

Grafenin Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Polipirol ve Poli(tiyofen) ile  
Nanokompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonları ve  
Süperkapasitör uygulamaları

**Proje No:** NKU.BAP.01.GA.16.076

Prof.Dr. Murat ATEŞ  
Sinan Çalışkan  
Esin Özten

TEMMUZ 2017  
TEKİRDAĞ

## ÖNSÖZ

Proje kapsamında 3 farklı monomer 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), pirol (Py), ve Tiyofen (Th), sentezlenen grafen oksitin (GO) kimyasal yöntemlerle indirgenmesi ile Ag nanopartikül ile birlikte 3 farklı nanokompozit (rGO/Ag/PEDOT; rGO/Ag/PPy ve rGO/Ag/PTh) sentezlendi. Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonları döngülü voltametri (DV), Fourier-transform infrared reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) gibi yöntemlerle gerçekleştirildi. Herbiri için farklı başlangıç monomer oranlarında süperkapasitör cihazlar yapılarak, 2 elektrotlu elektrokimyasal ölçümleri DV ve galvanostatik charge/discharge ölçümleri ile gerçekleştirildi. Ayrıca EIS ölçümleri ve uygun devreler kullanılarak empedans sonuçları ile kapasitif davranışları desteklendi. Sonuç veriler, Uluslararası dergilerde 3 yayın yapılabilecek nitelikte olup, bu çalışmaların daha kapsamlı bir şekilde devam ettirilmesi planlanmaktadır. Proje Namık Kemal Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi (NKU.BAP.01.GA.16.076) olarak desteklenmiştir. Ayrıca, projenin gerçekleştirilmesini sağlayan Namık Kemal Üniversitesi ve BAP birimine sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

Prof.Dr. Murat ATEŞ

NKU.BAP.01.GA.16.076 Nolu Proje Yöneticisi

## İÇİNDEKİLER

<b>1.</b>	<b>GİRİŞ</b> .....	<b>17</b>
1.1.	İletken Polimerler ve Türevleri.....	17
1.2.	Hedeflenen İletken Polimerler.....	18
1.3.	Grafen ve Nanokompozitler.....	19
<b>2.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>19</b>
2.1.	Kimyasal Malzemeler.....	19
2.2.	Cihazlar.....	19
2.3.	Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri.....	19
2.3.1.	Döngülü Voltametri (CV).....	19
2.3.2.	Galvanostatik şarj/deşarj (GCD-CC).....	20
2.3.3.	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) .....	22
<b>3.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>22</b>
3.1.	Grafen oksit (GO) sentezi ve Karakterizasyonu.....	22
3.1.1.	Grafen oksit (GO) sentezi.....	22
3.1.2.	Grafen oksit (GO) SEM analizi.....	23
3.1.3.	Grafen oksit (GO) EDX analizi.....	23
3.1.4.	Grafen oksit (GO) FTIR-ATR analizi.....	24
3.1.5.	Grafen oksit (GO) CV analizi.....	24
3.1.6.	Grafen oksit (GO) CC analizi.....	25
3.1.7.	Grafen oksit (GO) EIS analizi.....	25
3.1.8.	Grafen oksit (GO) Stabilite analizi.....	26
3.1.9.	Grafen oksit (GO) Devre analizi.....	26
3.2.	Grafen (rGO) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	27
3.2.1.	Grafen (rGO) Sentezi.....	27
3.2.2.	Grafen (rGO) SEM analizi.....	28
3.2.3.	Grafen (rGO) EDX analizi.....	28
3.2.4.	Grafen (rGO) FTIR-ATR analizi.....	29
3.2.5.	Grafen (rGO) CV analizi.....	29
3.2.6.	Grafen (rGO) CC analizi.....	30
3.2.7.	Grafen (rGO) EIS analizi.....	30
3.2.8.	Grafen (rGO) Stabilite analizi.....	31
3.2.9.	Grafen (rGO) Devre analizi.....	31
3.3.	PEDOT Sentezi ve Karakterizasyonu.....	32
3.3.1.	PEDOT Sentezi.....	32
3.3.2.	PEDOT SEM analizi.....	33
3.3.3.	PEDOT EDX analizi.....	33
3.3.4.	PEDOT FTIR-ATR analizi.....	34
3.3.5.	PEDOT CV analizi.....	34
3.3.6.	PEDOT CC analizi.....	35
3.3.7.	PEDOT EIS analizi.....	35
3.3.8.	PEDOT Stabilite analizi.....	36
3.3.9.	PEDOT Devre analizi.....	36

3.4.	rGO/Ag/PEDOT Sentezi ve Karakterizasyonu.....	37
3.4.1.	rGO/Ag/PEDOT Sentezi.....	37
3.4.2.	rGO/Ag/PEDOT SEM analizi.....	38
3.4.3.	rGO/Ag/PEDOT EDX analizi.....	39
3.4.4.	rGO/Ag/PEDOT FTIR-ATR analizi.....	39
3.4.5.	rGO/Ag/PEDOT CV analizi.....	40
3.4.6.	rGO/Ag/PEDOT CC analizi.....	42
3.4.7.	rGO/Ag/PEDOT EIS analizi.....	43
3.4.8.	rGO/Ag/PEDOT Stabilite analizi.....	45
3.4.9.	rGO/Ag/PEDOT Devre analizi.....	46
3.5.	rGO/Ag/PPy Sentezi ve Karakterizasyonu.....	47
3.5.1.	rGO/Ag/PPy Sentezi.....	47
3.5.2.	rGO/Ag/PPy SEM analizi.....	48
3.5.3.	rGO/Ag/PPy EDX analizi.....	49
3.5.4.	rGO/Ag/PPy FTIR-ATR.....	50
3.5.5.	rGO/Ag/PPy CV.....	51
3.5.6.	rGO/Ag/PPy CC analizi.....	53
3.5.7.	rGO/Ag/PPy EIS analizi.....	53
3.5.8.	rGO/Ag/PPy Stabilite oranları.....	55
3.5.9.	rGO/Ag/PPy Devre analizi.....	56
3.6.	rGO/Ag/PTh Sentezi ve Karakterizasyonu.....	57
3.6.1.	PTh için Grafen ve rGO/Ag/PTh sentezi.....	57
3.6.2.	Politiyofen Sentezi.....	57
3.6.3.	PTh için Grafenin hazırlanması.....	58
3.6.4.	rGO/Ag/PTh Nanokompozitinin Hazırlanması.....	58
3.6.5.	rGO/Ag/PTh SEM analizi.....	59
3.6.6.	rGO/Ag/PTh EDX analizi.....	60
3.6.7.	rGO/Ag/PTh FTIR-ATR analizi.....	61
3.6.8.	rGO/Ag/PTh CV analizi.....	62
3.6.9.	rGO/Ag/PTh CC analizi.....	63
3.6.10.	rGO/Ag/PTh EIS analizi.....	63
3.6.11.	rGO/Ag/PTh Stabilite analizi.....	65
3.6.12.	rGO/Ag/PTh Devre analizi.....	66
<b>4.</b>	<b>SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>67</b>
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>68</b>

