO. *Physical Review B*, 42: 10060-10066.
- Kruusma J, Tõnisoo A, Pärna R, Nõmmiste E, Tallo I, Romann T, Lust E (2016). Influence of the negative potential of molybdenum carbide derived carbon electrode on the in situ synchrotron radiation activated X-ray photoelectron spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Electrochimica Acta*, 206: 419– 426.
- Kula S, Kula AS, Krompiec S, Gancarz P, Filapek M (2019). An electrochromic behavior of novel polythiophenes obtained from unsymmetrical monomers- a comprehensive study. *Synthetic Metals*, 247: 202- 211.
- Kulesza PJ, Skunik M, Baranowska B, Miecznikowski K, Chojak M, Karnicka K, Frackowiak E, Be'guin F, Kuhn A, Delville M-H, Starobrzynska B, Ernst A (2006). Fabrication of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures. *Electrochimica Acta*, 51: 2373- 2379.
- Kumar R, Diamant Y, Gedanken A (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials*, 12: 2301– 2305.
- Kumar SN, Renuga P, Svc VC (2012). Optimal VAR planning using facts. *International Journal of Electrical Power & Energy*, 32: 49- 56.
- Lam S-M, Sin J-C, Abdullah AZ, Mohamed AR (2012). Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review. *Desalination and Water Treatment*, 41: 131– 169.
- Lee HY, Goodenough JB (1999). Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, 144: 220- 223.
- Lee J, Kim J, Kim S, Min DH (2016). Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 105: 1– 13.
- Li B, Camilli CI, Xidas PI, Triantafyllidis KS, Manias E (2015). About Materials Science. *Journal of Materials Research*, 32: 12- 28.
- Li C, Lu D, Wang H, Allen A, Fang P (2019). Enhanced Photocatalytic Activity of Directly Assembled Fe₂O₃/Gd₂O₃@TiO₂-Based Nanosheets. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19: 2678– 2687.
- Li H, He H (2019). Hydrous RuO₂ nanoparticles coated on Co(OH)₂ nanoflakes as advanced electrode material of supercapacitors. *Applied Surface Science*, 470: 306- 317.
- Li JPH, Kennedy EM, Adesina AA, Stockenhuber M (2019). Mechanistic insights into the Knoevenagel condensation reaction over ZnO catalysts: Direct observation of surface intermediates using in situ FTIR. *Journal of Catalysis* 369: 157- 167.

- Li S, Zhang Q, Lu Y, Ji D, Zhang D, Wu J, Chen X, Liu Q (2017). One step electrochemical deposition and reduction of graphene oxide on screen printed electrodes for impedance detection of glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244: 290– 298.
- Li W, Chen J, Zhao J, Zhang J, Zhu J (2005). Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor. *Materials Letters*, 59: 800- 803.
- Li X, Wang C (2013). Engineering nanostructured anodes via electrostatic spray deposition for high performance lithium ionbattery application. *J Materials Chemicals A*, 1: 165– 182.
- Li Y, Zhong X, Xu Y, Liu J, Wu S, Zeng H (2019). Green synthesis and characterization of 8-hydroxyquinoline barium (BaQ2). *Optik* 180: 151- 158.
- Li Z, Ma K, Cheng Z, Yan C, Liu G (2017). Fabrication of electrochemical immunosensor for cardiac biomarker troponin I determination and its potential for acute myocardial infarction diagnosis. *International Journal of Electrochemical Science*, 12: 2389– 2399.
- Lignier P, Bellabarba R, Tooze RPR (2012). Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals. *Chem Soc Reviews*, 41: 1708– 1720.
- Lin M-C, Gong M, Lu B, Wu Y, Wang D-Y, Guan M, Angell M, Chen C, Yang J, Hwang B-J, Dai H (2015). An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, 520: 324- 328.
- Lin S, Dong L, Zhang J, Lu H (2016). Room-temperature intercalation and ~ 1000-fold chemical expansion for scalable preparation of high-quality graphene. *Chemistry Materials*, 28: 2138- 2146.
- Lisowska-Oleksiak A, Nowak AP (2007). Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 173: 829- 836.
- Liu J, Jin J, Deng Z, Huang S-Z, Hu Z-Y, Wang L, Wang C, Chen L-H, Li Y, Tendeloo GV, Su B-L (2012). Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *J Colloid Interface Science*, 384: 1– 9.
- Liu J, Xue D (2008). Thermal oxidation strategy towards porous metal oxide hollow architectures. *Advanced Materials*, 20: 2622- 2627.
- Liu KC, Anderson M A (1996). Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 143: 124- 130.
- Liu N, Huo K, McDowell MT, Zhao J, Cui Y (2013). Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes. *Scientific Reports*, 3: 1919- 1926.
- Liu Y, Liao L, Li J, Pan C (2007). From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties. *J Phys Chemistry C*. 111: 5050– 5056.
- Liyanage S, Bouyanfif A, Ramalingam L, Moussa N M, Abidi N (2018). Application of FTIR imaging to detect dietary induced biochemical changes in brown and white adipocytes. *Vibrational Spectroscopy* 97: 91- 101.
- Lota G, Fic K, Frackowiak E (2011). Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications. *Energy Environ Science*, 4: 1592– 1605.

