



**GRAFEN OKSİT/POLİPİROL/POLİVİNİL ALKOL  
NANOKOMPOZİT VE TÜREVLERİNİN NANOFİBER  
SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ UYGULAMALARI**

**Yeliz YÜRÜK**

**Yüksek Lisans Tezi**

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

**2020**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GRAFEN OKSİT/POLİPİROL/POLİVİNİL ALKOL NANOKOMPOZİT  
VE TÜREVLERİNİN NANOFİBER SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ  
UYGULAMALARI**

**Yeliz YÜRÜK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Prof. Dr. Murat ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2020**

**Her hakkı saklıdır.**



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

Yeliz YÜRÜK

İMZA



Bu tez BAP tarafından NKUBAP.01.ÖNAP.19.213 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Prof. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Yeliz Yürük tarafından hazırlanan “Grafen Oksit/Polipirol/Polivinil Alkol Nanokompozit ve Türevlerinin Nanofiber Süperkapasitör Cihaz Uygulamaları” başlıklı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından 08.10.2020 tarihinde Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Üye : Ünvan Ad SOYAD

*İmza:*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç.Dr. Bahar UYMAZ  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans

GRAFEN OKSİT/POLİPİROL/POLİVİNİL ALKOL NANOKOMPOZİT VE  
TÜREVLERİNİN NANOFİBER SÜPERKAPASİTÖR CİHAZ UYGULAMALARI

**Yeliz YÜRÜK**

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat ATEŞ

Bu çalışmada süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak geniş yüzey alanlarına ve yüksek spesifik kapasitans değerlerine ulaşmak amacıyla nanolif yapıların kullanılması tercih edilmiştir. Elektrot materyali olarak kullanılacak olan bu kompozit nanolifleri üretmek için en etkin yöntem olan elektrospın yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemde, hazırlanan polimer kompozit şırınganın içine yerleştirilir ve şırınga ucuna 25 kV'a kadar gerilim uygulanır. Besleyici ünitedeki şırınganın ucunda duran polimer damlası kritik bir voltaj değerine kadar küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda ise polimer damlası koni biçimini alır ve voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte koni ucundan bir jet fışkırır. Bu jette besleme ünitesine belli bir mesafe uzağına yerleştirilen toplayıcı levhaya doğru farklı yollar izleyerek ilerler ve nanofiber yapıları oluşturulmuştur. Bu yöntemde kullanılan GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/PVA/KS, rGO/PPy/PVA/KS malzemelerin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş ve termogravimetrik analiz (TGA-DTA), BET yüzey analizi, taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı X ışınları analizi (SEM-EDX), Raman spektroskopisi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), X ışınları kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskopu (AFM), katı iletkenlik gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca, devre modeli analizi ile devre parametreleri incelenmiştir. Sentezlenen malzemeler iki elektrot sistemli 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile süperkapasitör cihaz oluşturulmuştur. Cihaz performans testleri 3 farklı methodla döngüsel voltametri (CV), galvanostatik şarj/deşarj (GCD), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile test edilmiştir. Ayrıca, spesifik kapasitans (C<sub>sp</sub>), enerji ve güç yoğunlukları, süperkapasitör cihazın stabilite testlerinden sonra kapasitans koruma değerleri bu tezde raporlandı.

**Anahtar Kelimeler:** Nanolif, Süperkapasitör, Elektrospın, İletken polimer, Grafen.

2020, 133 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### NANOFIBER SUPERCAPACITOR DEVICE APPLICATIONS OF GRAPHENE OXIDE/POLYPYRROLE/POLYVINYL ALCOHOL NANOCOMPOSITE AND THEIR DERIVATIVES

**Yeliz YÜRÜK**

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ATEŞ

In this study, it was preferred to use nanofiber structures as electrodes for supercapacitors to reach large surface areas and high specific capacitance values. These nanofiber structures were produced by electrospinning method, which is the most effective method for the production of polymer-based nanofibers. In this method, the prepared composite material is placed a syringe and applied to 25 kV voltage to fabricate carbon based nanofiber structures. The composite drop at the tip of the syringe in the feeder unit is found spherically up to a critical voltage value. As soon as the potential difference applied reaches a threshold value, the composite drop takes the form of a cone, and with a very small increase in voltage, a jet burst from the cone tip. In this jet, it follows different paths towards the collector plate placed a certain distance away from the feeding unit and its composite nanofiber structures are obtained. GO, rGO, PPy, GO/PPy/CB, rGO/PPy/CB, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/PVA/CB, rGO/PPy/PVA/CB materials have been successfully synthesized and characterized by thermogravimetric analysis (TGA-DTA), BET surface analysis, scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and solid state conductivity. In addition, circuit model analysis have been performed to understand circuit parameters. The composite materials have been tested in the two electrode system in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution via three different methods: Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Furthermore, the specific capacitance ( $C_{sp}$ ), energy and power densities, capacitance retention values after long-term stability tests of supercapacitor devices were reported in this thesis.

**Keywords:** Nanofiber, Supercapacitor, Electrospinning, Conductive polymer, Graphene.

**2020, 133 pages**

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR</b> .....	<b>xv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>xvii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Süperkapasitörler .....	3
2.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EÇKK).....	4
2.1.2. Yalancı Kapasitörler .....	4
2.1.3. Hibrit Kapasitörler .....	5
2.1.4. Süperkapasitör Cihaz Yapımı .....	5
2.2. Nanokompozit Fiber Yapılar .....	7
2.2.1. Karbon Siyahı .....	8
2.2.2. Grafen Oksit.....	9
2.2.3. Polivinil Alkol .....	9
2.2.4. PoripiroL.....	10
2.3. Elektrospin Metodu .....	10
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>13</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal .....	13
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	13
3.3. Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler .....	13
3.3.1. CV Metodu .....	13
3.3.2. GCD Metodu .....	15
3.3.3. EIS Metodu .....	15
3.3.4. Stabilite Metodu.....	16
3.4. Nanokompozitlerin Sentezi .....	16
3.4.1. Grafen oksit (GO) sentezi .....	16
3.4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi.....	17



3.4.3. Polipirol (PPy) Sentezi .....	17
3.4.4. %10'luk PVA Çözeltisinin Hazırlanması .....	18
3.4.5. GO/PPy/KS Sentezi.....	18
3.4.6. rGO/PPy/KS Sentezi .....	19
3.4.7. GO/PPy/PVA Sentezi.....	19
3.4.8. rGO/PPy/PVA Sentezi .....	19
3.4.9. GO/PPy/KS/PVA Sentezi .....	19
3.4.10. rGO/PPy/KS/PVA Sentezi .....	20
3.4.11. Nanokompozit Yapılardan Nanofiber Yapıların Elde Edilişi.....	20
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....</b>	<b>21</b>
4.1. GO'nun Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri.....	21
4.1.1. SEM - EDX Analizi.....	21
4.1.2. BET Analizi .....	22
4.1.3. TGA-DTA Analizi.....	23
4.1.4. FTIR-ATR Analizi.....	24
4.1.5. Raman Analizi .....	24
4.1.6. XRD Analizi .....	25
4.1.7. AFM Analizi .....	25
4.1.8. CV Analizi .....	26
4.1.9. GCD Analizi .....	27
4.1.10. EIS Analizi.....	27
4.1.11. Stabilite Analizi .....	28
4.2. rGO'nun Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri.....	29
4.2.1. SEM - EDX Analizi.....	29
4.2.2. BET Analizi .....	30
4.2.3. TGA-DTA Analizi.....	31
4.2.4. FTIR-ATR Analizi.....	32
4.2.5. Raman Analizi .....	33
4.2.6. XRD Analizi .....	33
4.2.7. AFM Analizi.....	34
4.2.8. CV Analizi .....	34
4.2.9. GCD Analizi .....	35
4.2.10. EIS Analizi.....	36

4.2.11. Stabilite Analizi .....	37
4.3. PPy'ün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri .....	38
4.3.1. SEM - EDX Analizi.....	38
4.3.2. BET Analizi.....	39
4.3.3. TGA-DTA Analizi.....	40
4.3.4. FTIR-ATR Analizi.....	40
4.3.5. Raman Analizi .....	41
4.3.6. XRD Analizi .....	41
4.3.7. AFM Analizi.....	42
4.3.8. CV Analizi.....	42
4.3.9. GCD Analizi .....	43
4.3.10. EIS Analizi.....	44
4.3.11. Stabilite Analizi .....	45
4.4. GO/PPy/KS'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri .....	46
4.4.1. SEM - EDX Analizi.....	46
4.4.2. BET Analizi.....	47
4.4.3. TGA-DTA Analizi.....	48
4.4.4. FTIR-ATR Analizi.....	49
4.4.5. Raman Analizi .....	50
4.4.6. XRD Analizi .....	50
4.4.7. AFM Analizi.....	51
4.4.8. CV Analizi.....	51
4.4.9. GCD Analizi .....	52
4.4.10. EIS Analizi.....	52
4.4.11. Stabilite Analizi .....	53
4.5. rGO/PPy/KS'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri.....	54
4.5.1. SEM - EDX Analizi.....	54
4.5.2. BET Analizi.....	55
4.5.3. TGA-DTA Analizi.....	56
4.5.4. FTIR-ATR Analizi.....	57
4.5.5. Raman Analizi .....	58
4.5.6. XRD Analizi .....	58
4.5.7. AFM Analizi.....	59

4.5.8. CV Analizi .....	59
4.5.9. GCD Analizi .....	60
4.5.10. EIS Analizi.....	61
4.5.11. Stabilitte Analizi .....	62
4.6. GO/PPy/PVA ’ün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri .....	63
4.6.1. SEM - EDX Analizi.....	63
4.6.2. TGA-DTA Analizi.....	64
4.6.3. FTIR-ATR Analizi.....	65
4.6.4. Raman Analizi .....	65
4.6.5. XRD Analizi .....	66
4.6.6. AFM Analizi.....	66
4.6.7. CV Analizi .....	67
4.6.8. GCD Analizi .....	68
4.6.9. EIS Analizi.....	68
4.6.10. Stabilitte Analizi .....	69
4.7. rGO/PPy/PVA ’ün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri.....	70
4.7.1. SEM - EDX Analizi.....	70
4.7.2. TGA-DTA Analizi.....	71
4.7.3. FTIR-ATR Analizi.....	72
4.7.4. Raman Analizi .....	72
4.7.5. XRD Analizi .....	73
4.7.6. AFM Analizi .....	73
4.7.7. CV Analizi .....	74
4.7.8. GCD Analizi .....	75
4.7.9. EIS Analizi.....	75
4.7.10. Stabilitte Analizi .....	76
4.8. GO/PPy/KS/PVA ’nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri.....	77
4.8.1. SEM - EDX Analizi.....	77
4.8.2. TGA-DTA Analizi.....	78
4.8.3. FTIR-ATR Analizi.....	79
4.8.4. Raman Analizi .....	80
4.8.5. XRD Analizi .....	80
4.8.6. AFM Analizi.....	81

4.8.7. CV Analizi .....	81
4.8.8. GCD Analizi .....	82
4.8.9. EIS Analizi.....	83
4.8.10. Stabilité Analizi .....	84
4.9. rGO/PPy/KS/PVA'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri .....	85
4.9.1. SEM- EDX Analizi.....	85
4.9.2. TGA-DTA Analizi.....	86
4.9.3. FTIR-ATR Analizi.....	87
4.9.4. Raman Analizi .....	88
4.9.5. XRD Analizi .....	88
4.9.6. AFM Analizi.....	89
4.9.7. CV Analizi.....	89
4.9.8. GCD Analizi .....	90
4.9.9. EIS Analizi.....	91
4.9.10. Stabilité Analizi .....	92
4.10. Katı İletkenlik Analizi .....	92
4.11. Sentezlenen Nanokompozitlerin EIS Sonuçlarının Eşdeğer Devre Modelleri.....	93
4.11.1. Randles Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar .....	93
4.11.2. $LR_s(QR_{ct})$ Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar .....	95
4.11.3. $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$ Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar.....	97
<b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>	<b>101</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>103</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>115</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1. GO'nun ağırlıkça % bileşenleri.....	21
Çizelge 4.2. GO'in BET analizi değerleri. ....	23
Çizelge 4.3. rGO'nun ağırlıkça % bileşenleri. . ....	30
Çizelge 4.4. rGO'nun BET analizi değerleri. ....	31
Çizelge 4.5. PPy'ün ağırlıkça % bileşenleri. ....	38
Çizelge 4.6. PPy'ün BET analizi değerleri. ....	39
Çizelge 4.7. GO/PPy/KS nanokompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	46
Çizelge 4.8. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi değerleri.....	48
Çizelge 4.9. rGO/PPy/KS kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	55
Çizelge 4.10. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi değerleri. ....	56
Çizelge 4.11. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	63
Çizelge 4.12. rGO/PPy/PVA kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	71
Çizelge 4.13. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	78
Çizelge 4.14. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri. ....	85
Çizelge 4.15. Katı iletkenlik analizi literatür değerleri ve deneysel sonuçlar. ....	93
Çizelge 4.16. Randles devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar. ....	95
Çizelge 4.17. $LR_s(QR_{ct})$ devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar. ....	97
Çizelge 4.18. $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$ devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.....	100
Çizelge 5.1. Kullanılan maddelerin CV, GCD ve EIS sonuçları. ....	102

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Süperkapasitör cihaz yapımı. ....	6
Şekil 2.2. Süperkapasitör cihaz şeması. ....	7
Şekil 2.3. Pirolün polimerizasyonu. ....	10
Şekil 2.4. Taylor konisi ve jet oluşumu, a) Yarı küresel damlacığı, b) Kararlı jet. ....	11
Şekil 2.5. Elektrospin yöntemiyle nanofiber eldesi. ....	12
Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi. ....	17
Şekil 3.2. Grafen oksitin indirgenme reaksiyonu. ....	17
Şekil 3.3. Pirolün APS ilavesiyle gerçekleşen polimerizasyon görüntüsü. ....	18
Şekil 3.4. %10'luk PVA çözeltisi. ....	18
Şekil 3.5. Sentezlenen GO/PPy/KS/PVA nanokompoziti. ....	19
Şekil 4.1. GO'nun SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	21
Şekil 4.2. GO'nun EDX görüntüleri. ....	22
Şekil 4.3. GO'nun BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği. ....	22
Şekil 4.4. GO'nun TGA-DTA analizi grafikleri. ....	23
Şekil 4.5. GO'nun FTIR-ATR spektrumu. ....	24
Şekil 4.6. GO'nun Raman spektrumu. ....	24
Şekil 4.7. GO'nun XRD Spektrumu. ....	25
Şekil 4.8. GO'nun AFM görüntüsü. ....	26
Şekil 4.9. GO'nun 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	26
Şekil 4.10. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	27
Şekil 4.11. GO'ya ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	27
Şekil 4.12. GO'nun EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	28
Şekil 4.13. GO'nun stabilite grafiği. ....	29

Şekil 4.14. rGO'nun SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	29
Şekil 4.15. rGO'nun EDX görüntüleri. ....	30
Şekil 4.16. rGO'nun BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği. ....	31
Şekil 4.17. rGO'nun TGA-DTA analizi grafikleri. ....	32
Şekil 4.18. rGO'nun FTIR-ATR spektrumu. ....	32
Şekil 4.19. rGO'nun Raman spektrumu. ....	33
Şekil 4.20. rGO'nun XRD spektrumu. ....	34
Şekil 4.21. rGO'nun AFM görüntüsü. ....	34
Şekil 4.22. rGO'nun 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	35
Şekil 4.23. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	35
Şekil 4.24. rGO'ya ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	36
Şekil 4.25. rGO'nun EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	37
Şekil 4.26. rGO'nun stabilite grafiği. ....	37
Şekil 4.27. PPy'nin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	38
Şekil 4.28. PPy'nin EDX görüntüleri. ....	38
Şekil 4.29. PPy'nin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği. ....	39
Şekil 4.30. PPy'nin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	40
Şekil 4.31. PPy'nin FTIR-ATR spektrumu. ....	40
Şekil 4.32. PPy'nin Raman spektrumu. ....	41
Şekil 4.33. PPy'nin XRD Spektrumu. ....	42
Şekil 4.34. PPy'nin AFM görüntüsü. ....	42
Şekil 4.35. PPy'nin 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	43
Şekil 4.36. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	43
Şekil 4.37. PPy'ye ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	44

Şekil 4.38. PPy'nin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi b) Admittans grafiği c) Bode-magnitude eğrisi d) Bode-faz eğrisi. ....	45
Şekil 4.39. PPy'nin stabilite grafiği. ....	45
Şekil 4.40. GO/PPy/KS nanokompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	46
Şekil 4.41. GO/PPy/KS nanokompozitinin EDX görüntüleri. ....	47
Şekil 4.42. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağlı basınç grafiği. ....	47
Şekil 4.43. GO/PPy/KS nanokompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	49
Şekil 4.44. GO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	49
Şekil 4.45. GO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu. ....	50
Şekil 4.46. GO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu. ....	50
Şekil 4.47. GO/PPy/KS'nın AFM görüntüsü. ....	51
Şekil 4.48. GO/PPy/KS nanokompozitinin 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	51
Şekil 4.49. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	52
Şekil 4.50. GO/PPy/KS nanokompozitine ait; a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	52
Şekil 4.51. GO/PPy/KS nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	53
Şekil 4.52. GO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite grafiği. ....	54
Şekil 4.53. rGO/PPy/KS nanokompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	54
Şekil 4.54. rGO/PPy/KS kompozitinin EDX görüntüleri. ....	55
Şekil 4.55. rGO/PPy/KS kompozitinin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağlı basınç grafiği. ....	55
Şekil 4.56. rGO/PPy/KS nanokompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	56
Şekil 4.57. rGO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	57
Şekil 4.58. rGO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu. ....	58
Şekil 4.59. rGO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu. ....	59



Şekil 4.60. rGO/PPy/KS'nın AFM görüntüsü. ....	59
Şekil 4.61. rGO/PPy/KS nanokompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. .	60
Şekil 4.62. Spesifik kapasitans eğrisi. ....	60
Şekil 4.63. rGO/PPy/KS nanokompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	61
Şekil 4.64. rGO/PPy/KS nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitüde eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	62
Şekil 4.65. rGO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite grafiği. ....	62
Şekil 4.66. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	63
Şekil 4.67. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri. ....	64
Şekil 4.68. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	64
Şekil 4.69. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	65
Şekil 4.70. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu. ....	65
Şekil 4.71. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu. ....	66
Şekil 4.72. GO/PPy/PVA'nın AFM görüntüsü. ....	67
Şekil 4.73. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait 6-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	67
Şekil 4.74. Spesifik kapasitans eğrisi. ....	68
Şekil 4.75. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	68
Şekil 4.76. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitüde eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	69
Şekil 4.77. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği. ....	70
Şekil 4.78. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	70
Şekil 4.79. rGO/PPy/PVA kompozitinin EDX görüntüleri. ....	71
Şekil 4.80. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	71
Şekil 4.81. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	72

Şekil 4.82. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu. ....	72
Şekil 4.83. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu. ....	73
Şekil 4.84. rGO/PPy/PVA'nın AFM görüntüsü. ....	74
Şekil 4.85. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	74
Şekil 4.86. Spesifik kapasitans eğrisi. ....	75
Şekil 4.87. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	75
Şekil 4.88. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	76
Şekil 4.89. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği. ....	77
Şekil 4.90. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	77
Şekil 4.91. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri. ....	78
Şekil 4.92. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	78
Şekil 4.93. GO/PPy/KS/PVA kompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	79
Şekil 4.94. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu. ....	80
Şekil 4.95. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu. ....	81
Şekil 4.96. GO/PPy/KS/PVA'nın AFM görüntüsü. ....	81
Şekil 4.97. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	82
Şekil 4.98. Spesifik kapasitans eğrisi. ....	82
Şekil 4.99. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	83
Şekil 4.100. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	84
Şekil 4.101. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği. ....	84
Şekil 4.102. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi. ....	85

Şekil 4.103. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri. ....	86
Şekil 4.104. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri. ....	86
Şekil 4.105. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu. ....	87
Şekil 4.106. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu. ....	88
Şekil 4.107. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu. ....	89
Şekil 4.108. rGO/PPy/KS/PVA'nın AFM görüntüsü. ....	89
Şekil 4.109. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri. ....	90
Şekil 4.110. Spesifik kapasitans eğrisi. ....	90
Şekil 4.111. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi. ....	91
Şekil 4.112. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi. ....	92
Şekil 4.113. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği. ....	92
Şekil 4.114. ZSimpWin programı kullanılarak elde edilen Randles devre modeli. ....	94
Şekil 4.115. ZSimpWin programı kullanılarak elde edilen $LR_s(QR_{ct})$ devre modeli. ....	96
Şekil 4.116. ZSimpWin programı kullanılarak elde edilen $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$ devre modeli. ....	99

## SİMGELER ve KISALTMALAR

$\mu\text{l}$	: Mikrolitre
A	: Akım
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
APS	: Amonyum persülfat
BJH	: Barrett-Joyner Halenda
$C_{dl}$	: Çift katman kapasitans
CB	: Carbon black
cm	: Santimetre
CNF	: Karbon nanofiber
$C_{sp}$	: Spesifik kapasitans
CV	: Döngüsel voltametri
DI	: Deiyonize
dk	: Dakika
DMF	: Dimetil formamid
E	: Enerji yoğunluğu
EÇKK	: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
F	: Farad
FTIR	: Fourier-transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
GCD	: Galvanostatik şarj-deşarj
GO	: Grafen oksit
$\text{H}_2\text{O}_2$	: Hidrojen peroksit
$\text{H}_2\text{SO}_4$	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit

KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum permanganat
KS	: Karbon siyahı
kV	: Kilovolt
m	: Metre
M	: Molar
mV	: Milivolt
NaOH	: Sodyum hidroksit
nm	: Nanometre
P	: Güç yoğunluğu
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPy	: Polipirol
PVA	: Polivinil alkol
rGO	: İndirgenmiş grafenoksit
rpm	: Revolutions per minute
S	: Siemens
SEM	: Taramalı elektron mikroskopi
SnO <sub>2</sub>	: Kalay oksit
TGA-DTA	: Termal-Gravimetrik analiz
V	: Volt
XRD	: X-ray kırınımı

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan ve verdiği her bilginin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer hocam; Prof. Dr. Murat ATEŞ'e, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana maddi ve manevi destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin oluşmasında katkı sağlayan NKUBAP.01.ÖNAP.19.213 numaralı proje ile BAP'a desteklerinden dolayı ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim, 2020

Yeliz YÜRÜK

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, grafitten başlayarak grafen oksit (GO) sentezi, indirgenmiş grafen oksit (rGO), polipirol sentezi ve malzemeye iletkenlik kazandıracak karbon siyahı ve viskozite ile birlikte fiber yapı oluşumunu sağlayan polivinil alkol (PVA) ile 6 farklı kompozitin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen nanokompozitler FTIR-ATR, Raman, XRD, SEM-EDX, TGA-DTA, AFM, katı iletkenlik ve BET yüzey analizi ile karakterize edildi.

Sentezlenen bu nanokompozitlerden PVA'lı olan nanokompozitler aktif elektrot malzemesi olarak kullanılmadan önce elektrospin tekniği ile nanofiber yapılaraya dönüştürülerek 2 elektrot sistemli süperkapasitör cihazlarında elektrot malzemesi olarak kullanıldı ve spesifik kapasitansları ( $C_{sp}$ ) yük ve enerji yoğunlukları ile stabilite ölçümleri alındı. Ayrıca süperkapasitör cihazların enerji-güç performansları (Ragon) grafikleri ile optimum koşullardaki ZSimpWin devre programları ile 3 farklı devre ( $R_s(CR_{ct})$ ,  $LR_s(QR_{ct})$ ,  $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$ ) analizleri yapılmıştır.

Gerçekleştirilen çalışma süperkapasitör cihaz uygulamaları yanında, yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı ve elektro-katalitik aktiviteye sahip olmalarından dolayı güneş pili, yakıt hücresi, korozyon gibi farklı konularda yeni proje oluşturulmasının altyapısını oluşturabilecek potansiyele sahiptir.

## 1. GİRİŞ

Piyasada bulunan elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EÇKK'ler), elektrot malzemesi olarak 500 - 3.000 m<sup>2</sup>/g aralığında belirli yüzey alanlarına sahip aktif karbonları kullanır (Lu, Wang, Favier ve Pinna, 2017). Bunlar, elektrot ve elektrolit ara yüzeylerinde oluşan bir çift katmanlı şarj tabakası yoluyla elektrik enerjisini depolar. EÇKK'lerde spesifik kapasitans genellikle aktif elektrot yüzey alanı ve malzemenin aktivitesi ile sınırlıdır, hız kapasitesi ise elektrotların elektriksel iletkenliği ve kütle taşıma özellikleri ile kontrol edilir (Javalakshmi ve Balasub-Ramanian, 2008). Geleneksel aktif karbonların yanı sıra, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler (CNF'ler), grafen, karbon aerogeller ve karbon küreler gibi EÇKK'lerde kullanılmak üzere diğer birçok karbonlu malzeme kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Qian, Kucernak, Greenhalgh, Bismarck ve Shaffer, 2013). CNF'ler de yüksek yüzey alanları, düşük maliyetli oluşları, sentez kolaylığı ve esnek yapıları nedeniyle EÇKK'lerde kullanım için incelenmiştir (Peng, Jin, Li, Srinivasan, Ramakrishna ve Chen, 2016).

Son yıllarda CNF'ler oluşturmak için düşük maliyetli, ölçeklenebilir ve basit bir üretim tekniği olan elektrospin tekniği de geniş çapta incelenmiştir ve spinneret tasarımı, toplama yöntemi, eğirme koşulları ve başlatıcı değiştirilerek nanofiber yapı kontrol edilebilir (Inagaki, Yang ve Kang, 2012). Elektrospin CNF elektrotlarının performansını arttırmak için çoklu stratejiler geliştirilmiş ve elektrokimyasal performansa ulaşmak için içi boş veya çok gözenekli nanofiberlerin kullanılması üzerinde çalışılmıştır (Chen, Lu, Yu ve David, 2017). Elektrospin yöntemi ile elde edilen nanofiber morfolojinin, yüksek gözenekli, geniş yüzey alanı ve daha iyi elektron hareketliliği nedeniyle tüm nano yapılar arasında en iyi olduğu bilinmektedir (Tran ve Kalra, 2013). PPy çözünmez bir iletken polimer olmasına rağmen, onu PVA ile birleştirmek elektrospin için gerekli viskoz bir çözeltinin oluşmasına yardımcı olur. Bu tam PPy dispersiyonu, PVA'nın hidroksil yan grupları tarafından sağlanan hidrojen bağı oluşumu ve aktif alanların varlığından kaynaklanmaktadır (Ghobadi, Sadighikia, Papila, Cebeci ve Gursel, 2015). Nanofiber morfolojileri ile birlikte PVA matrisinde PPy ve GO'nun konstrüktif takviyesi, enerji depolaması için mükemmel bir nanokompozit sağlar.

Burada süperkapasitör elektrot uygulamaları için elektrospin ile hazırlanan GO/PPy/PVA kompozit nanofiberlere dayanan bir çalışma sunuyoruz. GO/PPy/PVA nanofiberlerin süperkapasitif davranışı, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolitinde döngüsel voltametri (CV) kullanılarak incelendi. rGO/PPy/KS/PVA nanofiberleri, rGO/PPy/KS'ye kıyasla yüksek özgül



kapasitans sergiler. Sonuçlar, elde edilen rGO/PPy/KS/PVA nanofiberinin sperkapasitrlerdeki elektrot malzemesi için uygun bir aday olduğunu göstermektedir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler, sıradan kapasitörlere göre daha tatmin edici enerji yoğunluğu; pillere kıyasla ise daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptirler (Jhoa, Lin, Yeh, Wu, Tsai ve Hsieh, 2015). Enerjiyi statik olarak depolayan süperkapasitörler diğer enerji depolama sistemlerine kıyasla hızlı şarj edilebilme ve uzun ömürlü olma özelliğine sahiptir. Süperkapasitörlerin öne çıkan diğer özellikleri; hızlı şarj-deşarj özelliği, yüksek güç yoğunluğu, yüksek hız kapasitesi, geniş çalışma sıcaklıklarına sahip olmaları ve sıradan kondansatörler ile bataryalar arasındaki boşluğu doldurabilmesidir (Simon ve Gogotsi, 2008).

Sanayi Devrimi'nden bu yana, ülkenin sosyal ve ekonomik refahı, kolayca erişilebilir bir karbon kaynağı olarak fosil kaynaklarının (kömür, gaz ve petrol) yoğun tüketimine bağlı olmuştur (Kuhns ve Shaw, 2018; Chu, Cui ve Liu, 2017). Fosil yakıtlardan gelen toplam dünya enerji talebinin 2012 itibariyle 13.731 milyar ton petrol eşdeğeri (BTOE) olduğu tahmin edilmektedir ve 2035'te 18.30 milyar BTOE'ye yaklaşması beklenmektedir (Singh vd., 2015). Ayrıca, dünya çapında büyük miktarda fosil yakıt tüketimi doğal olarak karbon birikimine neden olmuştur (Piao vd., 2009; Gonenc ve Scholtens, 2017). Antropojenik aktivitelerden kaynaklanan CO<sub>2</sub>, sera gazlarına önemli çevresel değişikliklere neden olan en önemli faktördür (Karl ve Trenberth, 2003; Trancoso, Larsen, Mc-Vicar, Phinn ve Mc-Alpine, 2017). Bu nedenle, 2007 yılında Birleşmiş Milletler tarafından karbon envanterinde küresel ölçekte dengesizliği gidermek için stratejik bir kılavuz önerilmiştir (Anonim 2007). Bu çabalara paralel olarak, birçok çalışma fosil kaynak tüketiminin nasıl kısıtlanacağını düşünmüştür (Milano vd., 2016; Dunn, Calais, Lee ve Pryor, 2018). Bu azaltma stratejilerinin bir parçası olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi de kapsamlı bir şekilde takip edilmiştir (Sabonnadiere, 2010; Mc-Kone, Di-Salvo ve Abruna, 2017). Biyoyakıtlar dışında, yenilenebilir enerjilerin çoğu elektrik enerjisi olarak sağlanır. Bu nedenle, piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal süperkapasitörler dahil olmak üzere elektrokimyasal depolama için güvenilir bir teknik için büyük talep vardır (Tasnin ve Saikia, 2018). Özellikle, Süperkapasitörler hızlı depolama yetenekleri ve gelişmiş döngüsel kararlılıkları nedeniyle pillerden daha fazla çalışma alanına sahiptirler. Sonuç olarak, Süperkapasitörler hibrit araçlar, vinçler, trenler ve asansörler gibi uygulamalar için gelişmiş güç verimliliği ve daha uzun çevrim ömrü sunmak için enerji depolama aracı olarak kullanılabilirler (Song, Hou, Hofmann, Li ve Ouvang, 2017; Kerns, 2015).

Süperkapasitörlerin performansı, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri, elektrolit seçimi ve elektrotların potansiyel penceresi gibi birçok faktörden önemli ölçüde etkilenir (Zhang ve Pan, 2015). Bu nedenle, karbon bazlı malzemeler, yüzey alanı ve elektriksel özelliklerinden dolayı süperkapasitörlerde elektrot malzemesi olarak uzun zamandır kullanılmaktadır ve elektrotların performansı, kullanılan malzemenin fiziksel (yüzey alanı ve gözenek yapısı) ve kimyasal (yüzeydeki fonksiyonel gruplar) özellikleri ile doğrudan ilişkilidir (Pandolfo ve Hollenkamp, 2006).

Süperkapasitörler için enerji depolama mekanizması, üç tip kapasitif davranış kullanılarak açıklanabilir:

1. Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EÇKK), elektrot ara yüzünde biriken saf elektrik yükünü kullanır.
2. Yalancı (pseudo) kapasitörler hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarına sahiptirler.
3. Hibrit kapasitörler her iki mekanizmadan da yararlanır.

### **2.1.1. Elektrokimyasal Çift Katmanlı Kapasitörler (EÇKK)**

Bir elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörde (EÇKK), elektrik enerjisi, elektrotların yüzeyinde çift katmanlı bir elektrolit iyonunun üretilmesinin bir sonucu olarak depolanır. Elektrot elektrolit arayüzünde üretilen çift katman, gibi fiziksel olarak elektrik yüklerini depolar. Şarj işlemi sırasında, elektronlar uygulanan harici voltajın bir sonucu olarak negatif elektrottan (anot) pozitif elektroda (katoda) gider (Sarno, 2019). EÇKK'ler, maksimum etkili yüzey alanı ve çok küçük yük ayırma mesafeleri nedeniyle geleneksel kapasitörlerden daha yüksek enerji yoğunluğu sergiler. EÇKK'ler, geleneksel kapasitörlerde kullanılan dielektrik ortam yerine elektrotlar arasında bir elektrolit (KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi) içerir.

### **2.1.2. Yalancı Kapasitörler**

Yalancı kapasitörlerin mekanizması, tersinir veya geri döndürülemeyen bir Faradaik yük sürecine (elektrot arayüzü üzerinden bir kimyasal türün yükseltgenmesi veya indirgenmesi yoluyla elektron transferi) dayanmaktadır. Tersinir işlemde, kimyasal reaksiyonlar (oksidasyon/indirgeme) sırasında yeni kimyasal türler üretilmez ve geri dönüşü olmayan Faradaik işlemde yeni türler üretilir. Özellikle, yalancı kapasitif malzemelerin tepkisi, çift katmanlı kapasitörlerin tepkisi ile aynıdır. Kinetik olarak, elektroanalitik deneyler

yalancı kapasitör malzemelerini pil tipi malzemelerden ayırmaya imkan verir. Örneğin, yalancı kapasitör elektrotları, geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonları ve iletken polimerlerde tersinir katkı/de-doping ile ayırt edilir. Bu elektrotları oluşturmak için en yaygın olarak kullanılan malzemeler karbonlar ve metal oksitlerdir (Miller ve Simon, 2008; Naoi ve Simon, 2008). Yalancı kapasitör, bir EÇKK'nin kapasitansından çok kat (10-100) daha büyük olabilir. Ancak güç performansı bir EÇKK'den daha düşüktür, çünkü daha yavaş Faradaik mekanizma şarj ve deşarj sırasında büzülme ve şişme gösterir, bu da düşük çevrim ömrü ve mekanik stabiliteye yol açar (Zhu, Wang, Sun, Li ve Li, 2011).

### **2.1.3. Hibrit Kapasitörler**

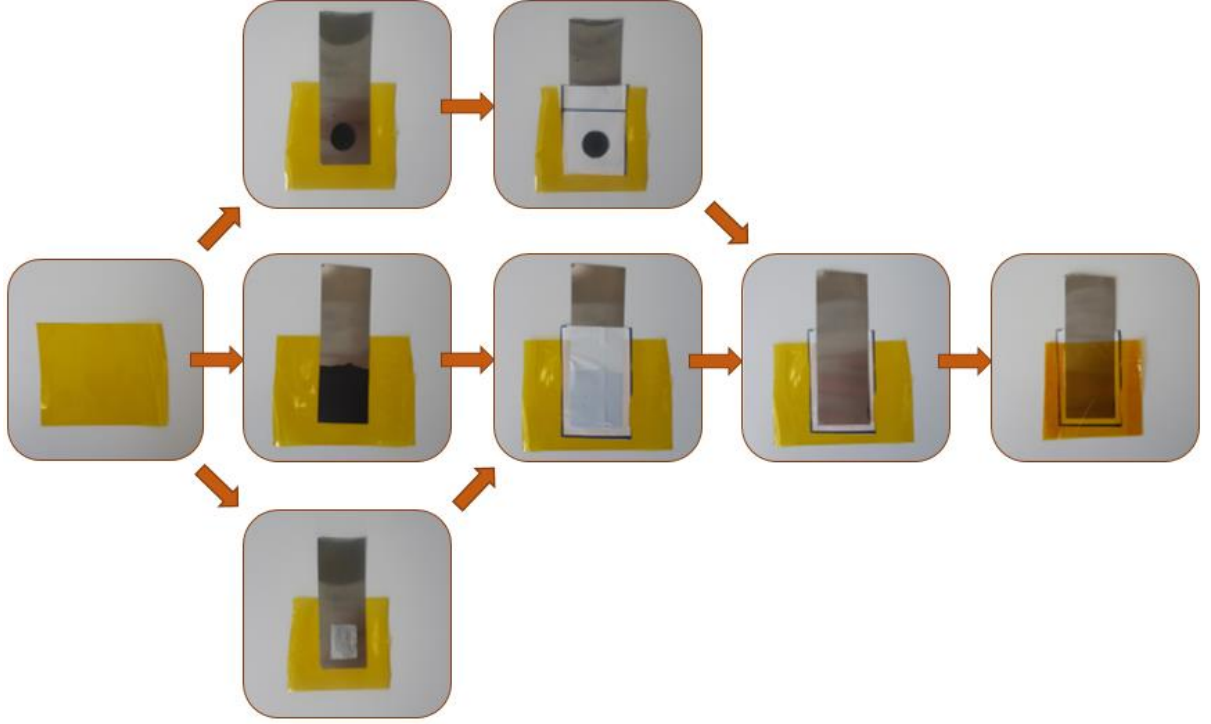
Süperkapasitörler, piller ve kapasitörler arasında EÇKK'ler ve yalancı kapasitörler olarak kategorize edilebilen bir orta zemini temsil eder. İki farklı yük depolama mekanizmasında (faradaik ve faradaik olmayan) çalışabilen iki farklı malzeme elektrottan oluşurlar. Temel fark yük depolama mekanizmalarında yatmaktadır; EÇKK'lerde elektrotlar üzerinde kimyasal reaksiyon meydana gelmezken, elektrot / elektrolit arayüzünde yükler oluşur. Aksine, yalancı kapasitörler, elektrot yüzeyinin yakınında meydana gelmesi için redoks reaksiyonlarını teşvik ettikleri için EÇKK'lere kıyasla daha yüksek kapasitans sergilerler. Spesifik kapasitans değerlerini arttırmak için etkili bir yöntem olarak, elektroaktif malzeme sentezini nano-boyut ve/veya gözenekli elektrot malzemesi olarak düşünebiliriz. Alternatif yaklaşım olarak, toplam hücre voltajını arttırmak için potansiyel boşluğu kullanabilen iki tip asimetrik/hibrit süperkapasitör oluşturmaktır; yani, pozitif ve negatif elektrotlar sırasıyla yalancı kapasitör ve EÇKK materyali tarafından yapılır (Raza vd., 2018).

### **2.1.4. Süperkapasitör Cihaz Yapımı**

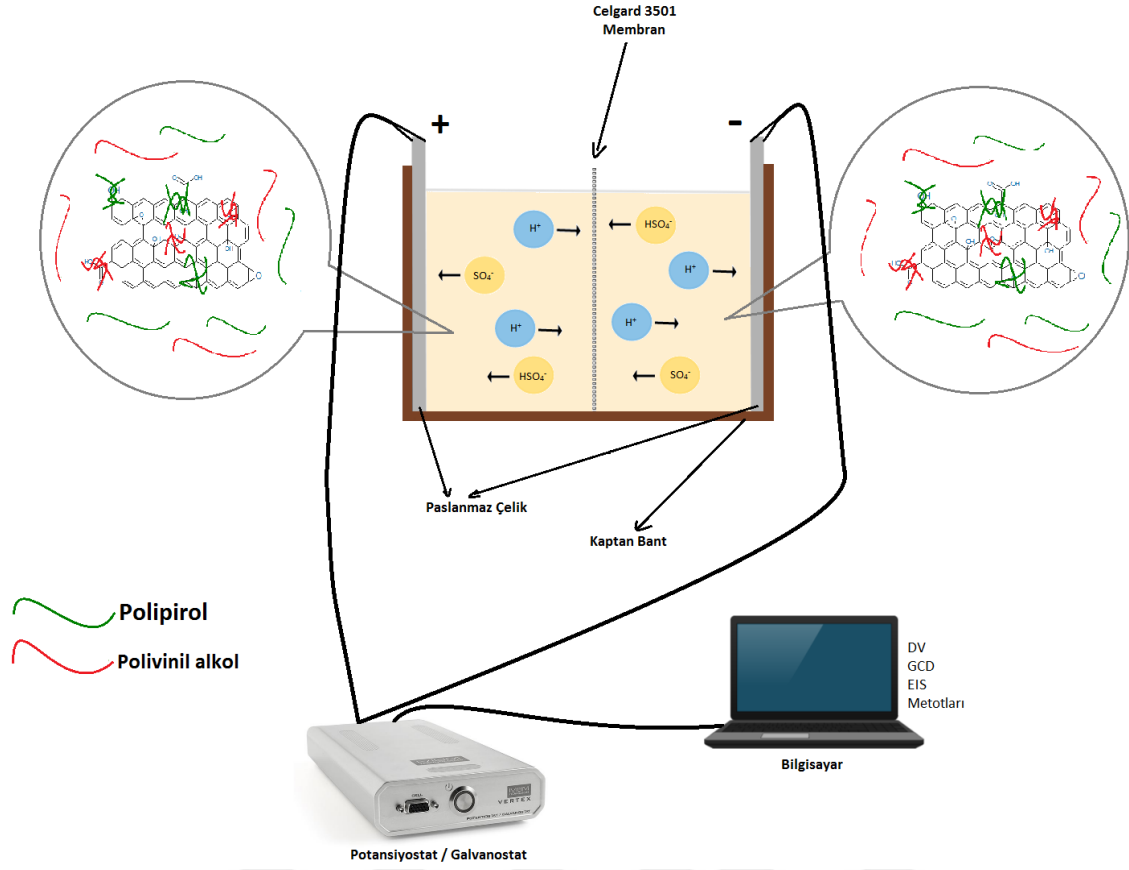
Süperkapasitör iki elektrot, bir membran ve bir elektrolitten oluşturulmuş olup 3 farklı yöntemle (CV, GCD, EIS) elektrokimyasal performans testler ölçülmüştür. Depolanan elektrik enerjisinin miktarı elektrodun yüzeyine ve elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektrotlar iyonların geçişine izin veren ama elektriksel bağlantının olmadığı membran ile ayrılmıştır. Bu amaçla çalışma ve yardımcı elektrotlar birbirinden Celgard 3501 membran ile ayrılmıştır. Kullanılan 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ise ortama Helmholtz bölgesinde iyon hareketi katkıları ve bu iyonların elektrotlar arasındaki hareketliliği nedeniyle elektriksel iletkenlik sağlar. Tez çalışmamızda 2 elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ve diğer elektrot olarak referans elektrot ise yardımcı elektrot ile birbirine bağlanmıştır. Literatürde

polipropilenden yapılmış membranlar kullanıldığı rapor edilmiştir (Cetinkaya, Uysal ve Akbulut, 2015).

Süperkapasitör cihaz yapımında elektrot malzemesi 3 farklı formda kullanılarak çalışılmıştır. Bunlar pelet, sıvama ve nanofiber yüzeyden alınan kesittir. Bu elektrotlar kullanılarak hazırlanan süperkapasitör görselleri sırasıyla Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Süperkapasitör cihaz yapımı.



Şekil 2.2. Süperkapasitör cihaz şeması.

Elektrokimyasal ölçümler (CV, GCD ve EIS) araştırma laboratuvarlarımızda mevcut olan Ivium-Vertex ve Parstat 2273 model potansiyostat/galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2.2. Nanokompozit Fiber Yapılar

Nanokompozitler, temel olarak çok sayıda nano malzemenin birleşimi veya başka bir yığın malzemeye dahil edilen nanomalzemeler olarak adlandırılabilir (Thostenson, Li ve Chou, 2005). Nanokompozitler, yapıları sıfır ile üç boyutlu olarak değişebilen ve uzunluk skalalarında genellikle 100 nm'den küçük boyuta sahip olan malzemelerdir (Hasnain ve Nayak, 2019). Farklı nanokompozit çeşitlerini imal etmek veya sentezlemek için çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Nanokompozitlerin üretimine veya sentezine yönelik önemli ve yaygın kullanılan yaklaşımlar arasında fiziksel olarak karıştırma, film dökümü, yerinde hazırlama, iyonotropik jelleşme, daldırma yoluyla kaplama, tekrar çöktürme, kovalent bağlanma, koloidal düzenek, kat-tabaka düzeneği ve elektrospinleme bulunur (Zheng, Monty ve Linhardt, 2015). Malzemelerin fiziksel ve elektriksel özelliklerini güçlendirmek için güçlendirici malzemeler kullanılır. Güçlendirici malzemeler inorganik malzemelerden

(örneğin metaller, metal oksitler, diğer inorganik bileşenler), liflerden (örneğin, elektrospin lifleri, karbon nanotüpler, vb.) veya tabakalardan (örneğin, dökülmüş kil yığınları) oluşabilir (Kasirga, Oral ve Caner, 2012; Hu, Chen, Yang, Li ve Wang, 2014). Elektrospin metodu kullanılarak elde edilen nanokompozitlerin literatür çalışmaları incelenmiştir (Tian, Lu, Li ve Wang, 2020). Bu çalışmada ise GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/PVA/KS, rGO/PPy/PVA/KS polimer ve kompozitlerin nanokompoziti sentezlenerek, elektrospin metodu ile nanofiber yapının oluşturulması amaçlanmıştır.