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa Numarası

<b>Tablo 3.1.</b>	Grafen Oksitin (GO) EDX ölçümünün sonuçları.	23
<b>Tablo 3.2.</b>	Grafen Oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.	26
<b>Tablo 3.3.</b>	Grafen Oksitin (GO) R(QR) Devre ölçümünün sonuçları.	27
<b>Tablo 3.4.</b>	Grafenin (rGO) EDX ölçümünün sonuçları.	28
<b>Tablo 3.5.</b>	Grafen Oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.	31
<b>Tablo 3.6.</b>	Grafen Oksitin (GO) Devre ölçümünün sonuçları.	32
<b>Tablo 3.7.</b>	PEDOT'ın EDX ölçümünün sonuçları.	33
<b>Tablo 3.8.</b>	PEDOT'ın 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.	36
<b>Tablo 3.9.</b>	PEDOT Devre ölçümünün sonuçları.	37
<b>Tablo 3.10.</b>	GO, rGO, PEDOT, [GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10; EDX sonuçları.	39
<b>Tablo 3.11.</b>	GO, rGO, PEDOT, [GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.	44
<b>Tablo 3.12.</b>	GO, rGO, PEDOT, [GO] <sub>0</sub> /[PEDOT] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10 devre ölçümünün sonuçları.	47
<b>Tablo 3.13.</b>	GO, rGO, [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10; EDX sonuçları.	49
<b>Tablo 3.14.</b>	GO, rGO, [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.	54
<b>Tablo 3.15.</b>	GO, rGO, [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10 devre ölçümünün sonuçları.	57
<b>Table 3.16.</b>	GO, rGO, rGO/Ag/PTh =0.2 için EDX sonuçları.	60

- Tablo 3.17.** GO, rGO, [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>=0,2, 0,3, 0,4, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları. 64
- Tablo 3.18.** GO, rGO, [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>=0.2, 0.3, 0.4 devre ölçümünün sonuçları. 67

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa Numara

<b>Şekil 2.1.</b>	:Grafen hidrojel (GH) CV ölçüm grafiği.....	20
<b>Şekil 2.2.</b>	: <b>a)</b> EDLC <b>b)</b> Pseudokapasitif materyallerin Galvanostatik şarj/deşarj grafikleri.....	20
<b>Şekil 2.3.</b>	:GH Galvanostatik şarj/deşarj (CC) ölçüm grafiği.....	21
<b>Şekil 3.1.</b>	:Grafitten Hummers methodu ile GO sentezi.....	23
<b>Şekil 3.2.</b>	:Grafen oksitin (GO) SEM görüntüleri.....	23
<b>Şekil 3.3.</b>	:GO'nun FTIR-ATR görüntüsü.....	24
<b>Şekil 3.4.</b>	:Grafen Oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [GO] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [GO] <sub>0</sub> = 80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [GO] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	24
<b>Şekil 3.5.</b>	:Grafen Oksitin (GO) Enerji ve Güç grafiği.	25
<b>Şekil 3.6.</b>	:Grafen oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CC ölçümleri. [GO] <sub>0</sub> = 0,1 mA, 0,2 mA, 0,5 mA, 1 mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA.....	25
<b>Şekil 3.7.</b>	:Grafen Oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği , <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	26
<b>Şekil 3.8.</b>	:Grafen Oksitin (GO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	26
<b>Şekil 3.9.</b>	:GO devre analizi grafikleri. Bode-magnitude ve Bode faz grafiği.....	27
<b>Şekil 3.10.</b>	:rGO'nun aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamalar.....	27
<b>Şekil 3.11.</b>	:rGO'nun aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.....	28
<b>Şekil 3.12.</b>	:Grafen (rGO) SEM görüntüleri.....	28
<b>Şekil 3.13.</b>	:rGO'nun FTIR-ATR görüntüsü.....	29
<b>Şekil 3.14.</b>	:Grafenin (rGO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> = 80	

	mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> . ....	29
<b>Şekil 3.15.</b>	:Grafenin (rGO) Enerji ve Güç grafiği.....	30
<b>Şekil 3.16.</b>	:Grafenin (rGO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CC ölçümleri. [rGO] <sub>0</sub> = 0,1 mA, 0,2 mA, 0,5 mA, 1 mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA.....	30
<b>Şekil 3.17.</b>	:Grafenin (rGO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği , <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	30
<b>Şekil 3.18.</b>	:Grafenin (rGO) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	31
<b>Şekil. 3.19</b>	:rGO devre analizi grafikleri. Bode magnitude-Bode faz grafiği.....	31
<b>Şekil. 3.20</b>	:PEDOT'ın aktif malzeme sentez basamakları.....	32
<b>Şekil 3.21.</b>	:PEDOT'ın aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.....	33
<b>Şekil 3.22.</b>	:PEDOT'ın SEM görüntüleri.....	33
<b>Şekil 3.23.</b>	:PEDOT'ın FTIR-ATR görüntüsü.....	34
<b>Şekil 3.24.</b>	:PEDOT'ın 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [PEDOT] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [PEDOT] <sub>0</sub> = 80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [PEDOT] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	34
<b>Şekil 3.25.</b>	:PEDOT'ın Enerji ve Güç grafiği.....	35
<b>Şekil 3.26.</b>	:PEDOT'ın 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CC ölçümleri. [PEDOT] <sub>0</sub> = 0,1 mA, 0,2 mA, 0,5 mA, 1mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA.....	35
<b>Şekil 3.27.</b>	:PEDOT 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği , <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	35
<b>Şekil 3.28.</b>	:PEDOT 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	36
<b>Şekil 3.29.</b>	:PEDOT devre analizi grafikleri. Bode magnitude-Bode faz grafiği.....	36
<b>Şekil 3.30.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın aktif malzeme sentez basamakları.....	37



<b>Şekil 3.31.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.....	38
<b>Şekil 3.32.</b>	:rGO, GO , PEDOT ve rGO/Ag/PEDOT'ın toplu SEM görüntüleri.....	38
<b>Şekil 3.33.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın farklı ( $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1; 1:2; 1:5; 1:10$ ) oranlarında SEM görüntüleri.....	38
<b>Şekil 3.34.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın FTIR-ATR görüntüsü.....	39
<b>Şekil 3.35.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın $[GO]_0/[EDOT]_0= 1:1; 1:2; 1:5; 1:10$ , FTIR-ATR görüntüleri.....	40
<b>Şekil 3.36.</b>	: rGO, PEDOT ve rGO/Ag/PEDOT'ın toplu FT-IR görüntüleri.....	40
<b>Şekil 3.37.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0 =1:1$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> $[rGO]_0 / [PEDOT]_0= 4 mVs^{-1}-60 mVs^{-1}$ , <b>b)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=80 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ , <b>c)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=4 mVs^{-1}-1000 mVs^{-1}$ .....	40
<b>Şekil 3.38.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:2$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> $[rGO]_0 / [PEDOT]_0= 4 mVs^{-1}-60 mVs^{-1}$ , <b>b)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0 =80 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ , <b>c)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=4 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ .....	41
<b>Şekil 3.39.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:5$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=4 mVs^{-1}-60 mVs^{-1}$ , <b>b)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=80 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ , <b>c)</b> $[GO]_0/[PEDOT]_0=4 mVs^{-1}-1000 mVs^{-1}$ .....	41
<b>Şekil 3.40.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:10$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0= 4 mVs^{-1}- 60 mVs^{-1}$ , <b>b)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=80 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ , <b>c)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=4 mVs^{-1}- 1000 mVs^{-1}$ .....	41
<b>Şekil 3.41.</b>	:GO, rGO ve $[GO]_0/[EDOT]_0 =1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ ; <b>a)</b> CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı, <b>b)</b> Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.....	42
<b>Şekil 3.42.</b>	:rGO/Ag/PEDOT'ın farklı oranlarda (1:1,1:2,1:5,1:10) 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde CC ölçümleri. <b>a)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1$ , <b>b)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=1:2$ , <b>c)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=1:5$ , <b>d)</b> $[GO]_0/[EDOT]_0=1:10$ .....	42
<b>Şekil 3.43.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	43