- Lota G, Frackowiak E (2009). Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications*, 11: 87– 90.
- Ma F, Li Z, Zhao H, Geng Y, Zhou W, Li Q, Zhang L (2017). Potential application of graphene oxide membranes for removal of Cs(I) and Sr(II) from high level-liquid waste. *Separation and Purification Technology* 188: 523–529.
- Ma N, Liu J, He W, Li Z, Luan Y, Song Y, Garg S (2017). Folic acid-grafted bovine serum albumin decorated graphene oxide: An efficient drug carrier for targeted cancer therapy. *J Colloid Interface Science* 490: 598– 607.
- Machida K, Suematsu S, Ishimoto S, Tamamitsu K (2008). High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon. *Journal of the Electrochemical Society*. 115: A970- A974.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4: 4806– 4814.
- Max J-J, Chapados C (2007). Glucose and fructose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 111: 2679- 2689.
- Meher SK, Justin P, Rao GR (2011). Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*, 3: 2063- 2073.
- Meng F, Zhang S, Oh Y, Zhou Z, Shin H-S, Chae S-R (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review. *Water Research*, 114: 151– 180.
- Mezzetti A, Kish E, Robert B, Spezia R (2015). Assignment of IR bands of isolated and protein-bound Peridinin in its fundamental and triplet state by static FTIR, time-resolved step-scan FTIR and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1090: 58- 64.
- Miankushki HN, Sedghi A, Baghshahi S (2018). A comparison of the Electrochemical properties of graphene/Mn₃O₄ composites fabricated by two different methods. *International Journal of Electrochemical Science*, 13: 2462- 2473.
- Miller JM, Dunn B, Tran TD, Pekala RW (1997). Deposition of ruthenium nanoparticles on carbon aerogels for high energy density supercapacitor electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144: L309- L311.
- Mohan VB, Liu D, Jayaraman K, Stamm M, Bhattacharyya D (2016). Improvements in electronic structure and properties of graphene derivatives. *Advanced Materials Letters*, 7: 421- 429.
- Mohandoss M, Sen Gupta S, Nelleri A, Pradeep T, Maliyekkal SM (2017). Solar mediated reduction of graphene oxide. *RSC Advances*, 7: 957– 963.
- Mumm F, Helvoort ATJV, Sikorski P (2009). Easy route to superhydrophobic copper-based wire-guided droplet microfluidic systems. *ACS Nano*, 3: 2647– 2652.
- Muthurani S, Prem Anand D (2017). The effect of size of the CuO Nano leaves on the sunlight driven Photocatalytic properties. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4: 7- 10.
- Müller K, Park MK, Klapper M, Knoll W, Müllen K (2007). Synthesis and Layer-by-Layer Deposition of Spherical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanoparticles - Toward Fast Switching Times between Reduced and Oxidized States. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208: 1394- 1401.

- Münchgesang W, Meisner P, Yushin G (2014). Supercapacitors specialities - Technology review. *AIP Conference Proceedings*, 1597: 196- 203.
- Nallappan M, Gopalan M (2018). Fabrication of CeO₂/PANI composites for high energy density supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 106: 357- 364.
- Naoi K, Nagano Y (2013). Li-Ion-Based Hybrid Supercapacitors in Organic Medium. *Supercapacitors: materials, systems, and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 239- 256.
- Naoi K, Simon PJ (2008). New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Electrochemical Society*, 17: 34–37.
- Narayan PS, Teradal NL, Jaldappagari S, Satpati AK (2018). Eco-friendly reduced graphene oxide for the determination of mycophenolate mofetil in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 8: 131– 137.
- Nasrollahzadeh M, Sajadi SM, Rostami-Vartooni A, Alizadeh M, Bagherzadeh M (2016). Green synthesis of the Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide using barberry fruit extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of nitroarenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 466: 360– 368.
- Nezakati T, Seifalian A, Tan A, Seifalian A.M (2018). Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 118: 6766– 6843.
- Ni D, Song H, Chen Y, Cai K (2019). Free-standing highly conducting PEDOT films for flexible thermoelectric generator. *Energy*, Volume 170: 53- 61.
- Niu Y, Fang Q, Zhang X, Zhang P, Li Y (2016). Reduction and structural evolution of graphene oxide sheets under hydrothermal treatment. *Physics Letters A*, 380: 3128– 3132.
- Nyquist RA, Kagel RO (1971). *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press Inc., New York, London, 220.
- Ogbu IM, Ajiwe VIE (2016). FTIR studies of thermal stability of the oils and methyl esters from *Azelia africana* and *Hura crepitans* seeds. *Renewable Energy*, 96: 203- 208.
- Ogwu A, Darma T, Bouquerel E (2007). Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24: 172– 177.
- Oh J, Yoon HS, Kim WK, Kim SJ, Lee SC, Jung Y, Park JY, Jun SC (2018). Flexible radio frequency interconnect of reduced graphene oxide. *2D Materials*, 5: 035030- 035056.
- Oltulu M, Şahin R. (2014) Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders. *Construction and Building Materials*, 53, 658– 664.
- Oskueyan G, Lakouraj MM, Mahyari M (2019). Nitrogen and sulfur Co-Doped graphene quantum dots decorated CeO₂ nanoparticles/ polyaniline: As high efficient hybrid supercapacitor electrode materials. *Electrochimica Acta*, 299: 125- 131.
- Padil VTV, Cernik M (2013). Preparation and characterization of copper oxide nanoparticles synthesized via chemical precipitation method. *Int. J. Nanomedicine*, 8: 889- 898.
- Palanisamy P, Thirumalraj B, Chen S, Wang Y (2016). A facile electrochemical preparation of reduced graphene oxide @ polydopamine composite: a novel electrochemical