### 2.2.1. Karbon Siyahı

Karbon siyahı (KS), düşük maliyet, yüksek elektrik iletkenliği ve küçük boyutu nedeniyle kauçuklarda dolgu maddesi, elektrot malzemelerinde iletken katkı maddesi ve katalizör destekleri olarak yaygın olarak kullanılan bir tür geleneksel malzemedir (Ban, Malek, Huang ve Liu, 2011; Huang, 2002; Park ve Kim, 2013; Zha, Xiong ve Wang, 2015; Kang, Kim, Lee ve Roh, 2013). Bununla birlikte, düşük özgül yüzey alanı nedeniyle sınırlı kapasitans nedeniyle süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak çoğunlukla tek başına uygulanmaz. KS, karbonca zengin öncülerin pirolizi ile hazırlanır (Fan vd., 2019).

Literatürde, KS nanoparçacıkları (50 nm) içeren polivinildien florür ve polivinilpirolidon polimerlerine, süperkapasitörlü ayırıcılar için nanolifli zarların imal edilmesi amacıyla elektrospin metodu uygulandı (Jabbarnia, Khan, Ghazinezami ve Asmatulu, 2016). KS tozlarından elde edilen fonksiyonel kompozitler lityum iyon pilleri (Narayanan, Mugele ve Duits, 2017), biyosensörler (Philips, Al-Ahmadi, Potts, Claypole ve Deganello, 2017), elastomerler (Steinhauser Möwes ve Klüppel, 2016) gibi farklı uygulama alanlarında kullanılırlar. KS kolay ulaşılabilirlik, düşük maliyet (Crouch Cwell, Haskins, Pittson ve Hart, 2005), yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik ve kimyasal stabilite, iyi elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip bir malzemedir (Zha vd., 2015). KS'nın kuru toz iletkenliği  $10^{-1}$ - $10^2$  Scm<sup>-1</sup> (Zhang, Liu, Wang ve Wu, 2017), spesifik yüzey alanı ise 28 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ile 1.690 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> arasında değiştiği bulunmuştur (Beck, Dolata, Grivei ve Probst, 2001). Bu özellikleri KS'nın enerji depolama sistemlerinde kullanımını destekler. 2017 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise poliakrilonitril elektrospin metodu kullanılarak karbon fiberler oluşturulmuş ve bu karbon fiberler Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> metal oksidi ile dekore edilmişlerdir (Samuel vd., 2017).

### 2.2.2. Grafen Oksit

Grafen oksit, 19. yy başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. Bu yöntemler, kuvvetli asit ve oksidantlar ile grafitin oksidasyonu işlemine dayanmaktadır. Oksidasyonun derecesi kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir (Park ve Ruoff, 2009; Kim, Abdala ve Macosko, 2010; Menchaca-Compos vd., 2013). Ancak, GO üretim yöntemlerinde toksik kimyasallar kullanılmakta ve proses esnasında zehirli gaz ortaya çıkmaktadır. Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır (Topcu, 2012; Marcano vd., 2010; Arbuzov, Tarasov ve Muradyan, 2012). Hummers metodu ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girdirilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olur (Wang vd., 2013; Ke vd., 2014; Hu, Yu, Wang, Zhou ve Song, 2015).

GO'nun çözücülerde kolaylıkla disperse olması, dielektrik özelliği, şeffaflığı, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve üstün mekanik özellikleri sebebiyle kullanım alanları gün geçtikçe genişlemektedir. Diğer yandan hidrofilik özellikli GO'da  $sp^2$  bağlarının bozulması sebebiyle elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir (Park ve Ruoff, 2009; Marcano vd., 2010).

Tercih ettiğimiz yöntem olan Modifiye Hummers yöntemiyle daha fazla miktarda grafen üretilmekte ve maliyeti de daha düşük olmaktadır.

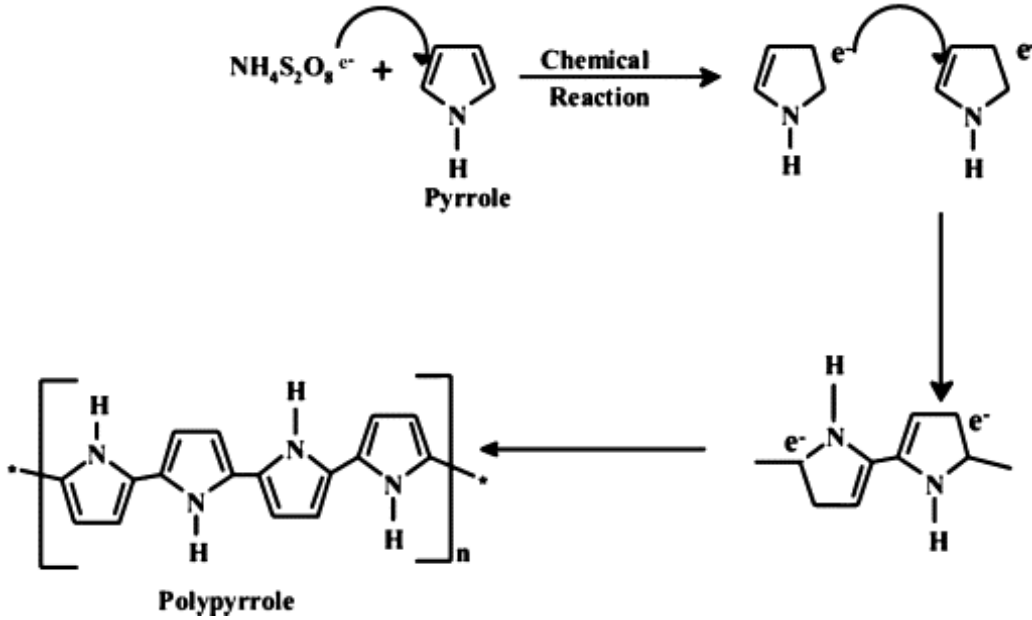
### 2.2.3. Polivinil Alkol

Yüksek suda çözünürlüğü ve işlenebilirliği ile bilinen polivinil alkol (PVA), diğer malzemeler için matris olarak işlev görebilen bir polimerdir (Chuangchote, Sirivat ve Supaphol, 2007). 85.000-124.000 g/mol molekül ağırlığına sahip PVA, gümüş nanopartikülleri ile kaplandıktan sonra elektrospin işlemine tabii tutularak nanofiber yapı elde edilmesi sağlandı (Aktürk, Taygun, Güler, Goller ve Küçükbayrak, 2019).



## 2.2.4. Poripirol

Yüksek iletkenlik, yüksek termal kararlılık, hızlı şarj/deşarj, düşük maliyet ve yüksek enerji yoğunluğu gibi polipirolün (PPy) benzersiz özelliklerindedir. Ek olarak, bu monomer suda çözünür ve ticari olarak temin edilebilir. Bir elektrot malzemesi olarak PPy'nin çeşitli uygulamalarından kaynaklanan başlıca avantajlar, yüksek enerji yoğunluğu, tersinir elektrokimyasal doping/dedoping ve kolay elektrokimyasal işlenebilirliğidir. Yapılan bir çalışmada SnO<sub>2</sub>/PPy nanokompoziti elektrospin metodu ile hazırlanmış ve nanofiber yapı elde edilmiştir (Beniwal ve Meharwal, 2019). PVA/PPy montmorillonit kil nanolifleri elektrospin metodu ile hazırlanmıştır (Júnior, Dos Silva ve De Aguiar, 2019).



Şekil 2.3. Pirolün polimerizasyonu (Dubal, Pontil, Jagadale ve Lokhande, 2011).

## 2.3. Elektrospin Metodu

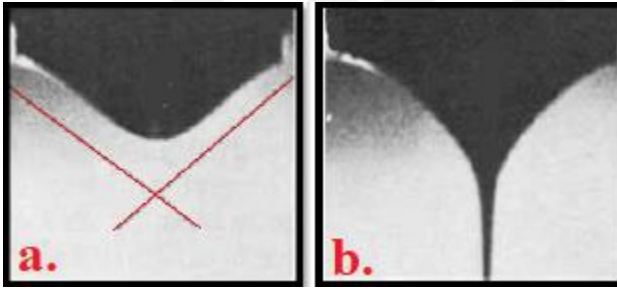
Elektrospin metodu 1600'lü yıllarda, William Gilbert'in manyetizma üzerine çalışmalarını sürdürürken elektromanyetizmanın sıvılar üzerine etkisini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır (Kataphinan, 2004). William Gilbert, bu çalışmasında su damlasının elektriksel kuvvetlerin etkisiyle koni biçiminde çekildiğini ifade etmiştir ve bu durum elektrostatik çekim sürecinin başlangıcı olmuştur.

1882 yılında Lord Rayleigh'in teorik çalışmasında yüzey geriliminin üzerinde bir değerde damlacığın kararsız hale gelerek parçalanma olabileceğini raporlamıştır (Yarin, Koombhongse, Reneker, 2001). Damla üzerine elektrik kuvveti ve yüzey gerilim kuvveti etki

ettiğini vurgulamıştır. Elektrik kuvveti yüzey gerilim kuvvetini aştığında damla ince jetlere ayrılarak akma başlamıştır (Chun, 2005; Sanders, 2005; Reneker, Yarin, Koombhongs ve Fong, 2000).

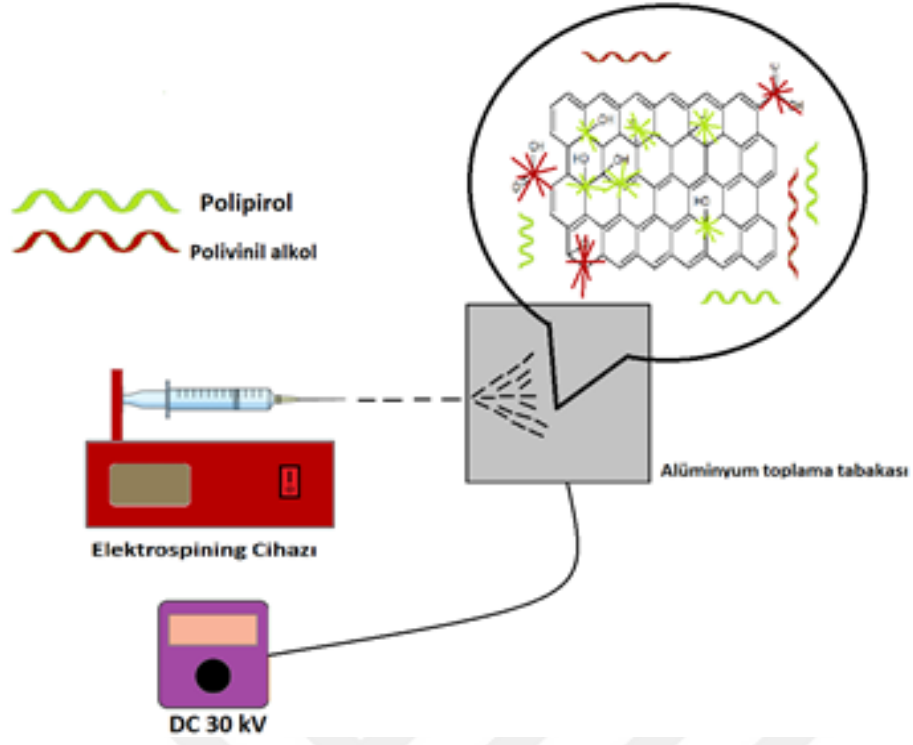
Zeleny ise yaptığı çalışmada sıvı damlacık üzerine uygulanan elektriksel kuvvetin 2 temel parametre olan viskozite ve yüzey gerilimi ile doğru orantılı olduğunu raporlamıştır. Dolayısıyla bu parametreler ne kadar fazla ise sıvı damlacığı püskürtmek için gereken elektrik enerjisi de o kadar fazladır (Zeleny, 1884).

Taylor 1960'lı yıllarda sıvı damlacığın Koni halini alması için gereken kritik voltaj değerindeki koni açısının  $49,3^\circ$  olarak belirlemiştir ve bu yapıya "Taylor Konisi" adını verilmiştir. Şekil 2.4'de ise artan voltaj ile polimer damlacığının yarı küresel halden jet halinde çıkışı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Taylor konisi ve jet oluşumu, a) Yarı küresel damlacığı, b) Kararlı jet.

Bu teknikte, polimer uygun bir çözücüde çözünür ve şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra belli bir mesafe uzağına (10-15 cm) toplayıcı levha yerleştirilir ve şırınga ucuna 25 kV'a kadar gerilim uygulanır. Böylelikle toplayıcı levha ile metal iğne arasında metal iğneden levhaya doğru bir elektrik alanı oluşturulmuş olur. Besleyici üniteye şırınganın ucunda bulunan polimer damlası bir eşik değerine geldiği anda, elektrostatik kuvvetler ile yüzey gerilimi kuvvetleri birbirine eşitlenir ve polimer damlası koni şeklini alır. Polimer damlası koni halini aldıktan sonra voltajdaki çok küçük bir artışla birlikte iğneden plakaya doğru fırlar ve bu fırlama ile birlikte polimer damlacığı kat ettiği yol boyunca uzar ve lif formunda toplayıcı levha üzerinde toplanır. Malzeme özellikleri (viskozitesi, elektrik iletkenliği ve yüzey gerilimi) ve uygulanan işlem parametreleri (levha ile şırınga arası mesafe, uygulanan voltaj, polimerin akış oranı, iğne çapı vs.) oluşan liflerin çapını belirler. (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Elektrospın yöntemiyle nanofiber eldesi.

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Kimyasal**

Grafit (%99), karbon (%100), pirol (%98), polivinil alkol (PVA, %99), etanol ( $\geq$  %99,8), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ , %95-97), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ,  $\geq$  %99), amonyum persülfat (APS, %98,5), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ , %30), metanol ( $\geq$  %99,8) ve dimetil formamid (DMF,  $\geq$  %99,8) kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından, hidroklorik asit (HCl, %37), aseton, sodyum hidroksit (NaOH, > %98,0) Merck firmasından temin edilmiştir. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneylerde kullanılmıştır. Ayrıca cihaz yapımında kullanılan paslanmaz çelik (SS, Trinity Brand Ind., USA), membran (Celgard 3501) ve kapton tape Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

#### **3.2. Kullanılan Cihazlar**

Elektrokimyasal ölçümler için IVIUMSTAT model Potansiyostat/Galvanostat (software iviumsoft and Faraday cage, BASI cell Stand C3) cihazı kullanıldı. FTIR-ATR (Bruker, Vertex 70 ATR), SEM (Fei, Quanta Feg 250), Raman spektroskopisi (DXR Raman, Thermo), BET (micromeritics Tristar II), termal-gravimetrik (TGA-DTA) analiz, X-ray kırınımı (XRD), AFM (NanoMagnetics Instruments) ve katı iletkenlik cihazı (Qiatek, FFP 4) karakterizasyon işlemleri boyunca çeşitli aşamalarda kullanıldı. Elektrosin cihazı (Syringe pump, NE300), güç kaynağı (Gamma High Voltage Research, ES30P-10W), ultrasonik banyo (Elma, E3OH, Elmasonic), deiyonize su makinesi (purelab Option-Q, Elga, CV25), vakum fırını (Qiatek, QVO55), pres makinesi (MTI Corporation, YLJ-24T), mikrodalga fırın (Bosch, HMT84G421) ve manyetik karıştırıcı (Heidolph) deney süresince çeşitli aşamalarında kullanılmıştır.

#### **3.3. Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler**

Sentezlenen kompozit nanofiberlere elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için CV, GCD, EIS ve stabilite ölçümleri yapıldı.

##### **3.3.1. CV Metodu**

Döngüsel voltametri (CV), kimyanın birçok alanında önemli ve yaygın olarak kullanılan bir elektro analitik teknik haline gelmiştir. Genellikle redoks işlemlerinin araştırılmasında, iyonların ve elektrotların yüzey atomları arasındaki elektrokimyasal

reaksiyonların analizinde, reaksiyon ürünlerinin stabilitesini elde etmek için reaksiyon ara maddelerinin anlaşılmasında, elektrot reaksiyon mekanizmaları hakkında ve nitel özelliklerin araştırması için kullanılır (elektrot yüzeyinden elektronlar arasındaki yük transfer reaksiyonları) (Nicholson ve Shain, 1964).

Döngüsel voltametri, üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre, akım gözlenirken, çalışan bir elektrotta uygulanan potansiyeli ileri ve geri yönde (bazı tarama hızlarında) değiştirmeye dayanır. Bu teknik, çalışma ve karşı elektrotlar arasında akan akımı ölçerek, potansiyel bir pencerede çalışma ve referans elektrotları arasındaki elektrot potansiyelinin doğrusal ve döngüsel bir varyasyonunu içerir. CV, başlangıç elektroduna geri dönmek için çalışan elektrotun potansiyelinin ters yönde yükseldiği bir potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Bu döngüler birçok kez tekrarlanabilir. Döngüsel voltammogram uygulanan potansiyele karşı akım grafiğini verir.

Elektrot malzemelerinin kapasitansı,

$$C = i/v \quad (3.1)$$

bu temellere dayanarak dikdörtgen CV eğrilerinden hesaplanabilir. Bu denklemde, C diferansiyel kapasitans, v tarama hızıdır ve i ortalama voltajdaki akım yoğunluğudur. Bir EÇKK davranışı ve dikdörtgen bir CV eğrisi gösteren tipik bir yalancı kapasitif davranışa atıfta bulunulan ortalama kapasitans, CV ölçümü kullanılarak doğrudan hesaplanabilir (Kakaei, Esrafilı ve Ehsani, 2019).

Çalışmada gerçekleştirilen CV ölçümlerinde elektrolit olarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve elektrot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Hazırlanan simetrik süperkapasitör cihazların CV ölçümleri 0.0-0.8 V potansiyel pencere aralığının da, 1-1000 mV/s tarama hızında farklı değerlerde gerçekleştirildi (Mohdabdah, Abdul-Rahman ve Sulaiman, 2018).

Spesifik kapasitans değerleri aşağıda verilen denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$C_{sp} = \int ((I \times dV/\Delta\theta) \times m \times \Delta V) \quad (3.2)$$

Bu formülde, I: Deşarj akımı (mA),  $\theta$ : tarama hızı (mV/s),  $\Delta V$ : Potansiyel pencere (V), ve m: toplam aktif malzeme kütlesidir (mg).

### 3.3.2. GCD Metodu

Galvanostatik şarj-deşarj (GCD) metodu kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, ESR ve döngü kararlılığı gibi süperkapasitör performans parametrelerini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. GCD ölçümleri iki aşamada gerçekleşir önce süperkapasitör sabit bir akımla yüklenir daha sonra belirli bir zaman veya voltaj aralığında boşaltılır. Galvanostatik şarj-deşarj metoduna göre spesifik kapasitans aşağıda verilen denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır (Ates, Yıldırım, Kuzgun ve Ozkan, 2019).

$$C_{sp} = I \times \Delta t / \Delta V \times m \quad (3.3)$$

Bu yöntemde I deşarj akımı ve  $\Delta t$  ise deşarj süresi,  $\Delta V$  potansiyel pencere ve m toplam aktif malzeme kütlesidir. Ölçümler sabit akım değerlerinde (1, 2, 5, 10, 20 ve 50 mA'de) alındı (Huang vd., 2016).

Elde edilen nanokompozitlerin iç direncini denklem 3.4'e göre belirlenmektedir.

$$ESR = \frac{V_{drop}}{2 \times i_{app}} \quad (3.4)$$

### 3.3.3. EIS Metodu

Bu yöntem, küçük ve büyük bir alternatif akım (AC), 0.01 Hz ila 100000 Hz frekans aralığında süperkapasitörlere verilir. Gerçek direncine ( $Z'$ ) karşı hayali direnci ( $-Z''$ ) çizen bir Nyquist grafiği çizilmiştir ve bu grafikte x eksenindeki empedans eğrisinin kesişimi ESR'ye karşılık gelir.

EIS yönteminde elde edilen spesifik kapasitans değeri denklem 3.5'e göre hesaplanmıştır (Ates, Caliskan ve Ozten, 2018).

$$C_{sp} = -1 / (2\pi \times m_e \times f \times Z'') \quad (3.5)$$

Formülü ile hesaplanır. Bu formülde spesifik kapasitansın sanal bileşeninin frekansının tersine karşı eğiminden bulunur. EIS ölçümlerinde frekans aralığı 10 mHz ile 100 kHz arasında alındı.

Çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri ise Bode-Magnitude grafiğinden  $w=1$  ( $\log w= 0$ ) değerine ekstrapole edilerek, denklem 3.6'ya göre hesaplanmıştır (Kumar, Singh ve Srivastava, 2014).

$$C_{dl} = 1/|Z| \quad (3.6)$$

### 3.3.4. Stabilite Metodu

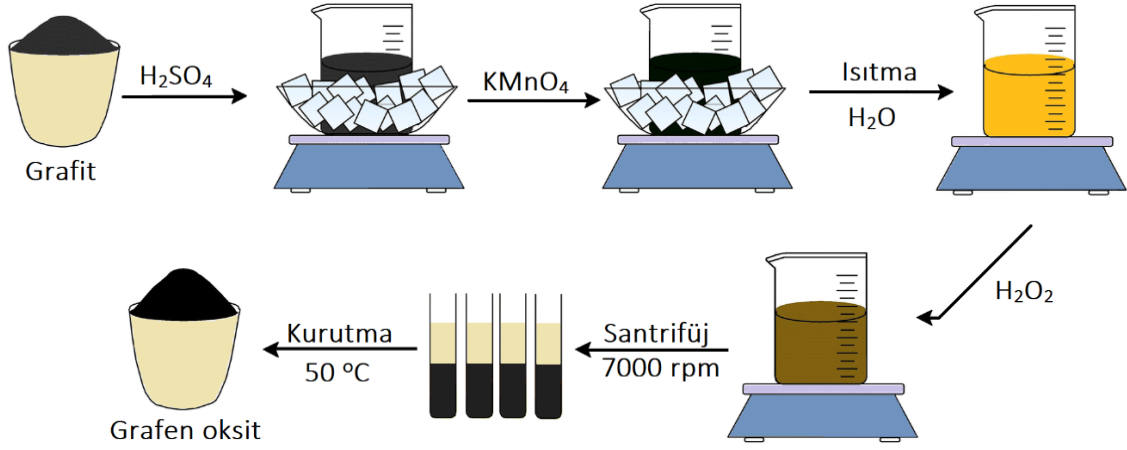
Elde edilen nanokompozitlerin döngü kararlılığını belirlemek amacıyla kullanılan bir metottur. Stabilite testleri CV yöntemiyle 1000 döngü üzerinden yükleme/boşalma uygulanarak 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirildi. Stabilite sonuçlarındaki verimlilik ise, denklem 3.7 ile hesaplanır.

$$\% \text{ Verim} = ((C_{ilk} - C_{son}) / C_{ilk}) \times 100 \quad (3.7)$$

## 3.4. Nanokompozitlerin Sentezi

### 3.4.1. Grafen oksit (GO) sentezi

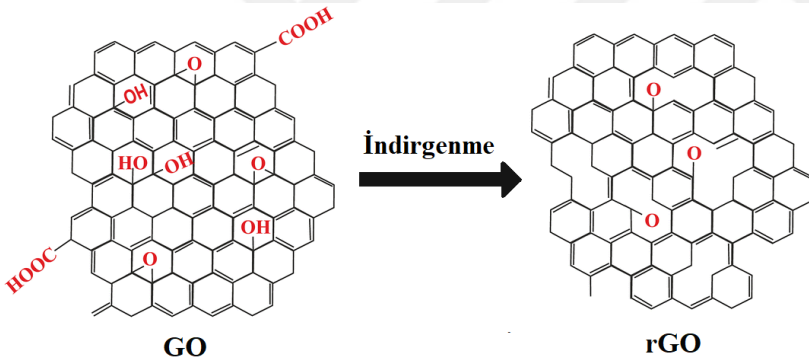
Grafitten başlayarak grafen oksit (GO) Hummers metodunu modifiye ederek hazırlanmıştır (Hummers ve Offeman, 1958; Zu ve Han, 2009). Grafüt pullarının farklı oksitlenme derecelerinde sülfürik asit ve potasyum permanganat karışımlarında grafitin karşılaştırması ile elde edilir. 3 gram grafit, 70 ml 0.5 M  $H_2SO_4$  ile buz banyosu içinde karıştırıldı. Yaklaşık 9 g  $KMnO_4$  karışıma yavaşça eklenip karışım sabit hızla karıştırıldı. Muhtemel patlamadan sakınmak için süspansiyon sıcaklığı  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında karıştırmaya devam edildi. Daha sonra sıcaklık  $35\text{ }^\circ\text{C}$  ye yükseltildi ve 30 dakika karıştırmaya  $KMnO_4$ 'ün tamamı eklendikten sonra devam edildi. Yaklaşık 150 ml deiyonize su (DI) karışıma ilave edilerek, karışım sıcaklığı  $95\text{ }^\circ\text{C}$  ye yükseltildi. Yaklaşık 500 ml su ve 15 ml, %30  $H_2O_2$  süspansiyona eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra süspansiyon 10 ml, 1 M HCl ile yıkayıp 7.000 rpm hızda 15 dakika süreyle santrifüj işlemine tabi tutuldu. Çökelti olunca yavaşça sıvısı akıtılarak flaskın kenarından döküldü ve geri kalan kısım DI suyla yıkandı. Sonra tekrar santrifüj edildi. Yıkama en az 2 defa tekrar edilip çöken katıdaki metal iyonlar ortamdaki uzaklaştırıldı. (Şekil 3.1.)



Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi.

### 3.4.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

GO'nun indirgenmesi için çözelti 180 Watt'da 10 dk boyunca ev tipi mikrodalga fırında mikrodalga işlemine maruz bırakıldı (Ates vd., 2019).

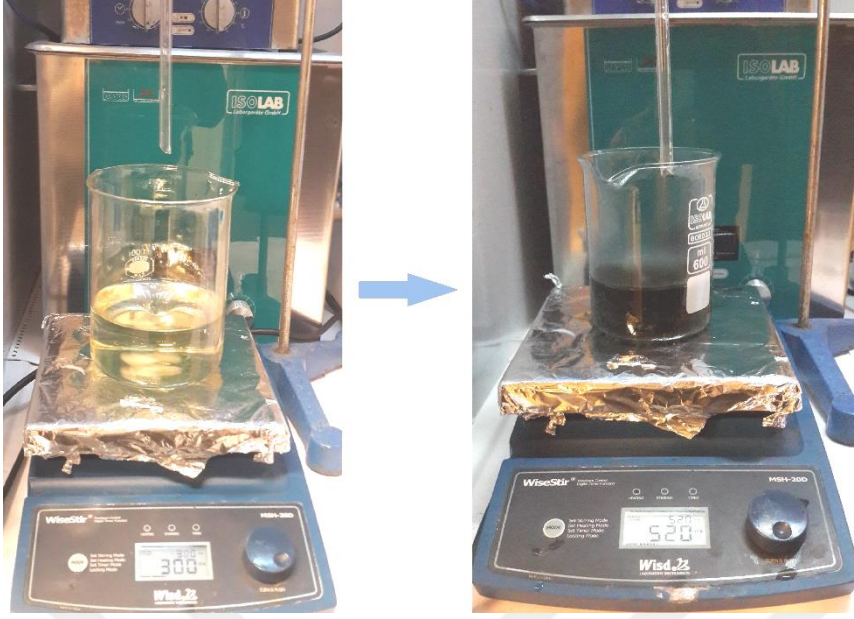


Şekil 3.2. Grafen oksitin indirgenme reaksiyonu (Subhashree, Swaraj, Sumit, Srirupa ve Monalisa, 2018).

### 3.4.3. Polipirol (PPy) Sentezi

Polipirol (PPy) sentezi in-situ polimerizasyon metodu ile amonyum persülfat (APS) başlatıcı kullanımı ile gerçekleştirildi. Piyrol monomeri (70 µl, 1 mmol), 20 ml DI suda çözünüp 30 dakika ultrasonikasyonda karıştırılarak eklendi. Sonrasında damla damla APS (1 mmol) ilavesiyle 60 °C'de 24 saat süresince karıştırılmıştır (Şekil 3.3.). Su ile süzülme işleminden sonra 70 °C'de, 24 saat süresince kurutma yapılarak siyah renkte PPy elde edildi (Han vd., 2018).





Şekil 3.3. Pirolün APS ilavesiyle gerçekleşen polimerizasyon görüntüsü.

#### 3.4.4. %10'luk PVA Çözeltisinin Hazırlanması

%10'luk PVA çözeltisini 1 saat ultrasonikasyonda karıştırdıktan sonra 90 °C de 3 saat karıştırıldı. 3 saatin sonunda renksiz ve homojen görüntüde bir çözelti elde edildi (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. %10'luk PVA çözeltisi.

#### 3.4.5. GO/PPy/KS Sentezi

0,04 g GO DI suda 15 dakika ultrasonikasyon işlemi ile çözüldürüldü. Daha önce elde edilmiş olan 0,04 g PPy 4 ml DMF çözeltisinde çözünüp, 0,011 g karbon siyahı ile dispers edilerek karışıma ilave edildi. Karışım 4 saat karıştırılıp, GO/PPy/KS malzemesi elde edildi.

### 3.4.6. rGO/PPy/KS Sentezi

Elde edilen GO/PPy/KS malzemesi mikrodalga metodu ile 180 Watt güç uygulanarak 10 dakika süresince mikrodalga işleme maruz bırakılıp GO'dan rGO'ya indirgenme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen rGO/PPy/KS malzemesi süzülerek ve DI su ile yıkanıp, 60 °C'de kurutuldu.

### 3.4.7. GO/PPy/PVA Sentezi

0,04 mg GO 15 dakika ultrasonikasyonda hazırlanıp, sonra bu karışım PVA iyonik çözeltisine döküldü. Ağırlıkça %10 PVA iyonik çözeltisi 12 ml DI su içinde hazırlandı. 0,04 g PPy 4 ml su çözeltisinde hazırlandı ve PVA/GO çözeltisine dökülüp, 1 gece karıştırılarak GO/PPy/PVA (1:1:3) viskoz çözeltisi elde edildi (Rose vd., 2018).

### 3.4.8. rGO/PPy/PVA Sentezi

0,04 mg rGO 15 dakika ultrasonikasyonda hazırlanıp, sonra bu karışım %10'luk PVA iyonik çözeltisine döküldü. 0,04 g PPy 4 ml su çözeltisinde hazırlandı ve PVA/rGO çözeltisine dökülüp, 1 gece karıştırılarak rGO/PPy/PVA (1:1:3) viskoz çözeltisi elde edildi

### 3.4.9. GO/PPy/KS/PVA Sentezi

0,04 mg GO 15 dakika ultrasonikasyonda hazırlandı ve sonra bu karışım PVA iyonik çözeltisine döküldü. Ağırlıkça %10 PVA iyonik çözeltisi 12 ml DI su içinde hazırlandı. 0,04 g PPy 4 ml su ile hazırlanıp, 0,011 g karbon siyahı ile dispers edilerek karışıma ilave edildi. Karışım 4 saat karıştırılarak, GO/PPy/KS/PVA malzemesi elde edildi (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Sentezlenen GO/PPy/KS/PVA nanokompoziti.

#### **3.4.10. rGO/PPy/KS/PVA Sentezi**

0,04 mg rGO 20 dakika ultrasonikasyonda hazırlandı ve sonra bu karışım %10'luk PVA iyonol çözeltilisine döküldü. 0,04 g PPy 4 ml su ile hazırlanıp, 0,011 g karbon siyahı ile dispers edilerek karışıma ilave edildi. Karışım 4 saat karıştırılarak, rGO/PPy/KS/PVA malzemesi elde edildi.

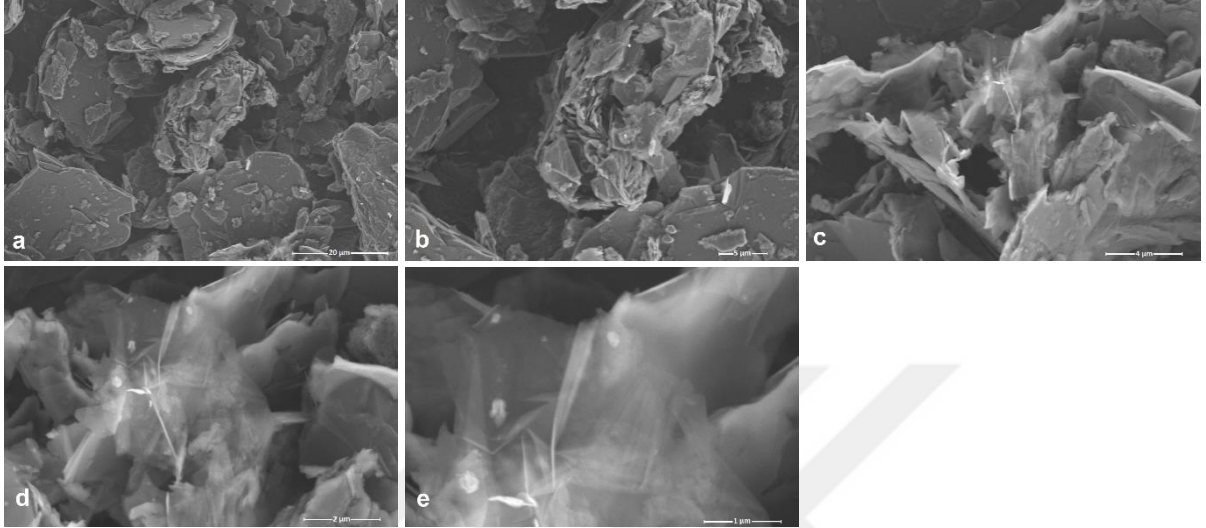
#### **3.4.11. Nanokompozit Yapılardan Nanofiber Yapıların Elde Edilişii**

Sentezlenen nanokompozit malzemesi metal iğneli plastik bir şırıngaya 5 ml'ye kadar doldurulur. Şırınga akış kontrollü pompa mekanizması üzerine yerleştirilir. Metal iğnenin 15 cm uzağına topraklanmış bir alüminyum folyo ile sarılmış toplayıcı levha yerleştirilir. Besleme miktarı saatte 1 ml atış yapacak şekilde ayarlanır ve metal iğne ucuna güç kaynağından 25 kV gönderilerek işleme başlanır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. GO'nun Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

#### 4.1.1. SEM - EDX Analizi



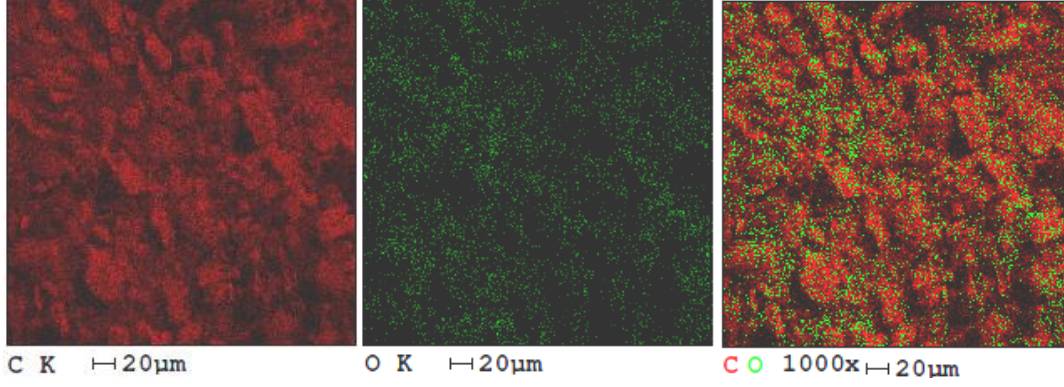
Şekil 4.1. GO'nun SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 20 µm büyütme; b) 5 µm büyütme; c) 4 µm büyütme; d) 2 µm büyütme; e) 1 µm büyütme.

GO'nun farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. SEM fotoğraflarında görülen tabakalı haldeki GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir (Loryuenyong, Totepvimarn, Eimburanaprat, Boonchompoo ve Buasri, 2013; Shahriary ve Athawale, 2014).

GO'un içerdiği C ve O elementleri miktarı Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen bu oranlar literatürdeki C/O oranlarıyla uyumludur (Song, Wang ve Chang, 2014).

Çizelge 4.1. GO'nun ağırlıkça % bileşenleri.

Elementler	Ağırlıkça %
C	89,46
O	10,54

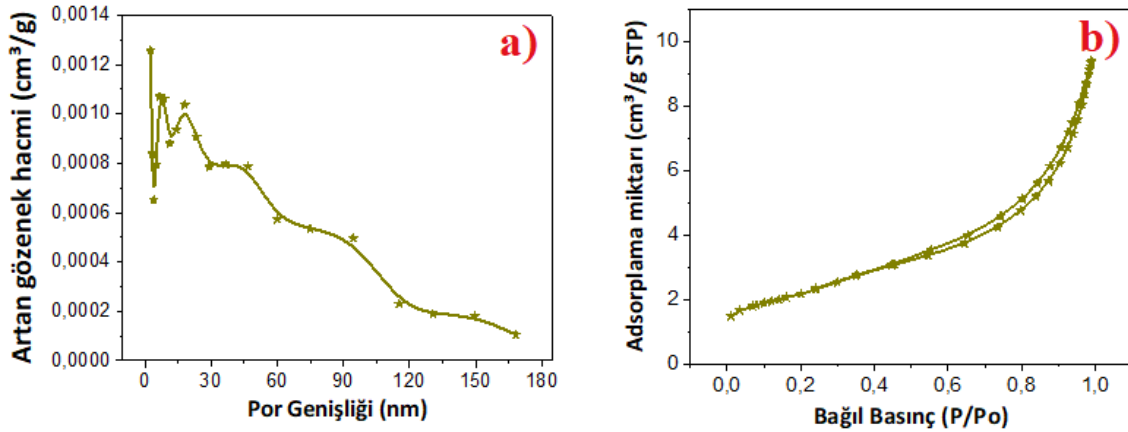


Şekil 4.2. GO'nun EDX görüntüleri.

GO'un EDX görüntüleri, nokta analizine göre sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir. 20 µm büyütme sonuçlarında karbon elementi kırmızı renkte, oksijen elementi ise yeşil renkte gösterilmiştir.

#### 4.1.2. BET Analizi

GO'nun BET analizleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Desorpsiyon izotermine dayanan Barrett-Joyner Halenda (BJH) modelinden gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı elde edilmiştir. Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri ve gözenek büyüklüğü dağılımı eğrisi analizinden elde edilen verilere göre ortalama por genişliği 7,2939 nm bulunmuştur.



Şekil 4.3. GO'nun BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) adsorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği.

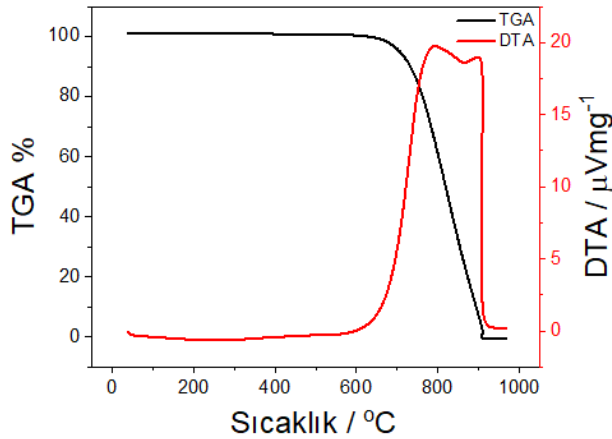
Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi için, Grafen oksite 100 °C'de ~1 saat ve 200 °C'de ~7 saat N<sub>2</sub> gazı enjekte edilmiştir. Kısmi basınçlardaki N<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmi (P/P<sub>0</sub>) 0,984 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. GO'in por hacmi ve boyutu ile ilgili ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. GO'in BET analizi değerleri.

Parametreler	GO
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	7,7448
t-eğrisi mikropor alanı (m <sup>2</sup> /g)	1,0521
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P/P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,014123
t-eğrisi mikropor hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,000466
BET tarafından adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A-(nm)	8,4494

#### 4.1.3. TGA-DTA Analizi

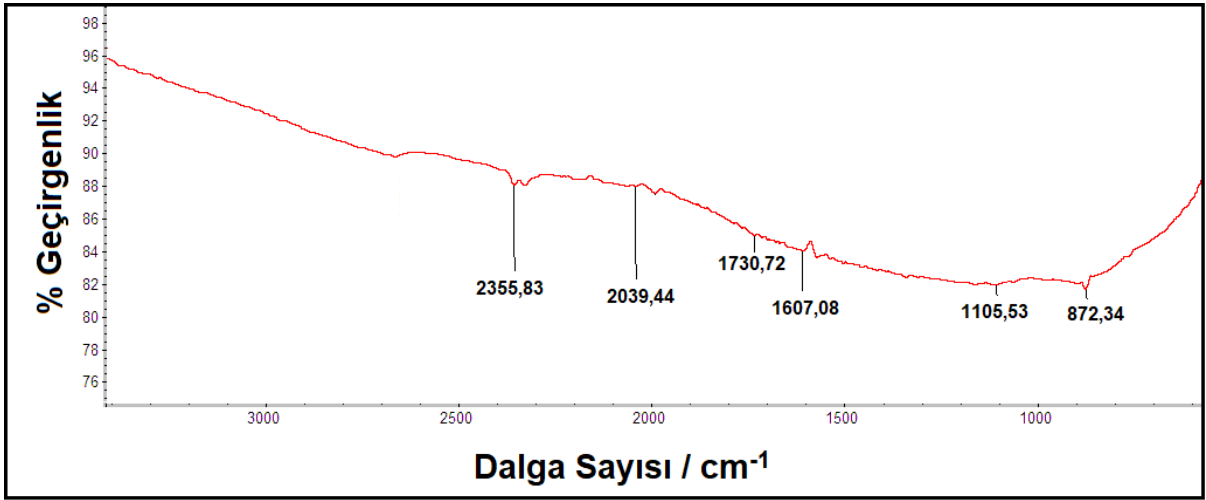
TGA-DTA analizlerinin prensibi, nanokompozitlerin ısı akışına karşı kütle kayıplarını analiz etmektir. Ölçüm boyunca malzemenin pul pul dökülmesini önlemek için ise ısıtma hızı 25 °C/dk olarak kullanılmıştır. Analiz için GO'dan 9,898 mg numune alınmış ve Şekil 4.4'deki termogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.4. GO'nun TGA-DTA analizi grafikleri.

TGA termogramları incelendiğinde GO'nun 611,3 °C'de kütlelerinin %99,8'ini koruduğu ve sıcaklık 909,5 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütlelerinin yalnızca %1'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu kütle kayıpları, adsorbe olmuş suyun yapıdan uzaklaşması, fonksiyonel grupların degradasyonu ve karbon yapılarının pirolizinden kaynaklanmaktadır. DTA grafiği sonucunda da 650-900 °C boyunca gerilmiş pik GO'nun ekzotermik davranışta olduğunu göstermektedir.