<b>Şekil 3.44.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:2$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	43
<b>Şekil 3.45.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:5$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode-Faz grafiği.....	43
<b>Şekil 3.46.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:10$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	43
<b>Şekil 3.47.</b>	:GO, rGO, PEDOT, $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode-Faz grafiği.....	44
<b>Şekil 3.48.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 100 $mVs^{-1}$ tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	45
<b>Şekil 3.49.</b>	:GO, rGO, PEDOT, $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 100 $mVs^{-1}$ tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	45
<b>Şekil 3.50.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1$ devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	46
<b>Şekil 3.51.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:2$ devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	46
<b>Şekil 3.52.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:5$ devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	46
<b>Şekil 3.53.</b>	: $[GO]_0/[EDOT]_0=1:10$ devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	47
<b>Şekil 3.54.</b>	:rGO/Ag/PPy'ün aktif malzeme sentez basamakları.....	48
<b>Şekil 3.55.</b>	:rGO/Ag/PPy'in aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.....	48
<b>Şekil 3.56.</b>	:rGO, GO ve rGO/Ag/PPy'in toplu SEM görüntüleri.....	48
<b>Şekil 3.57.</b>	:rGO/Ag/PPy'ün farklı ( $[rGO]_0/[Py]_0=1:1; 1:2; 1:5; 1:10$ ) oranlarında SEM görüntüleri.....	49
<b>Şekil 3.58.</b>	:rGO/Ag/PPy'ün FTIR-ATR görüntüleri.....	50

<b>Şekil 3.59.</b>	: rGO ve rGO/Ag/PPy'ün FTIR-ATR görüntüleri.....	50
<b>Şekil 3.60.</b>	:rGO/Ag/PPy'in [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 1:1; 1:2; 1:5; 1:10, FTIR-ATR görüntüleri.....	50
<b>Şekil 3.61.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	51
<b>Şekil 3.62.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:2 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [PPy] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	51
<b>Şekil 3.63.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:5 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [PPy] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	51
<b>Şekil 3.64.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:10 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -60 mVs <sup>-1</sup> , <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =80 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [PPy] <sub>0</sub> = 4 mVs <sup>-1</sup> -1000 mVs <sup>-1</sup> .....	51
<b>Şekil 3.65.</b>	:rGO ve [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10; <b>a)</b> CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı, <b>b)</b> Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.....	52
<b>Şekil 3.66.</b>	:rGO/Ag/PPy'in farklı oranlarda (1:1,1:2,1:5,1:10) 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde CC ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:1, <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:2, <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:5 , <b>d)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:10.....	53
<b>Şekil 3.67.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:1 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	53
<b>Şekil 3.68.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:2 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	53
<b>Şekil 3.69.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:5 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği , <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	53
<b>Şekil 3.70.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:10 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode-Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	54

<b>Şekil 3.71.</b>	:rGO, rGO, [rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği , <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği , <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	54
<b>Şekil 3.72.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	55
<b>Şekil 3.73.</b>	:rGO, [rGO] <sub>0</sub> /[Py] <sub>0</sub> =1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	55
<b>Şekil 3.74.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:1 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	56
<b>Şekil 3.75.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:2 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	56
<b>Şekil 3.76.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =1:5 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	56
<b>Şekil 3.77.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Py] <sub>0</sub> =10 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	57
<b>Şekil 3.78.</b>	:rGO/Ag/PTh'in aktif malzeme sentez basamakları.....	58
<b>Şekil 3.79.</b>	:rGO/Ag/PTh'in sentezi deneylerinde yapılan aşamalar.....	59
<b>Şekil 3.80.</b>	: rGO, GO ve rGO/Ag/PTh'in toplu SEM görüntüleri.....	59
<b>Şekil 3.81.</b>	: rGO/Ag/PTh'in farklı (0.2 , 0.3 , 0.4) oranlarında SEM görüntüleri.....	60
<b>Şekil 3.82.</b>	: rGO/Ag/PTh'nin FTIR-ATR görüntüleri.....	61
<b>Şekil 3.83.</b>	: rGO ve rGO/Ag/PTh'nin FTIR-ATR görüntüleri.....	61
<b>Şekil 3.84.</b>	:rGO/Ag/PTh'nin (0.2,0.3,0.4) oranlarında FTIR-ATR görüntüleri.....	61
<b>Şekil 3.85.</b>	:rGO/Ag/PTh (0.2, 0.3, 0.4) oranlarının 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 10 mVs <sup>-1</sup> -100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızlarında alınan CV ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> = 0.2, <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> = 0.3, <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> = 0.4.....	62

<b>Şekil 3.86.</b>	:rGO ve [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0.2, 0.3, 0.4; CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı.....	62
<b>Şekil 3.87.</b>	:rGO ve [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0.2, 0.3, 0.4; Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.....	63
<b>Şekil 3.88.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,2, 0,3, 0,4, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde CC ölçümleri. <b>a)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,2, <b>b)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,3 , <b>c)</b> [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,4.....	63
<b>Şekil 3.89.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,2 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	63
<b>Şekil 3.90.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,3 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	64
<b>Şekil 3.91.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,4 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	64
<b>Şekil 3.92.</b>	:rGO [rGO] <sub>0</sub> /[Th] <sub>0</sub> =0,2, 0,3, 0,4, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. <b>a)</b> Nyquist grafiği, <b>b)</b> Bode Magnitude grafiği, <b>c)</b> Bode Faz grafiği.....	64
<b>Şekil 3.93.</b>	: [rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0,2, 0,3, 0,4, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	65
<b>Şekil 3.94.</b>	:rGO, [rGO] <sub>0</sub> /[Th] <sub>0</sub> =0,2, 0,3, 0,4, 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.....	65
<b>Şekil 3.95.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0.2 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	66
<b>Şekil 3.96.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0.3 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	66
<b>Şekil 3.97.</b>	:[rGO] <sub>0</sub> / [Th] <sub>0</sub> =0.4 devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.....	66

## KISALTMA VE SEMBOL LİSTESİ

<b>EDOT</b>	: 3,4-Etilendioksitiyofen
<b>Py</b>	: PiroI
<b>FTIR-ATR</b>	: Fourier-transform infrared- Attenuated Reflektans spektroskopisi
<b>SEM-EDX</b>	: Taramalı elektron mikroskobu-Enerji Dispersif X-Işını
<b>EES</b>	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
<b>Th</b>	: Tiyofen
<b>DV</b>	: Döngülü voltametri
<b>İP</b>	: İletken polimerler
<b>EK</b>	: Elektrokimyasal kapasitörler
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik asit
<b>EDLC</b>	: Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitans
<b>İP</b>	: İletken polimerler
<b>PEDOT</b>	: Polietilendioksitiyofen
<b>EDOT</b>	: Etilendioksitiyofen
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	: Sodyum borhidrat
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>C<sub>dl</sub></b>	: Çift katmanlı kapasitans
<b>C<sub>LF</sub></b>	: Düşük frekanslı kapasitans
<b>Ag/rGO/PAMAM</b>	: Gümüş nanopartiküller ile katkılanmış indirgenmiş grafen oksit poli(amidoamin)
<b>GCD-CC</b>	: Galvanostatic şarj/deşarj
<b>ESR</b>	: Seri elektrik direnci
<b>SE</b>	: Spesifik enerji
<b>SP</b>	: Spesifik güç
<b>rGO</b>	: İndirgenmiş grafen oksit
<b>PVP</b>	: Polivinilpirolidon
<b>APS</b>	: Amonyum persülfat
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	: Sodyum borhidrat

## ÖZET

Son yıllarda iletken polimerler konusundaki gelişmeler çok hızlı olarak artmaktadır. İletken polimerler, elektronik ve optik özelliklerinin yüksek olması, esneklik kabiliyetleri, kolay işlenebilme, ucuz maliyetleri, aşınmaya karşı gösterdikleri direnç, çevreye karşı dayanıklı olmaları ve uygun sentez edilebilmelerinden dolayı yalıtkan polimerlere göre büyük üstünlükler sağlamışlardır. Bu amaçla hedeflenen 3 farklı monomerin 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT), pirol (Py) ve Tiyofen (Th) Ag nanopartikül katkılı olarak indirgenmiş grafen oksit ile nanokompozitleri gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit film karakterizasyonları döngülü voltametri (DV), Fourier-transform infrared reflektans spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskopu-Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (SEM-EDX), Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) gibi yöntemlerle gerçekleştirildi. 2 elektrot sistemli süperkapasitör cihazlar farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında pelet filmler yapılarak aktif malzeme olarak kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler, DV, sabit akımda yükleme/boşalma eğrileri ve EES ölçümleri olarak gerçekleştirildi. Stabilitate ve uygun devre analizleri yapılarak kapasitif, enerji ve güç yoğunluğu sonuçları karşılaştırmalı olarak araştırıldı.