- sensing platform for amperometric detection of chlorpromazine. *Scientific Reports*, 6: 33599.
- Pandolfo AG, Hollenkamp AF (2006). Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157: 11- 27.
- Pandolfo T, Ruiz V, Sivakkumar S, Nerkar J (2013). General Properties of Electrochemical Capacitors. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. CSIRO Energy Technology, Normanby Rd, Clayton South, VIC 3169, Australia, 69-109.
- Pang SC, Anderson MA, Chapman TW (2000). Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 444-450.
- Pankaj, Chavhan MP, Ganguly S (2017). Charge transport in activated carbon electrodes: the behaviour of three electrolytes vis-à-vis their specific conductance. *Ionics*, 23: 2037–2044.
- Paradee N, Sirivat A (2013). Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, 63: 106- 113.
- Park JH, Park OO, Shin KH, Jin CS, Kim JH (2002). An electrochemical capacitor based on a Ni(OH)₂/activated carbon composite electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5: H7- H10.
- Park S, Yoon C, Kang S, Kim H-S, Moon S-I, Sun Y-K (2004). Synthesis and structural characterization of layered Li (Ni 1/3 Co 1/3 Mn 1/3) O₂ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method. *Electrochimica Acta*, 49: 557- 563.
- Pati S, Kumar V, Goto T, Takahashi T, Yokozeki T (2019). Introducing a curable dopant with methacrylate functionality for polyaniline based composites. *Polymer Testing*, 73: 171- 177.
- Pawar SA, Patil DS, Shin JC (2018). Electrochemical battery-type supercapacitor based on chemosynthesized Cu₂S/Ag₂S composite electrode. *Electrochimica Acta*, 259: 664–675.
- Pei S, Cheng H–M (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50: 3210- 3228.
- Petreus D, Moga D, Galatus R, Munteanu RA (2008). Modeling and Sizing of Supercapacitors. *Advances Electrical Computer Engineering*, 8: 15– 22.
- Pu YC, Chou HY, Kuo WS, Wei KH, Hsu YJ (2017). Interfacial charge carrier dynamics of cuprous oxide-reduced graphene oxide (Cu₂O-rGO) nanoheterostructures and their related visible-light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204: 21– 32.
- Puiu A, Giubileo G, Nunziante S, Bencivennic L (2015). Comprehensive infrared study of tetryl, dinitrotoluene, and trinitrotoluene compounds. *Applied Spectroscopy*, 69: 1472-1486.
- Qi Y, Yang M, Xu W, He S, Men Y (2017). Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 486: 84– 96.
- Qian W, Sun F, Xu Y, Qiu L, Liu C, Wang S, Yan F (2014). Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors. *Energy and Environmental Science*, 7: 379- 386.