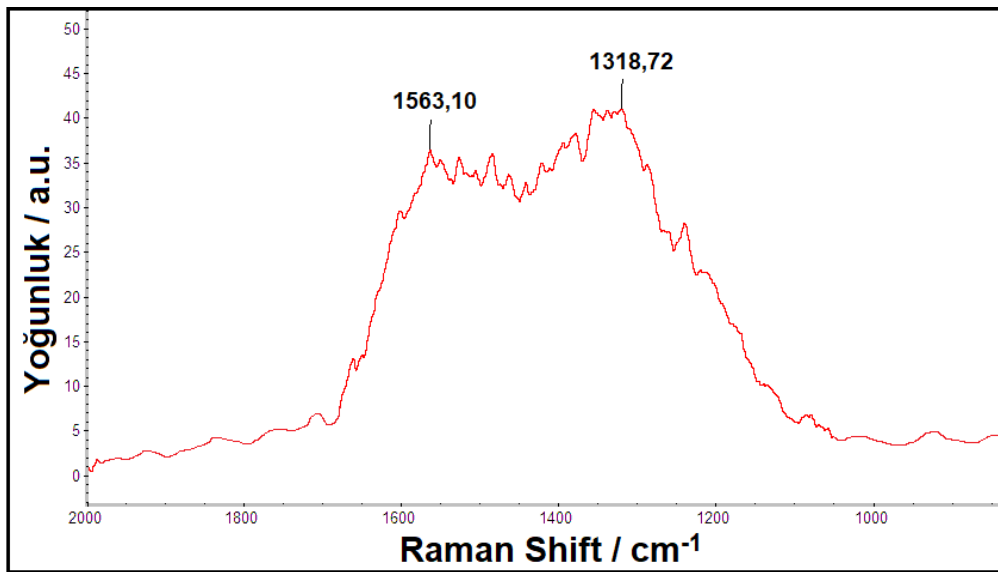
#### 4.1.4. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.5. GO'nun FTIR-ATR spektrumu.

GO'nun FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.5'de gösterilmiştir. FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 1105 cm<sup>-1</sup>'de C-O (alkoksi) gerilme piki gözlenmektedir. 1607 cm<sup>-1</sup>'de C=C gerilmesi görülmektedir (Zhu, Guo, Fang ve Dong, 2010). C=O bandı molekül içi H bağı etkileşimleriyle daha düşük bir frekansa kayar. Bu nedenle C=C ile örtüşmeye neden olur. Ayrıca GO'nun 872 cm<sup>-1</sup> de O-C=O gerilme frekansı, 1730 cm<sup>-1</sup> ve 2355 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla karboksil ve CO<sub>2</sub> pikleri gözlenmektedir (Aunkor, Mahbulul, Saidurb ve Metselaor, 2016; Konwer, Brouah ve Dolui, 2011; Li, Xia, Shang, Guo ve Yang, 2012).

#### 4.1.5. Raman Analizi

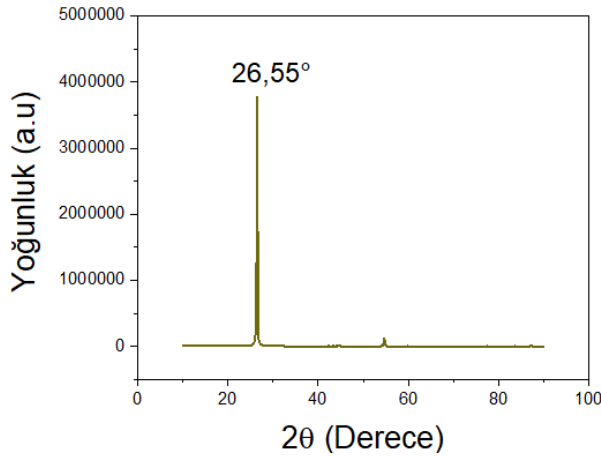


Şekil 4.6. GO'nun Raman spektrumu.

GO'nun Raman spektrumu Şekil 4.6'da verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden  $1318\text{ cm}^{-1}$ 'dekinin düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve  $1563\text{ cm}^{-1}$ 'dekinin ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.1.6. XRD Analizi

XRD analizi, malzemenin kristal özelliklerini incelemek amacıyla kullanılmaktadır. GO'nun XRD spektrumu Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Yapıda yalnızca bir noktada pik olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde saf karbonlar için en belirgin pikler yaklaşık  $25^\circ$  civarındadır (Farma vd., 2013). Deneysel olarak elde ettiğimiz GO'nun keskin kırılma zirvesinin  $2\theta = 26,55^\circ$  olduğunu göstermiştir.

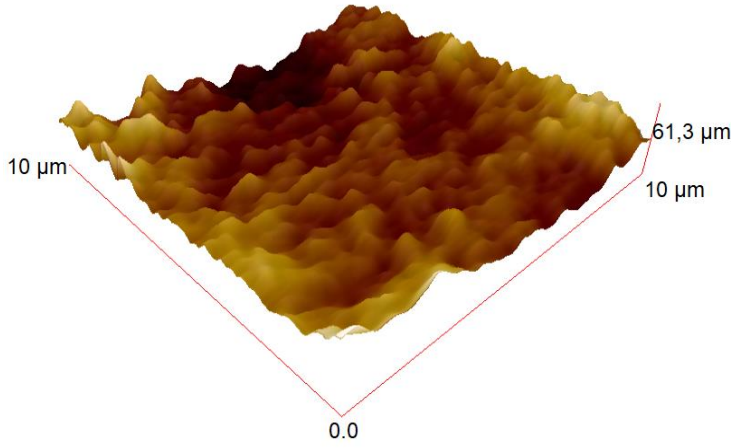


Şekil 4.7. GO'nun XRD Spektrumu.

#### 4.1.7. AFM Analizi

GO'nun yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.8'de verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 11,57 nm olarak bulunmuştur.

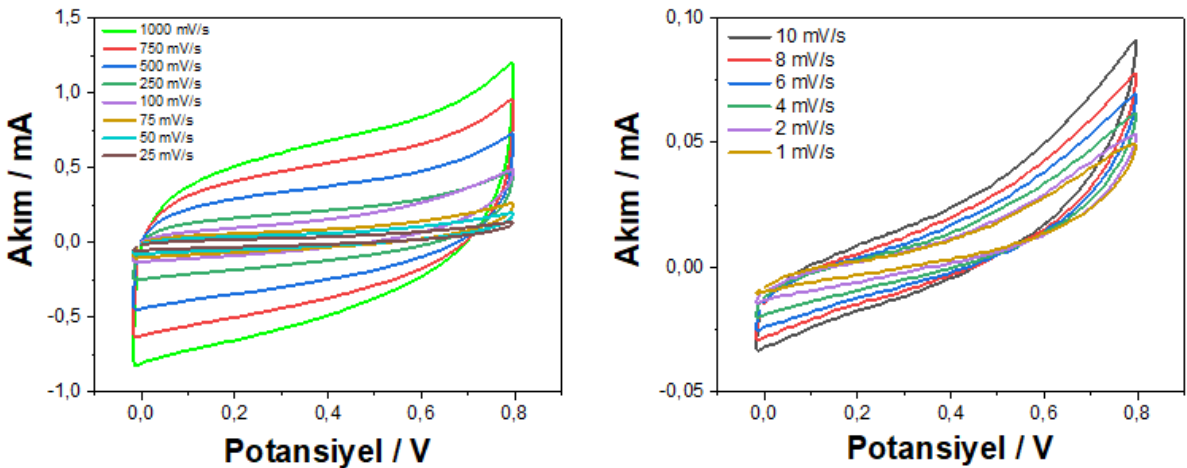




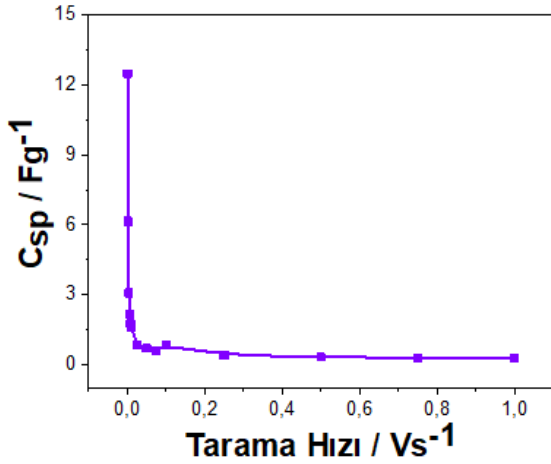
Şekil 4.8. GO'nun AFM görüntüsü.

#### 4.1.8. CV Analizi

GO'nun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.9'da verilmiştir. Redoks reaksiyonları elektrolitten protonların alınması veya verilmesine dayandığından düşük tarama hızları kompozitteki yaklaşık tüm ulaşılabilir yerlere elektrolitten iyonların difüzyonuna olanak sağlar. Tarama hızı arttığında ise iyonlar ve elektrolit arasındaki etkileşim azalır ve böylece voltamogram dikdörtgen şeklinden saptmaya başlar (Zhang, Kong, Cai, Luo ve Kang, 2010). Ayrıca Şekil 4.10'da da tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda GO için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mV/s'de 12,5 F/g olarak bulunmuştur.



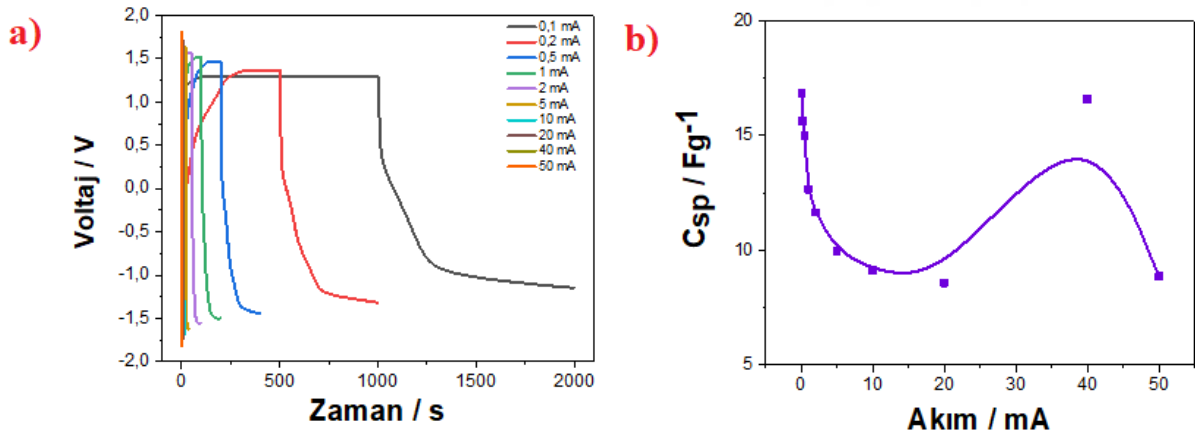
Şekil 4.9. GO'nun 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.10. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.1.9. GCD Analizi

GO'nun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.11a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.11b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 16,86 F/g olarak bulunmuştur.

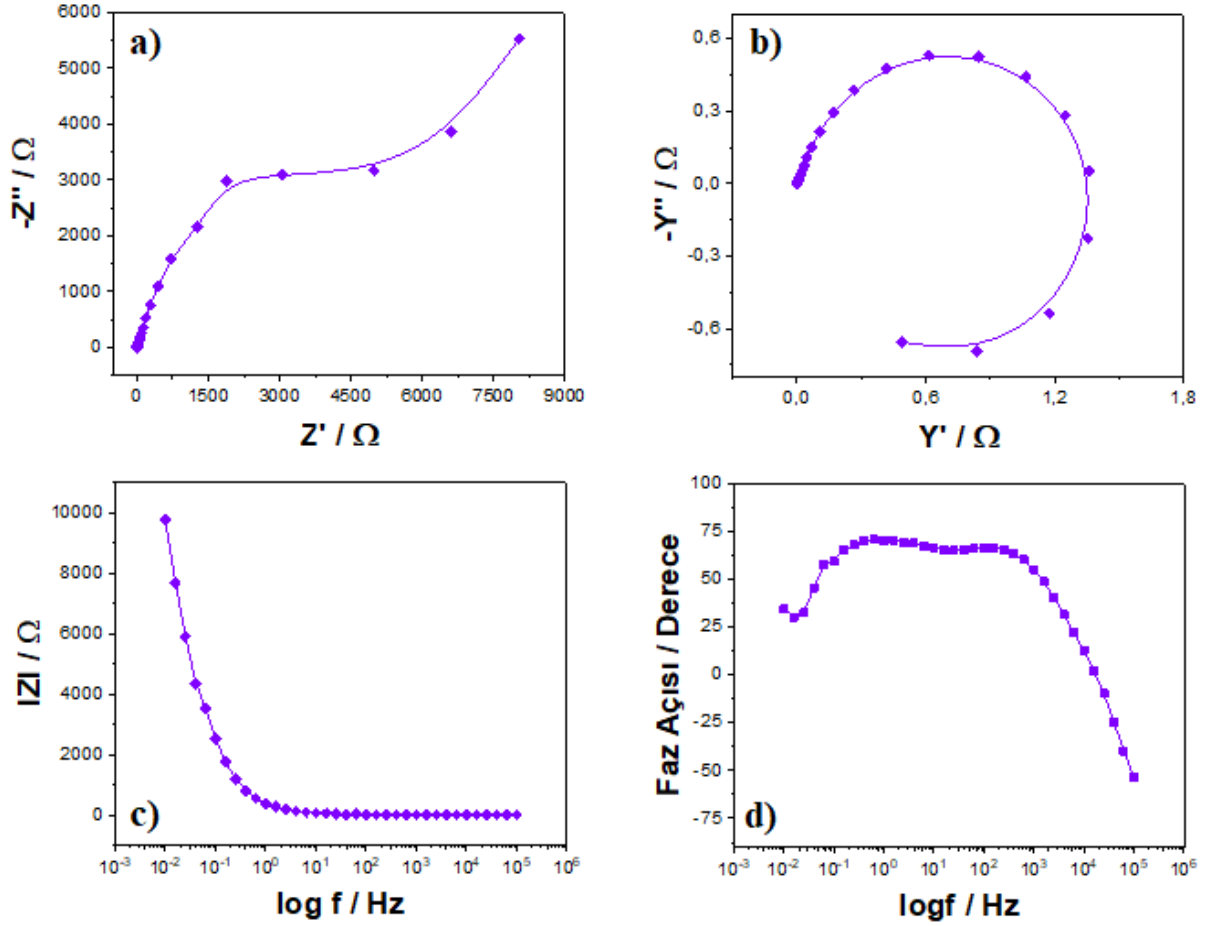


Şekil 4.11. GO'a ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.1.10. EIS Analizi

GO'nun 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.12'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen C<sub>sp</sub> değeri 1,15 F/g'dır (Şekil 4.12a). Admittans grafiği kullanılarak GO'nun iletkenlik değeri Y= 0,66 S olarak bulunmuştur (Şekil 4.12b). Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak C<sub>d1</sub> yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.12c). GO'nun EIS ölçümü sonucunda bulunan

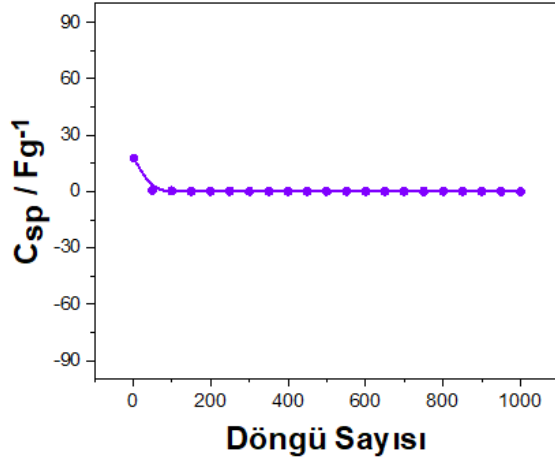
çift katman kapasitans değeri  $C_{dl}= 1,08 \text{ F/g}$  olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta= 71,07^\circ$  olarak hesaplandı (Şekil 4.12d).



Şekil 4.12. GO'nun EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.1.11. Stabilité Analizi

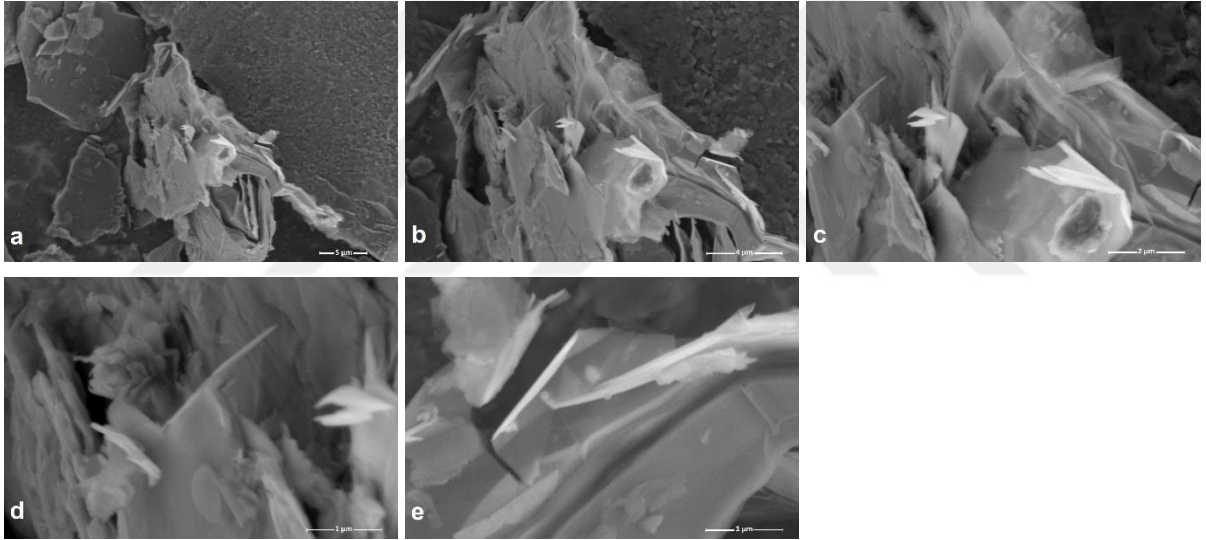
GO'nun stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngüde gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, GO'nun ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. GO'nun stabilite grafiği.

## 4.2. rGO'nun Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

### 4.2.1. SEM - EDX Analizi



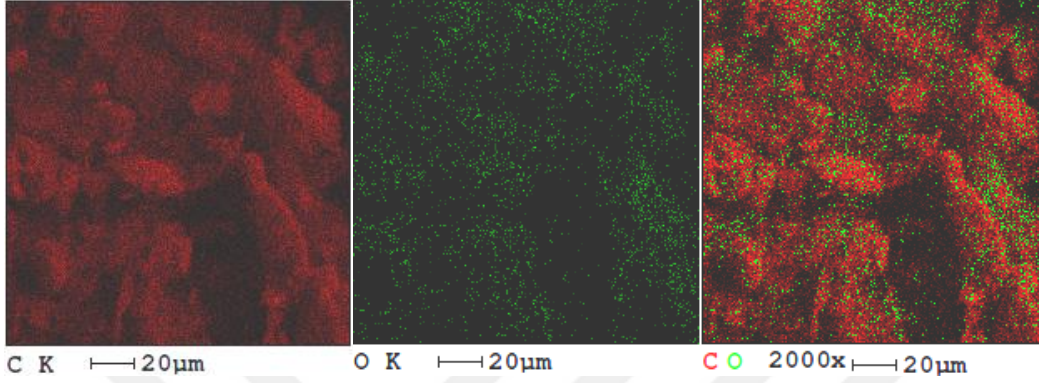
Şekil 4.14. rGO'nun SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 5 µm büyütme; b) 4 µm büyütme; c) 2 µm büyütme; d) 1 µm büyütme; e) 1 µm büyütme.

rGO'nun farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.14'de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde indirgenme reaksiyonu sonucunda GO yapısının, parçalanarak ve ayrılarak daha küçük ve daha saydam olan rGO yapılarına dönüştüğü anlaşılmaktadır (Loryuenyong vd., 2013; Arbuzov vd., 2012; Karteri, Karatas ve Yakuphanoglu, 2014).

rGO'un içerdiği C ve O elementleri miktarı Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. rGO'nun ağırlıkça % bileşenleri.

Elementler	Ağırlıkça %
C	88,70
O	11,30

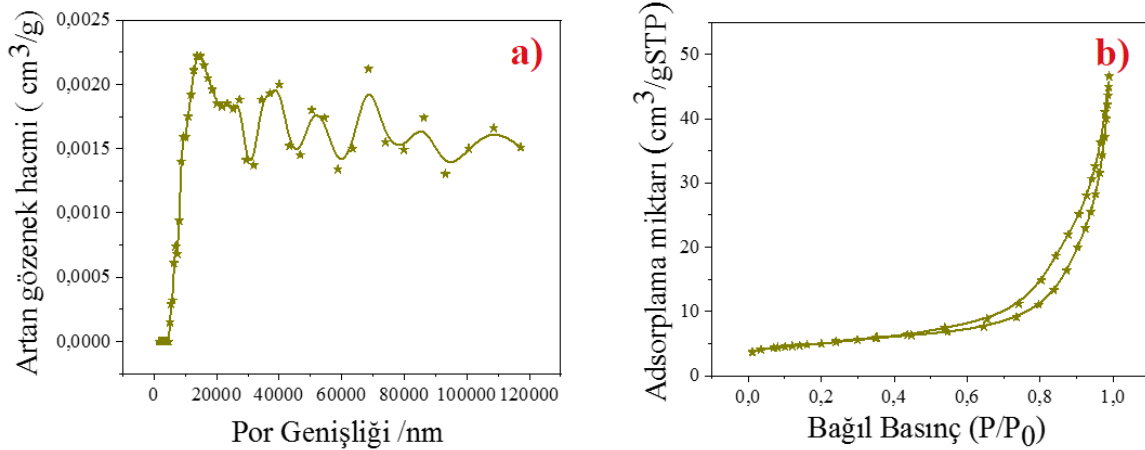


Şekil 4.15. rGO'nun EDX görüntüleri.

rGO'un EDX görüntüleri, nokta analizine göre sonuçları Şekil 4.15'de verilmiştir. 20 µm büyütme sonuçlarında karbon elementi kırmızı renkte, oksijen elementi ise yeşil renkte gösterilmiştir.

#### 4.2.2. BET Analizi

rGO'nun BET analizleri grafikleri Şekil 4.16'de verilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi için, rGO'ya 100 °C'de ~1 saat ve 200 °C'de ~7 saat N<sub>2</sub> gazı enjekte edilerek gerçekleştirilmiştir. BJH modelinden gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı elde edilmiştir. Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri ve gözenek büyüklüğü dağılımı eğrisi analizinden elde edilen verilere göre ortalama por genişliği 15,039 nm bulunmuştur.



Şekil 4.16. rGO'nun BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği.

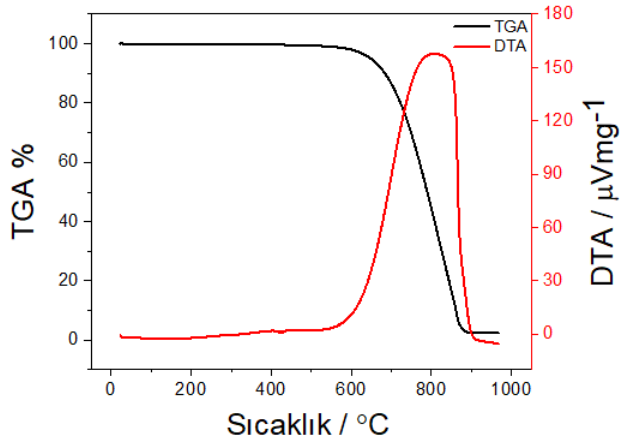
Kısmi basınçlardaki N<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmi (P/P<sub>0</sub>) 0,984 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. rGO'nun por hacmi ve boyutu ile ilgili ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. rGO'nun BET analizi değerleri.

Parametreler	rGO
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	17,359
t-eğrisi mikropor alanı (m <sup>2</sup> /g)	5,973
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P/P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,065
t-eğrisi mikropor hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,003
BET tarafından adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A-(nm)	15,039

#### 4.2.3. TGA-DTA Analizi

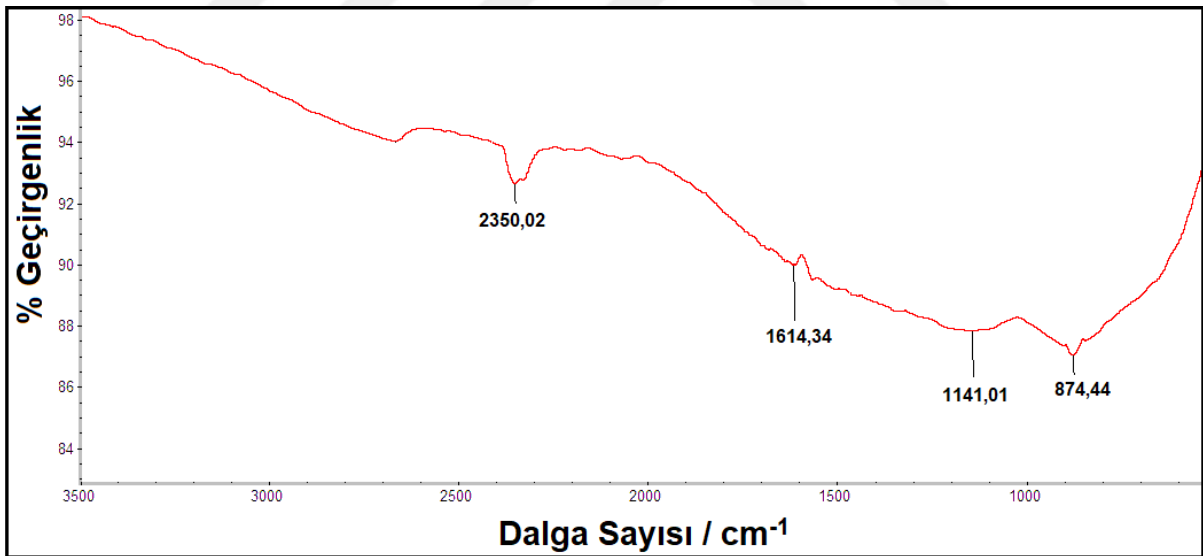
TGA-DTA analizlerinin prensibi, nanokompozitlerin ağırlık kaybını ve ısı akışını analiz etmektir. Ölçüm boyunca malzemenin pul pul dökülmesini önlemek için ısıtma hızı 25 °C/dk olarak kullanılmıştır. rGO'den 7,592 mg numune alınmış ve Şekil 4.17'deki termogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.17. rGO'nun TGA-DTA analizi grafikleri.

TGA grafiği incelendiğinde rGO'nun 598,7 °C'de kütesinin %98,6'nı koruduğu ve sıcaklık 907,3 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütesinin yalnızca %1,1'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA grafiği sonucunda da 600-850 °C boyunca gerilmiş pik rGO'nun ekzotermik davranışta olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.4. FTIR-ATR Analizi

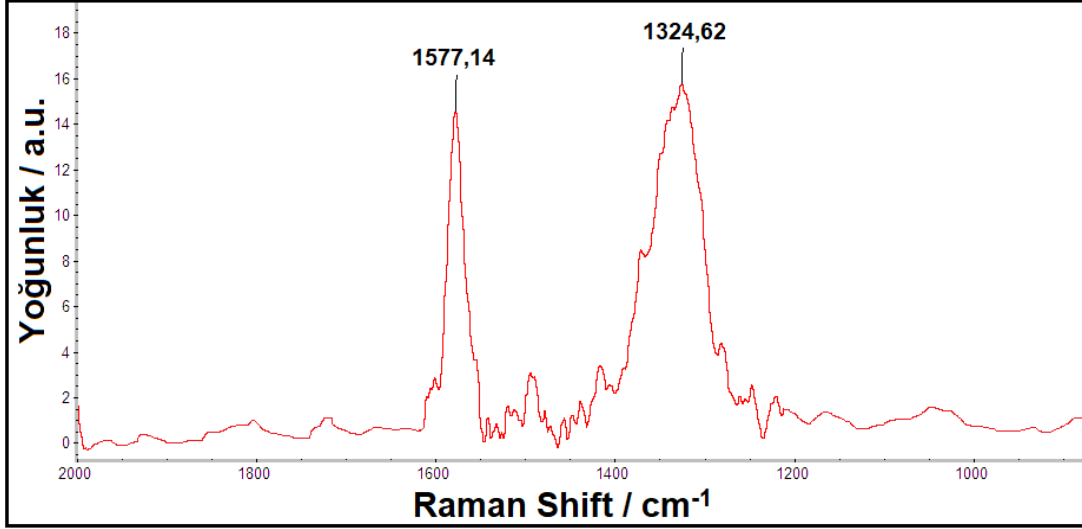


Şekil 4.18. rGO'nun FTIR-ATR spektrumu.

rGO'nun FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.18'de gösterilmiştir. rGO'ya ait 874,44  $\text{cm}^{-1}$  piki C-H bağının simetrik ve asimetrik gerilmesidir (Veerapandian ve Yun, 2010). 1141  $\text{cm}^{-1}$  piki epoksi halkasının asimetrik C-O gerilme frekansı, 1614  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise C=C gerilmesi görülmektedir. 2350  $\text{cm}^{-1}$  piki ise deney esnasında oluşmadığı fakat deney koşullarından

kalan CO<sub>2</sub> karşılık geldiği ve bu pikin göz ardı edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır (Deerattrakul, Dittanet, Sawangphruk ve Kongkachuichaya, 2016).

#### 4.2.5. Raman Analizi



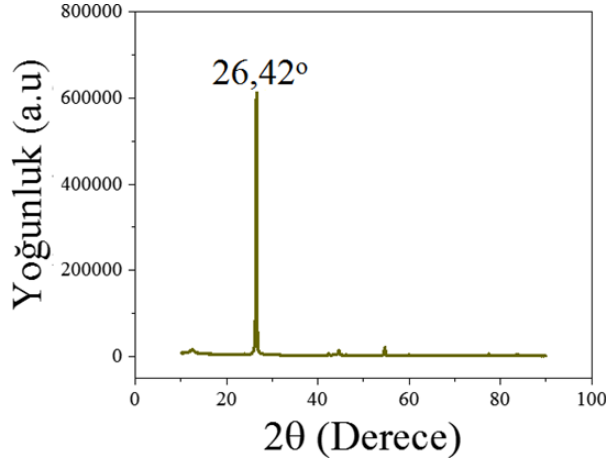
Şekil 4.19. rGO'nun Raman spektrumu.

rGO'nun Raman spektrumu Şekil 4.19'de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden 1324 cm<sup>-1</sup>'dekinin düzensiz C atomlarından kaynaklanan D (sp<sup>3</sup>) piki ve 1577 cm<sup>-1</sup>'dekinin ise yapıdaki sp<sup>2</sup> hibridize C atomlarından kaynaklanan G (sp<sup>2</sup>) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.2.6. XRD Analizi

rGO'nun XRD spektrumunda Şekil 4.20'de görülmektedir. Literatürde bazı çalışmalarda GO'nun düşük yoğunlukta gösterdiği kırınım zirvesi  $2\theta = 12^\circ$  civarında rapor edilirken (Song vd., 2017), indirgendiğinde bu kırınım zirvesi ortadan kalkıp rGO katmanının yeni kırınım zirvesi  $2\theta = 26,5^\circ$  olarak raporlanmıştır (Gu, Sui, Faraog, Zhang, Qiu ve Lyu, 2018). Deneysel olarak elde ettiğimiz rGO'nun keskin kırılma zirvesinin  $2\theta = 26,42^\circ$  olduğunu göstermiştir ve elde ettiğimiz rGO'nun XRD analizlerine ait karakteristik pik literatürle oldukça uyumludur.

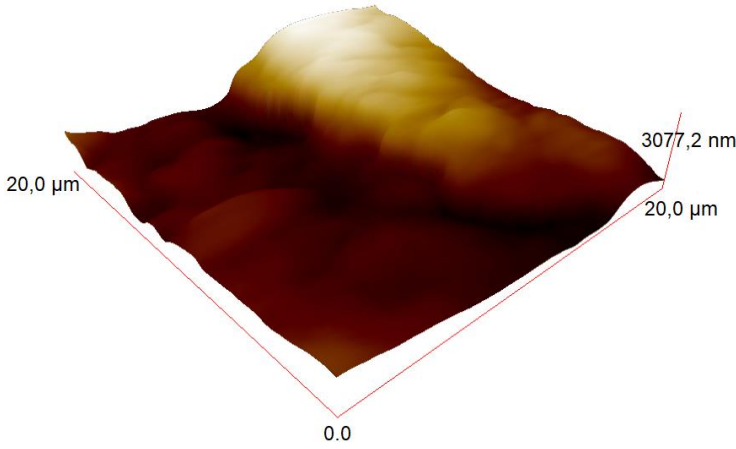




Şekil 4.20. rGO'nun XRD spektrumu.

#### 4.2.7. AFM Analizi

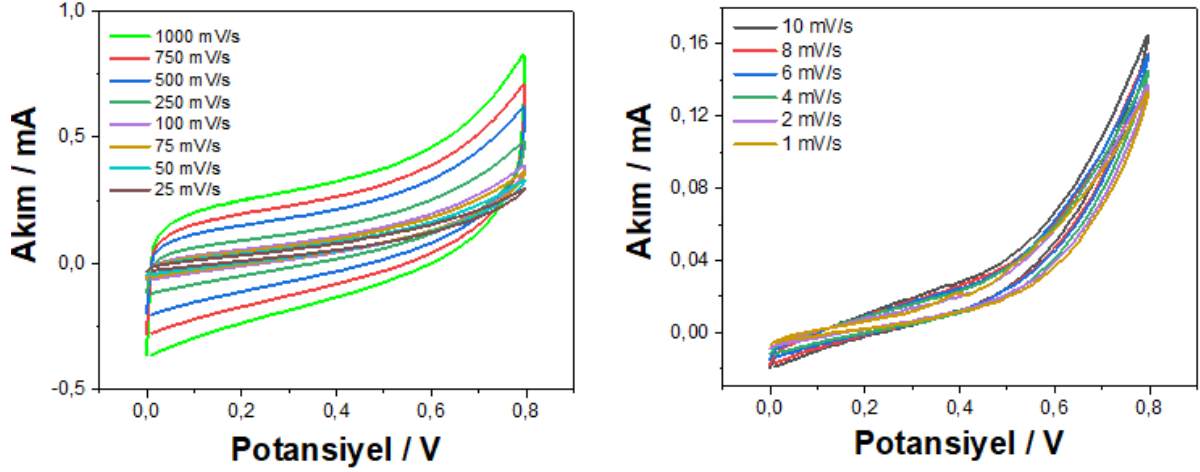
rGO'nun yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.21'da verilmiştir. Yüzeye değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 570 nm olarak bulunmuştur.



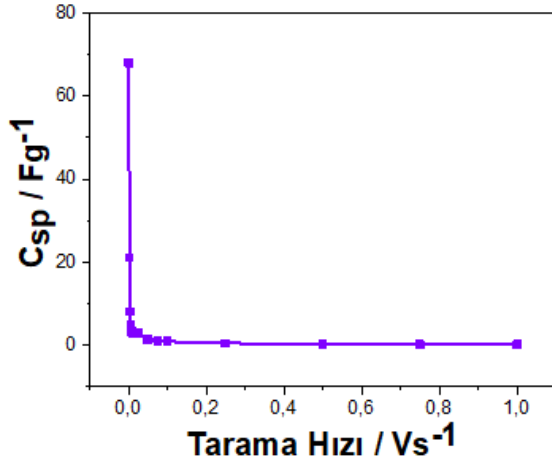
Şekil 4.21. rGO'nun AFM görüntüsü.

#### 4.2.8. CV Analizi

rGO'nun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.22'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde voltaj ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.23'de de tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda rGO için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mV/s'de 68 F/g olarak bulunmuştur.



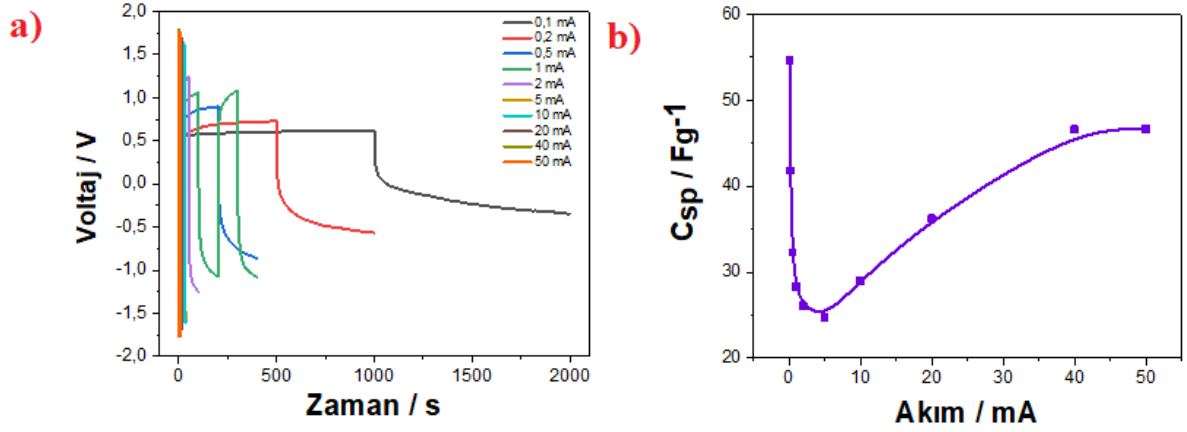
Şekil 4.22. rGO'nun 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.23. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.2.9. GCD Analizi

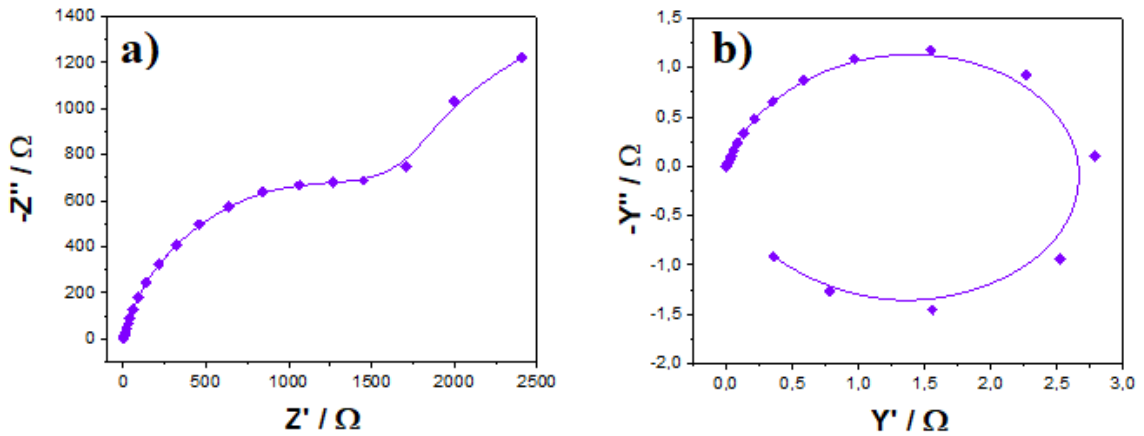
rGO'nun 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.24a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.24b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 54 F/g olarak bulunmuştur.

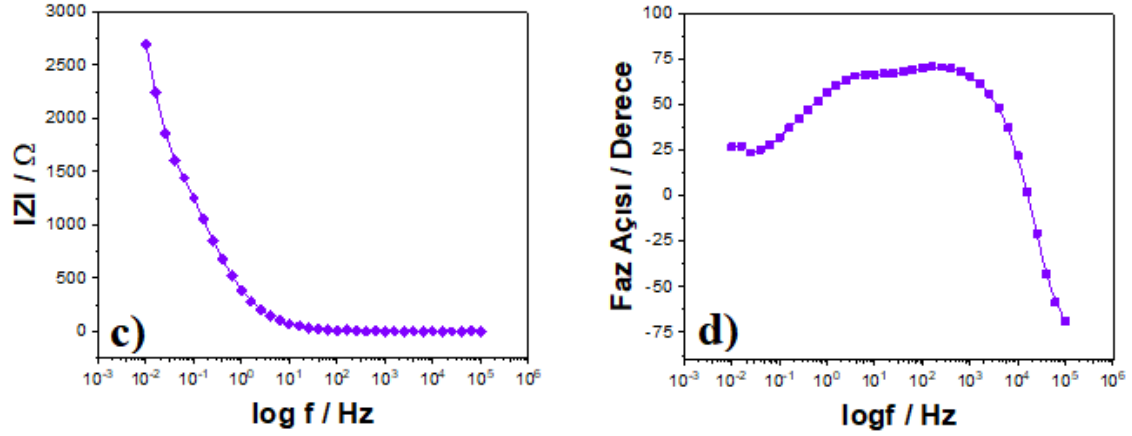


Şekil 4.24. rGO'ya ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.2.10. EIS Analizi

rGO'nun 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.25'da verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen  $C_{sp}$  değeri 6,52 F/g'dır (Şekil 4.25a). Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri  $Y = 0,92$  S olarak bulunmuştur (Şekil 4.25b). Ayrıca Bode-magnitüde grafiği kullanılarak  $C_{dl}$  yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.25c). rGO'nun EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl} = 1,29$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta = 70,73^\circ$  olarak hesaplandı (Şekil 4.25d).

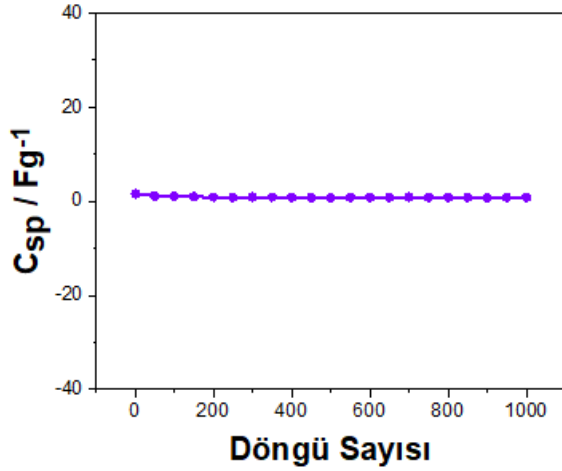




Şekil 4.25. rGO'nun EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.2.11. Stabilité Analizi

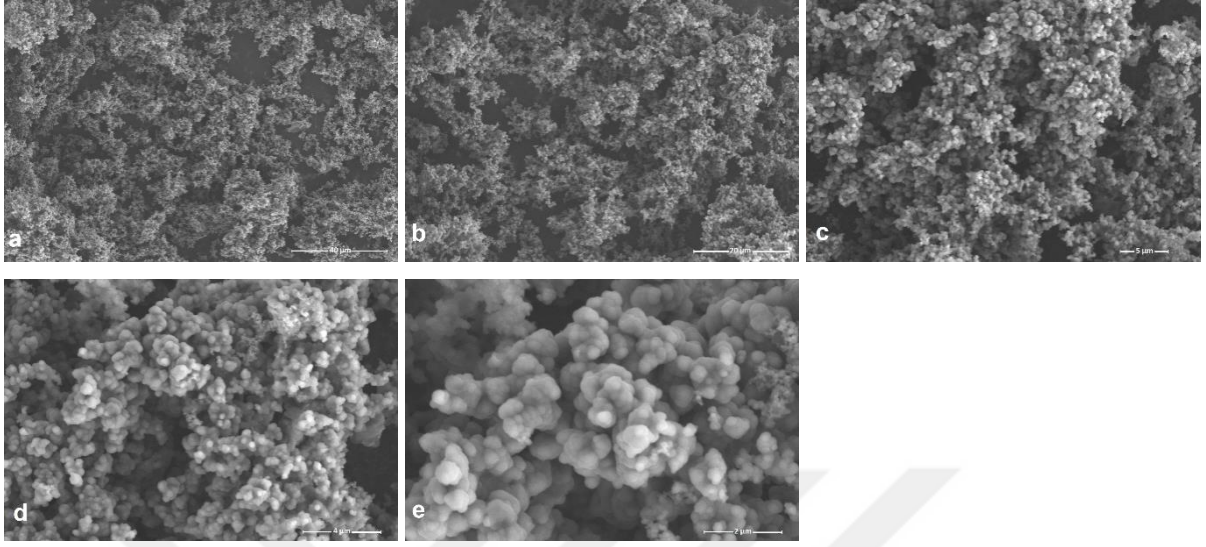
rGO'nun stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü ile gerçekleştirilmiştir. Stabilité testinden elde edilen eğri Şekil 4.26'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, rGO'nun ilk kapasitans değerinin %51'ini koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. rGO'nun stabilite grafiği.