Sonuç olarak, bu projede 3 farklı monomerin sistematik olarak Ag nanopartikül katkılı grafen üzerindeki süperkapasitör performansları ve empedans sonuçları karşılaştırılarak, devre modelleme ile optimum şartlarda yük depolama boşaltma kapasiteleri detaylı olarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** PEDOT; polipirol; rGO/Ag/PTh; süperkapasitör; devre analizi; Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; nanokompozit.

## ABSTRACT

Recently, new advances in conducting polymers have rapidly been increased. Conducting polymers have many advantages than insulating polymers due to their highly electronic, optic, and flexible properties, easy machinability, cheap cost, resistance to corrosion, stability, and synthesized by convenient methods. The aim in this project has been used 3 different monomers, 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT), pyrrole (Py), and Thiophene (Th), reinforced by Ag nanoparticle and reduced graphene oxide (rGO) as a ternary nanocomposite.

Nanocomposite film characterizations have been obtained by cyclic voltammetry (CV), Fourier-Transform Infrared Attenuated-Reflection spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy-Energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). 2 electrode system supercapacitor devices were made in different initial monomer concentration ratios of electrode active materials. These films were prepared as a pellet. Electrochemical measurements were taken by CV, constant current charge/discharge and EIS plots. Stability, energy and power density results were comparatively studied and investigated with a convenient electrical circuit model analysis.

As a result, 3 different monomers as a systematically reinforced by Ag nanoparticle with reduced graphene oxide were synthesized as an electrode active material for supercapacitor performances. Impedance results, circuit model analysis were comparatively investigated and obtained the optimum conditions for charge/discharge capacitances.

**Keywords:** PEDOT; polypyrrole; rGO/Ag/PTh; supercapacitor; circuit analysis; electrochemical impedance spectroscopy; nanocomposite.



## 1. GİRİŞ

Polimerler yalıtkan olarak düşünölmüş ve esasında polietilen gibi tipik bir yalıtkan, bakırdan ( $\approx 5.8 \times 10^7$  S/m) daha düşük olan bir iletkenliğe ( $10^{-16}$  S/m) sahiptir. Bu yaygın durum 1977 de Alan MacDiarmid ve arkadaşları, ilk iletken polimer olan poliasetileni  $(CH)_x$  keşfettiği zaman değışti. Poliasetilen,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $AsF_5$  gibi doplama elementlerinin eklenmesiyle ya p-doplama ya da n-doplanabilen nispeten yalıtkan polimer (tipik olarak yaklaşık  $10^{-6}$  S/m) keşfedildi ve nihayetinde kendine özgü yüksek iletkenlikler gösterdi (Ulğut, 2009). İletken polimerler (İP) polimer zinciri boyunca değışken ve çift karbon-karbon bağlarına sahip fonksiyonel polimerlerin bir sınıfıdır (Xia, 2010). İletken polimerler olarak anılan  $\pi$ -konjuge polimerler son 25 yılda oldukça çok ilgi oluşturdu (Feast, 1996). Yapıları nedeniyle önemli  $\pi$ -elektron delokalizasyonu bu polimerler için ilginç optiksel özellikler gösterdi ve yükseltgendiğinde veya indirgendiğinde iyi elektronik iletken haline geldi (Ates, 2011). İletken polimerlerin elektronik özellikleri anti-statik ve anti-kaplama (Bereket, 2009; Feliu, 1998), biyosensörler (Hempel, 2017; Hernandez, 2017), piller (Baibarac, 2007; Liao, 2017), süperkapasitörler (Vorotyntsev, 1999; Bae, 2017), ışık yayıcı diyodlar (LEDs) (Friend, 1999), organik ışık yayıcı diyodlar (OLEDs) (Wang, 2006), elektrokromik cihazlar (Brotherston, 1999), ilaç taşıyıcı sistemler (Baghaei, 2017) ve geçirgen elektrot materyallerini (Groenendaal, 2000) kapsayan çeşitli uygulamalar için araştırmaya odaklanılmıştır (Ates, 2011). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) İP elektrotlarının özelliklerini analiz etmek için en iyi tekniklerden biri ve çeşitli teorik modelleri kullanılarak genişçe tartışıldı (Aghili, 2017). EES çift katmanlı kapasitans, difüzyon empedansı, yük transfer ve yük taşıma işlemlerinde hızın belirlenmesi ve çözelti direncini kapsayan elektrokimyasal sistemin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi almak için güvenilir bir metottur (Bisquert, 2001; Ates, 2011).

Yüksek güç ve enerji depolanan elektrokimyasal kapasitörler (EK) elektrik cihaz teknolojisindeki potansiyel uygulamalarından dolayı çok ilgi çekicidir (Yao, 2017). EK ultra-kapasitör, elektrot çift katmanlı kapasitans (EDLC) veya süperkapasitör gibi farklı isimlerle bilinir. Bu isimler EK'nın farklı imal edilmeleriyle bulunur. EK uzun bir döngü ömrü ve mükemmel tersinirlik sergileyen yüksek güç ve enerji yoğunluklu yükleme-depolama cihazlarıdır (Babakhani, 2010). Hız ve güç yetenekleri EK'nın en önemli özellikleridir (Gao, 2011). EK yüksek güç yoğunluğu veya pulse gücü ile sağlanan elektriğin enerji depolama sistemleri için gereksiniminin artmasından dolayı güçlü bir şekilde gelişmiştir (Sarac, 2008). Ir, Co, Mo, Ti, V, Sn, Fe, CuO ve diğer metal oksitler süperkapasitörler için elektrot materyali olarak kullanılabilirler (Bisquert, 2000). Metal oksitler daha önce bahsedildiği gibi süperkapasitörler materyali olarak kullanılmaktadır. Bundan dolayı bize üstün özellikler sunmaktadır örneğin; yüksek yüzey alanı, iyi elektrik iletkenliği, uzun dolum-boşaltım döngüsü, yüksek kapasitans ve yararlı mekanik özelliklerdir (Wu, 2007).

### 1.1. İletken Polimerler ve Türevleri

Elektriksel iletken polimerler yüksek bir doplanma-dedoplama seviyesiyle sentetik metallerin çok ilginç bir ailesini oluştururlar (Lotaa, 2004). Onlar metalik iletkenlik, redoks halleri arasında akıcı ara çevirim ve özelliklerinde iyi ayarlanabilirlik gibi ilginç ve önemli katkılar ortaya koyarlar (Heeger, 2001). Bu özellikleri karşıt

iyonlar, fotonlar veya yük taşıyıcılarla (elektron – oyuklar) iletken polimerin dolanabilirliği üzerinde ve elektronik veya elektrokimyasal cihazlardaki aktif bir materyal için faydalıdır (Cho, 2008). Potansiyel olarak faydalı materyaller organik polimerler, kopolimerler ve politiyofen (Tarolaa, 1999), polipirol (Shen, 1998), poli(3,4-ethylenedioksitiyofen) (Moussa, 2017), gibi iletken polimerleri kapsar.