- Qin C, Lu X, Yin G, Jin Z, Tan Q, Bai X (2011). Study of activated nitrogen-enriched carbon and nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel composite as cathode materials for supercapacitors. *Materials Chem Physics*, 126: 453– 458.
- Qin L, Han J, Zhao B, Wang Y, Chen W, Xing F (2018). Thermal degradation of medical plastic waste by in-situ FTIR, TG-MS and TG-GC/MS coupled analyses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 136: 132- 145.
- Rahman MM, Saleh Ahammad aJ, Jin J-H, Ahn SJ, Lee J-J (2010). A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 10: 4855– 4886.
- Ramkumar R, Sundaram MM (2016). A biopolymer gel-decorated cobalt molybdate nanowafer: Effective graft polymer cross-linked with an organic acid for better energy storage. *New Journal of Chemistry*, 40: 2863- 2877.
- Reddy ALM, Shaijumon MM, Gowda SR, Ajayan PM. (2009). Coaxial MnO₂/carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries. *Nano Letters*, 9: 1002- 1006.
- Ren L, Zhang Y, Cui C, Bi Y, Ge X (2017). Functionalized graphene oxide for anti-VEGF siRNA delivery: preparation, characterization and evaluation in vitro and in vivo. *RSC Advances*, 7: 20553– 20566.
- Roldán S, Granda M, Menéndez R, Santamaría R, Blanco C (2011). Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte. *J Phys Chemistry C*, 115: 17606– 17611.
- Rossi C, Zhang K, Esteve D, Alphonse P, Tailhades P, Vahlas C (2007). Nanoenergetic materials for MEMS: a review. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 16: 919– 931.
- Rout L, Jammi S, Punniyamurthy T (2007). Novel CuO nanoparticle catalyzed C–N cross coupling of amines with iodobenzene. *Organic Letters*, 9: 3397– 3399.
- Rout L, Jammi S, Punniyamurthy T (2007). Novel CuO nanoparticle catalyzed C–N cross coupling of amines with iodobenzene. *Organic Letters*, 9: 3397– 3399.
- Ryu BD, Han M, Han N, Park YJ, Ko KB, Lim TH, Chandramohan S, Cuong TV, Choi C-J Cho J, Hong C-H (2014). Fabrication and characteristics of GaN based light emitting diodes with a reduced graphene oxide current spreading layer. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6: 22451– 22456
- Ryu KS, Lee Y-G, Hong Y-S, Park YJ, Wu X, Kim KM, Kang MG, Park N-G, Chang SH (2004). Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 50: 843- 847.
- Sankar R, Manikandan P, Malarvizhi V, Fathima T, Shivashangari KS, Ravikumar V (2014). Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121: 746- 750.
- Santhosh R, Raman SRS, Krishna SM, Ravuri S, Sandhya V, Ghosh S, Sahu NK, Punniyakoti S, Karthik M, Kollu P, Jeong SK, Grace AN (2018). Heteroatom doped graphene based hybrid electrode materials for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 276: 284– 292.

- Sathyamoorthi S, Kanagaraj M, Kathiresan M, Suryanarayanan V, Velayutham D. J (2016). Ethyl viologen dibromide as a novel dual redox shuttle for supercapacitors. *Materials Chemistry A*, 4: 4562–4569.
- Schneuwly A, Gallay R. (2000). Proceedings of the power conversion and intelligent motion conference. Nurnberg, Germany.
- Sennu P, Choi H-J, Baek S-G, Aravindan V, Lee Y-S (2016). Tube-like carbon for Li-ion capacitors derived from the environmentally undesirable plant: *Prosopis juliflora*. *Carbon*, 98: 58- 66.
- Shaikh A, Mishra SP, Mohapatra P, Parida S (2017) One-step solvothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced visible light photoreduction of Cr (VI). *Journal of Nanoparticle Research*, 19: 206.
- Shakeel M, Arif M, Yasin G, Li B, Khan HD (2019). Layered by layered Ni-Mn-LDH/g-C₃N₄ nanohybrid for multi-purpose photo/electrocatalysis: Morphology controlled strategy for effective charge carriers separation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242: 485- 498.
- Shakir I, Shahid M, Cherevko S, Chung CH, Kang DJ (2011). Ultrahigh-energy and stable supercapacitors based on intertwined porous MoO₃-MWCNT nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 58: 76- 80.
- Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*, 16: 578- 580.
- Shu R, Zhang G, Zhang J, Wang X, Wang M, Gan Y, Shi J, He J (2018). Fabrication of reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/zinc ferrite hybrid composites as high performance microwave absorbers. *J Alloys Compounds*, 736: 1– 11.
- Shulga YM, Baskakov SA, Smirnov VA, Shulga NY, Belay KG, Gutsev GL (2014). Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 245: 33- 36.
- Simon P, Gogotsi Y (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7: 845- 854.
- Šimpraga RP, Conway BE (1998). "The real-area scaling factor in electrocatalysis and in charge storage by supercapacitors." *Electrochimica Acta*, 19: 3045- 3058
- Singh DP, Netti NR, Sinha A, Srivastava ON (2007). Growth of different nanostructures of Cu₂O (nanowires, nanowires, and nanocubes) by simple electrolysis based oxidation of copper. *J Physical Chemistry C*, 111: 1638– 1645.
- Singh RK, Kumar R, Sing DP (2016). Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances*, 6: 64993- 65011.
- Singh S, Singh H, Karthick T, Tandon P, Prasad V (2018). Phase transition analysis of V-shaped liquid crystal: Combined temperature-dependent FTIR and density functional theory approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 188: 561- 570.
- Sivakkumar SR, Saraswathi R (2004). Performance evaluation of poly(N-methylaniline) and polyisothianaphthene in charge-storage devices. *Journal of Power Sources*, 137: 322- 328.