### 4.3. PPy'nin Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

#### 4.3.1. SEM - EDX Analizi



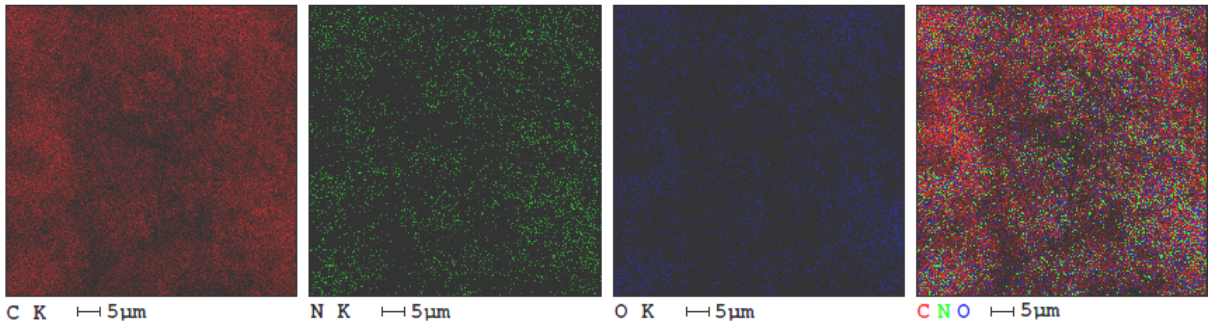
Şekil 4.27. PPy'nin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 40 μm büyütme; b) 20 μm büyütme; c) 5 μm büyütme; d) 4 μm büyütme; e) 2 μm büyütme.

PPy'nin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. PPy'nin morfolojik yapısının nanotop şeklinde olduğu SEM görüntülerinde görülmektedir.

PPy'nin içerdiği C, N ve O elementleri miktarı Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PPy'nin ağırlıkça % bileşenleri.

Elementler	Ağırlıkça %
C	60,38
N	14,92
O	24,70

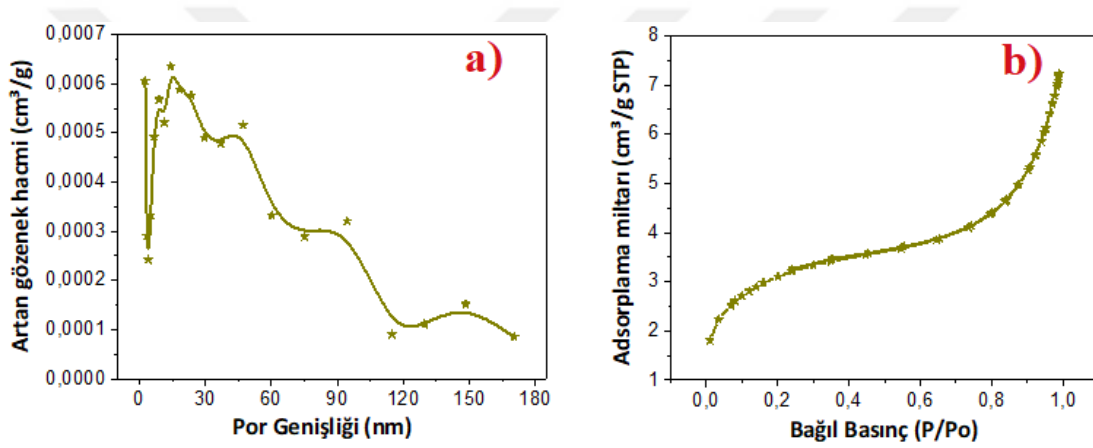


Şekil 4.28. PPy'nin EDX görüntüleri.

PPy'nin EDX görüntüleri, nokta analizine göre sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir. 5 µm büyütme sonuçlarında karbon elementi kırmızı, azot elementi yeşil ve oksijen elementi mavi renkte gösterilmiştir.

#### 4.3.2. BET Analizi

PPy'nin 100 °C'de ~1 saat ve 200 °C'de ~7 saat N<sub>2</sub> gazı enjekte edilerek gerçekleştirilen BET analizleri Şekil 4.29'da verilmiştir. BJH modeline göre gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımları elde edilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri ve gözenek büyüklüğü dağılımı analizinden elde edilen verilere göre ortalama por genişliği 3,91070 nm bulunmuştur.



Şekil 4.29. PPy'nin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) absorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği.

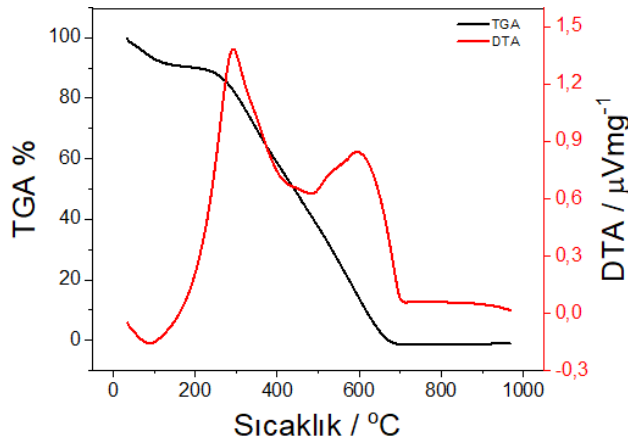
Kısmi basınçlardaki N<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmi (P/P<sub>0</sub>) 0,983 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. PPy'nin por hacmi ve boyutu ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. PPy'nin BET analizi değerleri.

Parametreler	PPy
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	11,1141
t-eğrisi mikropor alanı (m <sup>2</sup> /g)	2,6634
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P/P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,983
Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,01086
t-eğrisi mikropor hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,00109
BET tarafından adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A-(nm)	9,7794

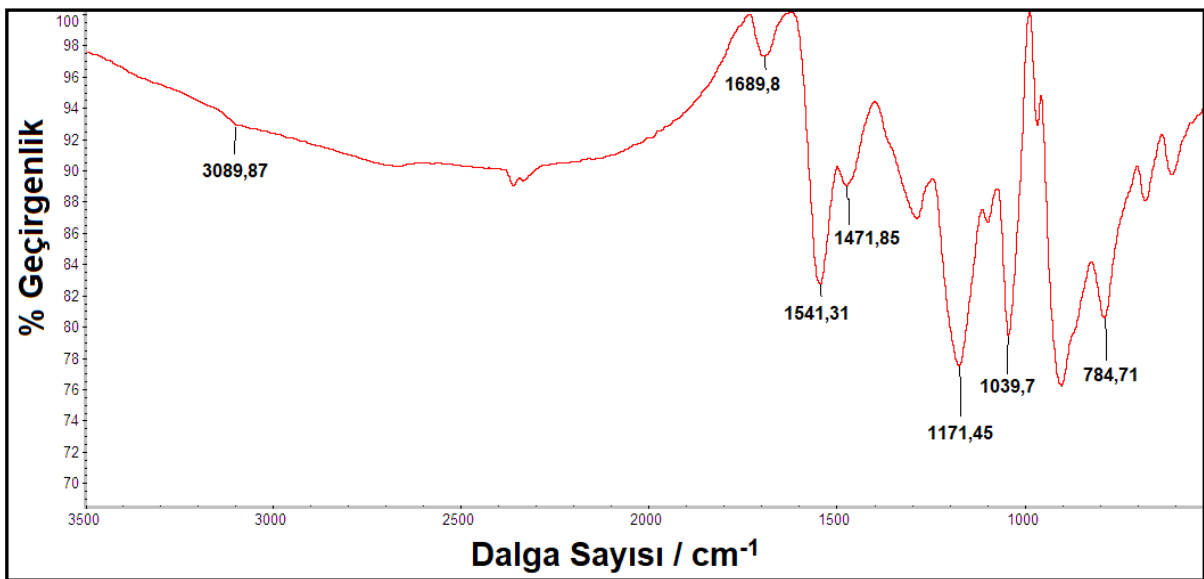
#### 4.3.3. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizlerinin prensibi, nanokompozitlerin ağırlık kaybını ve ısı akışını analiz etmektir. Ölçüm boyunca malzemenin pul pul dökülmesini önlemek için ısıtma hızı 25 °C/dk olarak kullanılmıştır. PPy'den 5,104 mg numune alınmış ve Şekil 4.30'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde PPy'nin 120,2 °C'de kütle kaybının %91,3'ünü, 241,7 °C'de kütle kaybının %89'unu koruduğu ve sıcaklık 662,5 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütle kaybının yalnızca %1,1'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA grafiği incelendiğinde PPy'nin 300 °C ve 600 °C de iki pik verdiğini görmekteyiz. Bu piklerde PPy'nin ekzotermik davranışta olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. PPy'nin TGA-DTA analizi grafikleri.

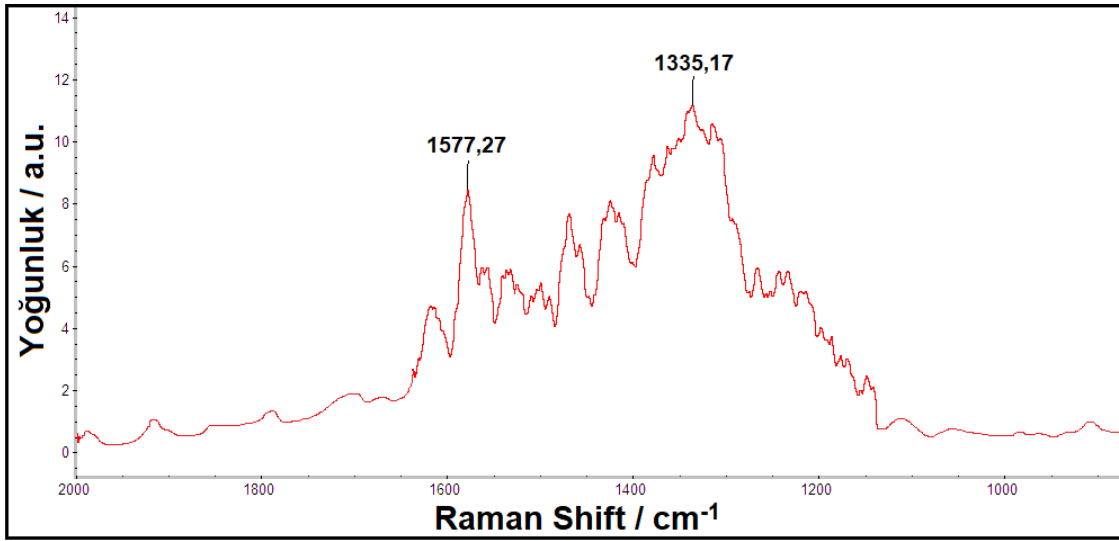
#### 4.3.4. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.31. PPy'nin FTIR-ATR spektrumu.

PPy'nin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.31'de gösterilmiştir. FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde pirol halkası için karakteristik olan  $1541\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$  ve  $784\text{ cm}^{-1}$  titreşim bantları gözlenmektedir.  $1039\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem dışı C-H bükülmesi ve  $3089\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. Aynı zamanda C=C gerilmesi de  $1689\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır. Ayrıca  $1171\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan belirgin pik N-C gerilme bandı olarak tanımlanmaktadır (De Oliveira, Sydlík ve Swager, 2013; Si, Chen, Kannan ve Kim, 2011; Zhu, Zhai, Wen ve Dong, 2012; Basavaraja, Kim, Thinh ve Huh, 2011; Bora ve Dolui, 2012).

#### 4.3.5. Raman Analizi



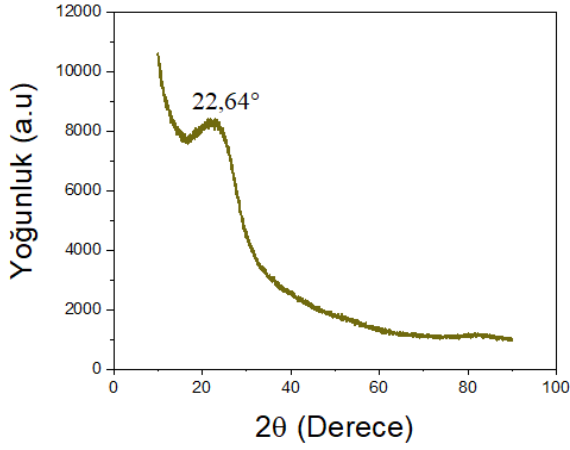
Şekil 4.32. PPy'nin Raman spektrumu.

PPy'nin Raman spektrumu Şekil 4.32'de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden  $1335\text{ cm}^{-1}$ 'dekinin düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve  $1577\text{ cm}^{-1}$ 'dekinin ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.3.6. XRD Analizi

PPy'nin XRD spektrumu Şekil 4.33'da gösterilmektedir. PPy'nin Kristal yapıda olmamasından dolayı keskin pik vermemektedir ve  $22,64^\circ$  de yayvan bir pik olduğu gözlemlenmiştir. Literatüre bakıldığında da saf PPy'nin  $22^\circ$  ve  $26^\circ$ 'lerde pik verdiği görülmektedir (Imani, Farzi ve Ltaief, 2013). Bu da elde ettiğimiz sonucun literatürle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

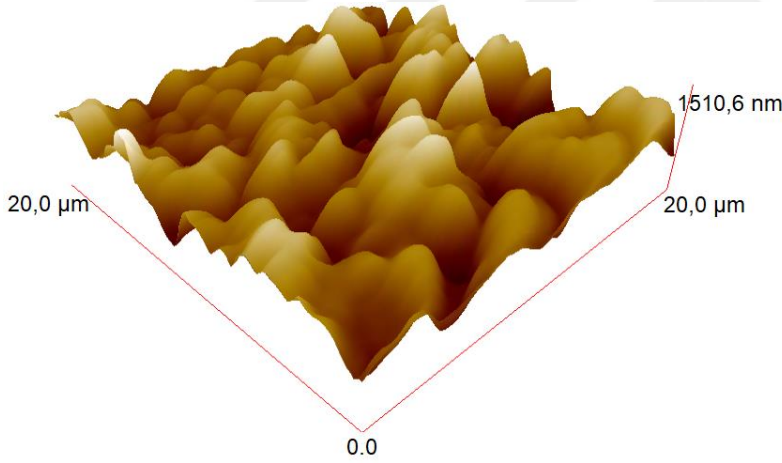




Şekil 4.33. PPy'nin XRD Spektrumu.

#### 4.3.7. AFM Analizi

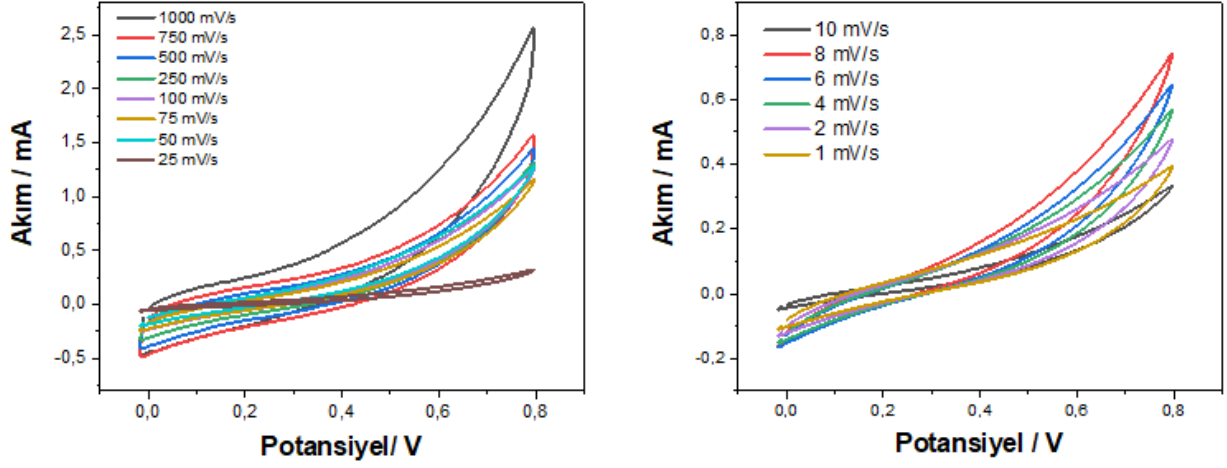
PPy'nin yüzey özellikleri ve tarama profile Şekil 4.34'de verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 200 nm olarak bulunmuştur.



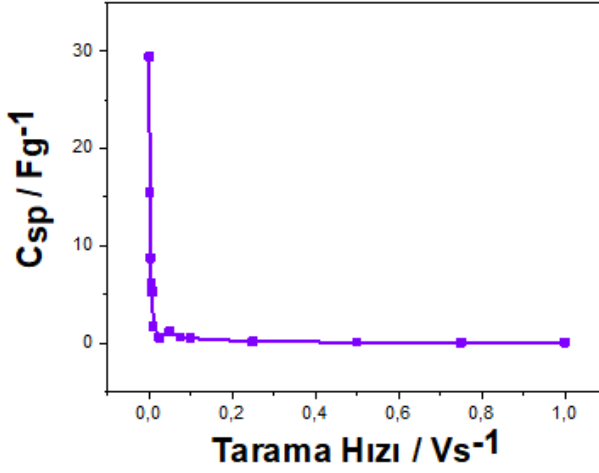
Şekil 4.34. PPy'nin AFM görüntüsü.

#### 4.3.8. CV Analizi

PPy'nin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.35'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde voltaj ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.36'da da tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda PPy için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mV/s'de 30 F/g olarak bulunmuştur.



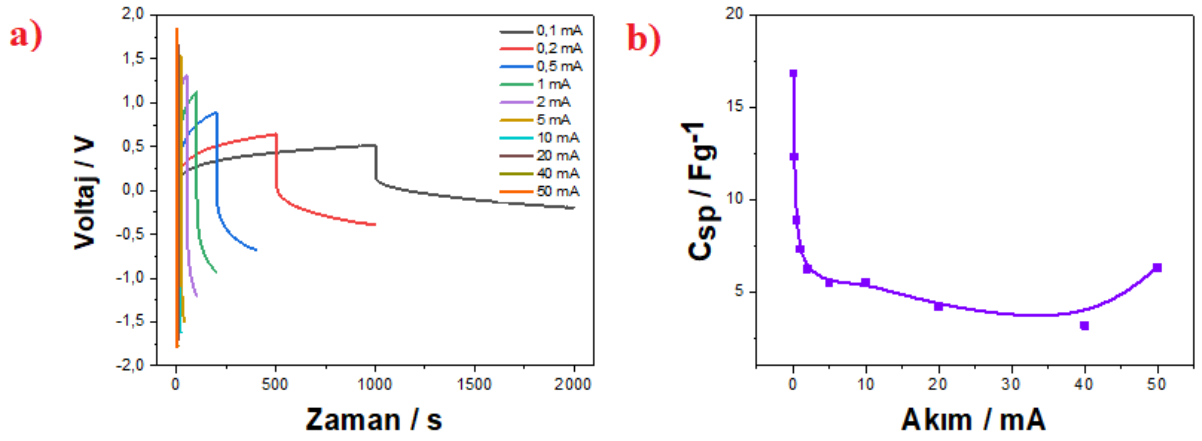
Şekil 4.35. PPy'nin 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.36. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.3.9. GCD Analizi

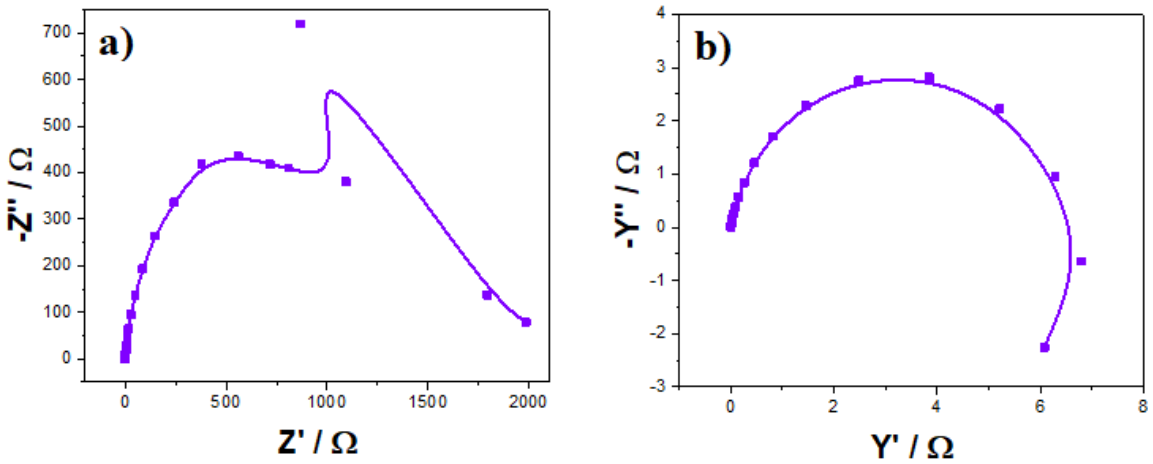
PPy'nin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.37a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.37b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 16,84 F/g olarak bulunmuştur.

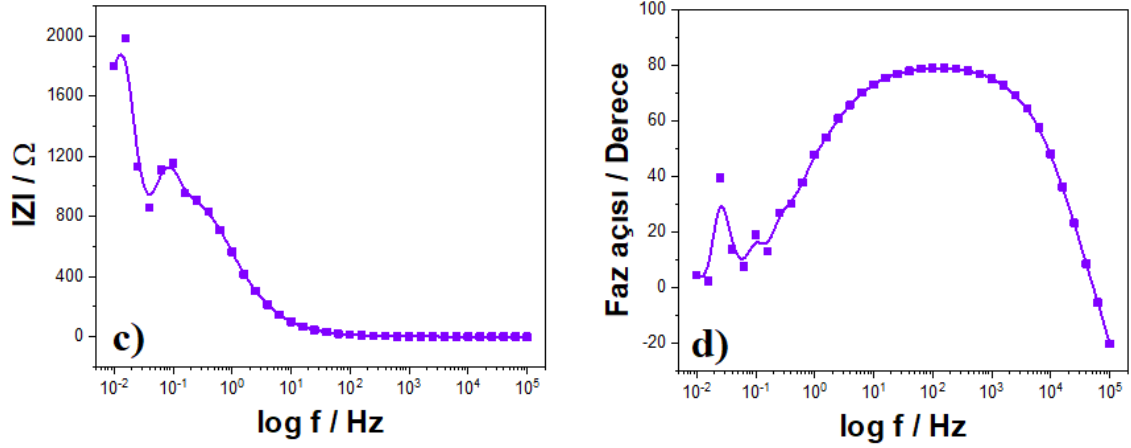


Şekil 4.37. PPy'e ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.3.10. EIS Analizi

PPy'nin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen  $C_{sp}$  değeri 11,46 F/g'dır (Şekil 4.38a). Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri  $Y = 2,26$  S olarak bulunmuştur (Şekil 4.38b). Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak  $C_{dl}$  yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.38c). PPy'nin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl} = 0,18$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta = 79,2^\circ$  olarak hesaplandı (Şekil 4.38d).

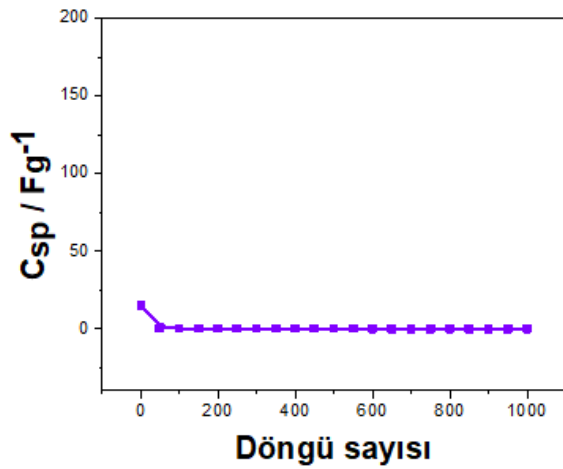




Şekil 4.38. PPy'nin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.3.11. Stabilite Analizi

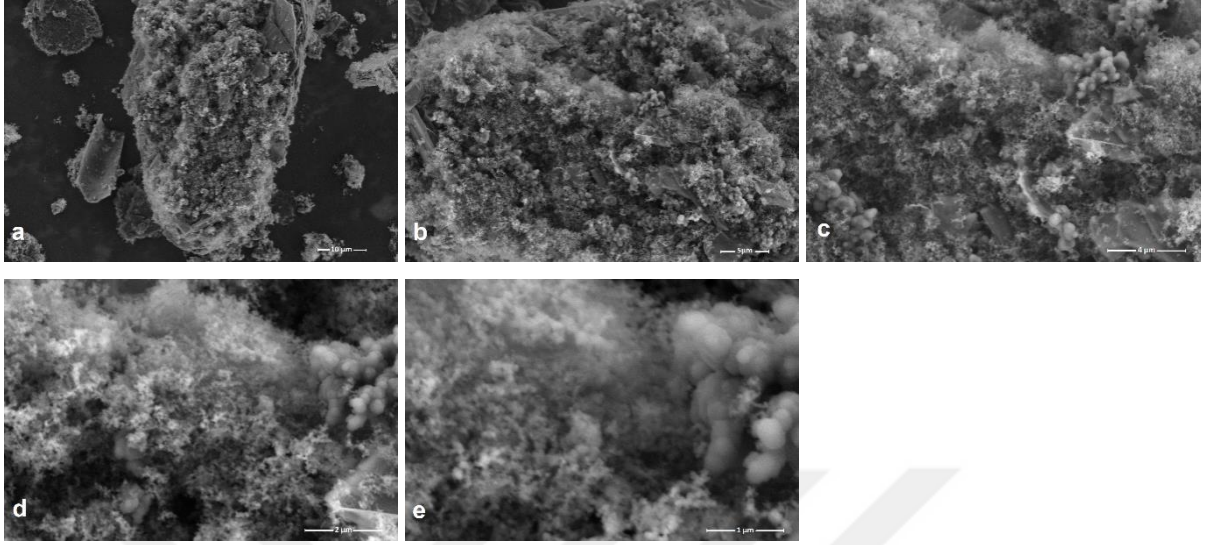
PPy'nin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.39'da gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, PPy'nin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.39. PPy'nin stabilite grafiği.

#### 4.4. GO/PPy/KS'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

##### 4.4.1. SEM - EDX Analizi



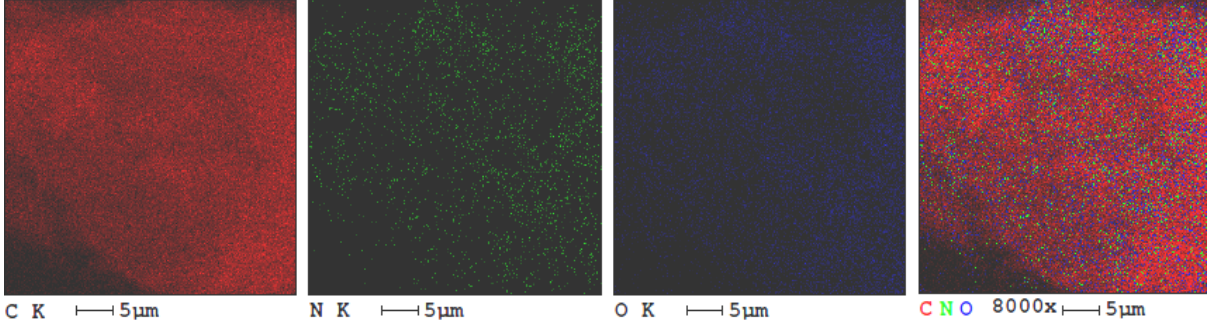
Şekil 4.40. GO/PPy/KS nanokompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 10  $\mu\text{m}$  büyütme; b) 5  $\mu\text{m}$  büyütme; c) 4  $\mu\text{m}$  büyütme; d) 2  $\mu\text{m}$  büyütme; e) 1  $\mu\text{m}$  büyütme.

GO/PPy/KS nanokompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Karbon siyahı Van der Waals etkileşimleri ile grafen tabakalarının yüzeyinin büyük çoğunluğunu kaplaması nedeniyle, grafen tabakaları SEM görüntülerinde belirgin olarak gözükmediği saptanmıştır. Bununla birlikte, Karbon siyahları SEM görüntülerinde toz bulutu gibi bir görünüme sahipken, polipirol polimeri nanotop yığınları şeklinde olduğu görülmüştür.

GO/PPy/KS nanokompozitinin içerdiği C, N ve O elementleri miktarı Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. GO/PPy/KS nanokompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

Elementler	Ağırlıkça %
C	82,69
N	4,57
O	12,75

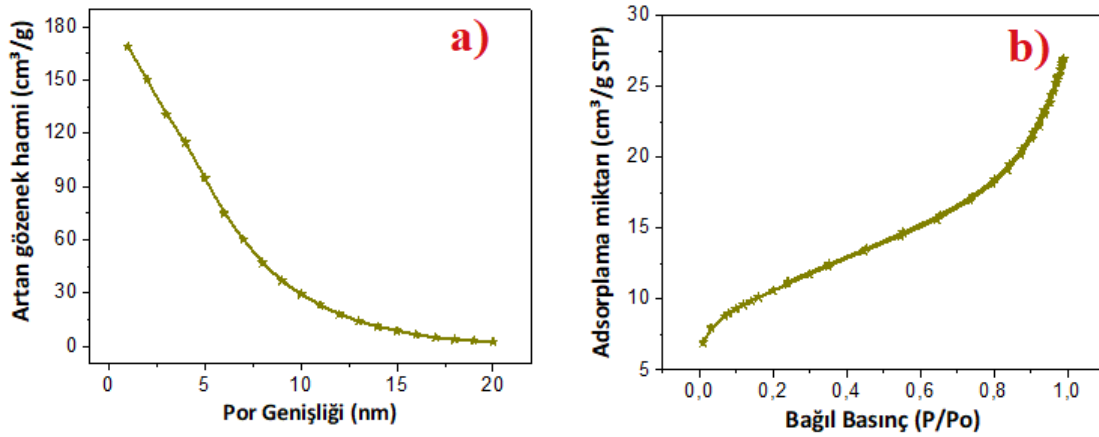


Şekil 4.41. GO/PPy/KS nanokompozitinin EDX görüntüleri.

GO/PPy/KS nanokompozitinin EDX görüntüleri, nokta analizine göre sonuçları Şekil 4.41’de verilmiştir. 5 μm büyütme sonuçlarında karbon elementi kırmızı, azot elementi yeşil ve oksijen elementi mavi renkte gösterilmiştir.

#### 4.4.2. BET Analizi

GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizleri Şekil 4.42’de verilmiştir. Desorpsiyon izotermine dayanan Barrett-Joyner Halenda (BJH) modelinden gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı elde edilmiştir. Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri ve gözenek büyüklüğü dağılımı eğrisi analizinden elde edilen verilere göre ortalama por genişliği 4,34645 nm bulunmuştur.



Şekil 4.42. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) adsorplama miktarı ile bağıl basınç grafiği.

Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi için, GO/PPy/KS nanokompozitinin 100 °C’de ~1 saat ve 200 °C’de ~7 saat N<sub>2</sub> gazı enjekte edilerek gerçekleştirilmiştir. Kısmi basınçlardaki N<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmi (P/P<sub>0</sub>) 0,984 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. GO/PPy/KS kompozitinin por hacmi ve boyutu ile ilgili ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.8’de gösterilmiştir.

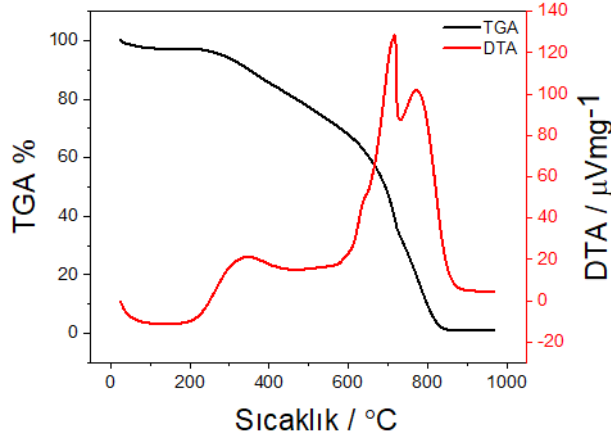
Çizelge 4.8. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi değerleri.

Parametreler	GO/PPy/KS
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	37,5577
t-eğrisi mikropor alanı (m <sup>2</sup> /g)	8,5878
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P/P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,984
Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,040811
t-eğrisi mikropor hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,003732
BET tarafından adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A-(nm)	6,8086

Çizelgedan da görüldüğü gibi karbon esaslı yapıya PPy eklenmesi ile yüzey alanları, por ve mikropor hacimleri azalmaktadır. Sentez aşamasında eklenen PPy ile kompozit malzemede polimerleşen polipirol miktarı artmakta ve karbon yüzeyindeki mikro ve mezoporlar kapanmaktadır. Böylece toplamdaki yüzey alanları ve por hacimleri de azalmaktadır.

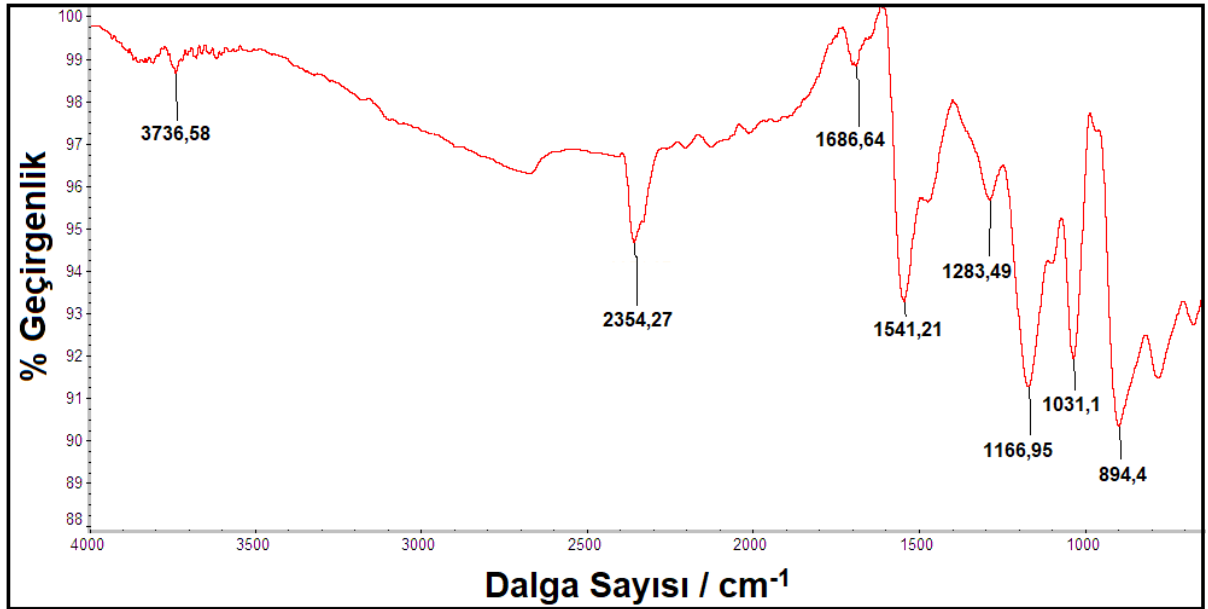
#### 4.4.3. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizlerinin prensibi, nanokompozitlerin ağırlık kaybını ve ısı akışını analiz etmektir. Ölçüm boyunca malzemenin pul pul dökülmesini önlemek için ısıtma hızı 25 °C/dk olarak kullanılmıştır. Nanokompozitten 5,819 mg numune alınmış ve Şekil 4.43'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde kompozit yapıdaki PPy'den dolayı termal kararlılığın azaldığı ve kütle kayıplarının 200 °C'de başladığı gözlenmiştir. GO/PPy/KS nanokompozitinin 239,8 °C'de kütesinin %97'sini, 646,1 °C'de kütesinin %60,1'ini koruduğu ve sıcaklık 860 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütesinin yalnızca %1,35'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.43. GO/PPy/KS nanokompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

#### 4.4.4. FTIR-ATR Analizi

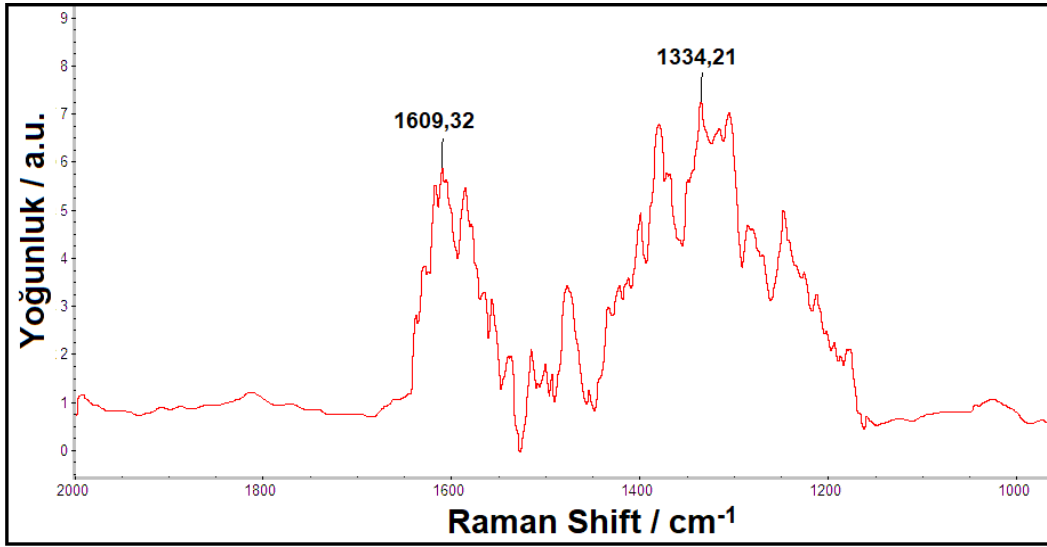


Şekil 4.44. GO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

GO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.44'de gösterilmiştir. GO/PPy/KS nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde  $1166\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşimleri,  $2354\text{ cm}^{-1}$ ' de keskin  $\text{CO}_2$  piki ve  $1686\text{ cm}^{-1}$ ' de aromatiklikten gelen C-C asimetrik gerilmesi görülmektedir.  $1541\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin pik C=C gerilmesidir ve bu pik grafen nanoyapısının iskelet titreşimlerinden sorumludur (Umar ve Nasar, 2018).  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler C-O bağındaki gerilmeye ek olarak O-H bağındaki deformasyonlara işaret eder (Ribeiro vd., 2017).



#### 4.4.5. Raman Analizi

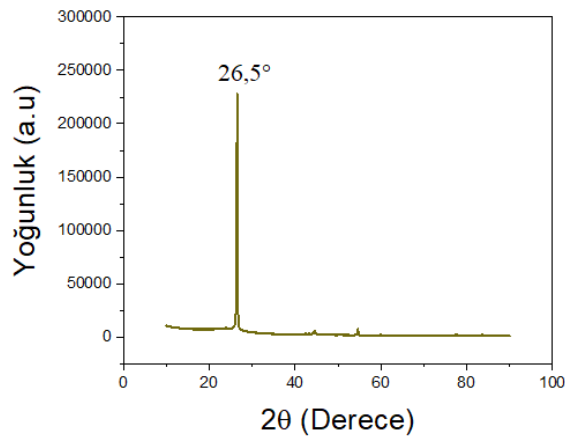


Şekil 4.45. GO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu.

GO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.45’de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden 1334  $\text{cm}^{-1}$ ’deki düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve 1609  $\text{cm}^{-1}$ ’deki ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.4.6. XRD Analizi

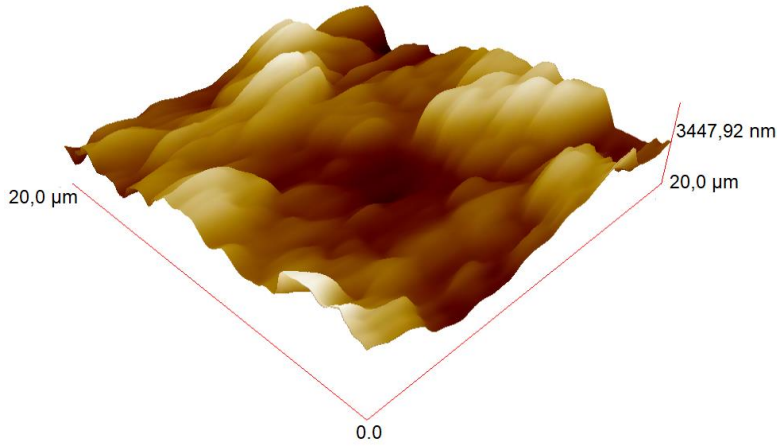
GO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu Şekil 4.46’da gösterilmektedir. Yapıda yalnızca 26,5° de keskin pik olduğu gözlemlenmiştir. Kompozitin karbon esaslı olmasından ve PPy’nin 26° de pik vermesinden dolayı literatürle oldukça uyumludur (Imani vd., 2013).



Şekil 4.46. GO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.4.7. AFM Analizi

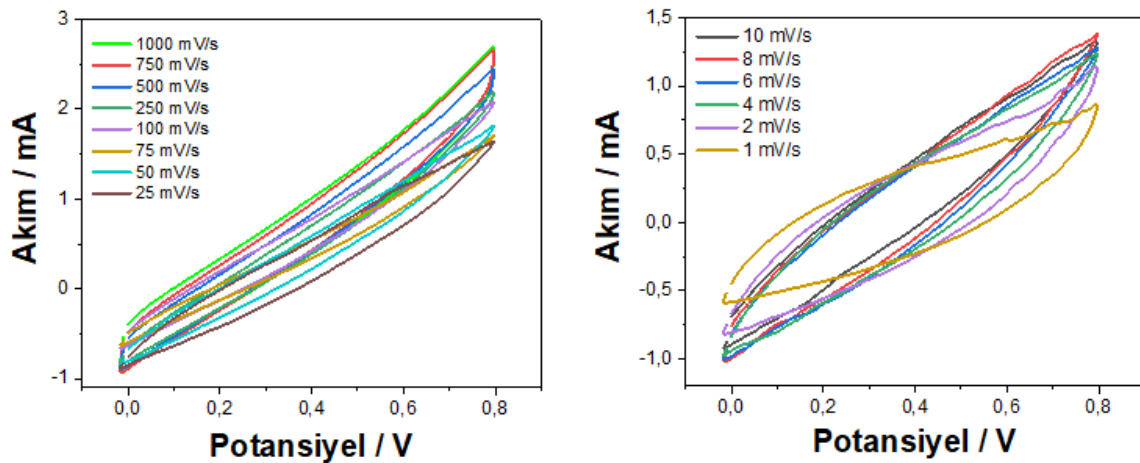
GO/PPy/KS'nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.47'de verilmiştir. Yüzeye değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 495 nm olarak bulunmuştur.



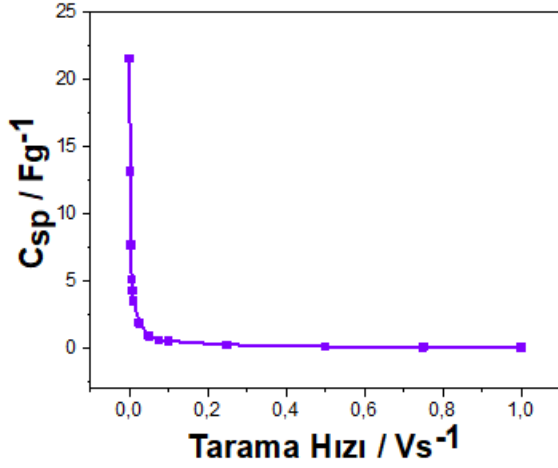
Şekil 4.47. GO/PPy/KS'nın AFM görüntüsü.

#### 4.4.8. CV Analizi

GO/PPy/KS nanokompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.48'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde voltaj ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.49'da da tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda GO/PPy/KS nanokompoziti için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mV/s'de 21,56 F/g olarak bulunmuştur.



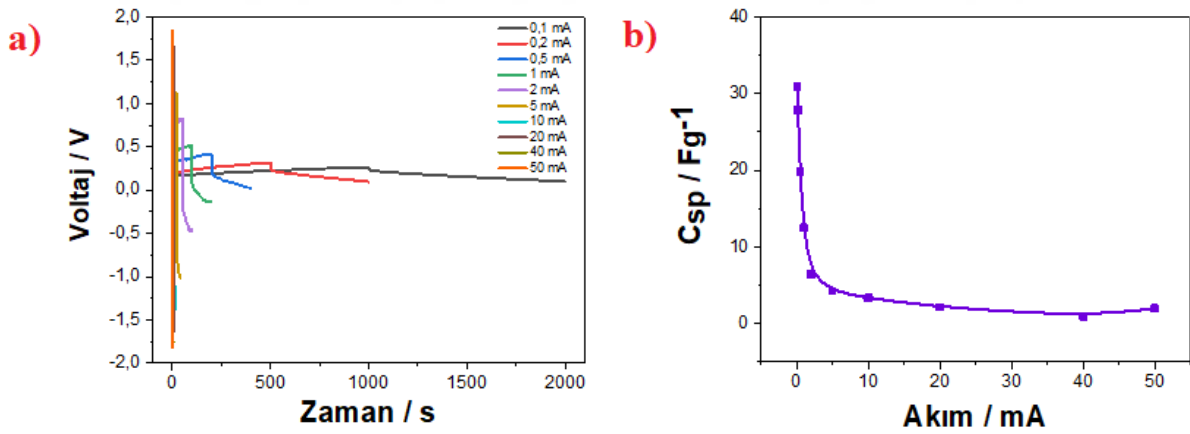
Şekil 4.48. GO/PPy/KS nanokompozitinin 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.49. Farklı tarama hızlarındaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.4.9. GCD Analizi

GO/PPy/KS nanokompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.50a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.50b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 31 F/g olarak bulunmuştur.