## 1.2.Hedeflenen İletken Polimerler

İletken polimerler arasında poli(etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve türevleri halen mevcut olan organik iletken polimerler arasında belirgin kimyasal kararlılığı nedeniyle ilginç materyallerdir (Randriamahazaka, 2002). PEDOT tiyofen halkasının 3,4-pozisyonunu bloke etmesinden dolayı doğrusal zincirlerle üretilen materyallere imkan sağlamasından dolayı özel olarak dikkat çeker (Changa, 2005). PEDOT özellikle, 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / PC ve 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de katot aktif materyal olarak kullanıldığında polianilin, polipirol ve polifenilen gibi diğer iletken polimerlerde elde edilebilenden daha yüksek olan (140 mAh g<sup>-1</sup>) önemli bir kapasiteye sahiptir (Tang, 2008). İletken polimerler arasında PEDOT sadece yüksek iletkenliği değil aynı zamanda halehazırdaki muhtemelen en kararlı olan iletken polimer olarak dikkate alınır ve oksitlenmiş halinde alışılmadık kararlılık gösterir (Lei, 2011). PEDOT π-konjuge iletken polimerlerde en iyi bilinenlerden biridir. İletken PEDOT filmleri halen antistatik materyaller (Jonas, 1997), süperkapasitörler (Calberg, 1997), elektrokromik cihazlar (Sotzing, 1997) ve biyosensörler (Yamato, 1995) gibi kullanım için incelenmektedir. PEDOT hazırlamak önemli bir metot ise monomerinin (3,4-etilendioksitiyofen) elektrokimyasal polimerizasyonudur. EDOT'ın elektropolimerizasyonu ve PEDOT'ın elektrokimyasal karakterizasyonu üzerinde çoğu çalışma genellikle organik çözelti (Lee, 1999) ve ayrıca sulu çözeltilerde (Seo, 2000) uygulanmıştır. PEDOT elektrokimyasal metotla sentezlendiği zaman çözücü, elektrot, yardımcı elektrolit, polimerizasyon potansiyeli ve uygulanan elektropolimerizasyon metodu gibi elektropolimerizasyon şartları PEDOT filmlerinin özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir (Duab, 2003).

Polipirol gibi iletken polimerler önemli materyaller olarak gelecek vadeden özelliklerinden dolayı son 30 yıl boyunca çalışılmaktadır (Gomez-Romero, 2001). PPy, katı faz cihazları ve elektronikler gibi çok sayıda alanda kullanılabilmesine olanak sağlayan fiziksel ve elektriksel özelliklerinden dolayı en çok çalışılan polimerlerden biridir (Wise, 1998). Deneysel sonuçlar PPy/Au kompozitinin PPy'den çok daha yüksek iletkenlik ve daha iyi kararlılığı olduğunu göstermiştir. PPy matrikste biriktirilmiş Au nonopartiküllerinin etkisi incelenmiştir (Chen, 2006 ).

Politiyofen ve türevleri monomere karşılık ya kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonla elde edilmiş ve sensörler veya biyosensörler (Kim, 1985), elektrokimyasal (Yoshino, 1984) ve fotovoltatik hücreler (Glenis, 1984), enerji depolama (Novak, 1997), transistörler (Chao, 1987), electro-ışınlıyıcı diyotlar (Granstrom, 1995) veya koruyucu kaplamayı (Ren, 1992) kapsayan çoğu potansiyel uygulamalarından dolayı son yıllarda geniş ölçüde çalışılmıştır (Fall, 2005). Politiyofenler önemli elektriksel özellikleri ve çevresel kararlılığı nedeniyle materyal uygulamaları için önemli ölçüde kullanılırlar (Sarac, 2002). Yüksek enerji yoğunluklu katot malzemeler, yüksek performanslı yeniden şarj edilebilir bataryaları geliştirmek için gerekli olur.

### 1.3. Grafen ve Nanokompozitler

Ticari grafit anot teorik olarak lityum depolama kapasitesi 372 mAh/g olarak düşük enerji yoğunluğu olarak literatürde bilinmektedir (Wu, 2016; Zhu, 2017). Süperkapasitörlerin ve pil sistemlerinin elektrokimyasal performansını arttırmak için birçok metal katkı ile iletken polimerler grafen tabakalarla kompozit malzeme haline getirilmektedir (Zhao, 2015; Zhong, 2011; Yi, 2013; Su, 2012; Duan, 2012).

Literatürde birçok nanokompozit malzeme sentezlenmiştir. Örneğin, gümüş nanopartiküller ile katkılanmış indirgenmiş grafen oksit-poli(amidoamin) (Ag-rGO-PAMAM) verilebilir. Bu malzemenin en önemli özelliği iyi bir elektrik iletkenliği göstermesidir (5.88 S/cm), bu değer rGO/PAMAM'a göre yüksektir (Liu, 2017).

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kimyasal Malzemeler

Deneylerde kullanılan kimyasallar; pirol (> 98%), EDOT (> 97 %), tiyofen (> 99%), potasyum permanganat (> 98%), NaBH<sub>4</sub>, PEG-400, p-Toluen sülfonik asit, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, NaNO<sub>3</sub>, grafit, polivinilpirolidon, naftalen-1, 5-disülfonik asit tetrahidrat, amonyum persülfat, hidrazin hidrat, Ag nanopartikül, selülöz ester membran Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Asetonitril (99.8 %), Sülfürik asit (95-97 %), HCl, Etil alkol (99.8 %), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %), kloroform ve Amonyak çözücüleri Merck'ten satın alınmıştır. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneylerde kullanılmıştır.

### 2.2. Cihazlar

Döngülü voltametri, galvanostatik sabit akım ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 2 elektrotlu cihaz yapılarak PARSTAT 2273 (yazılım, power suit ve Faraday kafesi, BAS Cell Stand C<sub>3</sub>) ve IVIUMSTAT-cihazı kullanılarak uygulanmıştır.

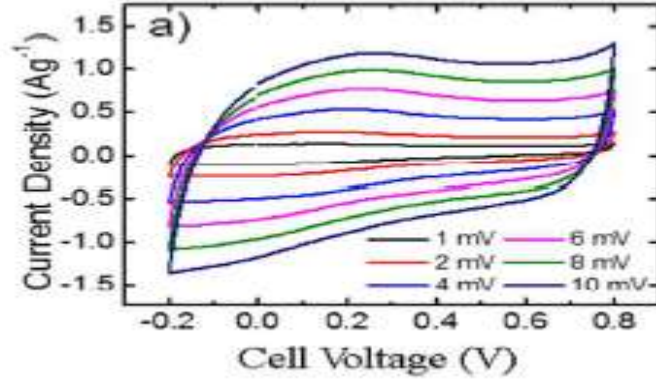
Pelet haline getirilmiş elektroaktif malzemelerin FTIR reflektans spektroskopisi (Bruker, Vertex 70 ATR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bruker spektrum yazılımı 650-4000 cm<sup>-1</sup> arasında FTIR-ATR ölçümü yapmak için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-ışınları analiz (EDX) ölçümleri FEI Marka Quanta FEG 250 Model cihazı ile alınmıştır.

Etüv (Memmert), Isıtıcı Karıştırıcı (Heidolph MRHei-Standard), Hassas Terazi (Precisa XB 620M), ve Saf su cihazı (ELGA DV25) cihazları, Ultrasonik banyo (Elma) değişik deney aşamalarında kullanılmıştır.

### 2.3. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri

#### 2.3.1. Döngülü Voltometri (CV)

Çalışma elektrodunun aktif maddelerinde oluşan elektrokimyasal ile ilgili nitel ve nicel verileri değerlendirir. Bu teknik, referans elektrodun sabit potansiyeline göre çalışma elektroduna bir potansiyel uygular ve bu da önceden belirlenmiş iki potansiyel arasında doğrusal olarak ileri geri gider. Potansiyel aralığı elektrolitin çalışma stabilitesi ile sınırlıdır. Potansiyel aralığının taranması zamana bağlı bir akım verir ve bu akımı (I) taranan potansiyelin (E) karşısında çizmek, kapasitans teşhisi için bir siklik voltomogram (CV) eğrisi grafiği verir (Kim 2014).