- Song C, Yin X, Han M, Li, Hou Z, Zhang L, Cheng L. (2017). Three-dimensional reduced graphene oxide foam modified with ZnO nanowires for enhanced microwave absorption properties. *Carbon* 116: 50- 58.
- Song M-K, Park S, Alamgir FM, Cho J, Liu M (2011). Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72: 203– 252.
- Stern O (1924). The theory of the electrolytic double layer. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30: 1014– 1020.
- Stoller MD, Ruoff RS (2010). Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy and Environmental Science*, 3: 1294- 1301.
- Subramani K, Sudhan N, Divya R, Sathish M (2017). All-solid-state asymmetric supercapacitors based on cobalt hexacyanoferrate-derived CoS and activated carbon. *RSC Advances*, 7: 6648– 6659.
- Sun K, Zhang S, Li P, Xia Y, Zhang X, Du D, Isikgor FH, Ouyang J. (2015). Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26: 4438– 4462.
- Sun MH, Huang SZ, Chen LH, Li Y, Yang XY, Yuan ZY, Su BL (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 45: 3479- 3563.
- Sun Y, Wang X, Song W, Lu S, Chen C, Wang X (2017). Mechanistic insights into the decontamination of Th(IV) on graphene oxide-based composites by EXAFS and modeling techniques. *Environmental Science: Nano*, 4: 222– 232.
- Szewczyk A, Sikula J, Sedlakova V, Majzner J, Sedlak P, Kuparowitz T (2016). Voltage dependence of supercapacitor capacitance. *Metrology and Measurement Systems*. 23: 403- 411.
- Szubzda B, Szmaja A, Ozimek M, Mazurkiewicz S (2014). Polymer membranes as separators for supercapacitors. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 117: 1801- 1809.
- Tan YN, Wong CL, Mohamed AR (2011). An overview on the photocatalytic activity of nano-doped-TiO₂ in the degradation of organic pollutants. *ISRN Materials Science*, 2011: 261219- 261237.
- Taniselass S, Md Arshad MK, Gopinath SCB (2019). Current state of green reduction strategies: Solution-processed reduced graphene oxide for healthcare biodetection. *Materials Science & Engineering C*. 96: 904– 914.
- Taroni PJ, Hoces I, Stingelin N, Heeney M, Bilotti E,(2014). Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers, *Israel Journal Of Chemistry*, 54: 534- 552.
- Tehrani P, Kancierzewska A, Crispin X, Robinson ND, Fahlman M, Berggren M (2007). The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT : PSS films. *Solid State Ionics*, 177: 3521– 3527.
- Tehrani Z, Thomas DJ, Korochkina T, Phillips CO, Lupo D, Lehtimäki S, O'Mahony J, Gethin DT (2017). Large-area printed supercapacitor technology for low-cost domestic green energy storage. *Energy*, 118: 1313- 1321.