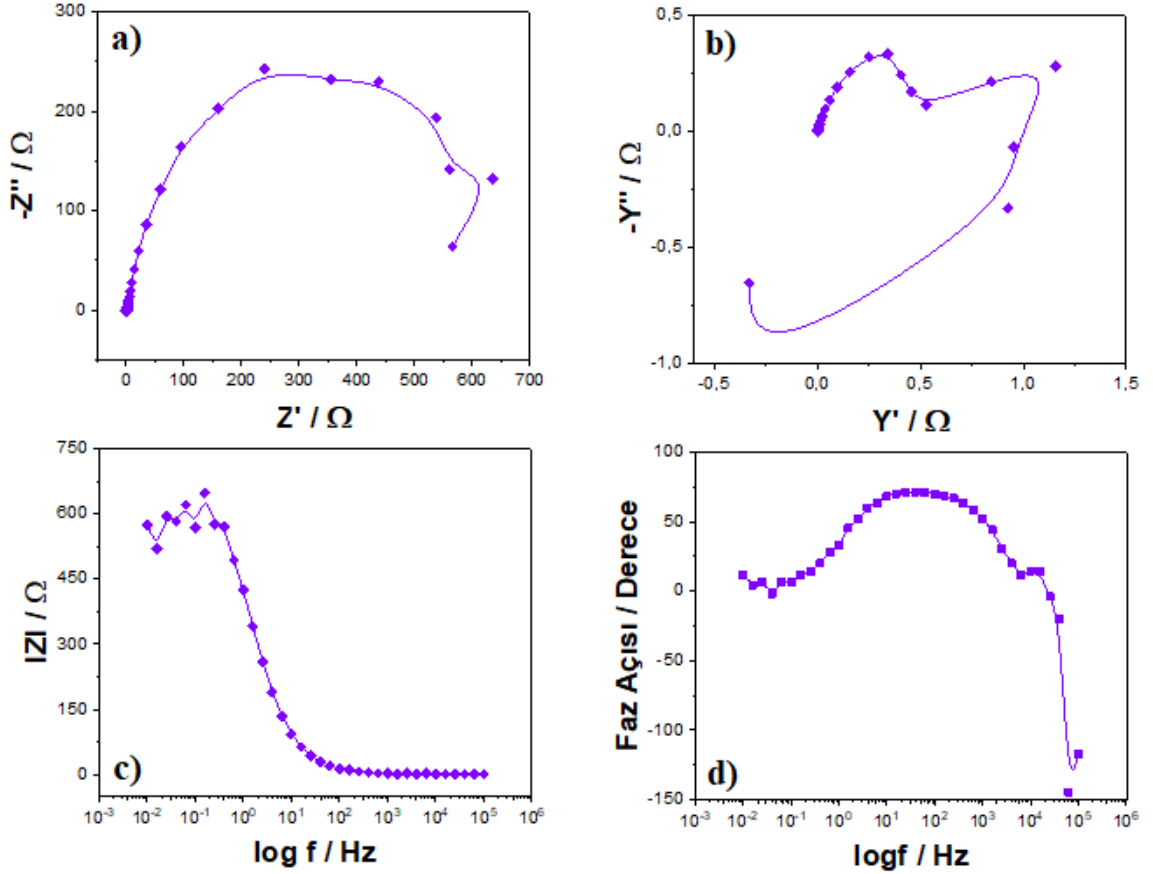


Şekil 4.50. GO/PPy/KS nanokompozitine ait; a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.4.10. EIS Analizi

GO/PPy/KS nanokompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.51'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen C<sub>sp</sub> değeri 5,69 F/g'dır (Şekil 4.51a). Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri Y= 0,65 S olarak bulunmuştur (Şekil 4.51b). Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak C<sub>dl</sub> yani

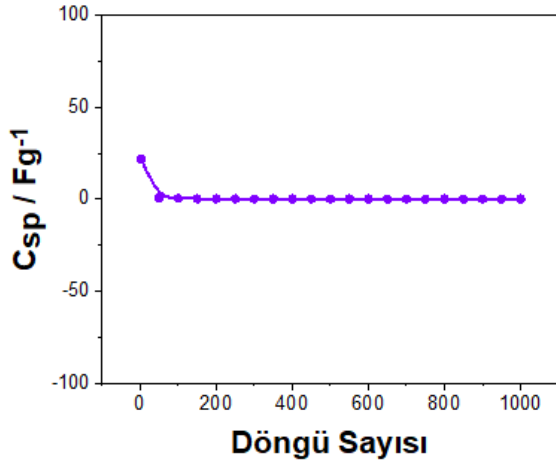
çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.51c). GO/PPy/KS nanokompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl} = 0,1$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta = 72^\circ$  olarak hesaplandı (Şekil 4.51d).



Şekil 4.51. GO/PPy/KS nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.4.11. Stabilité Analizi

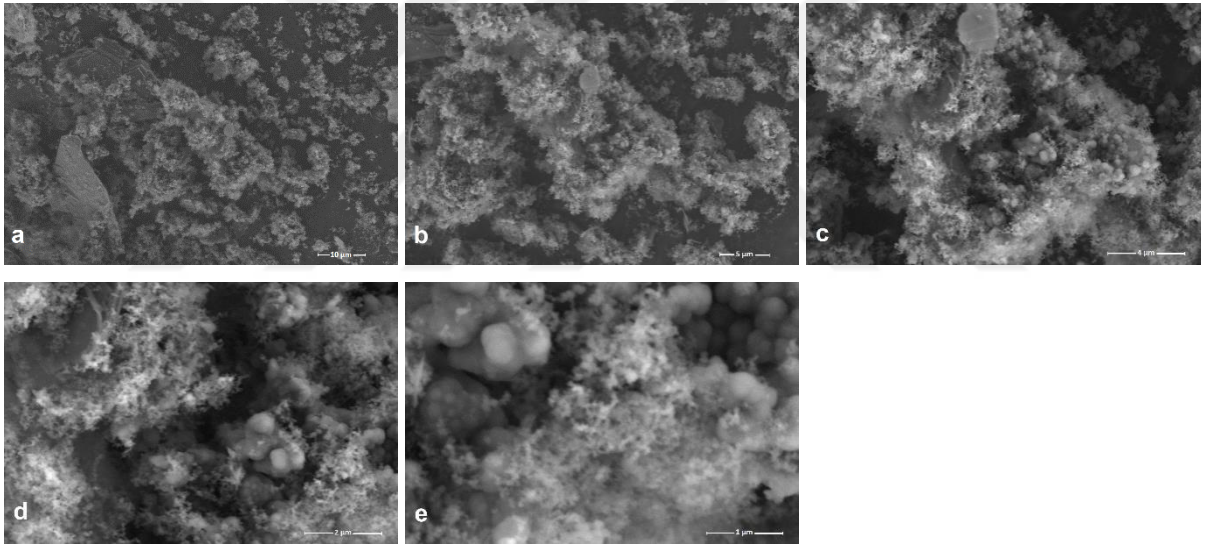
GO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.52'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, GO/PPy/KS nanokompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.52. GO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite grafiği.

#### 4.5. rGO/PPy/KS'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

##### 4.5.1. SEM - EDX Analizi

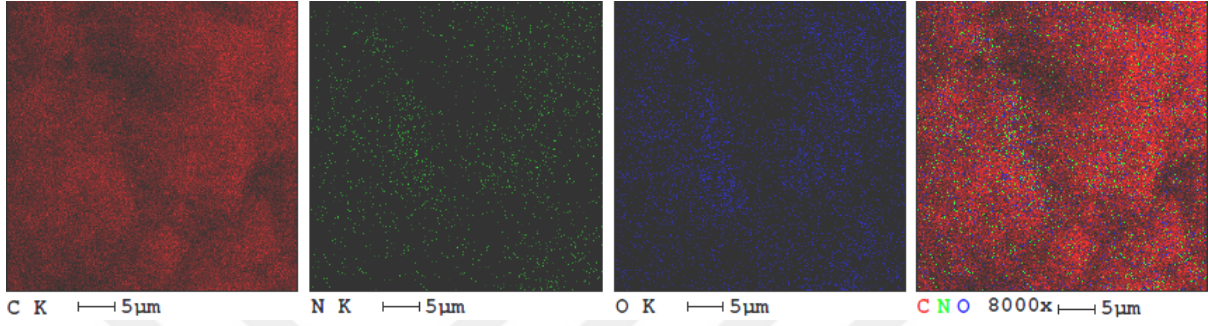


Şekil 4.53. rGO/PPy/KS nanokompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 10 µm büyütme; b) 5 µm büyütme; c) 4 µm büyütme; d) 2 µm büyütme; e) 1 µm büyütme.

rGO/PPy/KS nanokompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.53'de gösterilmiştir. KS'nın rGO tabakalarının yüzeyinin büyük çoğunluğunu kaplaması nedeniyle, rGO tabakaları SEM görüntülerinde belirgin olarak gözükmediği ve KS'ları SEM görüntülerinde toz bulutu gibi bir görünüme sahipken, polipirol polimerinin nanotop yığınları şeklinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.9. rGO/PPy/KS kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

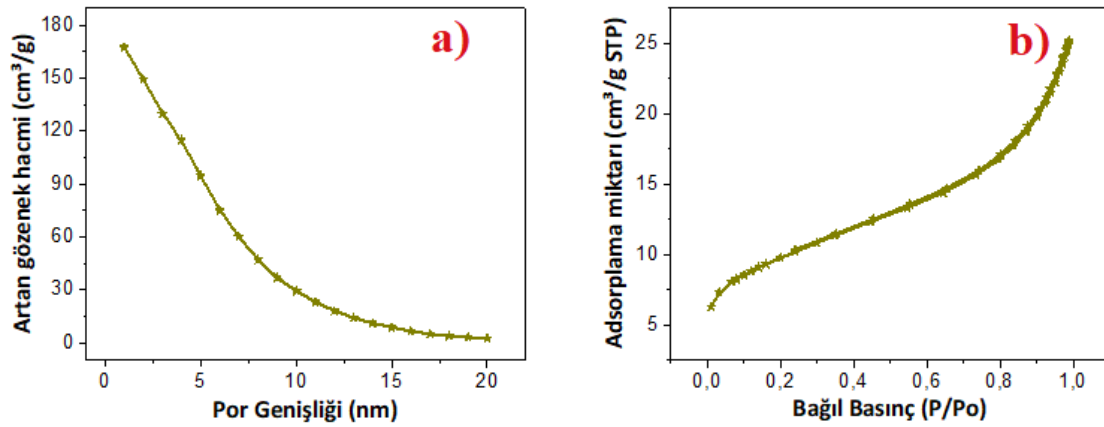
Elementler	Ağırlıkça %
C	82,30
N	5,43
O	12,27



Şekil 4.54. rGO/PPy/KS kompozitinin EDX görüntüleri.

#### 4.5.2. BET Analizi

rGO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizleri Şekil 63'da verilmiştir. Desorpsiyon izotermine dayanan Barrett-Joyner Halenda (BJH) modelinden gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımı elde edilmiştir. Adsorpsiyon- desorpsiyon eğrileri ve gözenek büyüklüğü dağılımı eğrisi analizinden elde edilen verilere göre ortalama por genişliği 4.41098 nm bulunmuştur.



Şekil 4.55. rGO/PPy/KS kompozitinin BET analizi grafikleri a) artan gözenek hacmi ile por genişliği grafiği, b) adsorplama miktarı ile bağlı basınç grafiği.

Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin belirlenmesi için, GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi 100 °C'de ~1 saat ve 200 °C'de ~7 saat N<sub>2</sub> gazı enjekte edilerek

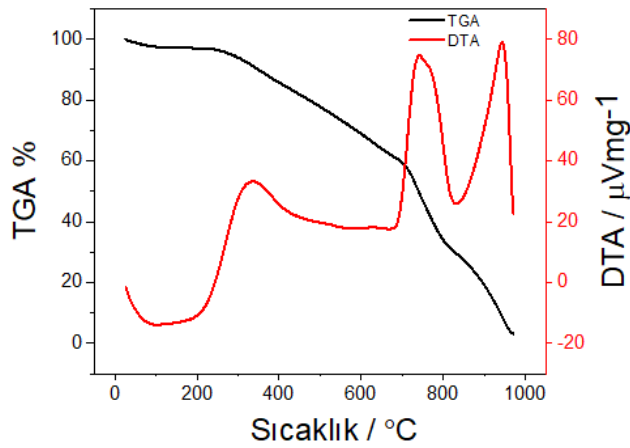
gerçekleştirilmiştir. Kısmi basınçlardaki N<sub>2</sub> adsorpsiyon hacmi (P/P<sub>0</sub>) 0,983 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. rGO/PPy/KS kompozitinin por hacmi ve boyutu ile ilgili ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. GO/PPy/KS nanokompozitinin BET analizi değerleri.

Parametreler	rGO/PPy/KS
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	34,6402
t-eğrisi mikropor alanı (m <sup>2</sup> /g)	7,6647
Üst toplam gözenek hacminin altından daha küçük P/P <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,983
Por hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,03819
t-eğrisi mikropor hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,00331
BET tarafından adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği 4V/A-(nm)	6,922

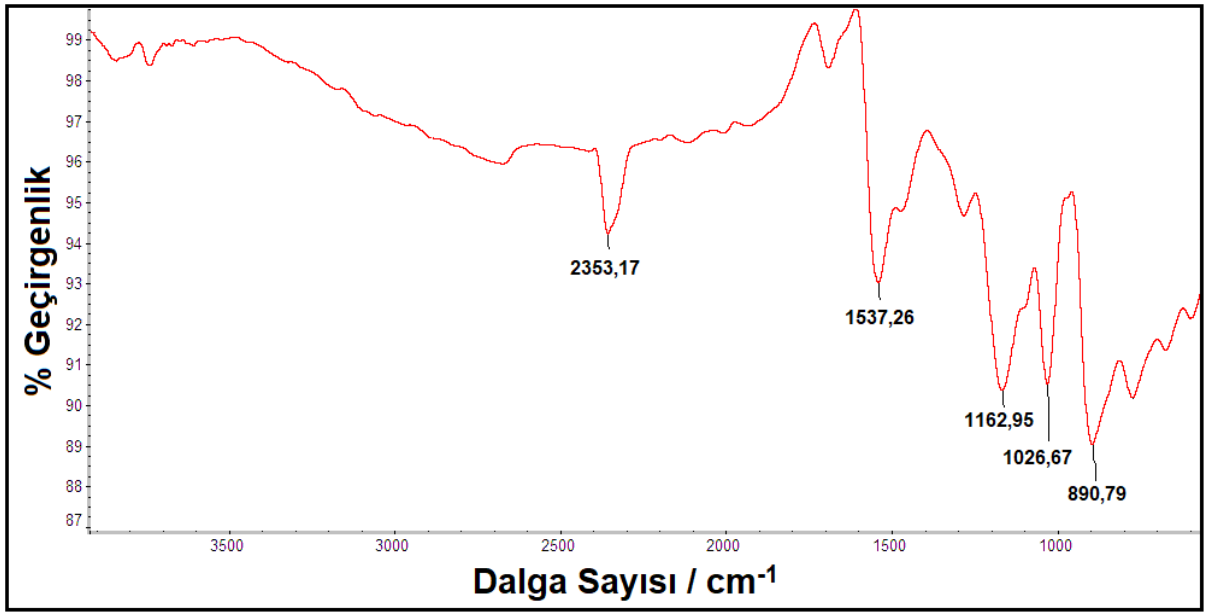
#### 4.5.3. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizleri 25 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitten 8,738 mg numune alınmış ve Şekil 4.56'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde rGO/PPy/KS nanokompozitinin 223,6 °C'de kütleinin %96,3'ünü, 706,2 °C'de kütleinin %58,6'nı koruduğu ve sıcaklık 960 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütleinin yalnızca %4'ünün ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA analizi sonucunda nanokompozit yapının 350 °C, 750 °C ve 950 °C'lerde pik verdiği ve ekzoermik davranışta olduğu görülmekte.



Şekil 4.56. rGO/PPy/KS nanokompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

#### 4.5.4. FTIR-ATR Analizi

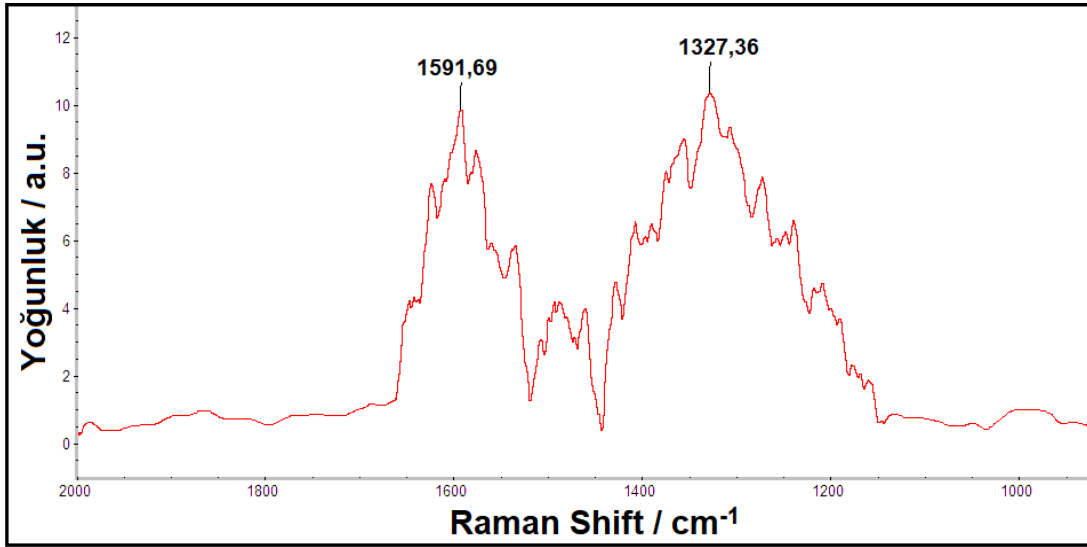


Şekil 4.57. rGO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

rGO/PPy/KS nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.57'de gösterilmiştir. rGO/PPy/KS nanokompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 2354 cm<sup>-1</sup>'de keskin CO<sub>2</sub> piki ve 1162 cm<sup>-1</sup>'de OH varlığından kaynaklanan C-O gerilme titreşim piki görülmektedir. Grafen oksidin indirgenmesinden sonra çoğu oksijen grubu uzaklaşmış olsa da bir miktar oksijen rGO üzerinde kalmıştır. Bu pik de onların göstergesidir. 1537 cm<sup>-1</sup>'de rGO'a ait kuvvetli bir pik görülür ve bu pik sp<sup>2</sup> kafesinin düzeldiğini gösterir (Andrijanto, Shoelarta, Subiyanto ve Rifki, 2016).



#### 4.5.5. Raman Analizi

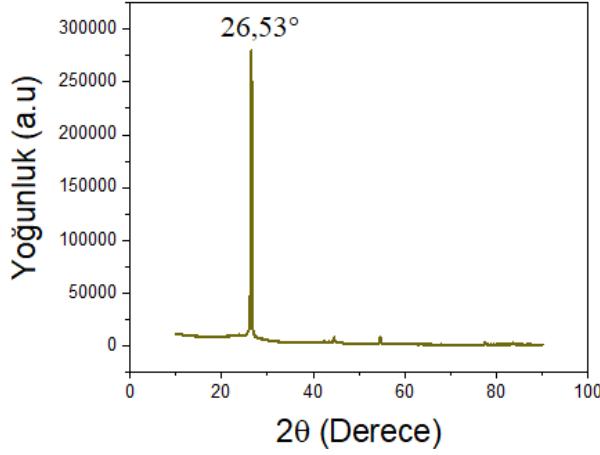


Şekil 4.58. rGO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu.

rGO/PPy/KS nanokompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.58’de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden 1327 cm<sup>-1</sup>’deki düzensiz C atomlarından kaynaklanan D (sp<sup>3</sup>) piki ve 1591 cm<sup>-1</sup>’deki ise yapıdaki sp<sup>2</sup> hibridize C atomlarından kaynaklanan G (sp<sup>2</sup>) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.5.6. XRD Analizi

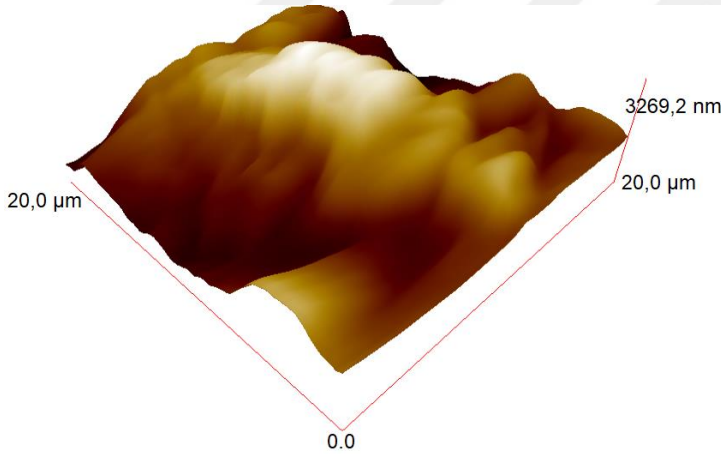
rGO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu Şekil 4.59’da gösterilmektedir. Yapıda yalnızca 26,53° de keskin pik olduğu gözlemlenmiştir. Kompozitin karbon esaslı olmasından ve PPy’nin 26° de pik vermesinden dolayı literatürle oldukça uyumludur (Imani vd., 2013).



Şekil 4.59. rGO/PPy/KS nanokompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.5.7. AFM Analizi

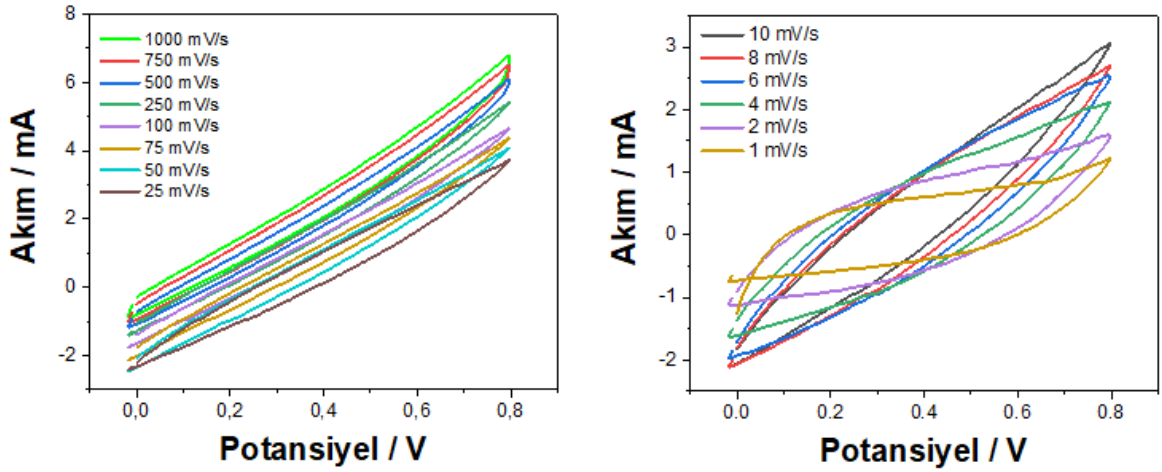
rGO/PPy/KS'nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.60'da verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 455 nm olarak bulunmuştur.



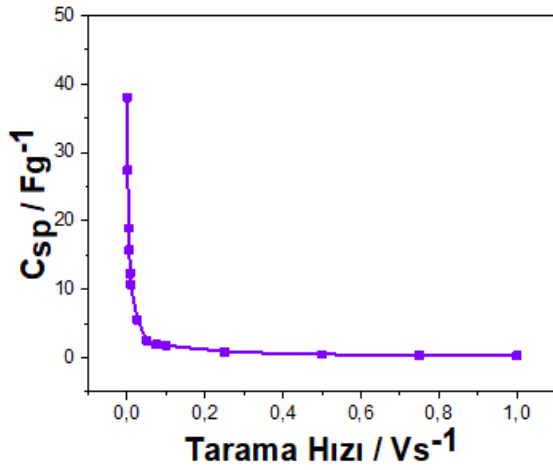
Şekil 4.60. rGO/PPy/KS'nın AFM görüntüsü.

#### 4.5.8. CV Analizi

rGO/PPy/KS nanokompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.61'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde voltaj ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.62'de de tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda rGO/PPy/KS nanokompoziti için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mV/s'de 39 F/g olarak bulunmuştur.



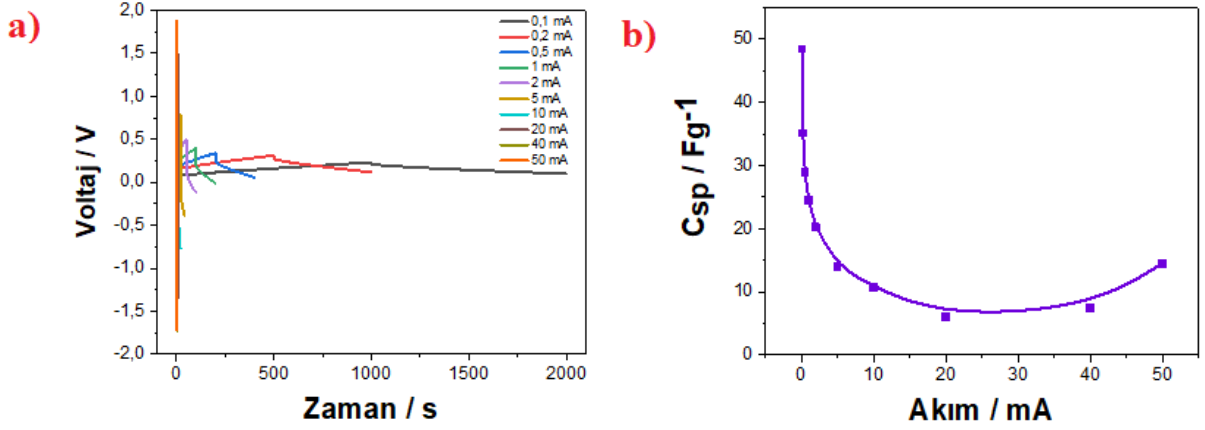
Şekil 4.61. rGO/PPy/KS nanokompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.62. Spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.5.9. GCD Analizi

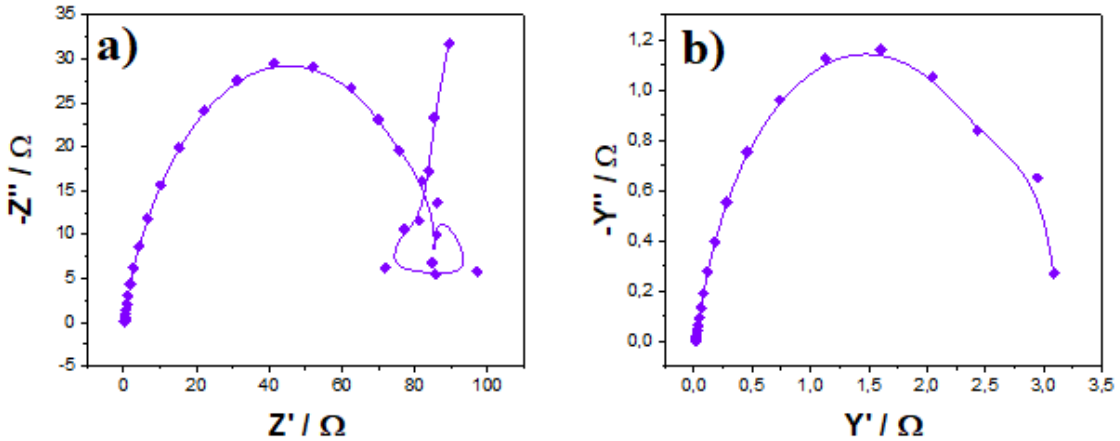
rGO/PPy/KS nanokompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.63a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.63b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 48 F/g olarak bulunmuştur.

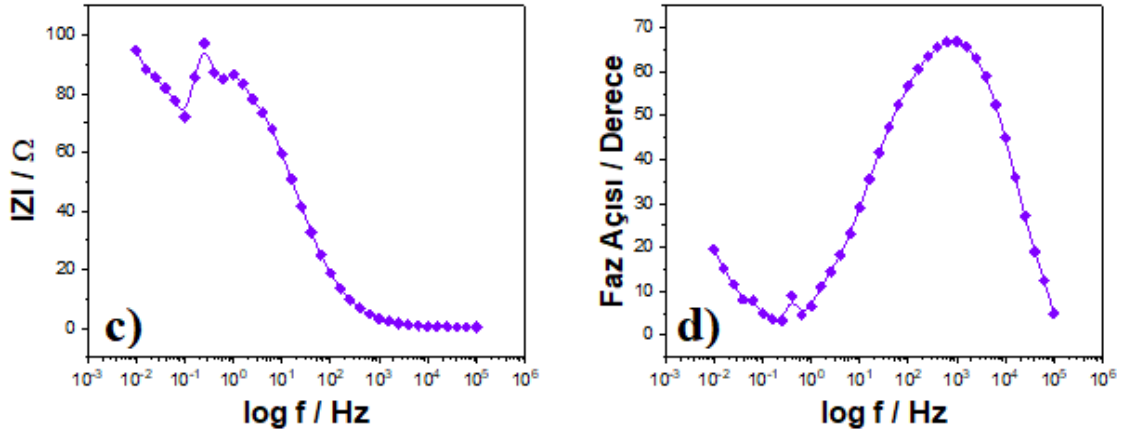


Şekil 4.63. rGO/PPy/KS nanokompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.5.10. EIS Analizi

rGO/PPy/KS nanokompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.64'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen C<sub>sp</sub> değeri 27,8 F/g'dır (Şekil 4.64a). Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri Y=0,27 S olarak bulunmuştur (Şekil 4.64b). Ayrıca Bode-magnitüde grafiği kullanılarak C<sub>d1</sub> yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi (Şekil 4.64c). rGO/PPy/KS kompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri C<sub>d1</sub>=0,64 F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta = 68^\circ$  olarak hesaplandı (Şekil 4.64d).

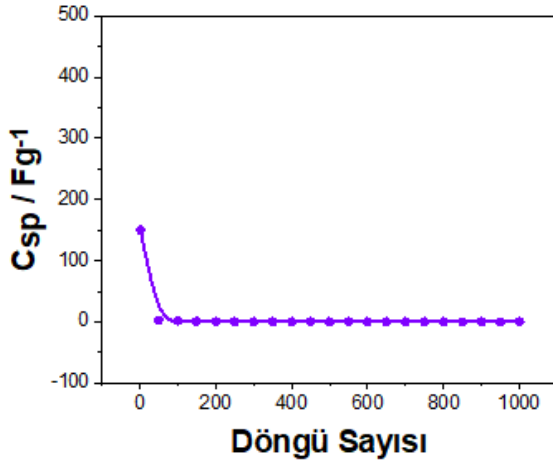




Şekil 4.64. rGO/PPy/KS nanokompozitinin EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitüde eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.5.11. Stabilite Analizi

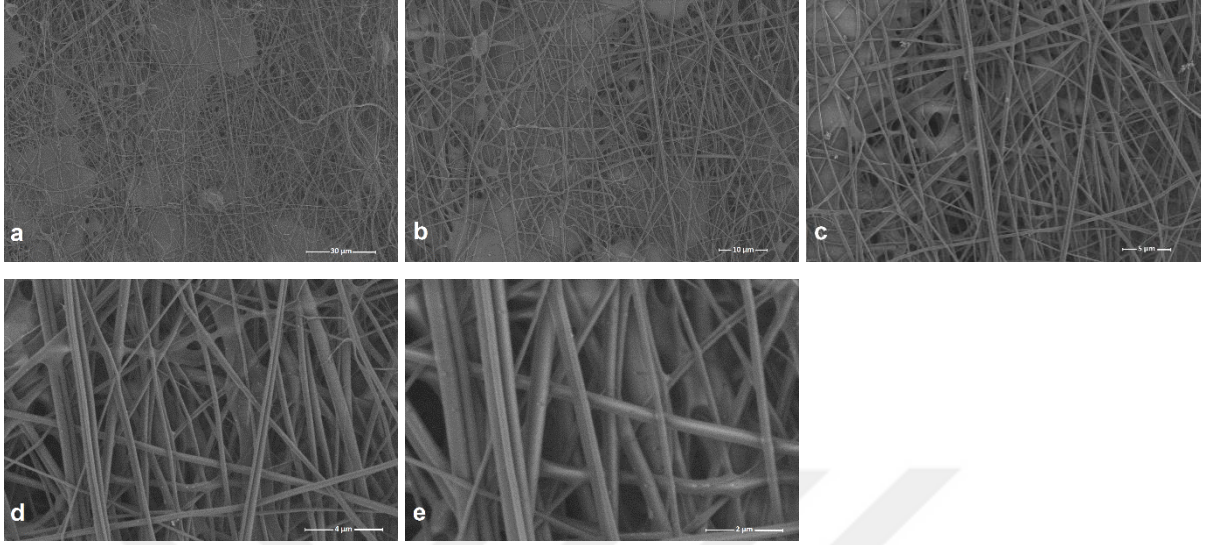
rGO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.65'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, rGO/PPy/KS nanokompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.65. rGO/PPy/KS nanokompozitinin stabilite grafiği.

## 4.6. GO/PPy/PVA'ün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

### 4.6.1. SEM - EDX Analizi



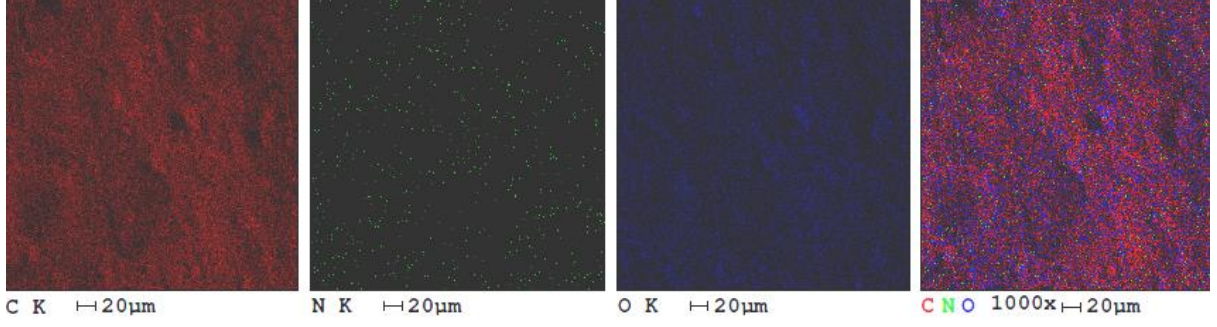
Şekil 4.66. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 30 µm büyütme; b) 10 µm büyütme; c) 5 µm büyütme; d) 4 µm büyütme; e) 2 µm büyütme.

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.66'da gösterilmiştir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu çok düşükse, elektrospin işlemi sırasında oluşan liflerde boncuk yapıları gözlenir (Gopal, Zuwei, Kaur ve Ramakrishna, 2007; Ding, Kim, Lee ve Choi, 2002).

Kompozit yapıya ait C,N ve O elementlerinin ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

Elementler	Ağırlıkça %
C	63,99
N	0,97
O	35,04

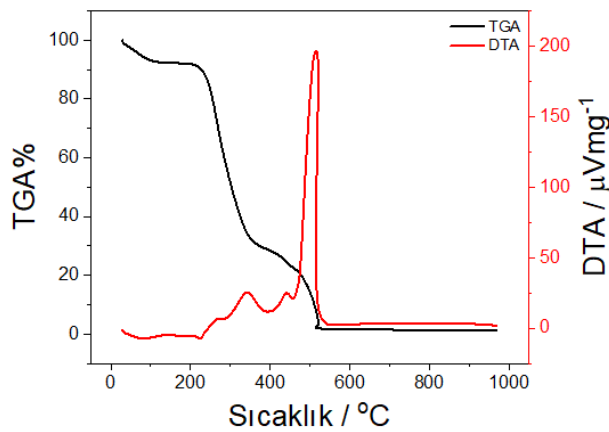


Şekil 4.67. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri.

#### 4.6.2. TGA-DTA Analizi

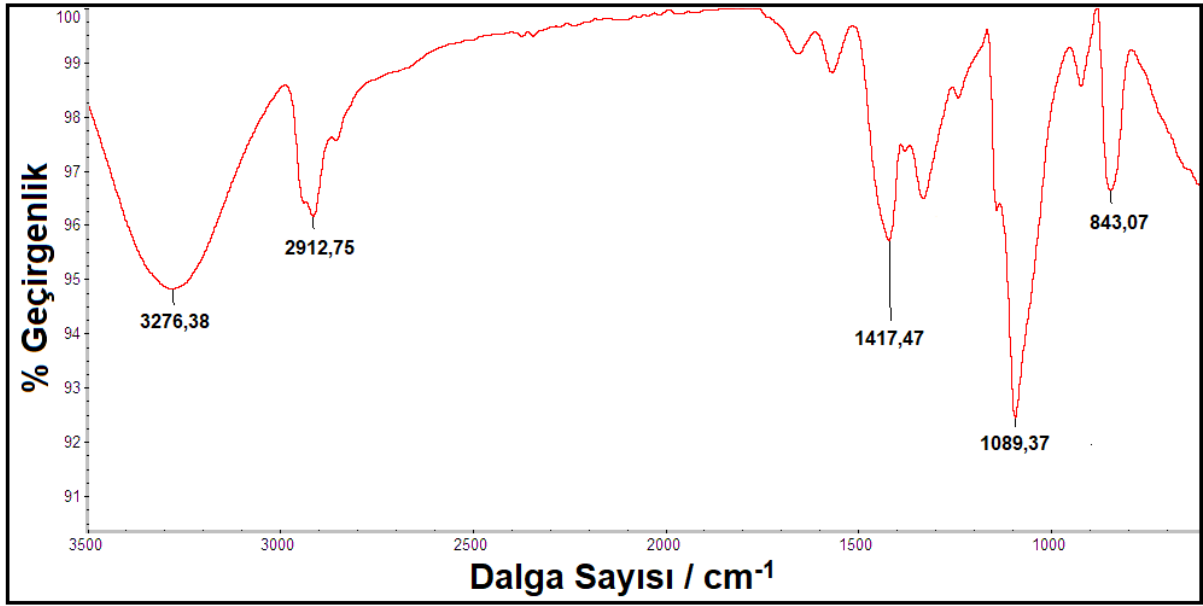
TGA-DTA analizlerinin prensibi, nanokompozitlerin ağırlık kaybını ve ısı akışını analiz etmektir. Ölçüm boyunca malzemenin pul pul dökülmesini önlemek için ısıtma hızı 25 °C/dk olarak kullanılmıştır. Numune olarak 4,631 mg nanofiber alınmış ve Şekil 4.68'deki TGA-DTA grafikleri elde edilmiştir. TGA analizinde 3 aşamalı bozunma vardır. Birinci aşamada kompozit malzemede fiziksel olarak tutunmuş su ve nem uzaklaştırılmıştır. İkinci aşamada kompozitin doğrudan bozunması gerçekleşip büyük kütle kaybı olmaktadır. Ayrıca, bu aşamada PVA yapısındaki bozunmalar söz konusudur (Shao, Kim, Gong, Ding, Lee ve Park, 2002). Üçüncü aşamadaki kütle kaybı PVA'nın parçalanması olarak düşünülebilir (Anbarasan, Pandiarajaguru, Prabhu, Dhanalakshmi, Jayalakshmi, Nisha ve Gandhi, 2010).

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin TGA analizi sonucunda 186,1 °C'de kütlelerinin %92,2'ini, 418,4 °C'de kütlelerinin %27,5'ini koruduğu ve sıcaklık 522,4 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütlelerinin yalnızca %1'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA analizi sonucunda da 500 °C'de keskin bir pik verdiği ve ekzotermik davranış gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.68. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

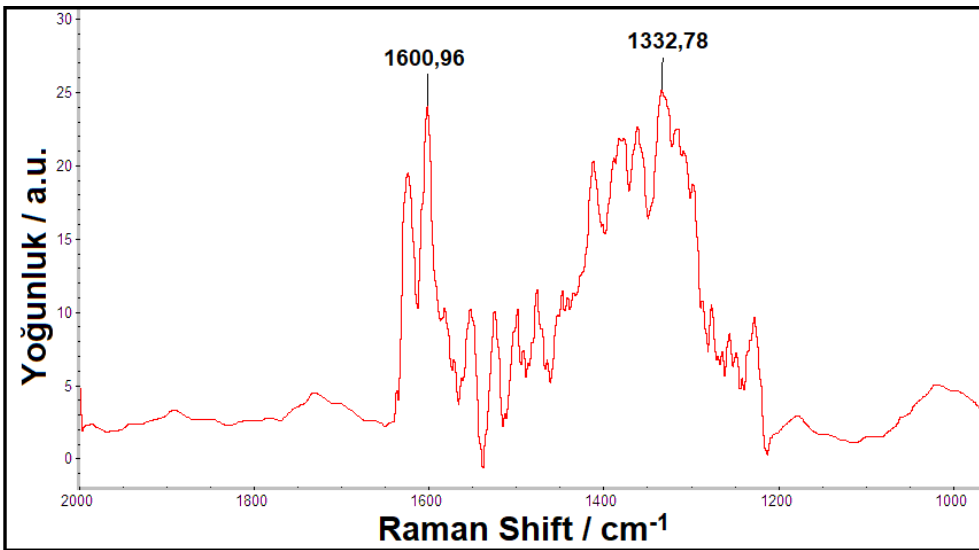
#### 4.6.3. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.69. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.69'da gösterilmiştir. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 2912 cm<sup>-1</sup>'de gelen pik CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub>'ye ait C-H gerilmesidir. 1417 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C-N varlığından kaynaklanmaktadır. 1089 cm<sup>-1</sup>'deki pikin ise PVA'daki simetrik ve asimetrik C-O gerilme titreşimi olduğu söylenebilir (Dupare, Shirsat ve Aswar, 2009; Ghosh, Barman, De ve Chatterjee, 1997).

#### 4.6.4. Raman Analizi



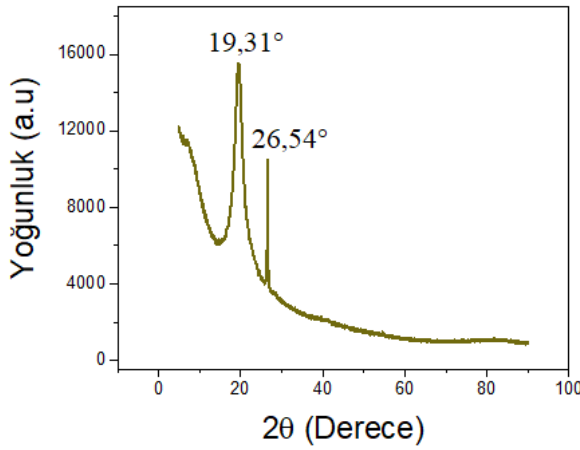
Şekil 4.70. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu.



GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.70’de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden  $1332\text{ cm}^{-1}$ ’deki düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve  $1600\text{ cm}^{-1}$ ’deki ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.6.5. XRD Analizi

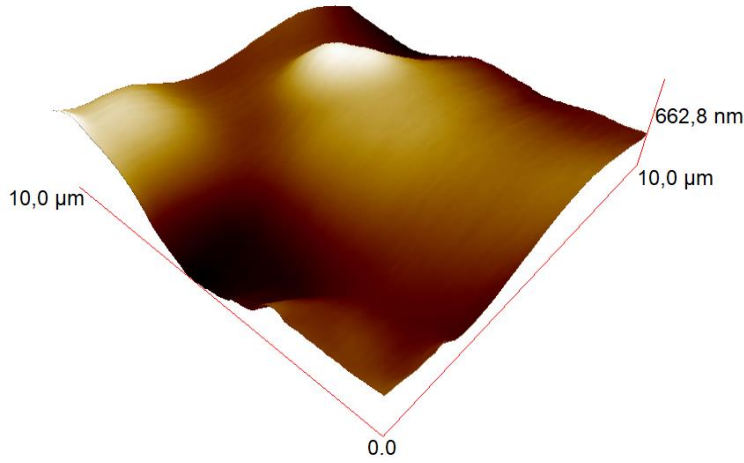
GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait XRD spektrumu grafiği Şekil 4.71’de görülmektedir.  $19,31^\circ$  de ve  $26,54^\circ$  de iki keskin pik görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında PVA içerikli kompozitlerin  $19^\circ$  civarında pik verdiği görülmektedir (Wang, Li, Geng, Zhou, Jia, Yang, Zhang ve Ren, 2015). PPy’nin de  $26^\circ$  de pik vermesi yaptığımız çalışmanın literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir (Imani vd., 2013).