**Şekil 2.1.** Grafen hidrojel (GH) CV ölçüm grafiği (Ates 2016).

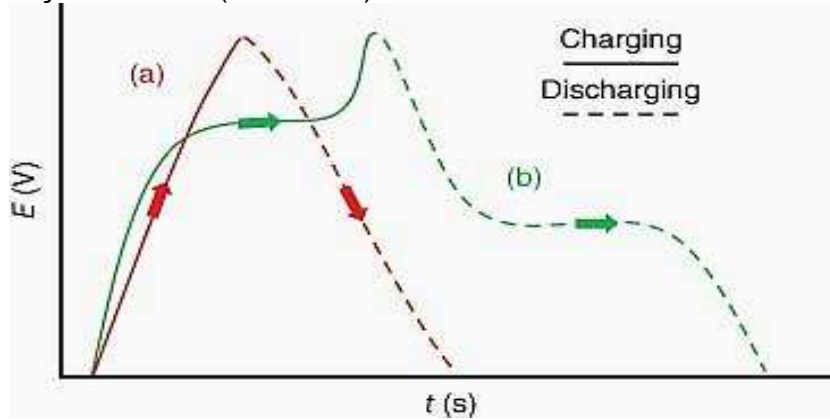
Elektrodun spesifik kapasitansı CV eğrilerinden aşağıdaki denkleme göre hesaplanabilir.

$$C_{sp} = \frac{\int I \cdot dV}{\Delta V \cdot m \cdot \nu} \quad (1)$$

Burada;  $C_{sp}$  elektroaktif maddelerin kütlesine dayanan spesifik kapasitesidir (F/g) ,  $I$ : uygulanan akım (A) ,  $\Delta V$ : potansiyel penceresi (V) ,  $\nu$ : tarama hızı (V/s) ve  $m$  ise aktif elektrodun kütlesidir (g) (Ates 2016).

### 2.3.2. Galvanostatik şarj / deşarj (GCD-CC)

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), malzemenin kapasitansını ölçmek için alternatif bir yöntemdir. GCD tekniği, sabit bir akım yoğunluğunu (Ör: A/g) uygular ve zamana göre duyarlı potansiyeli ölçer. Genellikle, çalışma elektrodu önceden belirlenmiş bir potansiyelle yüklenir ve boşaltma işlemi daha sonra kapasitansı değerlendirmek için kullanılır (Kim 2014).



**Şekil 2.2.** a) EDLC b) Pseudokapasitif materyallerin Galvanostatik şarj/deşarj grafikleri.

Pseudokapasitif malzeme için eğimsiz denklemin değiştirilmiş bir formu kullanılır (Wu, 2014). GCD, kontrollü akım koşulları altında malzemelerin elektrokimyasal kapasitansını değerlendirmek için güvenilir bir yöntemdir. GCD süperkapasitör cihazların kapasitans hesaplaması aşağıdaki şekilde yapılır (Ates 2016).

$$C_{sp} = \frac{i_{app}}{\left(-\frac{dE}{dt}\right)} \quad (2)$$

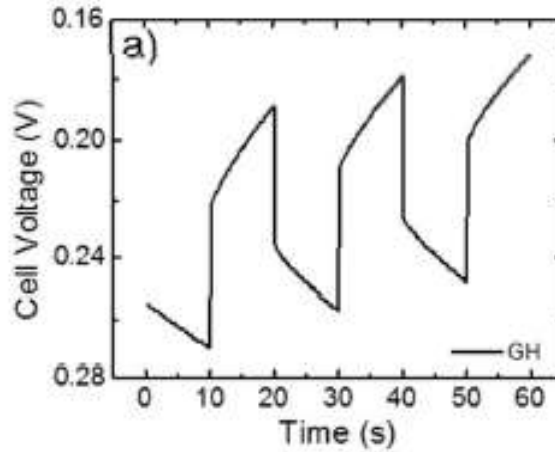
Burada;  $i_{app}$  deşarj akımı ve  $(-dE/dt)$  deşarj eğrisinin eğimidir.

GCD tekniği şarj ve boşaltma esnasında zamana göre potansiyel olarak cevabı izler. İlk boşaltmada, IR düşmesi olarak anılan bir potansiyel bir düşüş gözlemlenir. ESR (Seri elektrik direnci) uygulandığı akımın iki katına bölünmesi gerektirir. Bu yöntem üçlü elektrodun yanı sıra ikili elektrotlu sistemlerde de kullanılabilir (Ates 2016).

Seri elektrik direnci (ESR) aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$ESR = \frac{V_{drop}}{2 * i_{app}} \quad (3)$$

Buradaki; **ESR**, kapasitörün Voltajı boşalması sırasındaki voltaj yüküdür,  $V_{drop}$ , kapasitörün ESR'sinden kaynaklanan gerilim düşümüdür ve  $i_{app}$  deşarj akımıdır. Enerji depolama cihazında düşük iç direnç önemlidir.



**Şekil 2.3.** GH Galvonastatik şarj/deşarj (CC) ölçüm grafiği (Ates 2016).

Spesifik enerji (Wh/kg) aşağıdaki formülle hesaplanır;

$$SE = \frac{1}{2} * C_{sdev} * V^2 \quad (4)$$

Spesifik güç (W/kg) aşağıdaki formülle hesaplanır; (Ates 2014).

$$SP = \frac{(\Delta E)^2}{4 * ESR * m} \quad (5)$$

Ragon plot çizimlerinde, spesifik güç yoğunluğunu spesifik enerji yoğunluğuna karşı çizmek, enerji ve güç açısından performansa genel bir bakış sağlamaktadır. Artan enerji yoğunluğu ile azalan güç yoğunluğunun bir eğilimi, tüm cihazlarla açıkça görülür. Benzer şekilde süperkapasitörler de bu eğilime uyuyor ve maksimum enerji yoğunluğundaki artışın maksimum güç yoğunluğunu düşürdüğü bir zorlukla karşılaşıyor. Depolama aygıtlarının hem gücünü hem de enerjisini geliştirmede gerekli olduğunu bunu grafiksel olarak vurgular (Kim 2014).

Süperkapasitörlerin bir diğer önemli özelliği de devir kararlılığıdır. Ticari süper kondansatörler, yarım milyon döngüden sonra bile tam kapasite ile çalışacakları uzun ömür döngüsüne sahip oldukları için iyi bilinmektedir.

Laboratuvar ölçekli testlerde, hücrenin döngüsü dayanıklılığını araştırmak için genel olarak 1000 ila 10.000 devir yapılır. Bir çevrim bir sabit akım yoğunluğunda bir şarj / deşarj döngüsüne eşit olacaktır. Döngü testinden başlangıç ve son performans karşılaştırıldığında, materyalin gerçek uygulamalarda nasıl performans göstereceği konusunda öngörü sağlanır, burada aşırı devir sayılarında kullanılacaktır. Buna ek olarak, malzeme türü döngü dayanıklılığını etkiler.