- Tey JP, Careem MA, Yarmo MA, Arof AK (2016). Durian shell-based activated carbon electrode for EDLCs. *Ionics*, 22: 1209- 1216.
- Trung TQ, Tien NT, Kim D, Jang M, Yoon OJ, Lee N-E (2014). A flexible reduced graphene oxide field-effect transistor for ultrasensitive strain sensing. *Advanced Functional Materials*. 24: 117– 124.
- Uppuluri R, Sen AG, Rosas AS, Mallouk TE (2018). Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides. *Chemical Society Reviews*, 47: 2401- 2430.
- Uvarov NF, Mateyshina YG, Ulihin AS, Yusin SI, Varentsova VI, Varentsov VK (2010). Surface Electrochemical Treatment of Carbon Materials for Supercapacitors. *ECS Transactions*, 25: 11– 16.
- Vijayakumar S, Lee S-H, Ryu K-S (2015). Synthesis of Zn₃V₂O₈ nanoplatelets for lithium-ion battery and supercapacitor applications. *RSC Advances*, 5: 91822- 91828.
- Villers D, Jobin D, Soucy C, Cossement D, Chahine R, Breau L, Be' langer D (2003). The Influence of the Range of Electroactivity and Capacitance of Conducting Polymers on the Performance of Carbon Conducting Polymer Hybrid Supercapacitor. *J. Electrochem. Soc.* 150: A747- A752.
- Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, Alomair AA, Pérez A, Rana MS (2017). Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 188: 431– 450.
- Vinod S, Tiwary CS, Machado LD, Ozden S, Vajtai R, Galvao DS, Ajayan PM (2016). Synthesis of ultralow density 3D graphene-CNT foams using a two-step method. *Nanoscale*, 8; 15857– 15863.
- Viswanathan A, Shetty AN (2018). Single step synthesis of rGO, copper oxide and polyaniline nanocomposites for high energy supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 289: 204- 217.
- Vivekchand SRC, Rout CS, Subrahmanyam KS, Govindaraj A, Rao CNR (2008). Graphene-based electrochemical supercapacitors. *J Chemical Sciences*. 120: 9– 13.
- Wang AR, Feng J, Xue Y, Wu L, Wang A (2018). A label-free electrochemical immunosensor based on AgPt nanorings supported on reduced graphene oxide for ultrasensitive analysis of tumor marker. *Sensors Actuators B*, 254: 1174– 1181.
- Wang D, Astruc D (2017). The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 46: 816- 854.
- Wang F, Wu X, Yuan X, Liu Z, Zhang Y, Fu L, ,Zhu Y, Zhou Q, Wu Y, Huang W (2017). Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*, 46: 6816– 6854.
- Wang G, Zhang L, Zhang J (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41: 797– 828.
- Wang H, Cui L-F, Yang Y, Casalongue HS, Robinson JT, Liang Y, Cui Y, Dai H (2010). Mn₃O₄-graphene hybrid as a highcapacity anode material for lithium ion batteries. *J Am Chemical Society*, 132: 13978- 13980.
- Wang J, Caliskan E, Lidija Š (2017). Green reduction of graphene oxide using alanine. *Materials Science and Engineering: C*, 72: 1– 6.

- Wang K, Li L, Yin H, Zhang T, Wan W (2015). Thermal Modelling Analysis of Spiral Wound Supercapacitor under Constant-Current Cycling. *Plos one*, 10: e0138672.
- Wang Q, Nie Y, Xiao ZH, Chen XY, Zhang ZJ (2016). Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte. *Electrochimica Acta*, 200: 247-258.
- Wang R, Li Q, Cheng L, Li H, Wang B, Zhao XS, Guo P (2014). Electrochemical Properties of Manganese Ferrite-Based Supercapacitors in Aqueous Electrolyte: The Effect of Ionic Radius. *Colloids Surfaces A*, 457: 94- 99.
- Wang RT, Yang X (2014). Superior asymmetric supercapacitor based on Ni-Co oxide nanosheets and carbon nanorods. *Scientific Reports*, 4: 3712.
- Wang S, Li X, Liu Y, Zhang C, Tan X, Zeng G, Song B, Jiang L (2018). Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 342: 177– 191.
- Wang SB, Hsiao CH, Chang SJ, Lam KT, Wen KH, Hung SC, Young SJ, Huang BR (2011). A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensor Actuators A: Physical*, 171: 207– 211.
- Wang Z, Zhao S, Zhu S, Sun Y, Fang M (2011). Photocatalytic synthesis of M/Cu₂O (M = Ag, Au) heterogeneous nanocrystals and their photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 13: 2262– 2267.
- Wei TY, Chen CH, Chien HC, Lu SY, Hu CC (2010). A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: Spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process. *Adv Materials*, 22: 347- 351.
- White AM, Slade RCT (2004). Electrochemically and vapour grown electrode coatings of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with heteropolyacids. *Electrochimica Acta*, 49: 861- 865.
- Winter M, Brodd RJ (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104: 4245- 4269.
- Wojnarowicz J, Chudoba T, Gierlotka S, Lojkowski W (2018). Effect of Microwave Radiation Power on the Size of Aggregates of ZnO NPs Prepared Using Microwave Solvothermal Synthesis. *Nanomaterials*, 8: 343.
- Wu M, Gao J, Zhang S, Chen A (2006). Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors. *Journal Porous Materials*, 13: 407– 412.
- Wu ZS, Zhou G, Yin LC, Ren W, Li F, Cheng HM (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage, *Nano Energy*, 1: 107- 131.
- Xia X, Zhang Y, Chao D, Guan C, Zhang Y, Li L, Ge X, Bacho IM, Tu J, Fan HJ (2014). Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications. *Nanoscale*, 6: 5008- 5048.
- Xie J, Yang P, Wang Y, Qi T, Lei Y, Li CM (2018). Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. *Journal of Power Sources*, 401: 213- 223.
- Xu B, Wu F, Chen S, Zhang C, Cao G, Yang Y (2007). Activated carbon fiber clots as electrodes for high performance electric double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, 52: 4595– 4598.