Şekil 4.71. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.6.6. AFM Analizi

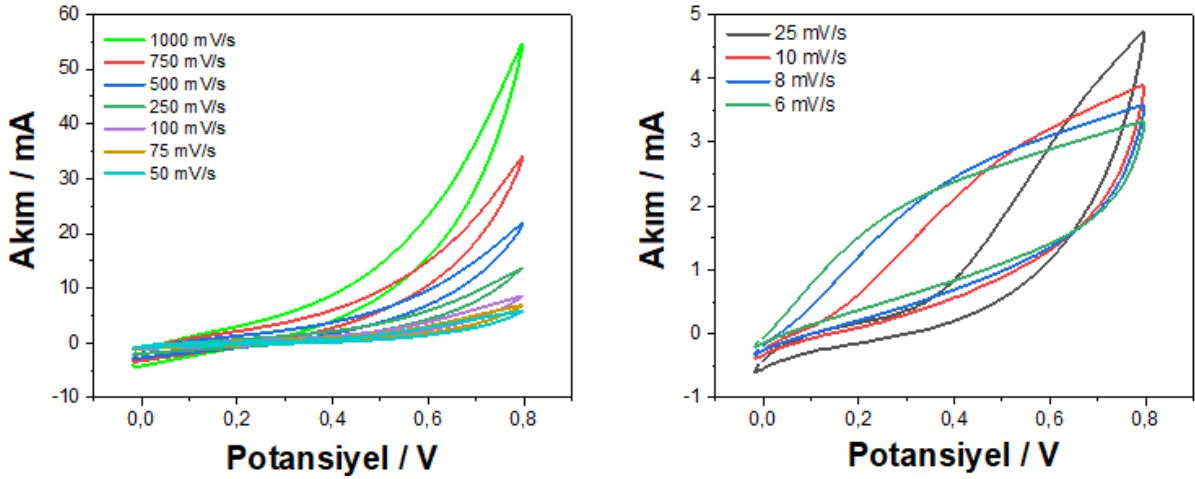
GO/PPy/PVA’nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.72’de verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri  $200,26\text{ nm}$  olarak bulunmuştur.



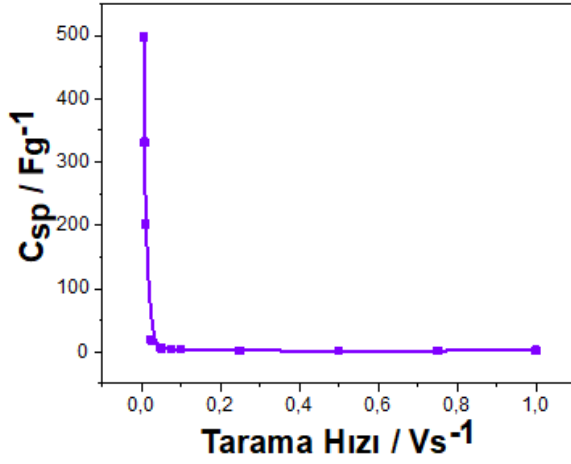
Şekil 4.72. GO/PPy/PVA'nın AFM görüntüsü.

#### 4.6.7. CV Analizi

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.73'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde potansiyel ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.74'de tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda GO/PPy/PVA nanofiber kompoziti için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 6 mV/s'de 498 F/g olarak bulunmuştur.



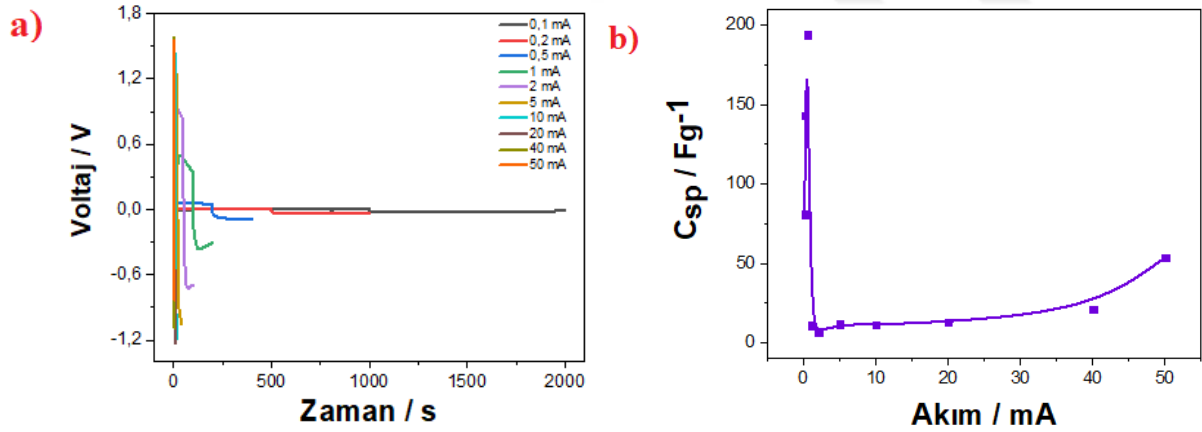
Şekil 4.73. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait 6-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.74. Spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.6.8. GCD Analizi

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.75a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.75b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,5 mA'de 194 F/g olarak bulunmuştur.

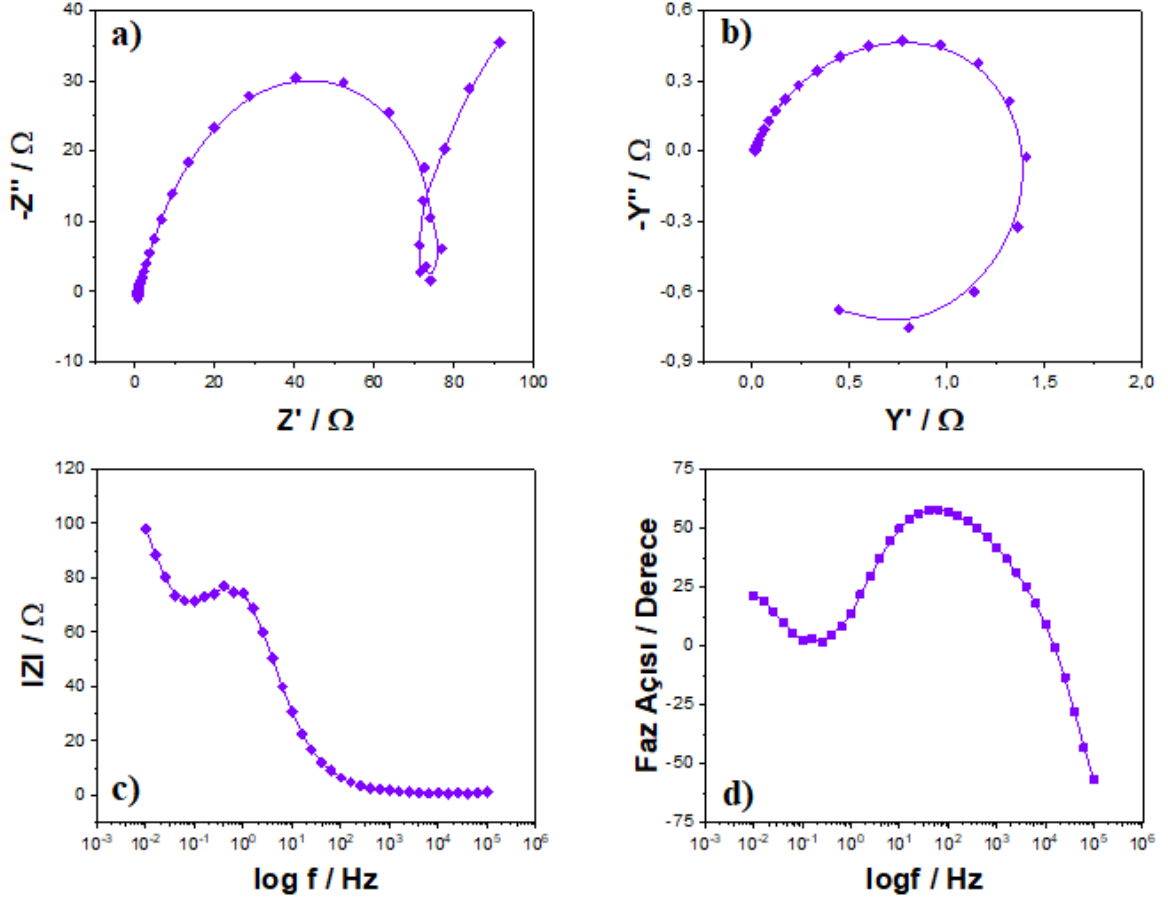


Şekil 4.75. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.6.9. EIS Analizi

GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.76'da verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen C<sub>sp</sub> değeri 74,76 F/g'dır. Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri Y= 0,68 S olarak bulunmuştur. Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak C<sub>d1</sub> yani çift katman kapasitansı

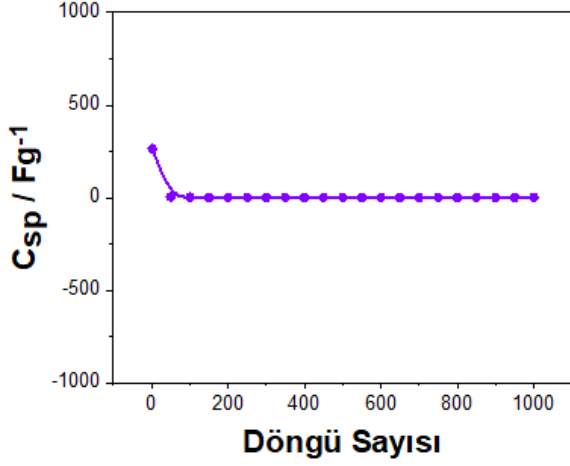
hakkında bilgi elde edildi. GO/PPy/PVA nanokompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl}= 2,24$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta= 58^\circ$  olarak hesaplandı.



Şekil 4.76. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.6.10. Stabilité Analizi

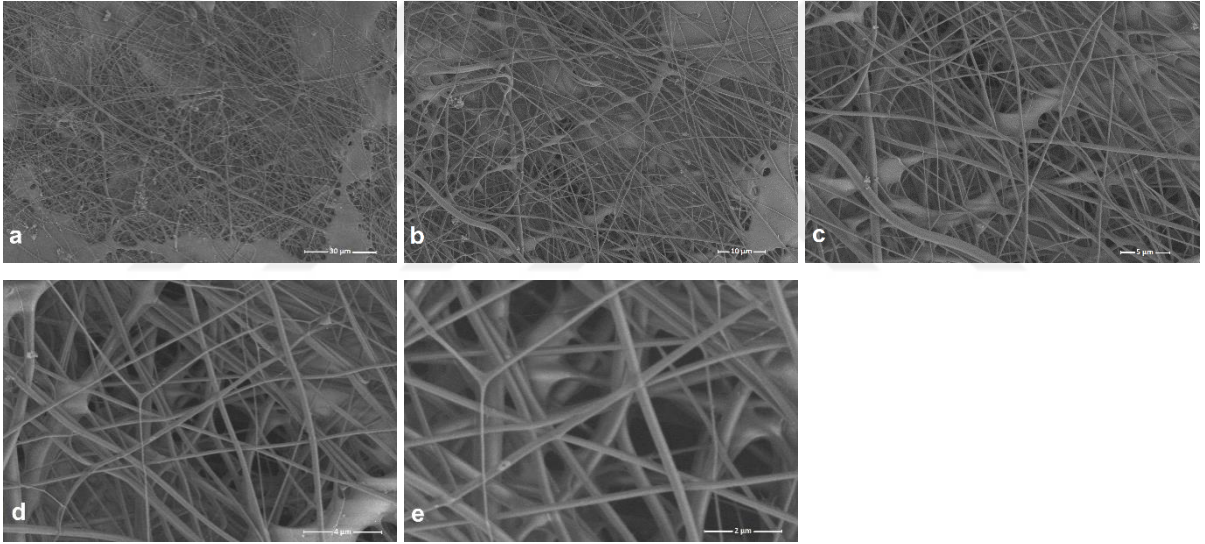
GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.77'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.77. GO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği.

#### 4.7. rGO/PPy/PVA'ün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

##### 4.7.1. SEM - EDX Analizi

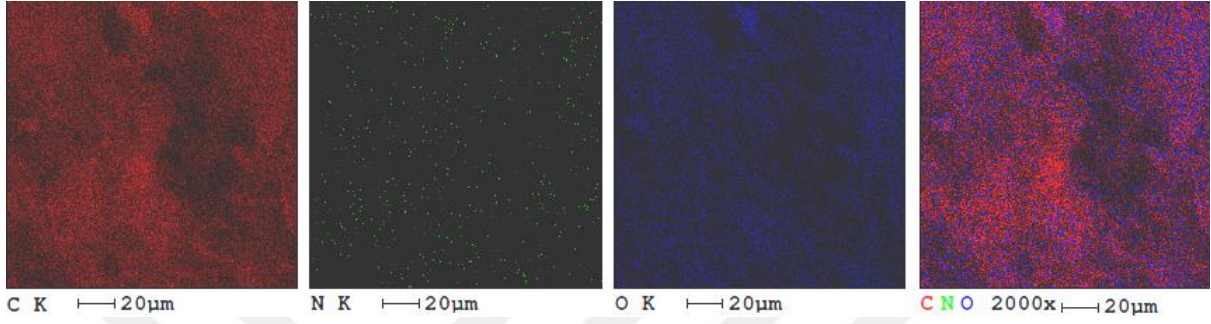


Şekil 4.78. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 30 µm büyütme; b) 10 µm büyütme; c) 5 µm büyütme; d) 4 µm büyütme; e) 2 µm büyütme.

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.78'de gösterilmiştir. Polimer çözeltisinin lif morfolojisi üzerindeki etkisi önemlidir. Konsantrasyon çok düşükse, elektrospin işlemi sırasında oluşan liflerde boncuk yapıları gözlenir (Gopal vd., 2007; Ding vd., 2002). Fiber yapılar üzerinde bulunan nanotop şeklindeki yapılarınsa PPy'e ait olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. rGO/PPy/PVA kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

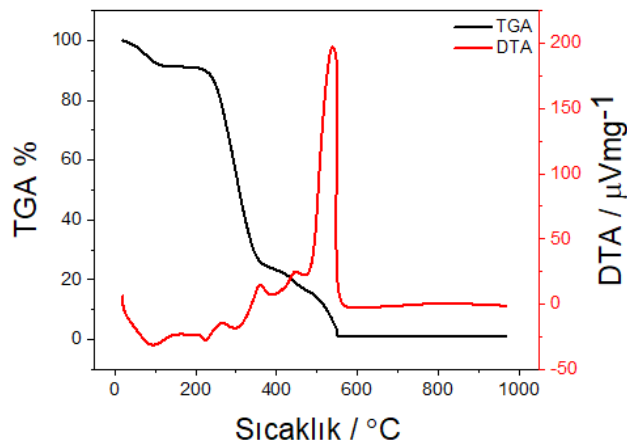
Elementler	Ağırlıkça %
C	62,08
N	0,46
O	37,46



Şekil 4.79. rGO/PPy/PVA kompozitinin EDX görüntüleri

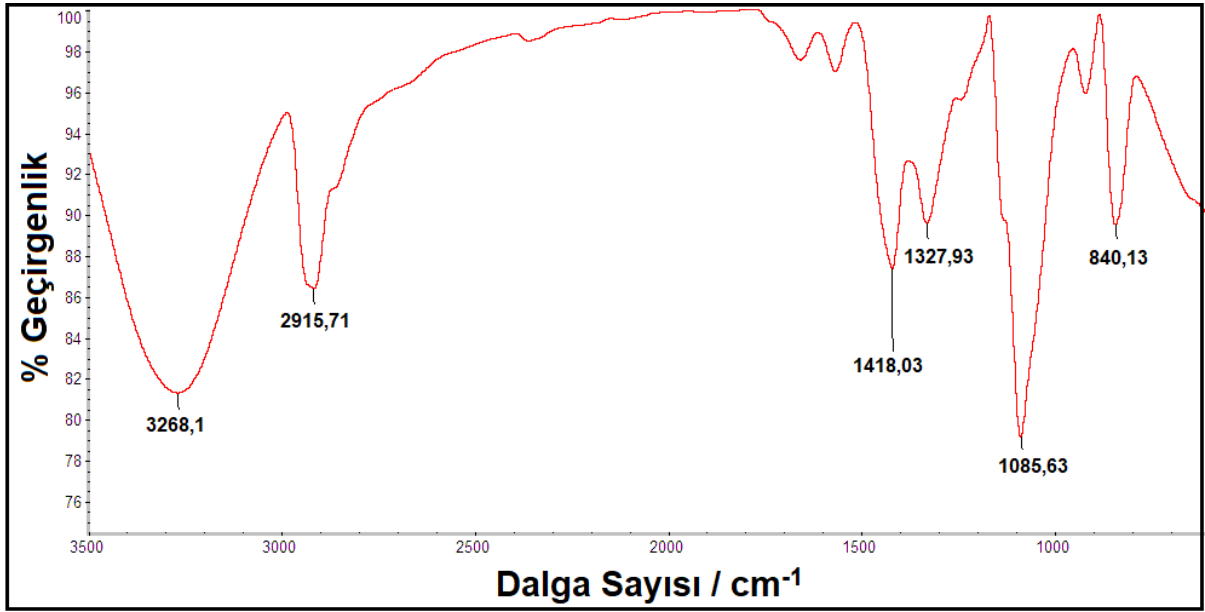
#### 4.7.2. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizleri 25 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Nanofiber yüzeyden 9,845 mg numune alınmış ve Şekil 4.80'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin 217,7 °C'de kütlesinin %90,1'ini, 356,3 °C'de kütlesinin %26,1'ini koruduğu ve sıcaklık 545,6 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütlesinin yalnızca %1,2'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.80. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

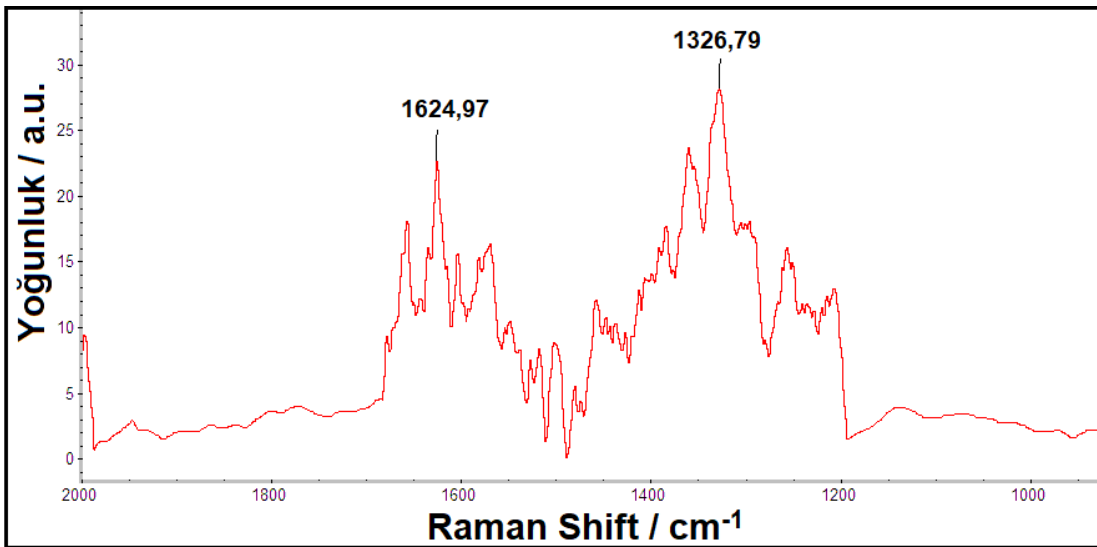
#### 4.7.3. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.81. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.81’de gösterilmiştir. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 3268 cm<sup>-1</sup>’de O-H gerilme bandı ve 2915 cm<sup>-1</sup>’de karboksil ve hidroksil grubu ile ilişkilendirilebilir pikler görülmektedir. 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1085 cm<sup>-1</sup>’deki pikler ise C-OH bükülme titreşimleridir.

#### 4.7.4. Raman Analizi

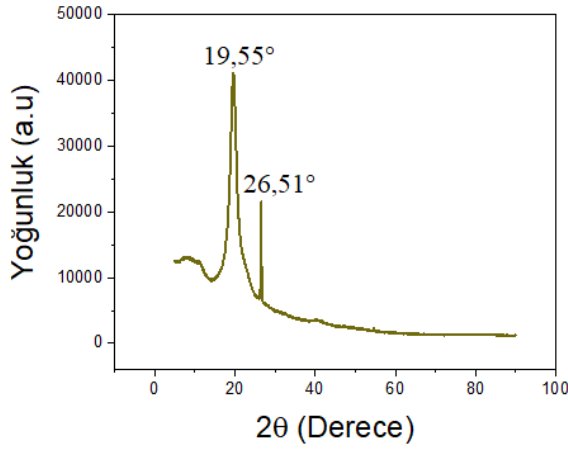


Şekil 4.82. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu.

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.82’de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden  $1326\text{ cm}^{-1}$ ’deki düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve  $1624\text{ cm}^{-1}$ ’deki ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.7.5. XRD Analizi

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait XRD spektrumu grafiği Şekil 4.83’de görülmektedir. Kompozit yapıda  $19,55^\circ$  ve  $26,51^\circ$  de iki keskin pik bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında PVA içerikli kompozitlerin  $19^\circ$  civarında pik verdiği görülmektedir (Wang vd., 2015). PPy’nin de  $26^\circ$  de pik vermesi yaptığımız çalışmanın literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir (Imani vd., 2013).

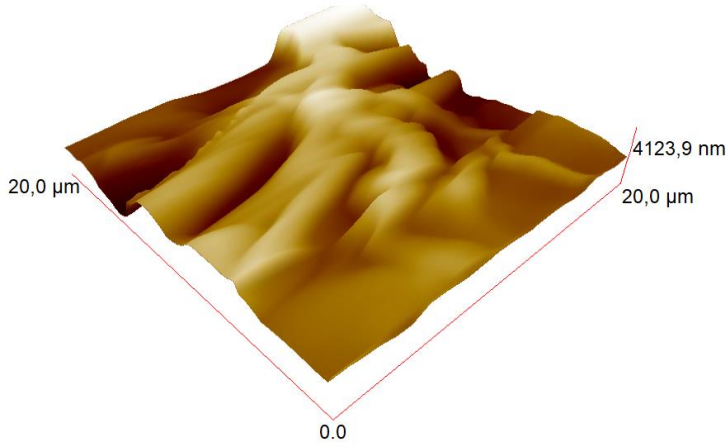


Şekil 4.83. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.7.6. AFM Analizi

rGO/PPy/PVA’nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.84’de verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 595 nm olarak bulunmuştur.

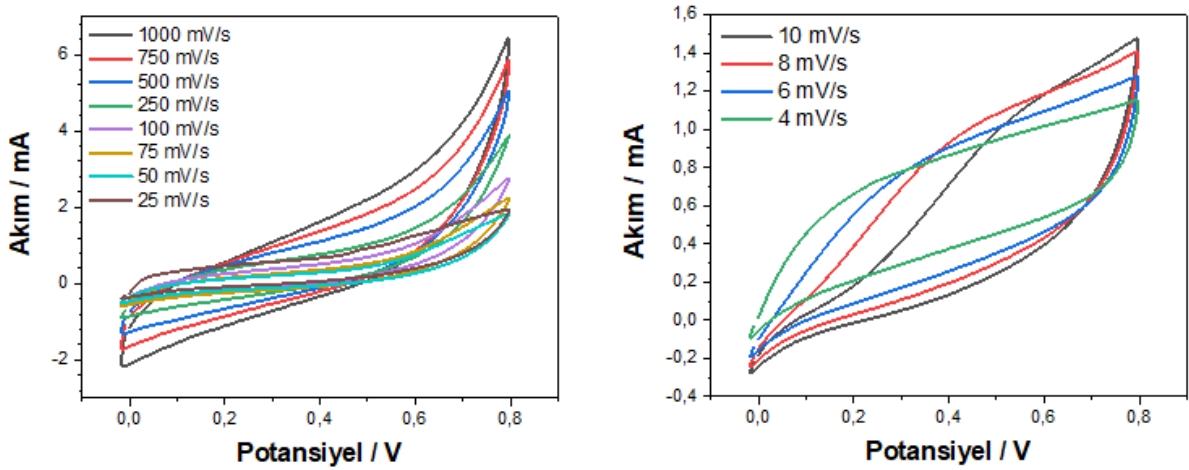




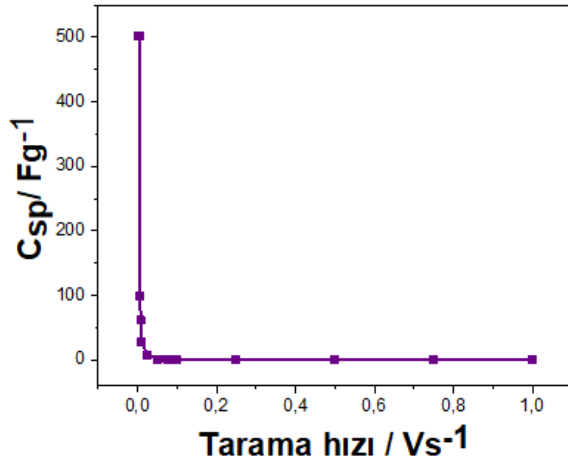
Şekil 4.84. rGO/PPy/PVA'nın AFM görüntüsü.

#### 4.7.7. CV Analizi

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.85'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde potansiyel ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.86'da tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda rGO/PPy/PVA nanofiber kompoziti için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 4 mV/s'de 503 F/g olarak bulunmuştur.



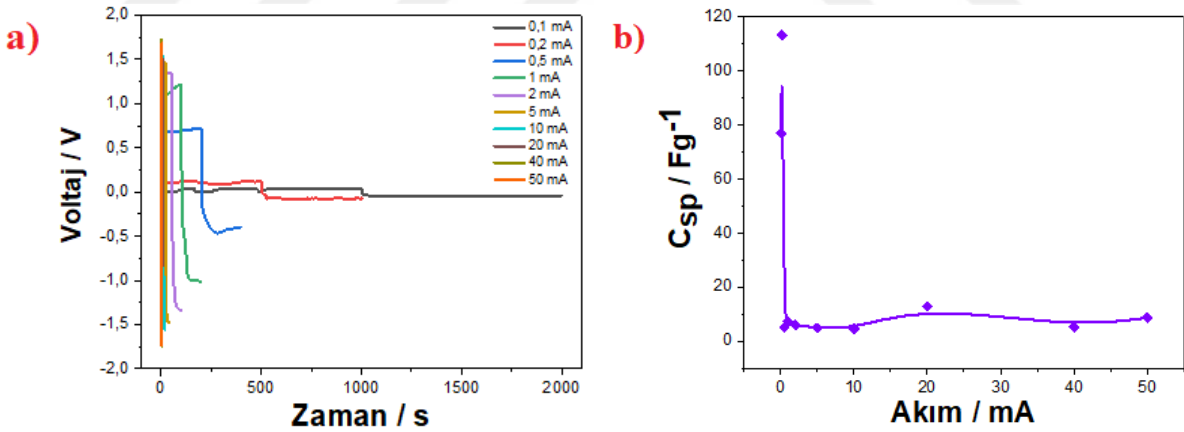
Şekil 4.85. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.86. Spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.7.8. GCD Analizi

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.87a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.87b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,2 mA'de 113,14 F/g olarak bulunmuştur.

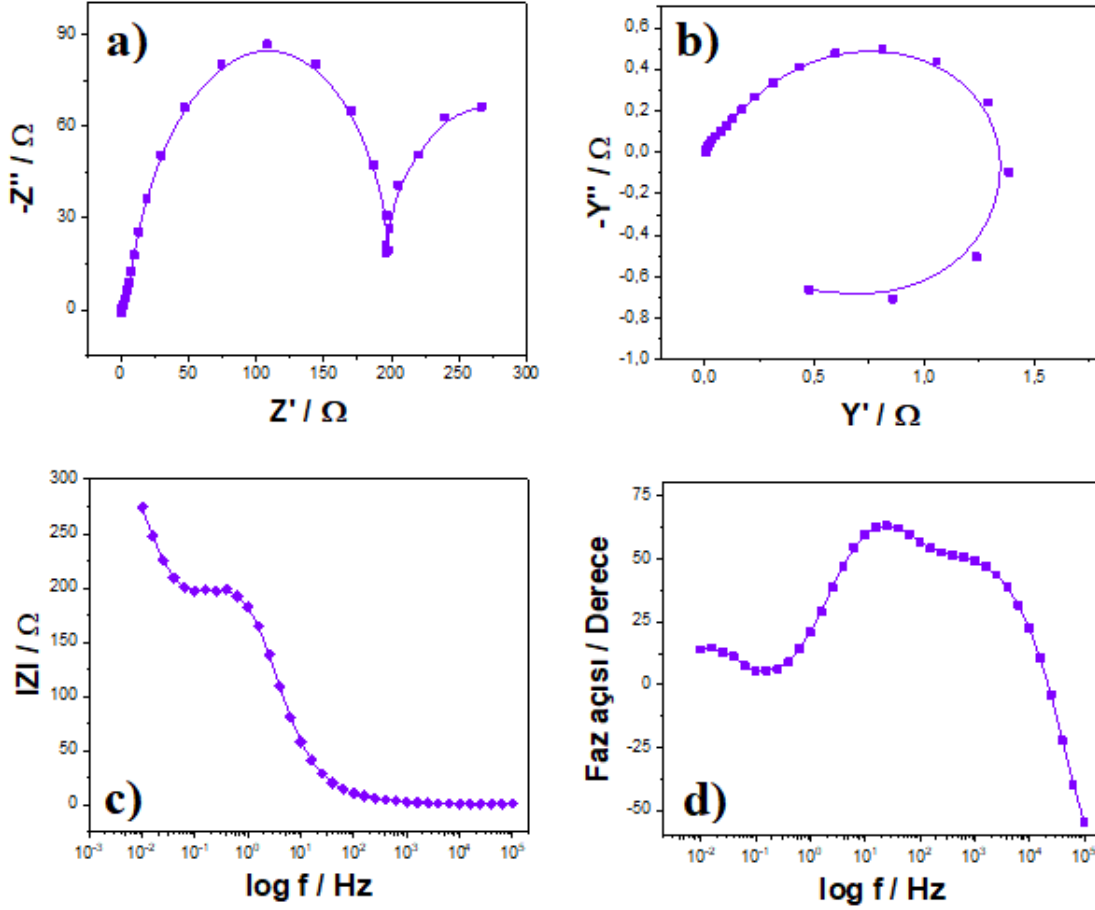


Şekil 4.87. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.7.9. EIS Analizi

rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.88'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen C<sub>sp</sub> değeri 30,08 F/g'dır. Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri Y=0,66 S olarak bulunmuştur. Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak C<sub>dl</sub> yani çift katman kapasitansı

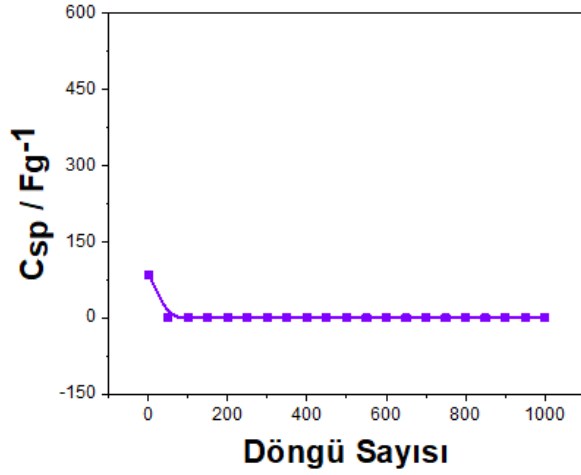
hakkında bilgi elde edildi. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl}= 0,68 \text{ F/g}$  olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta= 63,2^\circ$  olarak hesaplandı.



Şekil 4.88. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitide eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.7.10. Stabilité Analizi

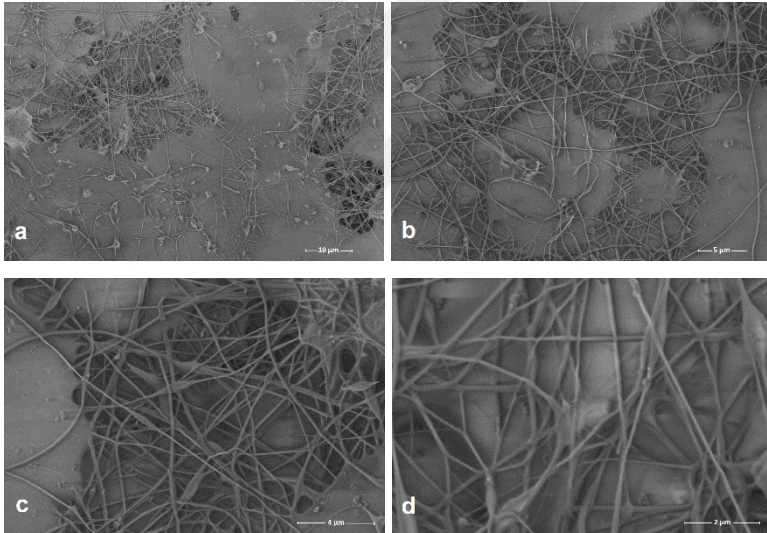
rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.89'da gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.89. rGO/PPy/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği.

#### 4.8. GO/PPy/KS/PVA'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

##### 4.8.1. SEM - EDX Analizi

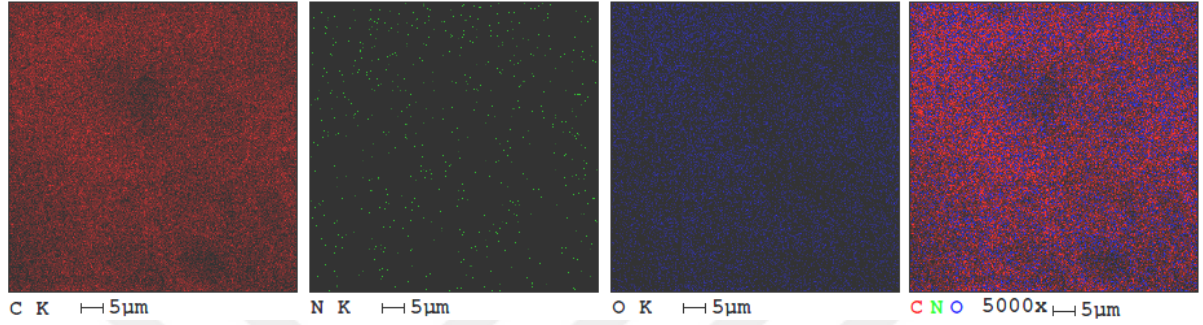


Şekil 4.90. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 10 µm büyütme; b) 5 µm büyütme; c) 4 µm büyütme; d) 2 µm büyütme.

GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.90'da gösterilmiştir. Polimer çözeltisinin lif morfolojisi üzerindeki etkisi önemlidir. Düşük konsantrasyonda, elektrospin işlemi sırasında oluşan liflerde boncuk yapıları gözlenir (Gopal vd., 2007; Ding vd., 2002). Yapıya KS'ı eklendiğinde viskozite azalır ve lif yapısı bozulur. Düşük viskozite aynı zamanda fiber çapını da azaltır (Zakaria ve Nakane, 2020).

Çizelge 4.13. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

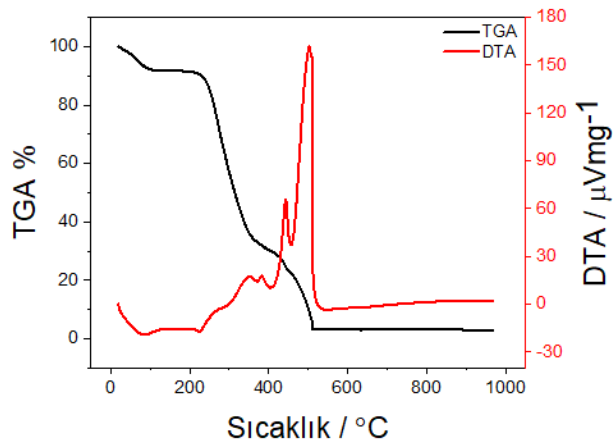
Elementler	Ağırlıkça %
C	59,48
N	0,95
O	39,57



Şekil 4.91. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri.

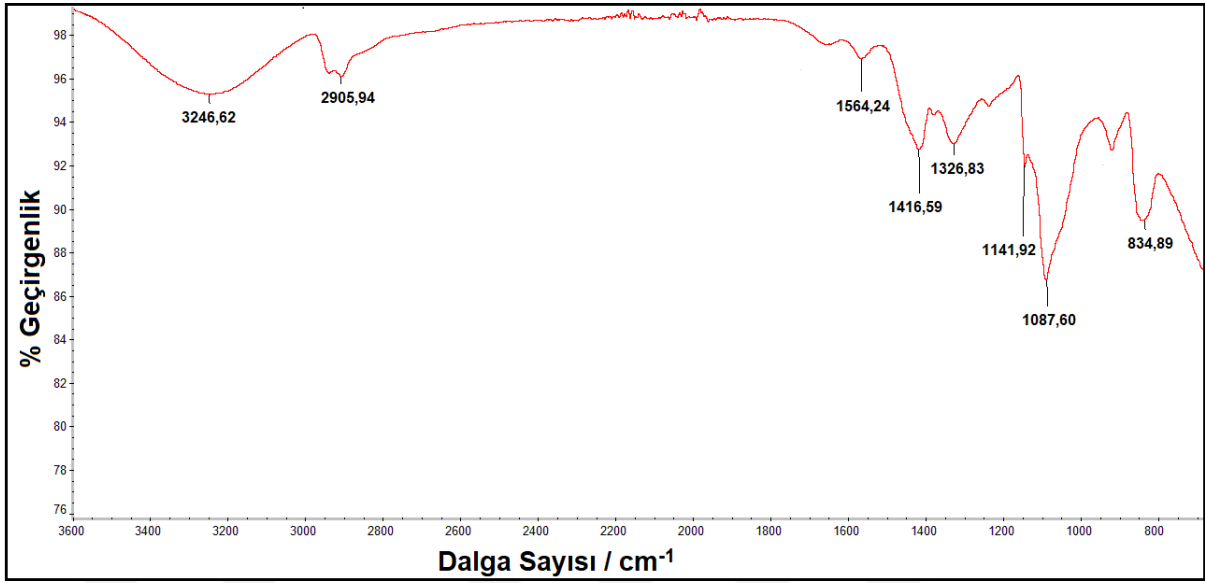
#### 4.8.2. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizleri 25 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Nanofiber yüzeyden 5,161 mg numune alınmış ve Şekil 4.92'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde, GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 220,3 °C'de kütesinin %90,8'ini, 416,8 °C'de kütesinin %28,8'ini koruduğu ve sıcaklık 510,6 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütesinin yalnızca %3,1'inin ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA grafiği sonucunda ise 500 °C'de keskin pik verdiği ve ekzotermik davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.92. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

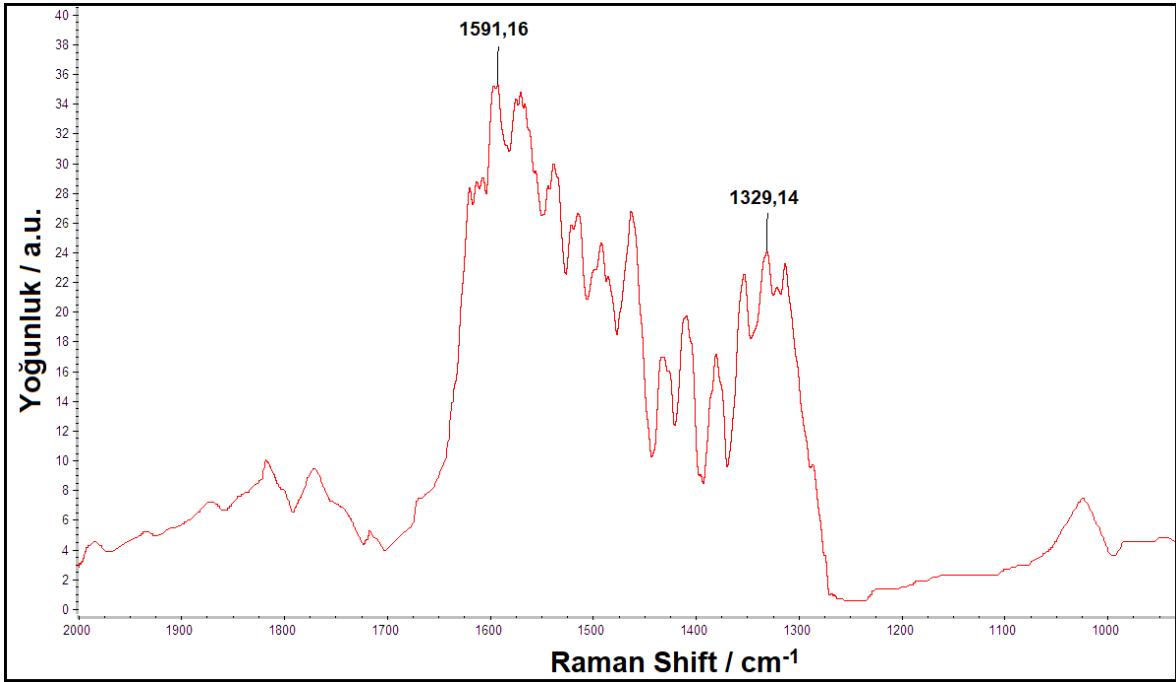
### 4.8.3. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.93. GO/PPy/KS/PVA kompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.93'de gösterilmiştir. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde 3246 cm<sup>-1</sup>'de O-H gerilme bandı ve 2905 cm<sup>-1</sup>'de karboksil ve hidroksil grubu ile ilişkilendirilebilir pikler görülmektedir. 1564 cm<sup>-1</sup>'deki keskin pik C=C gerilmesi, 1141 cm<sup>-1</sup>'deki pik C-O gerilme ve 1087 cm<sup>-1</sup>'deki pik ise C-OH bükülme titreşimleridir.

#### 4.8.4. Raman Analizi

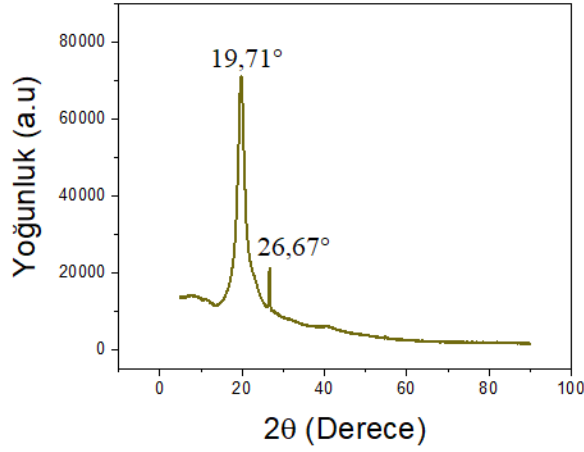


Şekil 4.94. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu.

GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.94’de verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden 1329  $\text{cm}^{-1}$ ’deki düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) piki ve 1591  $\text{cm}^{-1}$ ’deki ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) piki olduğu saptanmıştır.