### 2.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) bir sistemin çift tabaka kapasitans, difüzyon empedansı, yük transferini, çözelti direnci gibi elektrokimyasal karakterizasyonunu yapabilmek için tercih edilen en etkili ve güvenilir yöntemlerden biridir (Wahdame, 2009). EES, polimer ile kaplanmış elektrotun davranışını açıklamak için düzgün [20] ve gözenekli (Sen, 2010) ortamlar olarak adlandırılan iki teorik modeli kullanmaktadır. Bütün çalışmalarda Nyquist diyagramının yüksek frekans bölgesinde küçük bozulmuş bir yarım daire elektrot malzemesinin direnç ve kapasitans bileşeninin paralele kombinasyonundan dolayı gözlemlendi (Dhibar, 2013). Düşük frekanslı kapasitans değeri formülünden faydalanılarak;

$$C_{sp}=(2f \times Z_{im})^{-1} \quad (6)$$

empedansın sanal bileşeninin frekansın tersine karşı eğiminden bulundu ve çift katmanlı kapasitans değerleri ise Bode magnitude grafiğinden  $\omega=1$  ( $\log\omega=0$ ) değerine ekstrapole edilerek;

$$|Z| = 1/C_{dl} \quad (7)$$

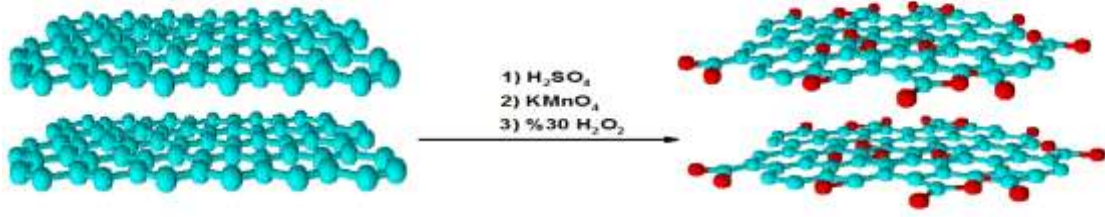
eşitliğini kullanarak bulundu (Kumar, 2014; Guler, 2012).

## 3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 3.1. Grafen Oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu

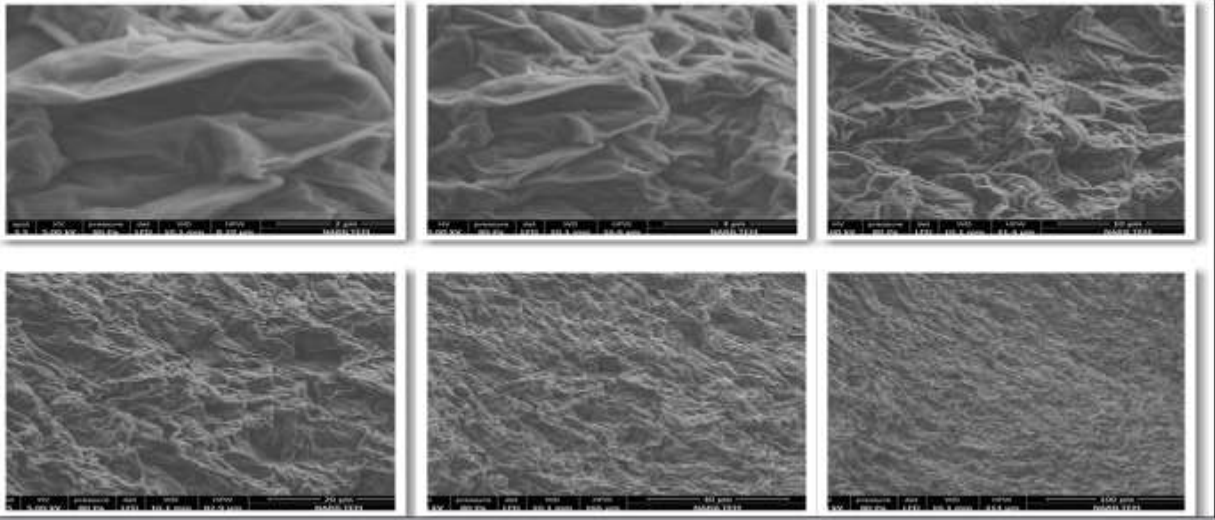
#### 3.1.1. Grafen oksit (GO) sentezi

Basit ve etkili bir metodla grafit pullardan grafen oksit (GO) yüksek verimlilik dönüşümü ile hazırlanacaktır. Bu metod literatürde Hummers metodu olarak bilinir. GO Hummers metodu ile sentezlenmiştir (Hummers, 1958; Zu, 2009). Grafit pullarının farklı oksitlenme derecelerine sülfürik asit ve potasyum permanganat karışımlarında grafitin karşılaştırması ile elde edilir. GO tabakalar halinde pul pul dökülerek elde edilecektir. 3 gram grafit 70 ml, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile buz banyosu içinde karıştırılır. Yaklaşık 9 g KMnO<sub>4</sub> karışıma yavaşça eklenir ve karışım sabit hızla karıştırılır. Muhtemel patlamadan sakınmak için süspansiyon sıcaklığı 20 °C'nin altında karıştırmaya devam edilir. Daha sonra sıcaklık 35 °C ye yükseltilir ve 30 dakika karıştırmaya KMnO<sub>4</sub>'ün tamamı eklendikten sonra devam edilir. Yaklaşık 150 ml deiyonize su (DI) karışıma ilave edilerek, karışım sıcaklığı 95 °C ye yükseltilir. Yaklaşık 500 ml su ve 15 ml, %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süspansiyona eklenerek reaksiyon sonlandırılır. Daha sonra süspansiyon 10 ml, 1 M HCl ile yıkanır. 7000 rpm hızda 15 dakika süreyle santrifüj işlemine tabi tutulur. Çökelti olunca yavaşça sıvısı akitılarak flaskın kenarından dökülür ve geri kalan kısım DI su ile yıkanır. Sonra tekrar santrifüj edilir. Yıkama en az 2 defa tekrar edilir ve böylece çöken katıdaki metal iyonlar ortamdaki uzaklaştırılır.



**Şekil.3.1.** Grafitten Hummers methodu ile GO sentezi.

### 3.1.2. Grafen oksit (GO) SEM analizi



**Şekil.3.2.** Grafen oksitin (GO) SEM görüntüleri.

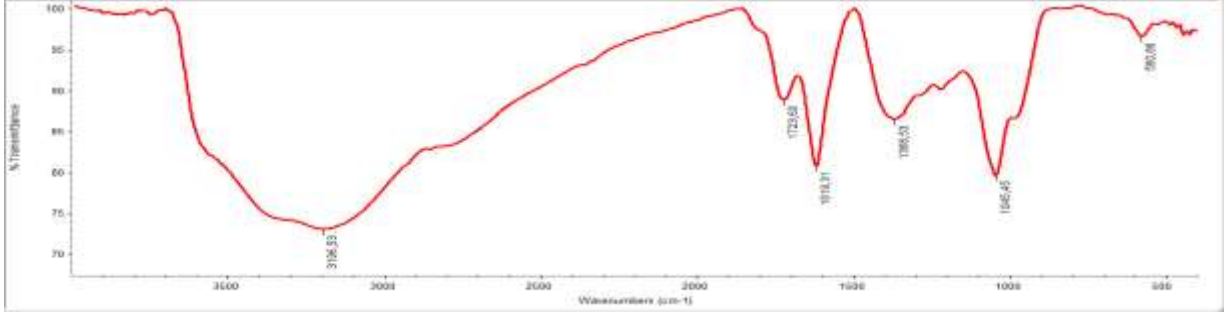
GO'nun SEM görüntüleri kıvrımlı ve dalgali yapıya sahiptir. Literatürdeki görüntülere çok benzemektedir (Prabhakarao, 2017).