- Xu M, Kong L, Zhou W, Li H (2007). Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of α -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: 19141- 19147.
- Xu MW, Bao SJ, Li HL (2007). Synthesis and characterization of mesoporous nickel oxide for electrochemical capacitor. *J Solid State Electrochemica*, 11: 372– 377.
- Yamaguchi H, Eda G, Mattevi C, Kim HK, Chhowalla M (2010). Highly uniform 300 mm wafer-scale deposition of single and multilayered chemically derived graphene thin films. *ACS Nano*, 4: 524– 528.
- Yan D, Guo Z, Zhu G, Yu Z, Xu H, Yu A (2012). MnO₂ film with three-dimensional structure prepared by hydrothermal process for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 199: 409- 412.
- Yang B, Yao F, Hao T, Fang W, Ye L, Zhang Y, Wang Y, Li J, Wang C (2016). Development of Electrically Conductive DoubleNetwork Hydrogels via One-Step Facile Strategy for Cardiac Tissue Engineering. *Advanced Healthcare Materials*, 4: 474– 488.
- Yang C, Zhang L, Hu N, Yang Z, Su Y, Xu S, Li M, Yao L, Hong M, Zhang Y (2017). Rational design of sandwiched polyaniline nanotube/layered graphene/polyaniline nanotube papers for high-volumetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 309: 89- 97.
- Yang J, Deng S, Lei J, Ju H, Gunasekaran S (2011). Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet-AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 29: 159– 166.
- Yang W, Li Y, Lee Y (2016). Synthesis of r-GO/TiO₂ composites via the UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *Applied Surface Science*, 380: 249– 256.
- Yeh JM, Chen CL, Chen YC, Ma CY, Lee KR, Wei Y, Li S (2002). Enhancement of corrosion protection effect of poly (o-ethoxyaniline) via the formation of poly (o-ethoxyaniline)-clay nanocomposite materials. *Polymer*, 43: 2729- 2736.
- Yu J, Lu W, Smith JP, Booksh KS, Meng L, Huang Y, Li Q, Byun JH, Oh Y, Yan Y, Chou TW (2017). A High Performance Stretchable Asymmetric Fiber-Shaped Supercapacitor with a Core-Sheath Helical Structure. *Advanced Energy Materials*, 7: 1600976
- Yu Q, Huang H, Chen R, Wang P, Yang H, Gao M, Peng X, Ye Z (2012). Synthesis of CuO nanowalnuts and nanoribbons from aqueous solution and their catalytic and electrochemical properties. *Nano*, 4: 2613-2620.
- Yu X-Y, Xu R-X, Gao C, Luo T, Jia Y, Liu J-H, Huang X-J (2012). Novel 3D hierarchical cotton-candy-like CuO: surfactant-free solvothermal synthesis and application in As(III) removal. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4: 1954– 1962.
- Yuksel R, Coskun S, Kalay YE, Unalan HE (2016). Flexible, silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 328: 167- 173.
- Zanardi C, Terzi F, Seeber R (2013). Polythiophenes and polythiophene-based composites in amperometric sensing, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 405: 509– 531.

- Zang Z, Zeng X, Wang M, Hu W, Liu C, Tang X (2017). Tunable photoluminescence of watersoluble AgInZnS–grapheneoxide (GO) nanocomposites and their application in vivo bioimaging. *Sensors and Actuators B*, 252: 1179– 1186.
- Zhan H, Zhu ZQ, Odavic M, Wu Z, Thomas AS (2017). Performance evaluation of adjustable space-vector PWM strategy for open-winding PMSM drives. *J Power Sources*, 342: 1– 8.
- Zhan S, Pan N. (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Metaterials*, 5: 1401401.
- Zhang H, Cao G, Wang Z, Yang Y, Shi Z, Gu Z.(2008). Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Nano Letters*, 8: 2664– 2668.
- Zhang LL, Zhao XS (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38: 2520– 2531.
- Zhang L-N, Deng H-H, Lin F-L, Xu X-W, Weng S-H, Liu A-L, Lin X-H, Xia X-H, Chen W (2014). In situ growth of porous platinum nanoparticles on graphene oxide for colorimetric detection of cancer cells. *Analytical Chemistry*, 86: 2711– 2718.
- Zhang S, Pan N (2015). Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5: 1401401.
- Zhang X, Shi W, Zhu J, Kharistal D, Zhao W, Lalia B, Hng HH, Yan Q (2011). High-power and high-energy-density flexible pseudocapacitor electrodes made from porous CuO nanobelts and single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 5: 2013– 2019.
- Zhang X, Wang G, Liu X, Wu J, Li M, Gu J, Liu H, Fang B (2008). Different CuO nanostructures: synthesis, characterization, and applications for glucose sensors. *J Physical Chemistry C*, 112: 16845– 16849.
- Zhang X, Yan X, Chen J, Zhao J (2014). Large-size graphene microsheets as a protective layer for transparent conductive silver nanowire film heaters. *Carbon*. 69: 437–443.
- Zhang X, Zhang D, Ni X, Song J, Zheng H (2007). Synthesis and electrochemical properties of different sizes of the CuO particles. *J. Nanoparticle Research*, 10: 839– 844.
- Zhang Y, Ram MK, Stefanakos EK, Goswami DY(2012). Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J Nanomaterials*. 2012: 624520- 624542
- Zhang YC, Tang JY, Wang GL, Zhang M, Hu XY (2006). Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. *J. Cryst. Growth*, 294: 278-282.
- Zhao DD, Bao SJ, Zhou WH, Li HL (2007). Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor. *Electrochemistry communications*, 9: 869- 874.
- Zhao J, Pei S, Ren W, Gao L, Cheng H-M (2010). Efficient preparation of large-area. Graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* 4: 5245– 5252.
- Zhao Y, He X, Chen B (2016). Virtual Samples Construction Using Image-Block-Stretching for Face Recognition. *Australasian Database Conference. Databases Theory and Applications*, 346- 354.