#### 4.8.5. XRD Analizi

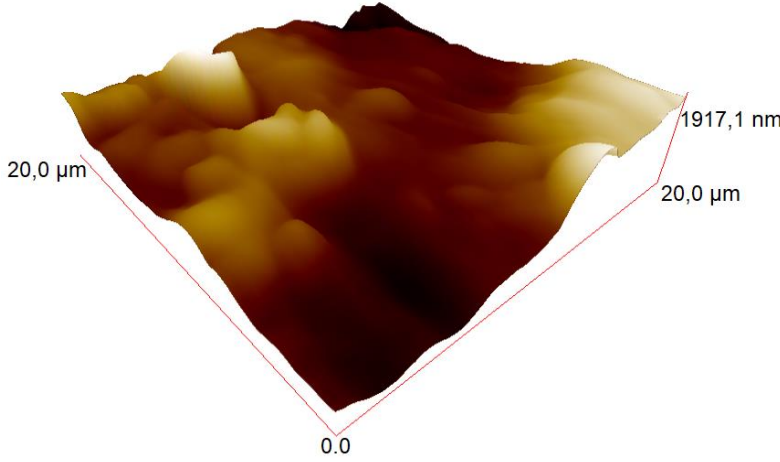
GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait XRD spektrumu grafiği Şekil 4.95’de görülmektedir. Kompozit yapıya ait XRD grafiğinde 19,71° ve 26,67° de iki keskin pik bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında PVA içerikli kompozitlerin 19° civarında pik verdiği görülmektedir (Wang vd., 2015). PPy’nin de 26° de pik vermesi yaptığımız çalışmanın literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir (Imani vd., 2013).



Şekil 4.95. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.8.6. AFM Analizi

GO/PPy/KS/PVA'nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.96'da verilmiştir. Yüzeyle değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 370 nm olarak bulunmuştur.

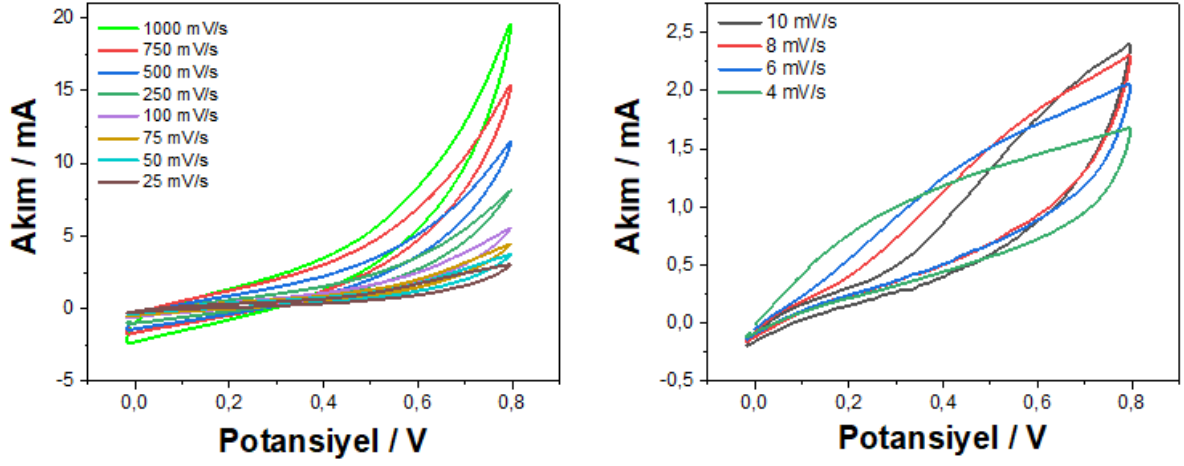


Şekil 4.96. GO/PPy/KS/PVA'nın AFM görüntüsü.

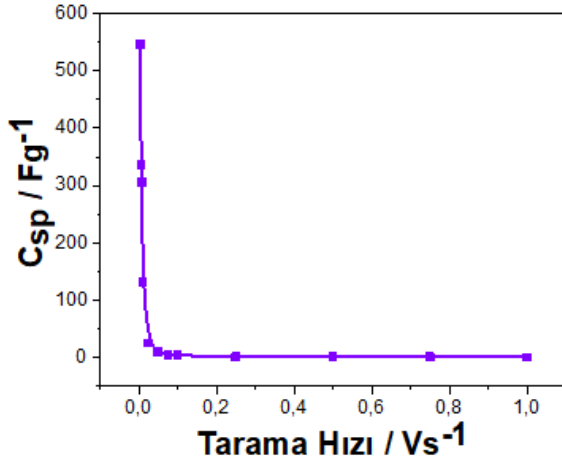
#### 4.8.7. CV Analizi

GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 1-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.97'de verilmiştir. Elde edilen grafiklerde potansiyel ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.98'de tarama hızının azalmasıyla C<sub>sp</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompoziti için elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 4 mV/s'de 546,5 F/g olarak bulunmuştur.





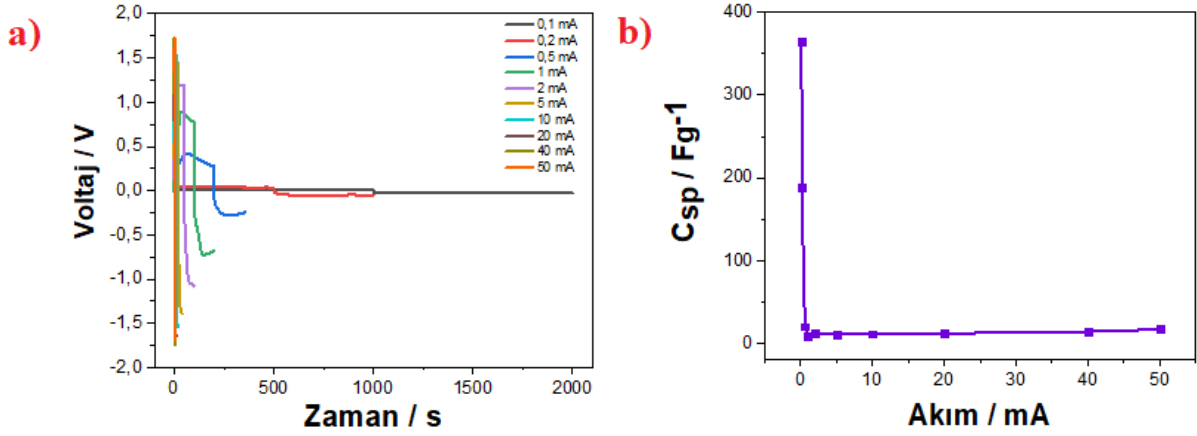
Şekil 4.97. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.98. Spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.8.8. GCD Analizi

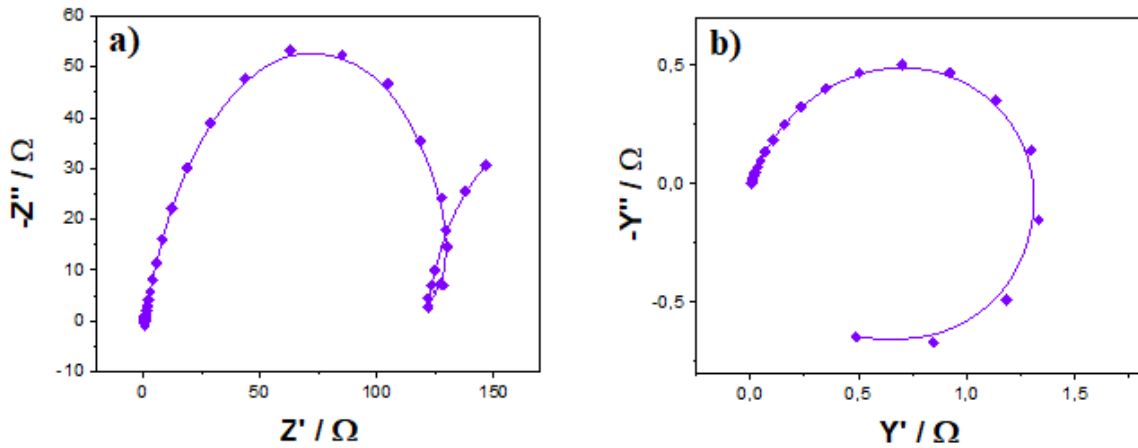
GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.99a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.99b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeri de artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 0,1 mA'de 365 F/g olarak bulunmuştur.

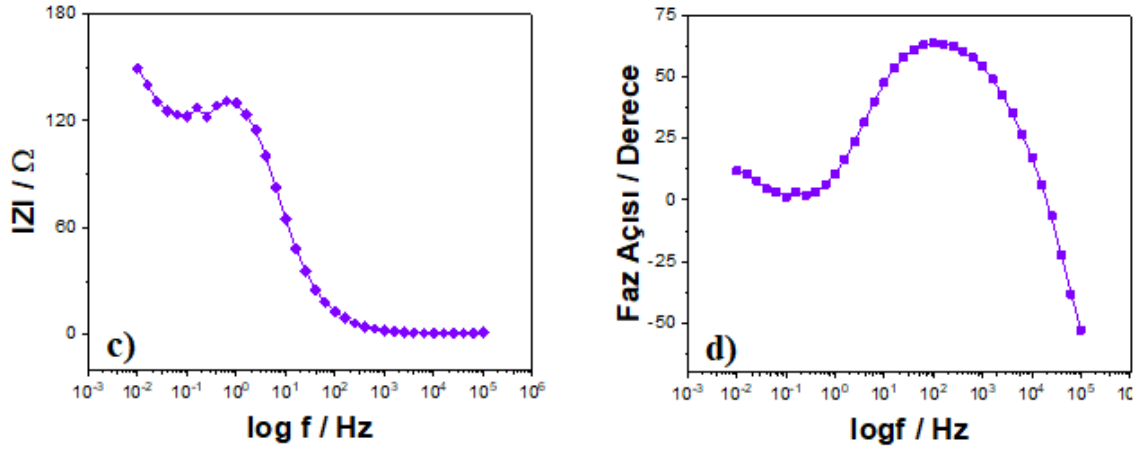


Şekil 4.99. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.8.9. EIS Analizi

GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.100'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen  $C_{sp}$  değeri 103,8 F/g'dır. Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri  $Y = 0,65$  S olarak bulunmuştur. Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak  $C_{dl}$  yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl} = 1,54$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta = 64^\circ$  olarak hesaplandı.

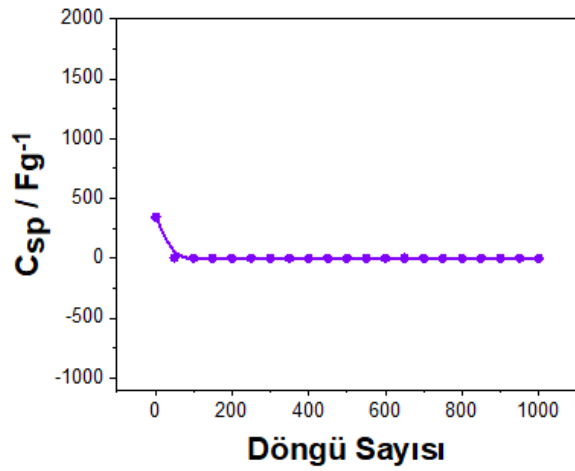




Şekil 4.100. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.8.10. Stabilité Analizi

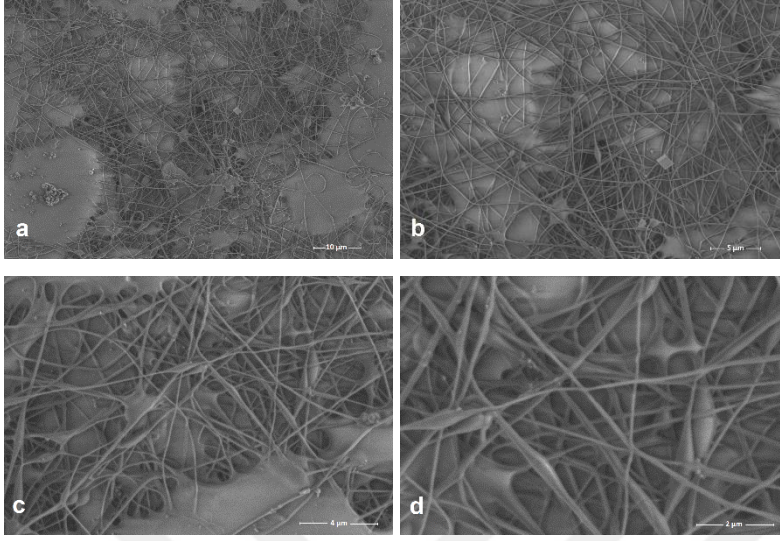
GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.101'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.101. GO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği.

## 4.9. rGO/PPy/KS/PVA'nın Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Ölçümleri

### 4.9.1. SEM- EDX Analizi

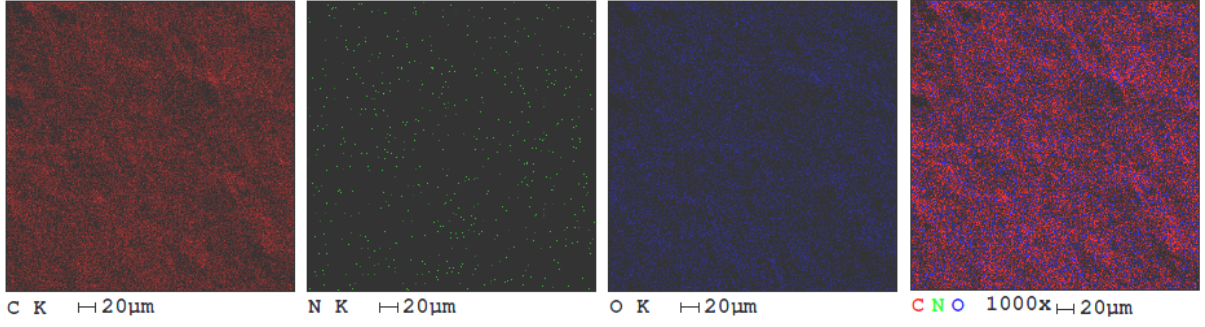


Şekil 4.102. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin SEM görüntülerinin farklı büyütme miktarlarındaki gösterimi; a) 10  $\mu\text{m}$  büyütme; b) 5  $\mu\text{m}$  büyütme; c) 4  $\mu\text{m}$  büyütme; d) 2  $\mu\text{m}$  büyütme.

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin farklı boyutlardaki SEM görüntüleri Şekil 4.102'de gösterilmiştir. Düşük konsantrasyonda, elektrospın işlemi sırasında oluşan liflerde boncuk yapıları gözlenir (Gopal vd., 2007; Ding vd., 2002). Yapıya KS'ı eklendiğinde viskozite azalır ve lif yapısı bozulur. Düşük viskozite aynı zamanda fiber çapını da azaltır (Zakaria ve Nakane, 2020).

Çizelge 4.14. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ağırlıkça % bileşenleri.

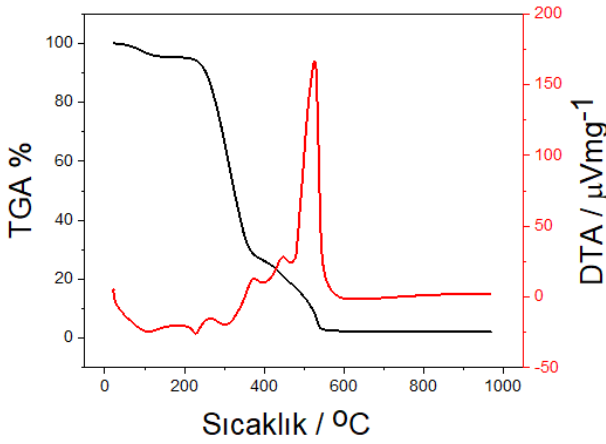
Elementler	Ağırlıkça %
C	58,46
N	0,69
O	40,85



Şekil 4.103. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EDX görüntüleri.

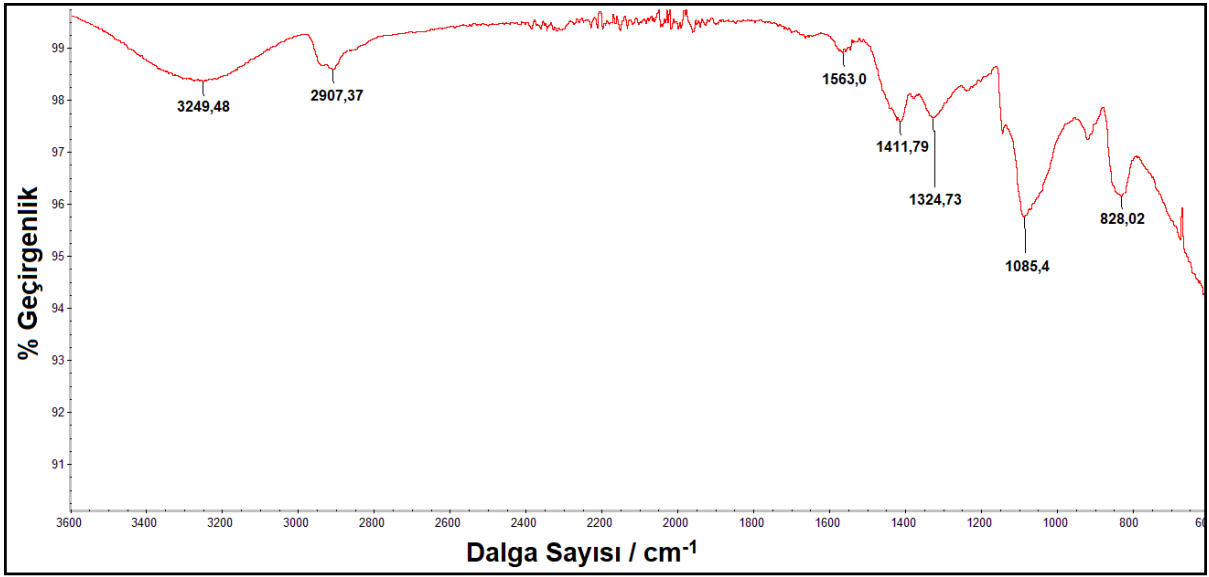
#### 4.9.2. TGA-DTA Analizi

TGA-DTA analizleri 25 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Nanofiber yüzeyden 10,144 mg numune alınmış ve Şekil 4.104'deki termogramlar elde edilmiştir. TGA grafiği incelendiğinde rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 214,6 °C'de kütleinin %95'ini, 370,5 °C'de kütleinin %28,1'ini koruduğu ve sıcaklık 545,6 °C'ye çıkarıldığında da başlangıç kütleinin yalnızca %3'ünün ortamda bulunduğu gözlemlenmiştir. DTA grafiği sonucunda ise 550 °C'de keskin pik verdiği ve ekzotermik davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.104. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin TGA-DTA analizi grafikleri.

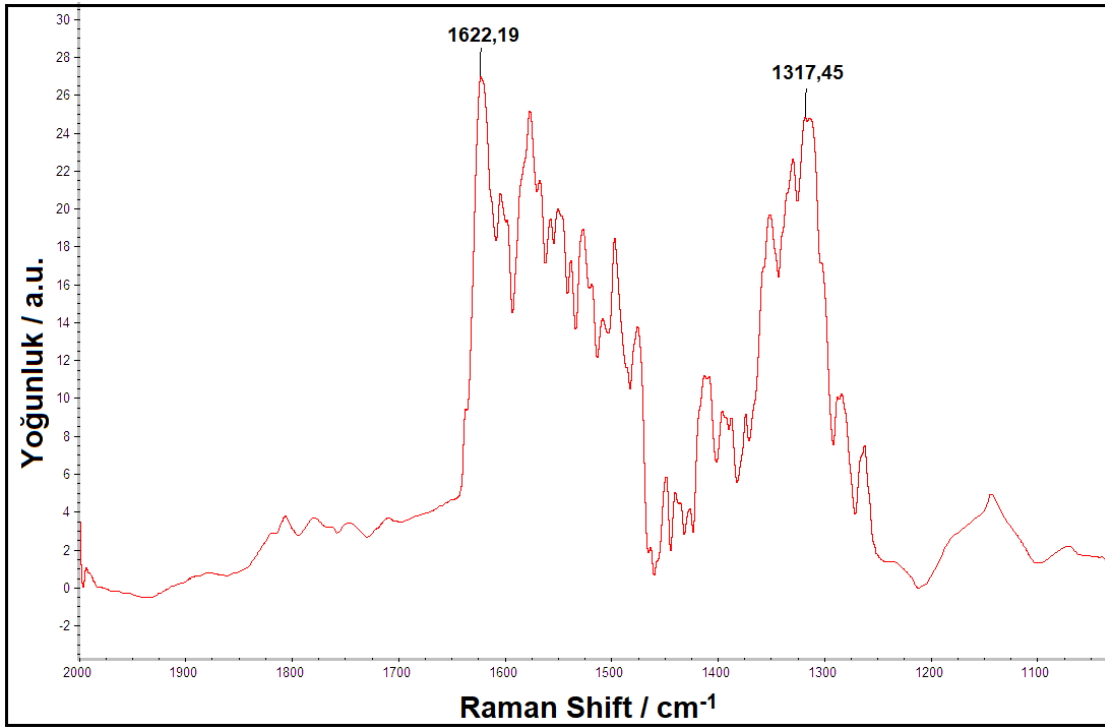
### 4.9.3. FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.105. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu.

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin FTIR-ATR spektrumu Şekil 4.105’de gösterilmiştir. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait FTIR-ATR spektrumu incelendiğinde  $3249\text{ cm}^{-1}$ ’de O-H gerilme bandı ve  $2907\text{ cm}^{-1}$ ’de karboksil ve hidroksil grubu ile ilişkilendirilebilir pikler görülmektedir.  $1563\text{ cm}^{-1}$ ’deki keskin pik C=C gerilmesi ve  $1085\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik ise C-OH bükülme titreşimleridir.

#### 4.9.4. Raman Analizi

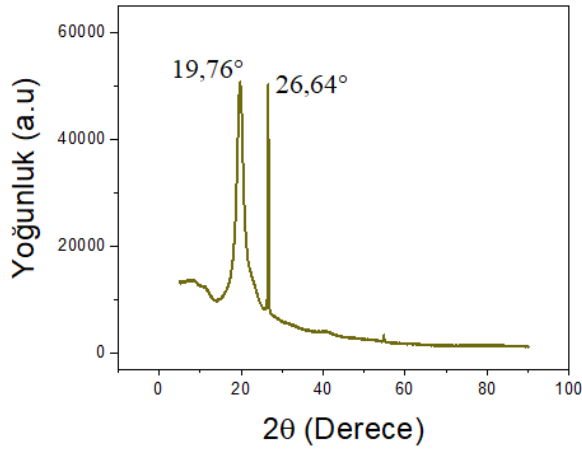


Şekil 4.106. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu.

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin Raman spektrumu Şekil 4.106’da verilmiştir. Sonuçlarda iki adet pikin varlığı tespit edilmiştir. Bu piklerden 1317  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik düzensiz C atomlarından kaynaklanan D ( $\text{sp}^3$ ) pik ve 1622  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik ise yapıdaki  $\text{sp}^2$  hibridize C atomlarından kaynaklanan G ( $\text{sp}^2$ ) pik olduğu saptanmıştır.

#### 4.9.5. XRD Analizi

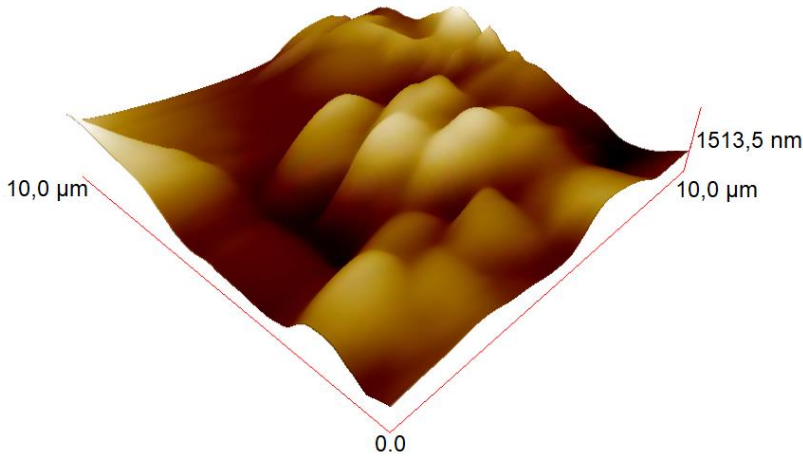
rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait XRD spektrumu grafiği Şekil 4.107’de görülmektedir. Kompozit yapıya ait XRD grafiğinde 19,76° ve 26,64° de iki keskin pik bulunmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında PVA içerikli kompozitlerin 19° civarında pik verdiği görülmektedir (Wang vd., 2015). PPy’nin de 26° de pik vermesi yaptığımız çalışmanın literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir (Imani vd., 2013).



Şekil 4.107. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin XRD spektrumu.

#### 4.9.6. AFM Analizi

rGO/PPy/KS/PVA'nın yüzey özellikleri ve tarama profili Şekil 4.108'de verilmiştir. Yüzeğe değmeden yapılan ölçümde yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bulunan rms değeri 1320 nm olarak bulunmuştur.

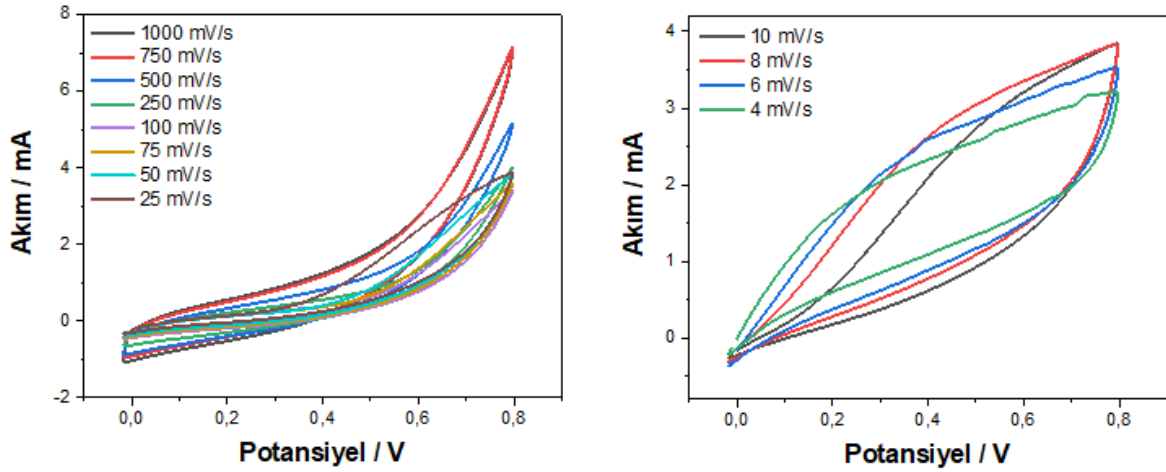


Şekil 4.108. rGO/PPy/KS/PVA'nın AFM görüntüsü.

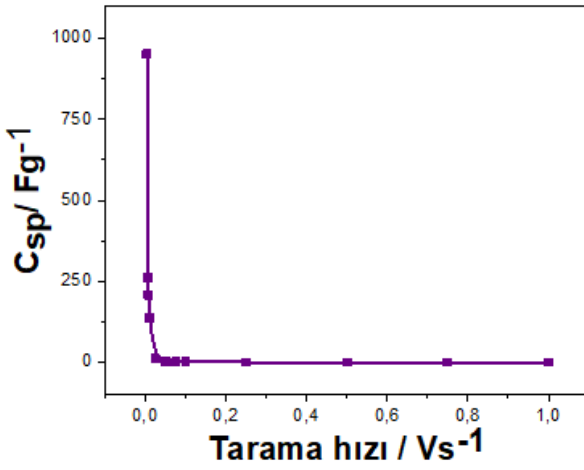
#### 4.9.7. CV Analizi

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 1 M  $H_2SO_4$  elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV ölçümlerine ait grafikler Şekil 4.109'da verilmiştir. Elde edilen grafiklerde potansiyel ile akımın ters orantılı olduğunu ve eğrilerin küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.110'da tarama hızının azalmasıyla  $C_{sp}$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu ölçümler sonucunda rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompoziti için elde edilen en yüksek  $C_{sp}$  değeri 4 mV/s'de 951 F/g olarak bulunmuştur.





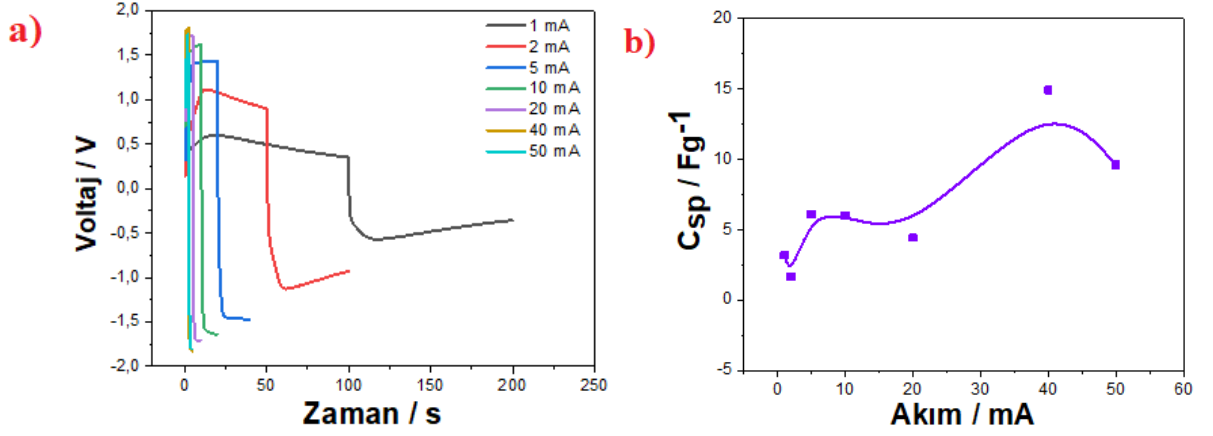
Şekil 4.109. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait 4-1000 mV/s hızları arasındaki CV eğrileri.



Şekil 4.110. Spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.9.8. GCD Analizi

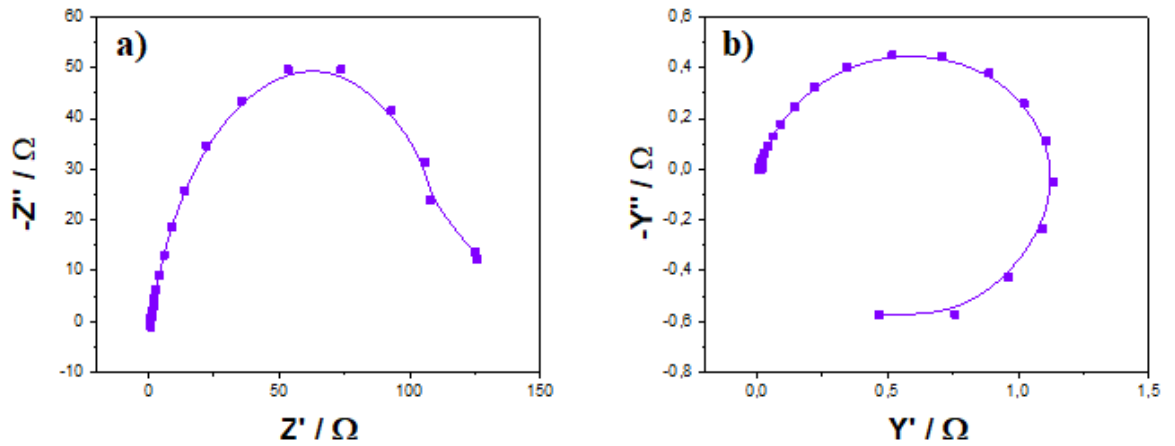
rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 40 ve 50 mA sabit akım uygulanarak GCD ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen GCD grafikleri Şekil 4.111a'da verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.111b'de görüldüğü gibi uygulanan sabit akım azaldıkça C<sub>sp</sub> değeride artmaktadır. Yapılan GCD ölçümleri sonucunda elde edilen en yüksek C<sub>sp</sub> değeri 1 mA'de 272 F/g olarak bulunmuştur.

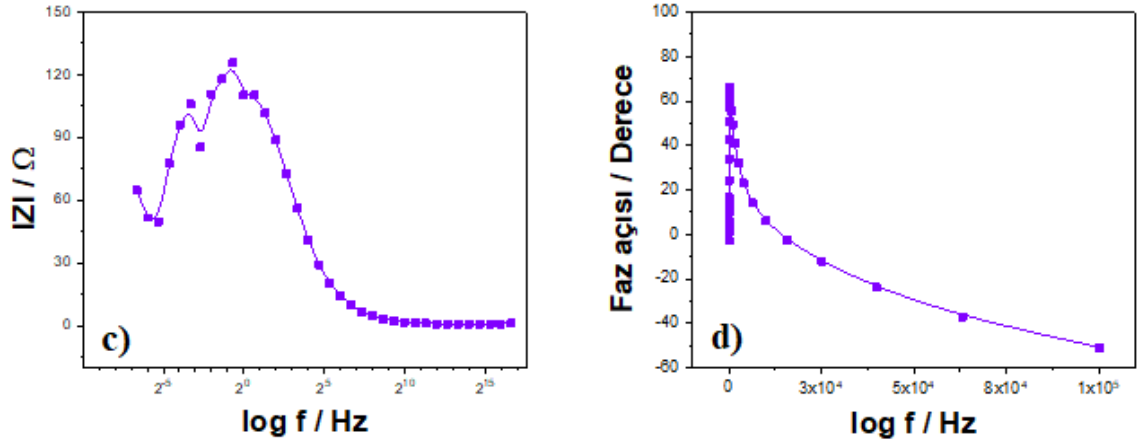


Şekil 4.111. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitine ait a) GCD eğrileri, b) Farklı akımlardaki spesifik kapasitans eğrisi.

#### 4.9.9. EIS Analizi

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin 0,01-100.000 Hz frekans aralığında alınan EIS ölçümleri Şekil 4.112'de verilmiştir. Nyquist grafiğinden yararlanılarak elde edilen  $C_{sp}$  değeri 140,3 F/g'dır. Admittans grafiği kullanılarak malzemenin iletkenlik değeri  $Y=0,57$  S olarak bulunmuştur. Ayrıca Bode-magnitude grafiği kullanılarak  $C_{dl}$  yani çift katman kapasitansı hakkında bilgi elde edildi. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin EIS ölçümü sonucunda bulunan çift katman kapasitans değeri  $C_{dl}= 0,9$  F/g olarak belirlenmiştir. Süperkapasitörlerin kapasitif davranışa sahip olup olmadığını anlamak için Bode-faz grafiğinden yararlanıldı ve faz açısı  $\theta= 66^\circ$  olarak hesaplandı.

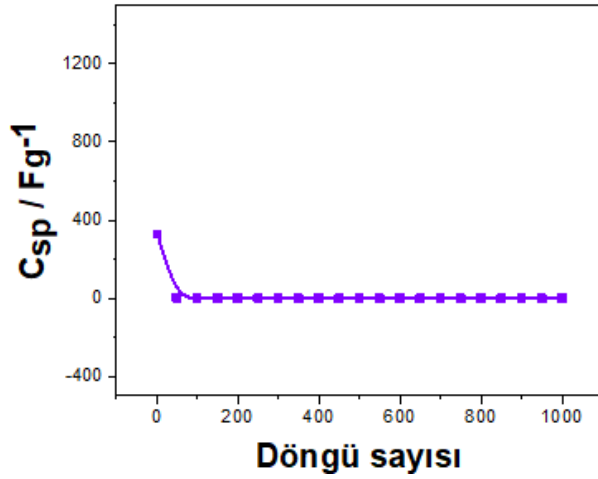




Şekil 4.112. EIS ölçümünden elde edilen, a) Nyquist eğrisi, b) Admittans grafiği, c) Bode-magnitude eğrisi, d) Bode-faz eğrisi.

#### 4.9.10. Stabilité Analizi

rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite testi CV metodu kullanılarak 100 mV/s'de 1000 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Stabilite testinden elde edilen eğri Şekil 4.113'de gösterilmiştir. 1000 döngü sonunda, rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin ilk kapasitans değerinin %99'unu koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.113. rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin stabilite grafiği.

#### 4.10. Katı İletkenlik Analizi

Pelet ve filmlerin iletkenlikleri dört nokta prob tekniği ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Kullanılan malzemelerinin gerçekleştirilen iletkenlik ölçümü değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde GO (Rani, Nam, Oh ve Park, 2010), rGO (Kim, Jung, Yoo, Suh ve Ruoff, 2013) ve PPy (Zhu vd., 2012) analiz sonuçlarının literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

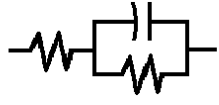
Çizelge 4.15. Katı iletkenlik analizi literatür değerleri ve deneysel sonuçlar.

	Referans	Deneysel Sonuçlar	Numune şekli
<b>GO</b>	<b>7 - 10 S/cm</b> <b>0,1 - 0,142 <math>\Omega</math>.cm</b>	28,57 S/cm 0,035 $\Omega$ .cm	Pelet
<b>rGO</b>	<b>1 - 2 S/cm</b> <b>0,5 - 1 <math>\Omega</math>.cm</b>	2,439 S/cm 0,41 $\Omega$ .cm	Pelet
<b>PPy</b>	<b>5,83 S/cm</b> <b>0,17 <math>\Omega</math>.cm</b>	12,98 S/cm 0,077 $\Omega$ .cm	Pelet
<b>GO/PPy/KS</b>		1,04 S/cm 0,96 $\Omega$ .cm	Pelet
<b>rGO/PPy/KS</b>		0,72 S/cm 1,37 $\Omega$ .cm	Pelet
<b>GO/PPy/PVA</b>		104,17 S/cm 0,0096 $\Omega$ .cm	Film
<b>rGO/PPy/PVA</b>		113,64 S/cm 0,0088 $\Omega$ .cm	Film
<b>GO/PPy/PVA/KS</b>		116,28 S/cm 0,0086 $\Omega$ .cm	Film
<b>rGO/PPy/PVA/KS</b>		625 S/cm 0,0016 $\Omega$ .cm	Film

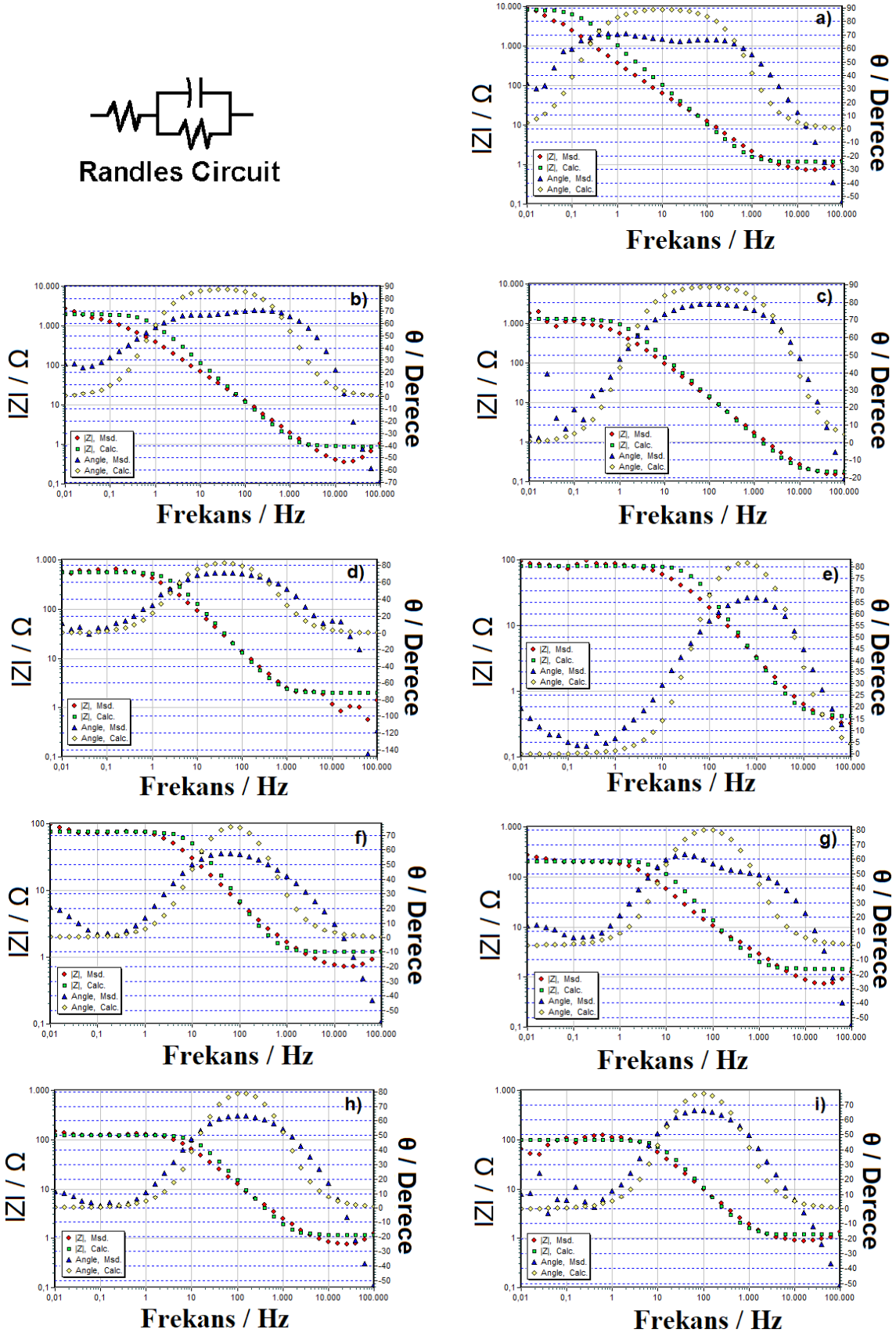
#### 4.11. Sentezlenen Nanokompozitlerin EIS Sonuçlarının Eşdeğer Devre Modelleri

##### 4.11.1. Randles Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar

Sentezlenen malzemelerin (GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/KS/PVA, rGO/PPy/KS/PVA) empedans dataları Randles ( $R_s(CR_{ct})$ ) eşdeğer devresinde simüle edilerek Bode-magnitüde grafikleri ile teorik ve deneysel sonuçların çakışması sağlanmıştır (Şekil 4.114).



Randles Circuit



Şekil 4.114. ZSimpWin programı kullanılarak a)GO, b)rGO, c)PPy, d)GO/PPy/KS, e)rGO/PPy/KS, f)GO/PPy/PVA, g)rgo/PPy/PVA, h)GO/PPy/KS/PVA, i)rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitlerinden elde edilen Randles devre modeli.

Çizelge 4.16. Randles devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.

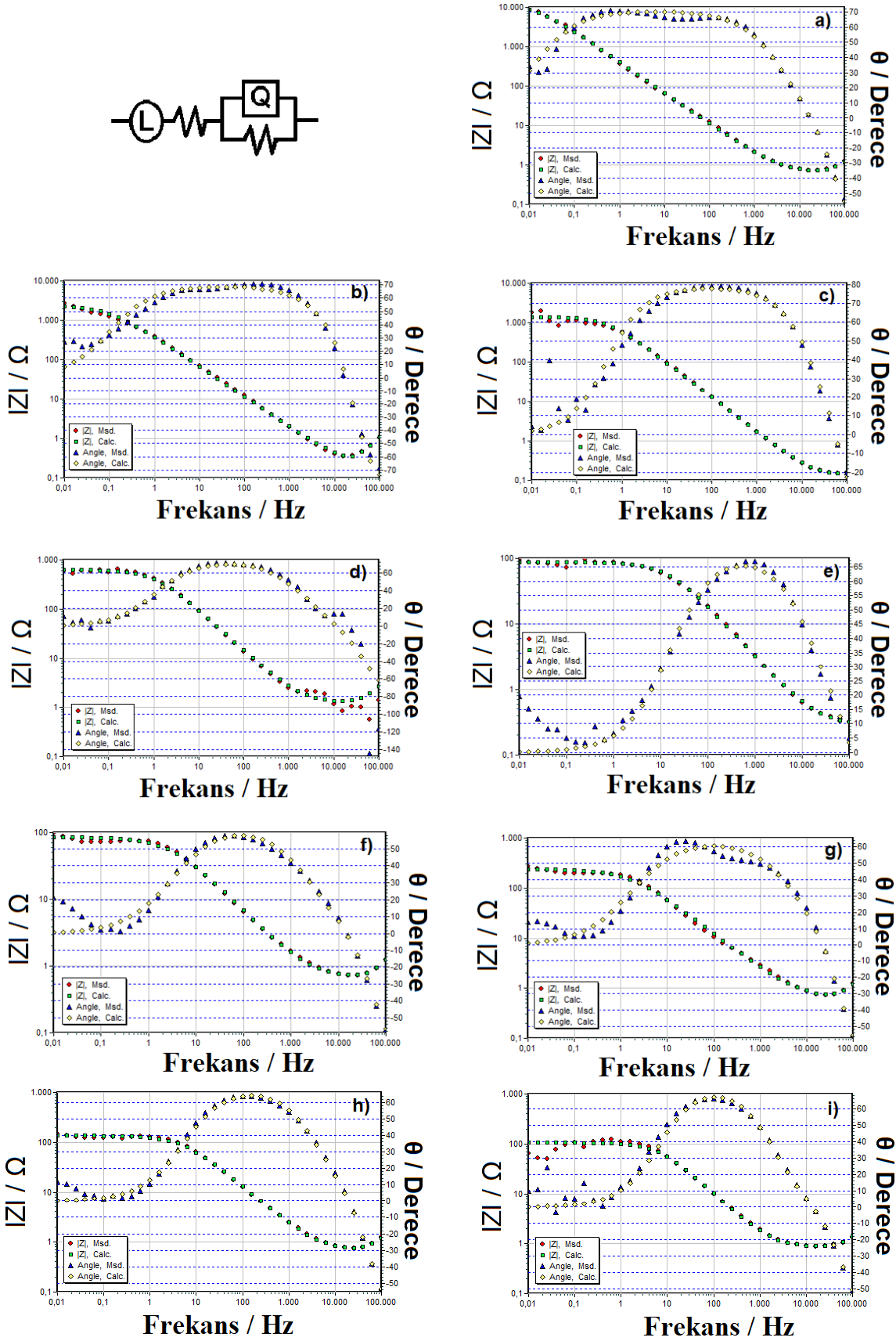
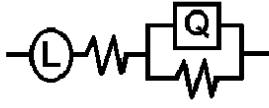
Parameters	GO	rGO	PPy	GO/PPy/KS	rGO/PPy/KS
<b>Chsq</b>	$3,08.10^{-1}$	$3,33.10^{-1}$	$1,15.10^{-1}$	$2.10^{-1}$	$7,99.10^{-2}$
<b>R<sub>s</sub>(ohm)</b>	1,17	0,88	0,18	2,01	0,42
<b>C(F)</b>	0,0001528	0,0001336	0,0001122	0,0001218	0,0005026
<b>R<sub>ct</sub>(ohm)</b>	8325	1953	1315	568,60	81,19

Parameters	GO/PPy/PVA	rGO/PPy/PVA	GO/PPy/KS/PVA	rGO/PPy/KS/PVA
<b>Chsq</b>	$1,53.10^{-1}$	$1,98.10^{-1}$	$1,17.10^{-1}$	$1,16.10^{-1}$
<b>R<sub>s</sub>(ohm)</b>	1,19	1,45	1,16	1,19
<b>C(F)</b>	0,0002364	0,0001169	0,0001043	0,0001519
<b>R<sub>ct</sub>(ohm)</b>	74,84	207,30	125	98,79

Elde edilen Randles devre ölçümlerinin devre parametreleri sonuçları Çizelge 4.16'da verilmiştir. Eşdeğer devrede bulunan parametreden olan  $R_s$  çözelti direncini temsil eder (Hidalgo-Reyes, Gomez-Aquilar, Escobar-Jiemenez, Alvarodo-Martinez ve Lopez, 2019),  $R_{ct}$  ise şarj transfer direncini yani elektrot ve elektrolitteki elektron değişimini temsil eder (Klem, Morais, Rubira ve Alwes, 2019). Sonuçlar incelendiğinde çözelti direnci ( $R_s$ ) en düşük PPy için  $R_s = 0,18 \Omega$  elde edilirken en yüksek çözelti direnci GO/PPy/PVA ve rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitinde  $R_s = 1,19 \Omega$  olarak elde edilmiştir. En yüksek kapasitans değeri rGO/PPy/KS nanokompozitinde  $C = 0,0005026$  F elde edilirken en yüksek yük transfer direnci GO için  $R = 8325 \Omega$  elde edilmiştir.

#### 4.11.2. $LR_s(QR_{ct})$ Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar

Sentezlenen malzemerlerin (GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/KS/PVA, rGO/PPy/KS/PVA) empedans dataları ( $LR_s(QR_{ct})$ ) eşdeğer devresinde simüle edilerek Bode-magnitude grafikleri ile teorik ve deneysel sonuçların çakışması sağlanmıştır (Şekil 4.115).



Şekil 4.115. ZSimpWin programı kullanılarak a) GO, b)rGO, c)PPy, d) GO/PPy/KS, e)rGO/PPy/KS, f)GO/PPy/PVA, g)rgo/PPy/PVA, h)GO/PPy/KS/PVA, i)rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitlerinden elde edilen  $LR_s(QR_{ct})$  devre modeli.

Çizelge 4.17. LR<sub>s</sub>(QR<sub>ct</sub>) devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.

Parameters	GO	rGO	PPy	GO/PPy/KS
Chsq	7,71.10 <sup>-3</sup>	1,87.10 <sup>-2</sup>	3,48.10 <sup>-2</sup>	9,32.10 <sup>-2</sup>
L (henri)	1,643.10 <sup>-6</sup>	1,7.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-6</sup>	3,79.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,6687	0,2805	0,1392	1,252
CPE, YO(Sec^n)	0,0005587	0,0005965	0,0002779	0,0003293
Freq. power(0<n<1)	0,7879	0,7745	0,8754	0,8283
R <sub>ct</sub> (ohm)	12950	2407	1409	626,7

Parameters	rGO/PPy/KS	GO/PPy/PVA	rGO/PPy/PVA
Chsq	1,35.10 <sup>-2</sup>	1,73.10 <sup>-2</sup>	1,95.10 <sup>-2</sup>
L (henri)	9,25.10 <sup>-6</sup>	1,69.10 <sup>-6</sup>	1,68.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,2953	0,6673	0,6513
CPE, YO (Sec^n)	0,003025	0,001245	0,007463
Freq. power (0<n<1)	0,795	0,742	0,7267
R <sub>ct</sub> (ohm)	87,24	84,85	241,1

Parameters	GO/PPy/KS/PVA	rGO/PPy/KS/PVA
Chsq	6,21.10 <sup>-3</sup>	3,91.10 <sup>-2</sup>
L (henri)	1,62.10 <sup>-6</sup>	1,711.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,7018	0,8591
CPE, YO (Sec^n)	0,0004407	0,0003903
Freq. power (0<n<1)	0,7961	0,8573
R <sub>ct</sub> (ohm)	136,5	105,7

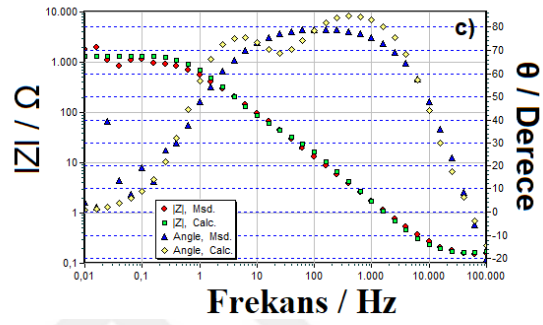
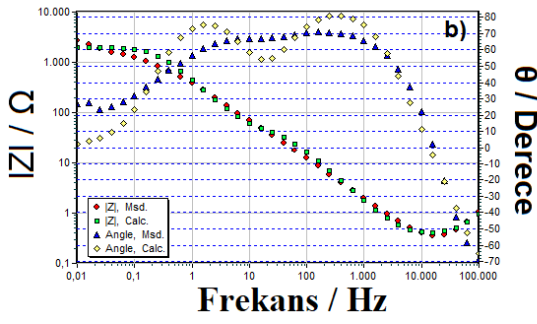
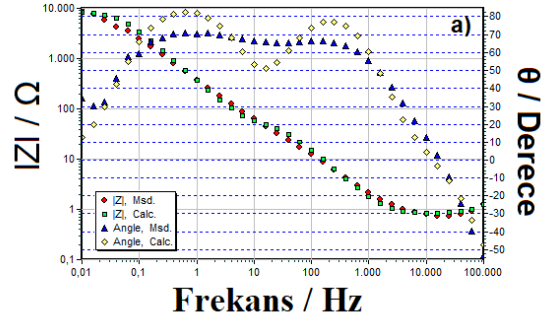
Elde edilen LR<sub>s</sub>(QR<sub>ct</sub>) devre ölçümlerinin devre parametreleri sonuçları Çizelge 4.17'de verilmiştir. Devre parametrelerinde L indüktans olarak adlandırılır (Abouelamiam, He, Neville, Patel, Ji, Wang, Parkin, Jarge, Titirici, Shearing ve Brett, 2018). Sonuçlar incelendiğinde çözelti direnci (R<sub>s</sub>) en düşük PPy için R<sub>s</sub>= 0,1392 Ω elde edilirken en yüksek çözelti direnci GO/PPy/KS nanokompozitinde R<sub>s</sub>=1,252 Ω olarak elde edilmiştir. En yüksek yük transfer direnci GO için R=12950 Ω elde edilmiştir.

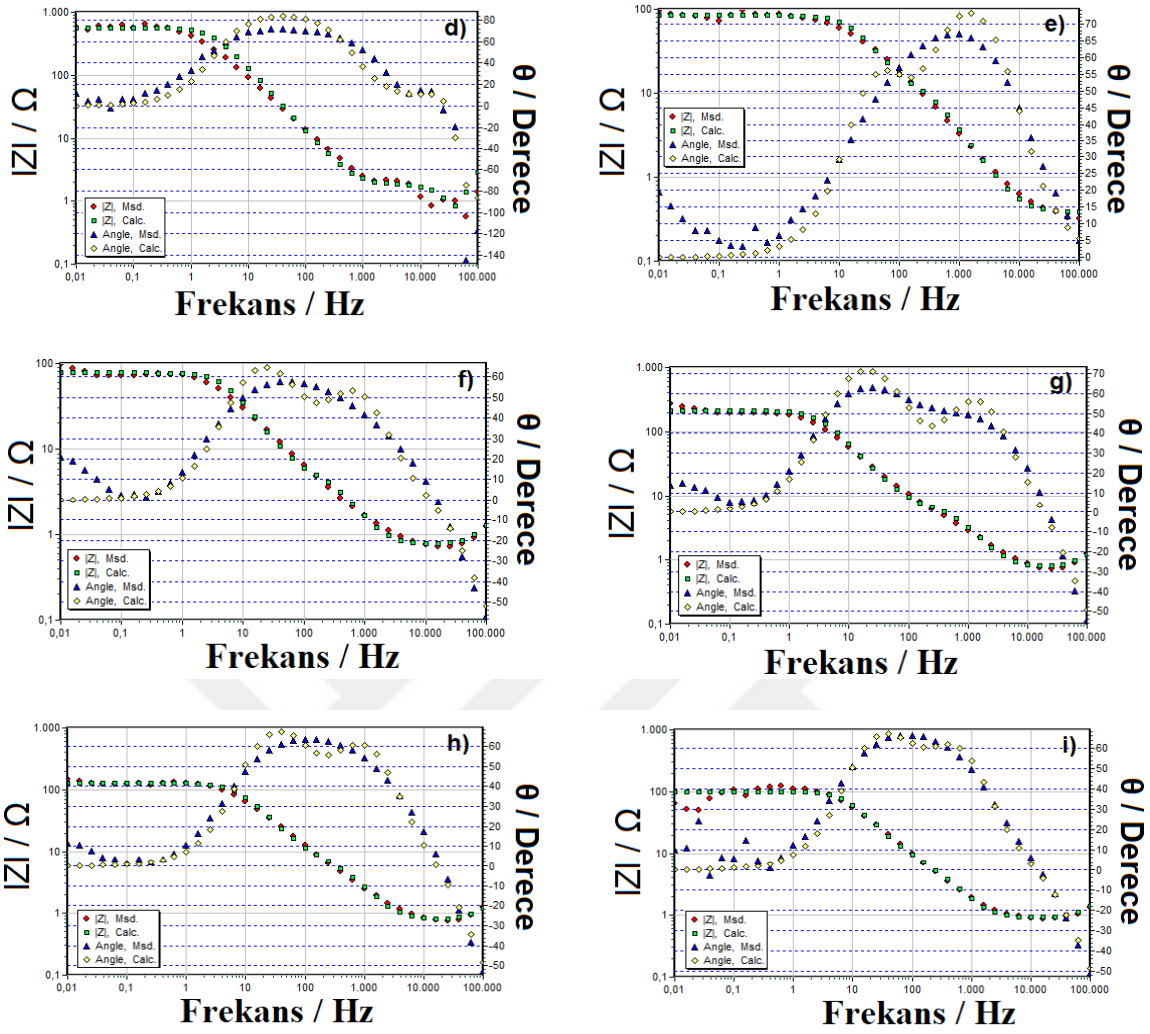
#### 4.11.3. LR<sub>s</sub>(C<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>))) Devre Modeli İle Elde Edilen Sonuçlar

Sentezlenen malzemerlerin (GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/KS/PVA, rGO/PPy/KS/PVA) empedans dataları LR<sub>s</sub>(C<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)))



eşdeğer devresinde simüle edilerek Bode-magnitude grafikleri ile teorik ve deneysel sonuçların çakışması sağlanmıştır (Şekil 4.116).





Şekil 4.116. ZSimpWin programı kullanılarak a) GO, b) rGO, c) PPy, d) GO/PPy/KS, e) rGO/PPy/KS, f) GO/PPy/PVA, g) rgo/PPy/PVA, h) GO/PPy/KS/PVA, i) rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitlerinden elde edilen  $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$  devre modeli.

Çizelge 4.18. LR<sub>s</sub>(C<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>))) devre ölçümlerinden elde edilen sonuçlar.

Parameters	GO	rGO	PPy	GO/PPy/KS
Chsq	6,29.10 <sup>-2</sup>	8,9.10 <sup>-2</sup>	6,59.10 <sup>-2</sup>	1,14.10 <sup>-1</sup>
L (henri)	1,465.10 <sup>-6</sup>	1,412.10 <sup>-6</sup>	9,48.10 <sup>-6</sup>	5,304.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,8314	0,4068	0,1665	0,3193
C <sub>1</sub> (F)	0,0007028	0,0009363	0,0009491	0,0002666
R <sub>1</sub> (ohm)	64,66	61,98	82,27	1,893
C <sub>2</sub> (F)	0,000332	0,0002669	0,0001074	0,000118
R <sub>2</sub> (ohm)	8411	1942	1253	568,4

Parameters	rGO/PPy/KS	GO/PPy/PVA	rGO/PPy/PVA
Chsq	2,97.10 <sup>-2</sup>	3,49.10 <sup>-2</sup>	3,31.10 <sup>-2</sup>
L (henri)	3,928.10 <sup>-6</sup>	1,583.10 <sup>-6</sup>	1,508.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,3857	0,7722	0,7881
C <sub>1</sub> (F)	0,0004196	0,0001179	0,005029
R <sub>1</sub> (ohm)	17,31	6,221	7,882
C <sub>2</sub> (F)	0,0001089	0,0003236	0,0001917
R <sub>2</sub> (ohm)	66,51	70,61	203,5

Parameters	GO/PPy/KS/PVA	rGO/PPy/KS/PVA
Chsq	1,85.10 <sup>-3</sup>	4,08.10 <sup>-2</sup>
L (henri)	1,489.10 <sup>-6</sup>	1,647.10 <sup>-6</sup>
R <sub>s</sub> (ohm)	0,8066	0,9129
C <sub>1</sub> (F)	0,0006431	0,0001056
R <sub>1</sub> (ohm)	11,14	12,66
C <sub>2</sub> (F)	0,0001215	0,0001356
R <sub>2</sub> (ohm)	116,4	88,02

Elde edilen LR<sub>s</sub>(C<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>))) devre ölçümlerinin devre parametreleri sonuçları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Verilen değerlerde C<sub>1</sub>, Helmholtz kapasitans CH'ye karşılık gelirken C<sub>2</sub>, dağınık kapasitans CD'sine karşılık gelir. R<sub>1</sub>, eşdeğer seri direnci ve R<sub>2</sub> ise Helmholtz ve dağınık kapasitanslar arasındaki direnci temsil eder (Vlasta, Josef, Jiri, Petr, Tomas ve Brandon, 2015). Sonuçlar incelendiğinde çözelti direnci (R<sub>s</sub>) en düşük PPy için R<sub>s</sub>=0,1665 Ω elde edilirken en yüksek çözelti direnci rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitinde R<sub>s</sub>=0,9129 Ω olarak elde edilmiştir. En yüksek yük transfer direnci GO için R=8411 Ω elde edilmiştir.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Son yıllarda, elektrospin yöntemiyle elde edilen fiber yapılara olan ilgi oldukça fazladır. Bu ilginin nedeni, elde edilen fiber yapıların geniş yüzey alanı, küçük gözenek boyutu ve esnek yapıda olma gibi üstün özelliklere sahip olmalarıdır. Biz de geniş yüzey alanları elde edebilmek için elektrospin yöntemini kullandık.

Elektrospin yönteminde kullanılan GO, rGO, PPy, GO/PPy/KS, rGO/PPy/KS, GO/PPy/PVA, rGO/PPy/PVA, GO/PPy/PVA/KS, rGO/PPy/PVA/KS malzemelerin sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiş olup karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezleri ve karakterizasyonları gerçekleştirilen kompozit malzemelere ikili elektrot sisteminde 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolit ile CV, GCD, EIS ve stabilite testleri uygulandı ve nanokompozitlerin sahip oldukları spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ), enerji yoğunlukları, güç yoğunlukları ve stabilite değerleri bulundu.

İndirgenmiş grafen oksitin epoksi, alkol ve karboksil grupları grafen oksite oranla daha az olduğundan daha geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Elde edilen sonuçlarda da rGO'lu çalışmalara ait her 3 elektrokimyasal performans testinde de spesifik kapasitans değerlerinin arttığı görülmektedir (Çizelge 4.19). Örneğin, CV yönteminde GO'nun spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}= 12,5$  F/g elde edilirken rGO'nun  $C_{sp}= 68$  F/g'a artmıştır. Bu durum literatür ile uyumludur. Amacımız rGO ile iletken polimerlerden biri olan polipirol ve elektrospin tekniğinin uygulanmasına viskozite bakımından imkan veren polivinil alkol polimerlerini nanokompozit oluşturmaktır. Bu amaçla polivinil alkolün iletkenliğinin kompozitin iletkenliğini düşürdüğü ve bu durumun nanokompozitin yük depolama performansına olumsuz etki edeceğini planlayarak nanokompozite iletkenliği arttırmak amacıyla karbon siyahı eklenmiştir. Her bir kompozit malzeme oluşumunda her bir bileşen kademe kademe nanokompozite eklenerek süperkapasitör performans üzerindeki etkileri anlaşılmasına çalışılmıştır. Sonuç olarak elektrospin işlemi sonucu film haline gelmiş rGO/PPy/KS/PVA nanofiber kompozitinin spesifik kapasitansı her üç methodla da yüksek elde edilmiştir. Bu sonuçlar 4 nokta prob katı iletkenlik ve BET yüzey analiz sonuçları ile de uyumludur. En yüksek spesifik kapasitans CV yöntemiyle rGO/PPy/KS/PVA nanokompozitinde  $C_{sp}= 951$  F/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca EIS ölçümlerini eşdeğer devre parametreleri ile daha iyi yorumlayabilmek için ZSimpWin devre programları ile 3 farklı devre ( $R_s(CR_{ct})$ ,  $LR_s(QR_{ct})$ ,  $LR_s(C_1(R_1(C_2R_2)))$ ) analizleri yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan malzemelerin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda elde edilen CV, GCD ve EIS metodlarına ait spesifik kapasitans değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan maddelerin CV, GCD ve EIS sonuçları.

MADDELER	$C_{sp} / Fg^{-1}$		
	CV	GCD	EIS
GO	12,5	16,86	1,15
rGO	68	54	6,52
PPy	30	16,84	11,46
GO/PPy/KS	21,56	31	5,69
rGO/PPy/KS	39	48	27,8
GO/PPy/PVA	498	194	74,76
rGO/PPy/PVA	503	113,14	30,08
GO/PPy/KS/PVA	546,5	365	103,8
rGO/PPy/KS/PVA	951	272	140,3

Çalışmamız sayesinde, morfolojik yapının spesifik kapasitans değerleri üzerindeki etkisini gösterdik. Bu araştırma çalışmasının çıkarımı, elektrospin işlemi sonucu elde edilen PVA bazlı nanofiber kompozit malzemelerin, süperkapasitör uygulaması için yüksek performanslı elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliği.

Gerçekleştirilen çalışma süperkapasitör cihaz uygulamaları yanında, yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı ve elektro-katalitik aktiviteye sahip olmalarından dolayı güneş pili, yakıt hücresi, korozyon gibi farklı konularda yeni proje oluşturulmasının altyapısını oluşturabilecek potansiyele sahiptir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abouelamaiem, D. I., He, G., Neville, T. P., Patel, D., Ji, S., Wang, R., Parkin, I. P., Jarge, A. B., Titirici, M. M., Shearing, P. R. ve Brett, D. J. L. (2018). Correlating electrochemical impedance with hierarchical structure for porous carbon-based supercapacitors using a truncated transmission line model. *Electrochimica Acta*, 284, 597-608.
- Aktürk, A., Taygun, M. E., Güler, F. K., Goller, G. ve Küçükbayrak, S. (2019). Fabrication of antibacterial polyvinylalcohol nanocomposite mats with soluble starch coated silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 255-262.
- Anbarasan, R., Pandiarajaguru, R., Prabhu, R., Dhanalakshmi, V., Jayalakshmi, A., Dhanalakshmi, B., Nisha, S. U., Gandhi, S. ve Jayalakshmi, T. (2010). Synthesis, characterizations and mechanical properties of structurally modified poly(vinylalcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 2059-2068.
- Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G. ve Rifki, S. (2016). Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent. *AIP Conference Proceedings*, 1725.
- Anonim (2007). Actions on climate change will define global legacy left for future generations, says secretary-general, as high-level event convenes, High-level event on climate change, UN.
- Arbuzov, A. A., Tarasov, B. P. ve Muradyan, V. E. (2012). *Synthesis of few-layer graphene sheets via chemical and thermal reduction of graphite oxide*. Proceedings of the International Conference Nanomaterials, Applications and Properties, Sumy State University Publishing. Sumy, Ukraine, 1, 01-07.
- Ates, M., Yıldırım, M., Kuzgun, O. ve Ozkan, H. (2019). The synthesis of rGO, rGO/RuO<sub>2</sub> and rGO/RuO<sub>2</sub>/PVK nanocomposites and their supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 787, 851-864.
- Ates, M., Caliskan, S. ve Ozten, E. (2018). Synthesis of ternary polypyrrole/Ag nanoparticle/graphene nanocomposites for symmetric supercapacitor devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(3), 773-784.
- Aunkor, M. T. H., Mahbulul, I. M., Saidurb, R. ve Metselaar, H. S. C. (2016). The green reduction of graphene oxide. *RSC Advances*, 6, 27807.

- Ban, S., Malek, K., Huang, C. ve Liu, Z. (2011). A molecular model for carbon black primary particles with internal nanoporosity. *Carbon*, 49, 3362-3370.
- Basavaraja, C., Kim, W. J., Thinh, P. X. ve Huh, D. S. (2011). Polypyrrole-graphene oxide composites. *Polym. Composite*, 32, 2076-2083.
- Beck, F., Dolata, M., Grivei, E. ve Probst, N. (2001). Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Appl. Electrochem.* 31, 845-853.
- Beniwal, A. ve Meharwal, S. (2019). Electrospun SnO<sub>2</sub>/PPy nanocomposite for ultra-low ammonia concentration detection at room temperature. *Sensors and Actuators B, Chemical*, 296, 126660-126669.
- Bora, C. ve Dolui, S. K. (2012). Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties. *Polymer*, 53, 923-932.
- Cetinkaya, T., Uysal, M. ve Akbulut, H. (2015). Electrochemical performance of electroless nickel plated silicon electrodes for Li-ion batteries. *Applied Surface Science*, 334, 94-101.
- Chen, L. F., Lu, Y., Yu, L. ve David, L. X. W. (2017). Designed formation of hollow particle-based nitrogen-doped carbon nanofibers for high-performance supercapacitors. *Energy Environ Science*, 10, 1777-1783.
- Chu, S., Cui, Y. ve Liu, N. (2017). The path towards sustainable energy. *Nat. Mater.*, 16.
- Chuangchote, S., Sirivat, A. ve Supaphol, P. (2007). Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibre mats filled with carbon black nanoparticles. *Nanotechnol*, 18, 145705-145712.
- Chun, I. (2005). "Finer fibers spun by electrospinning process from polymer solutions and polymer melts in air and vacuum, characterization of structure and morphology of electrospun fibers and developing a new process model." PhD Thesis, The Graduate Faculty of the University of Akron.
- Crouch, E., Cowell, D. C., Haskins, S., Pittson, R. W. ve Hart, J. P. (2005). A novel, disposable, screen-printed amperometric biosensor for glucose in serum fabricated using a water-based carbon ink. *Biosensors & Bioelectronics*, 21, 712-718.
- De-Oliveira, H. P., Sydlik, S. A. ve Swager, T. M. (2013). Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene nanocomposites. *J. Phys. Chem. C.*, 117(20), 10270-

10276.

- Deerattrakul, V., Dittanet, P., Sawangphruk, M. ve Kongkachuichaya, P. (2016). CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol using Cu-Zn catalyst supported on reduced graphene oxide nanosheets. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16, 104-113.
- Ding, B., Kim, H. Y., Lee, S. C., Lee, D. R. Ve Choi, K. J. (2002). Preparation and characterization of nanoscaled poly(vinyl alcohol) fibers via electrospinning. *Fibers and Polymers*, 3, 73-79.
- Dubal, D. P., Patil, S. V., Jagadale, A. D. ve Lokhande, C.D. (2011). Two step novel chemical synthesis of polypyrrole nanoplates for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(32), 8183-8188.
- Dunn, A., Calais, M., Lee, G. ve Pryor, T. (2018). Why EVs? A comparison of alternative fuels to help australia regain energy security. transition towards 100% renewable energy. *Springer*, 103-114.
- Dupare, D. B., Shirsat, M. D. ve Aswar, A. S. (2009). Metal oxides doped PPy-PVA blend thin films based gas sensor. *Sensors & Transducers Journal*, 105(6), 94-103.
- Fan, C., Liu, Y., Zhu, J., Wang, L., Chen, X., Zhang, S., Song, H. ve Jia, D. (2019). Understanding the structural transformation of carbon black from solid spheres to hollow polyhedra during high temperature treatment. *RSC Advances*, 9, 29779-29783.
- Farma, R., DeRaman, M., Awitdrus, T. I. A., Omar, R., Manjunatha, J. G., Ishak, M. M., Basri, N. H. ve Dolah, B. N. M. (2013). Physical and electrochemical properties of supercapacitor electrodes derived from carbon nanotube and biomass carbon. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 257-273.
- Ghobadi, S., Sadighikia, S., Papila, M., Cebeci, F. C. ve Gursel, S. A. (2015). Graphene in forced polyvinyl alcohol electrospun fibers as building blocks for high performance nanocomposites. *RSC Adv*. 5, 85009-85018.
- Ghosh, M., Barman, A., De, S. K. ve Chatterjee, S. (1997). Low temperature electrical conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends. *Solid State Commun.*, 103, 629-633.
- Gonenc, H. ve Scholtens, B. (2017). Environmental and financial performance of fossil fuel firms, a closer inspection of their interaction. *Ecol. Econ.*, 132, 307-328.
- Gopal, R., Zuwei, M., Kaur, S. ve Ramakrishna S. (2007). Surface modification and



- application of functionalized polymer nanofibers. *Topics in Applied Physics*, New York, Chapter 4.
- Gu, M., Sui, Q., Faraog, U., Zhang, X., Qiu, Z. ve Lyu, S. (2018). Enhanced degradation of trichloroethylene in oxidative environment by nZVI/PDA functionalized rGO catalyst. *Journal of hazardous materials*, 359, 157-165.
- Han, Y., Zhang, Z., Yang, M., Li, T., Wang, Y., Cao, A. ve Chen, Z. (2018). Facile preparation of reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites with urchin-like microstructure for wide potential window supercapacitors. *Electrochim. Acta.* 289, 238-247.
- Hasnain, M. S. ve Nayak, A. K. (2019). Nanocomposites for improved orthopedic and bone tissue engineering applications. *Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics*, 145-177.
- Hidalgo-Reyes, J. I., Gomez-Aquilar, J. F., Escobar-Jiemenez, R. F., Alvarado-Martinez, V. M. ve Lopez-Lopez, M. G. (2019). Determination of supercapacitor parameters based on fractional differential equations. *Circuit Theory and Applications*, 47, 1225-1253.
- Hu, W., Chen, S., Yang, J., Li, Z. ve Wang, H. (2014). Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydr. Polymer*, 101, 1043-1060.
- Hu, X., Yu, Y., Wang, Y., Zhou, J. ve Song, L. (2015). Separating nano graphene oxide from the residual strong-acid filtrate of the modified hummers method with alkaline solution. *Applied Surface Science*, 329, 83-86.
- Huang, J. (2002). Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Adv. Polym. Technology*, 21, 299-313.
- Huang, Y., Lai, F., Zhang, L., Lu, H., Miao, E. ve Liu, T. (2016). Elastic carbon aerogels reconstructed from electrospun nanofibers and graphene as three-dimensional networked matrix for efficient energy storage/conversion. *Scientific Reports*, 6, 31541.
- Hummers, W. S. ve Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1339.
- Imani, A., Farzi, G. ve Ltaief, A. (2013). Facile synthesis and characterization of polypyrrole -multiwalled carbon nanotubes by in situ oxidative polymerization. *International Nano Letters*, 3(1), 52.

- Inagaki, M., Yang, Y. ve Kang, F. (2012). Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Acv. Mater.* 24, 2547-2566.
- Jabbarnia, A., Khan, W. S., Ghazinezami, A. ve Asmatulu, R. (2016). Investigating the thermal, mechanical, and electrochemical properties of PVdF/PVP nanofibrous membranes for supercapacitor applications. *Journal of applied polymer science*, 133, 43707-43717.
- Jayalakshmi, M. ve Balasubramanian, K. (2008). Simple capacitors to supercapacitors-an overview. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3:1196-1217.
- Jhao, J. J., Lin, C. H., Yeh, T. K., Wu, H. C., Tsai, M. C. ve Hsieh, C. K. (2015). The coaxial nanostructure of ruthenium oxide thin films coated onto the vertically grown graphitic nanofibers for electrochemical supercapacitor. *Surface and Coatings Technology*, 320, 263- 269.
- Júnior, L. P. C., Dos-Silva, B. R. S., De-Aguiar, M. F., De-Melo, C. P., Alues, K. G. B. (2019). Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning. *Journal of Molecular Liquids*, 275, 452-462.
- Kakaei, K., Esrafil, M. D. ve Ehsani, A. (2019). Graphene - based electrochemical supercapacitors. *Interface Science and Technology*, 27, 339-386.
- Kang, D. S., Kim, B. J., Lee, K. J., Kim, S. H., Lee, S. W. ve Roh, J. S. (2013). Developing hollow carbon balls by oxidation of carbon blacks. *Carbon Lett.*, 14, 55-57.
- Karl, T. R. ve Trenberth, K. E. (2003). Modern globalclimate change. *Science*, 302, 1719-1723.
- Karteri, I., Karatas, S. ve Yakuphanoglu, F. (2014). Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectriclayers based on thin film transistor. *Appl. Surf. Science*, 318, 74-78.
- Kasirga, Y., Oral, A. ve Caner, C. (2012). Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications. *Polym. Composites*, 33, 1874-1882.
- Kataphinan, W. (2004). "Electrospinning and potential applications." PhD Thesis, The Graduate Faculty Of The University Of Akron.
- Ke, H., Pang, Z., Xu, Y., Chen, X., Fu, J., Cai, Y., Huang, F. ve Wei, Q. (2014). Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methy

- stearate/polyacrylonitrile from-stable phase change composite nanofibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(1), 109-122.
- Kerns, J. (2015). *What's the difference between batteries and capacitors?*. Erişim adresi: [www.machinedesign.com/automation-iiot/batteries-power-supplies/article/21831866/whats-the-difference-between-batteries-and-capacitors](http://www.machinedesign.com/automation-iiot/batteries-power-supplies/article/21831866/whats-the-difference-between-batteries-and-capacitors)
- Kim, H., Abdala, A. A. ve Macosko, C. W. (2010). Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515-6530.
- Kim, T., Jung, G., Yoo, S., Suh, K. S. ve Ruoff, R. S. (2013). Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro-mesopores. *ACS Nano*, 7, 6899.
- Klem, M. D. S., Morais, R. M., Rubira, R. J. G., Alves, N. (2019). Paper-based supercapacitor with screen-printed poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate)/multiwall carbon nanotube films acting both as electrodes and current collectors. *Thin Solid Films*, 669, 96-102.
- Konwer, S., Boruah, R. ve Dolui, S. K. (2011). Studies on conducting polypyrrole/graphene oxide composites as supercapacitor electrode. *J. Electron. Mater.* 40, 2248-2255.
- Kuhns, R. J. ve Shaw, G. H. (2018). Coal and natural gas. *Navigating the Energy Maze*, 65-69.
- Kumar, A., Singh, R. K., Singh, H. K., Srivastava, P. ve Singh, R. (2014). Enhanced capacitance and stability of p-toluenesulfonate doped polypyrrole/carbon composite for electrode application in electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 246, 800-807.
- Li, L. Y., Xia, K. Q., Li, L., Shang, S. M., Guo, Q. Z. ve Yang, G. P. (2012). Fabrication and characterization of free-standing polypyrrole/graphene oxide nanocomposite paper. *J. Nanop. Res.*, 14-6, 908.
- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W. ve Buasri, A. (2013). Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Hindawi-Advances In Materials Science and Engineering*, 923403.
- Lu, X., Wang, C., Favier, F. ve Pinna, N. (2017). Electrospun nanomaterials for supercapacitor electrodes, designed architectures and electrochemical performance. *Adv. Energy Mat.* 7, 1-43.

- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. ve Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- McKone, J. R., DiSalvo, F. J. ve Abruña, H. D. (2017). Solar energy conversion, storage, and release using an integrated solar-driven redox flow battery. *J. Mater. Chem.* 5, 5362-5372.
- Menchaca-Campos, C., García-Pérez, C., Castañeda, I., García-Sánchez, M. A., Guardián, R. ve Uruchurtu, J. (2013). Nylon/graphene oxide electrospun composite coating. *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science*, 621618, 9.
- Milano, J., Ong, H. C., Masjuki, H., Chong, W., Lam, M. K., Loh, P. K. ve Vellayan, V. (2016). Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 180-197.
- Miller, J. R. ve Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Sci. Mag.*, 321, 651-652.
- Mohd-Abdah, M. A. A., Abdul-Rahman, N. ve Sulaiman, Y. (2018). Enhancement of electrochemical performance based on symmetrical poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coated polyvinyl alcohol/graphene oxide/manganese oxide microfiber for supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 259, 466-473.
- Naoi, K. ve Simon, P. (2008). New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 17, 34-37.
- Narayanan, A., Mugele, F. ve Duits, M. H. G. (2017). Mechanical history dependence in carbon black suspensions for flow batteries, A rheo-impedance study. *Langmuir*, 33(7), 1629-1638.
- Nicholson, R. S. ve Shain, I. (1964). Theory of stationary electrode polarography, single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Anal. Chem.* 36, 706-723.
- Pandolfo, A. ve Hollenkamp, A. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 157(1), 11-27.
- Park, S. ve Kim, S. (2013). Effect of carbon blacks filler addition on electrochemical behaviors of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanosheets as a supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, 89, 516-522

- Park, S. ve Ruoff, R. (2009). Chemical methods for the production of graphene. *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.
- Peng, S., Jin, G., Li, L., Li, K., Srinivasan, M., Ramakrishna, S. ve Chen, J. (2016). Multi-functional electrospun nanofibres for advances in tissue regeneration, energy conversion & storage and water treatment. *Chem. Soc. Rev.* 45, 1225-1241.
- Philips, C., Al-Ahmadi, A., Potts, S. J., Claypole, T. ve Deganello, D. (2017). The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. *J. Mater. Sci.* 52, 9520-9530.
- Piao, S., Fang, J., Ciais, P., Peylin, P., Huang, Y., Sitch, S. ve Wang, T. (2009). The carbon balance of terrestrial ecosystems in China. *Nature*, 458, 1009-1013.
- Qian, H., Kucernak, A. R., Greenhalgh, E. S., Bismarck, A. ve Shaffer, M. S. P. (2013). Multifunctional structural supercapacitor composites based on carbon aerogel modified high performance carbon fiber fabric. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 6113-6122.
- Rani, A., Nam, S., Oh, K. A. ve Park, M. (2010). Electrical conductivity of chemically reduced graphene powders under compression. *Carbon Letters*, 11(2), 90-95.
- Razaa, W., Alib, F., Razac, N., Luo, Y., Kimf, K. H., Yanga, J., Kumare, S., Mehmooda, A. ve Kwond, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
- Reneker, D. H., Yarin, A. L., Koombhongse, S. ve Fong, H. (2000). Bending stability of electrical charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics*. 87(9), 4531-4547.
- Ribeiro, I., Yotsumoto, N. S., Dos-Santos, W., Fernandes, R. N., Goulart, M. O. F., Damos, F. S. ve Luz, R. C. S. (2017). Improved NADH electroanalysis on nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonic acid/calf thymus deoxyribonucleic acid/reduced graphene oxide composite. *J. Braz. Chem. Soc.*, 28, 1768-1778.
- Rose, A., Prasad, K. G., Sakthivel, T., Gunasekaran, V., Maiyalagan, T. ve Vijayakumar, T. (2018). Electrochemical analysis of graphene oxide/polyaniline/polyvinyl alcohol composite nanofibers for supercapacitor applications. *Appl. Surf. Sci.* 449, 551-557.
- Sabonnadiere, J. C. (2010). *Renewable Energy Technologies*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.

- Samuel, E., Joshi, B., Jo, H. S., Kim, Y. I., An, S., Swihart, M. T., Yun, J. M., Kim, K. H. ve Yoon, S. S. (2017). Carbon nanofibers decorated with FeO<sub>x</sub> nanoparticles as a flexible electrode material for symmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 328, 776-784.
- Sanders, E. H. (2005). "Electrostatic processing of polymers and polymer composites." PhD Thesis, Virginia Commonwealth University.
- Sarno, M. (2019). Nanotechnology in energy storage, the supercapacitors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 179, 431-458.
- Shahriary, L. ve Athawale, A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int. Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 02(01), 58-63.
- Shao, C., Kim, H. Y., Gong, J., Ding, B., Lee, D. R. ve Park, S. J. (2002). Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning. *Materials Letters*, 57, 1579-1584.
- Si, P., Chen, H., Kannan, P. ve Kim, D. H. (2011). Selective and sensitive determination of dopamine by composites of polypyrrole and graphene modified electrodes. *Analyst*, 136, 5134-5138.
- Simon, P. ve Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7, 845-854.
- Singh, S., Jain, S., Venkateswaran, P. S., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K. ve Goel, S. (2015). Hydrogen, a sustainable fuel for future of the transport sector. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 623-633.
- Song, H. J., Wang, Z. Q., Yang, J., Jia, X. H. ve Zhang, Z. Z. (2017). Facile synthesis of copper/polydopamine functionalized graphene oxide nanocomposites with enhanced tribological performance. *Chem. Eng. J.*, 324, 51-62.
- Song, J., Wang, X. ve Chang, C. T. (2014). Preparation and characterization of graphene oxide. *Journal of Nanomaterials*, 276143-6.
- Song, Z., Hou, J., Hofmann, H., Li, J. ve Ouyang, M. (2017). Sliding-mode and Lyapunov function-based control for battery / supercapacitor hybrid energy storage system used in electric vehicles. *Energy*, 122, 601-612.
- Steinhauser, D., Möwes, M. ve Klüppel, M. (2016). Carbon black networking in elastomers

- monitored by simultaneous rheological and dielectric investigations. *J. Phys. Condens. Matter*, 28(49), 495103.
- Subhashree, P., Swaraj, M., Sumit, M., Srirupa, B. ve Monalisa, M. (2018). Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8, 123-137.
- Tasnin, W. ve Saikia, L. C. (2018). Comparative performance of different energy storage devices in AGC of multi-source system including geothermal power plant. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 10(2), 024101
- Thostenson, E. T., Li, C. ve Chou, T. W. (2005). Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.* 65, 491-516.
- Tian, D., Lu, X. F., Li, W. M., Li, Y. ve Wang, C. (2020). Research on electrospun nanofiber-based binder-free electrode materials for supercapacitors. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 36(2), 1904056.
- Topcu, A. A. (2012). "A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation." Master of Science, Koç University, Material Science and Engineering, İstanbul, 15.
- Tran, C. ve Kalra, V. (2013). Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors. *J. Power. Sources.*, 235, 289-296.
- Trancoso, R., Larsen, J. R., Mc-Vicar, T. R., Phinn, S. R. ve Mc-Alpine, C. A. (2017). CO<sub>2</sub>-vegetation feedbacks and other climate changes implicated in reducing base flow. *Geophys. Res. Lett.* 44, 2310-2318.
- Umar, M. F. ve Nasar, A. (2018). Reduced graphene oxide/polypyrrole/nitrate reductase deposited glassy carbon electrode (GCE/RGO/PPy/NR), biosensor for the detection of nitrate in wastewater. *Applied Water Science*, 8, 211.
- Veerapandian, M. ve Yun, K. S. (2010). Ultrasonochemically conjugated metalloid/triblock copolymer nanocomposite and subsequent thin solid laminate growth for surface and interface studies. *Langmuir*, 26, 14216-14222.
- Vlasta, S., Josef, S., Jiri, M., Petr, S., Tomas, K., Brandon, B. ve Petr, V. (2015). Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *Journal of Power Sources*, 286, 58-65.

- Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Lui, J. ve Wei, Q. (2013). Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibres by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2), 1152-1156.
- Wang, T., Li, Y., Geng, S., Zhou, C., Jia, X., Yang, F., Zhang, L., Ren, X. ve Yang, H. (2015). Preparation of flexible reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) film with superior microwave absorption property. *RSC Adv.*, 5, 88958-88964.
- Yarin, A. L., Koombhongse, S. ve Reneker, D. H. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics*, 90(9), 4837-4846.
- Zakaria, M. ve Nakane, K. (2020). Fabrication of polypropylene nanofibers from polypropylene/polyvinyl butyral blend films using laser-assisted melt-electrospinning. *Polym. Eng. Sci.*, 60(2), 362-370.
- Zeleny, J. (1884). The Electrical Discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3, 69-91
- Zha, D., Xiong, P ve, Wang, X. (2015). Strongly coupled manganese ferrite/carbon black/polyaniline hybrid for low-cost supercapacitors with high rate capability. *Electrochim. Acta*, 185, 218-228.
- Zhang, J., Kong, L.B., Cai, J.J., Luo, Y.C. ve Kang, L. (2010). Nanocomposite of polypyrrole/modified mesoporous carbon for electrochemical capacitor application. *Electrochim. Acta*, 55(27), 8067-8073.
- Zhang, S. ve Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Adv. Energy Mater.* 5.
- Zhang, X., Liu, J., Wang, Y. ve Wu, W. (2017). Effect of polyamide 6 on the morphology and electrical conductivity of carbon black-filled polypropylene composites. *R. Soc. Open Sci.* 4, 170769-170801.
- Zheng, Y., Monty, J. ve Linhardt, R.J. (2015). Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. *Carbohydr. Res.* 405, 23-32.
- Zhu, C., Guo, S., Fang, Y. ve Dong, S. (2010). Reducing sugar, new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 4, 2429.
- Zhu, C., Zhai, J., Wen, D. ve Dong, S. (2012). Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites, one-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage. *J. Mater. Chem.*, 22, 6300-6306.



Zhu, Z., Wang, G., Sun, M., Li, X. ve Li, C. (2011). Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, 56, 1366-1372.

Zu, S.Z. ve Han, B.H. (2009). Aqueous dispersion of graphene sheets stabilized by pluronic copolymers, formation of supramolecular hydrogels. *J. Phys. Chem. C*. 113, 13651-13657.



## ÖZGEÇMİŞ

16.09.1989 yılında Tekirdağ'ın Çorlu ilçesinde doğdu. İlk ve ortaoklu eğitimini Fevzi Paşa İÖÖ, lise eğitimini Pakize Narin Lisesi'nde aldı. 2008-2012 yılları arasında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde okudu. Yüksek lisans eğitimine 2018 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalında başladı.