- Zhao Y, Zheng MB, Cao JM, Ke XF, Liu JS, Chen YP (2008). Easy synthesis of ordered meso/ macroporous carbon monolith for use as electrode in electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 62: 548– 551.
- Zheng S-F, Hu J-S, Zhong L-S, Song W-G, Wan L-J, Guo Y-G (2008). Introducing dual functional CNT networks into CuO nanomicrospheres toward superior electrode materials for lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*. 20: 3617– 3622.
- Zheng YD, Luo ZB, Liao Q, Liu S, Liu Y, Zhang Y (2017). Investigation on the broadband electromagnetic wave absorption properties and mechanism of Co₃O₄-nanosheets/reduced graphene- oxide composite. *Nano Research*, 10: 980– 990.
- Zhi M, Xiang C, Li J, Li M, Wu N (2012). Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale* 5: 72– 88.
- Zhou C, Jiang W, Via BK, Fasina O, Han G (2015). Prediction of mixed hardwood lignin and carbohydrate content using ATR-FTIR and FT-NIR. *Carbohydrate Polymers*, 121: 336- 341.
- Zhou K, Li Y (2012). Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angewandte Chemie International Edition (English)*, 51: 602– 613.
- Zhou K, Wang R, Xu B, Li Y (2006). Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. *Nanotechnology*, 17: 3939– 3943.
- Zhou LP, Wang BX, Peng XF, Du XZ, Yang YP (2010). On the specific heat capacity of CuO nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering*, 2010: 1-4.
- Zhou Z, Tian N, Li J, Broadwell I, Sun S (2011). Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage. *Chemical Society Reviews*. 40: 4167– 4185
- Zhu YW, Yu T, Cheong FC, Xu XJ, Lim CT, Tan VBC, Thong JTL, Sow CH (2005). Large-scale synthesis and field emission properties of vertically oriented CuO nanowire films. *Nanotechnology*, 16: 88– 92.
- Zou X, Zhou Y, Wang Z, Chena S, Li W, Xiang B, Xu L, Zhou S, Hou J (2018). Free-standing, layered graphene monoliths for long-life supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 350: 386– 394.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans yapma şansını veren ekibine dahil ettiği için yüksek lisans öğrenimimde bilgi birikimini ve desteğini benden esirgemeyen, sabırla ilgiyle bu süreci takip eden çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Murat ATEŞ, üniversite öğrenimim boyunca bilgi birikimimde, donanımda büyük katkıları olan üniversite hocalarıma, benim kadar emeği geçen arkadaşım Murat YILDIRIM, Özge KUZGUN, ve Ozan YÖRÖK, maddi manevi her zaman her koşulda yanımda olan varlıklarını hissetmemle bile mutlu ve güvende hissettiğim, annem, Embiye GARİP, babam Salih GARİP, ablam Gültem GARİP, eşim, Pelin GARİP, eş, dost ve tüm sevdiklerime sonsuz saygı, sevgi, Őükran ve teşekkürlerimi sunuyorum. İyi ki varsınız.

Tezimin oluşmasında katkı sağlayan Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimine NKUBAP.01.YL.18.151 numaralı proje ile desteklerinden dolayı ayrıca TEŐEKKÖR ederim.

ÖZGEÇMİŞ

21/11/1984 yılında Kırklareli Devlet Hastanesinde doğdu. 1992- 1997 yılları arasında Atatürk ilköğretim okulunda ilkokulu bitirdi. 1997- 2000 yılları arasında Talat Paşa ilköğretim okulunda ortaöğretimini bitirdi. 2000- 2003 yılları arasında Muratlı Endüstri Meslek Lisesini okudu. 2003- 2005 yılları arasında Trakya Üniversitesi Muratlı Meslek Yüksek Okulunda okudu. 2006- 2011 yılları arasında Lisansını Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. 2017 yılında Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.