### 3.1.3. Grafen oksit (GO) EDX analizi

**Tablo.3.1.** Grafen Oksitin (GO) EDX ölçümünün sonuçları.

Element	Wt %
C	22.05
N	3.38
O	73.65
S	0.93

### 3.1.4. Grafen oksit (GO) FTIR-ATR analizi

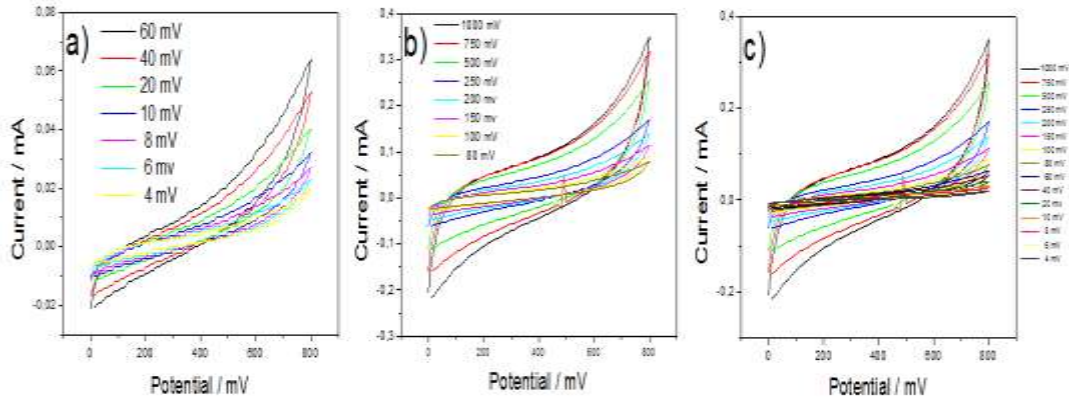


Şekil.3.3. GO'nun FTIR-ATR görüntüsü.

GO'ya ait  $3196 \text{ cm}^{-1}$  de elde edilen geniş pik  $-\text{OH}$  str. Vibrasyonudur. Yani  $-\text{COOH}$  ve suyun çakışma pikidir.  $1723 \text{ cm}^{-1}$  deki pik karboksil gruplarından gelen  $-\text{C}=\text{O}$  str vibrasyonudur.  $1619$ ,  $1368$  ve  $1045 \text{ cm}^{-1}$  deki pikler sırasıyla karboksil (CO), epoxy (OCO) ve alkoksi (CO) fonksiyonlarından elde edilmiştir. Ayrıca  $1619$ ,  $1368$  ve  $1045 \text{ cm}^{-1}$  deki piklerin varlığı indirgenmenin gerçekleşmediğinin en önemli kanıtıdır (Solonaru, 2017).

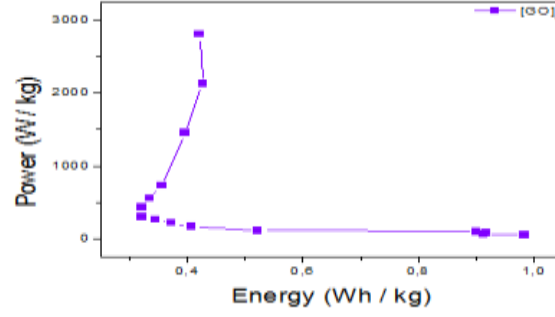
### 3.1.5. Grafen oksit (GO) CV analizi

GO'nun CV analiz sonuçlarına göre denklemler kullanılarak spesifik kapasitans değerlerine göre  $4 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $C_{\text{sp}} = 45.16 \text{ Fg}^{-1}$  elde edilmiştir.  $100 \text{ mVs}^{-1}$  deki  $C_{\text{sp}} = 8 \text{ Fg}^{-1}$  elde edilirken  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  de  $C_{\text{sp}} = 5.19 \text{ Fg}^{-1}$  hesaplanmıştır. Düşük tarama hızlarında, elektrolit iyonlar elektroaktif malzemenin yüzey alanında maksimum şekilde yeteri süreye sahip oldukları için redoks reaksiyonları etkili ve yüksek spesifik kapasitans değerlerinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.4; Das, 2015).



Şekil. 3.4. Grafen Oksitin (GO) 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[\text{GO}]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ - $60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[\text{GO}]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1}$ - $1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[\text{GO}]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ - $1000 \text{ mVs}^{-1}$ .



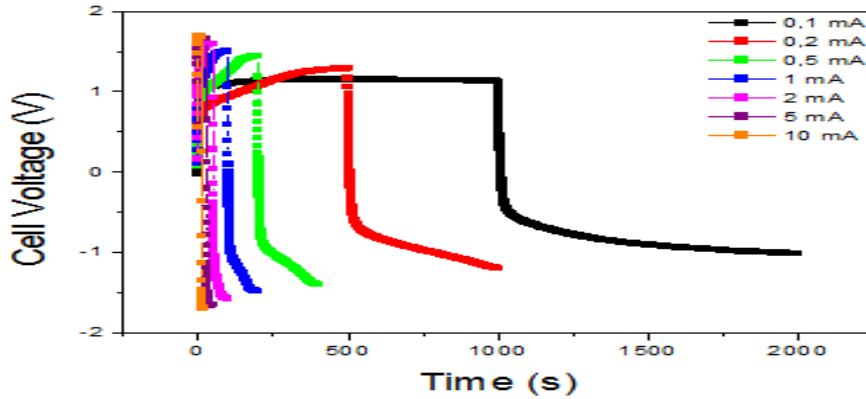


**Şekil. 3.5.** Grafen Oksitin (GO) Enerji ve Güç grafiği.

GO'nun Ragon grafiği analizlerine göre en yüksek enerji yoğunluğu  $4 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $E = 0.98 \text{ Whkg}^{-1}$  olarak elde edilirken, en yüksek güç yoğunluğu ise  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $P = 2805.8 \text{ Wkg}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.5).

### 3.1.6. Grafen oksit (GO) CC analizi

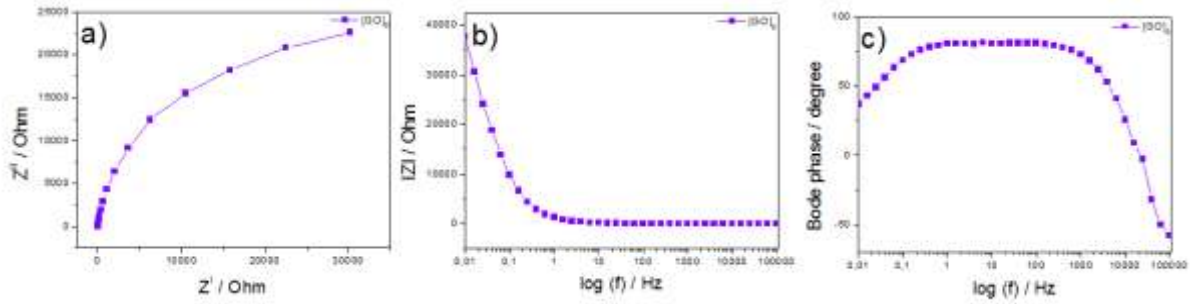
GO için elde edilen süperkapasitör cihaz ölçümleri sonrası kurutulup tartılan pelet ağırlığı  $17.2 \text{ mg}$  dir. Galvanostatik yükleme/boşalma grafiği ve Denklem 2 sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $0.1 \text{ mA}$  değerinde  $C_{sp} = 2.83 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 3.6).  $10 \text{ mA}$  sabit akımda ise bu değer  $C_{sp} = 1.94 \text{ Fg}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil.3.6.** Grafen oksitin (GO)  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CC ölçümleri.  $[\text{GO}]_0 = 0.1 \text{ mA}$ ,  $0.2 \text{ mA}$ ,  $0.5 \text{ mA}$ ,  $1 \text{ mA}$ ,  $2 \text{ mA}$ ,  $5 \text{ mA}$ ,  $10 \text{ mA}$ .

### 3.1.7. Grafen oksit (GO) EIS analizi

Grafen oksidin (GO) Nyquist grafiğinden elde edilen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp} = 0.698 \text{ mF}$  elde edilirken Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl} = 0.915 \text{ mF}$  elde edilmiştir. GO'nun Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\Theta = 82.39^\circ$  ( $1.54 \text{ Hz}$  frekansta) elde edilmiştir (Şekil 3.7 ve Tablo 3.2).

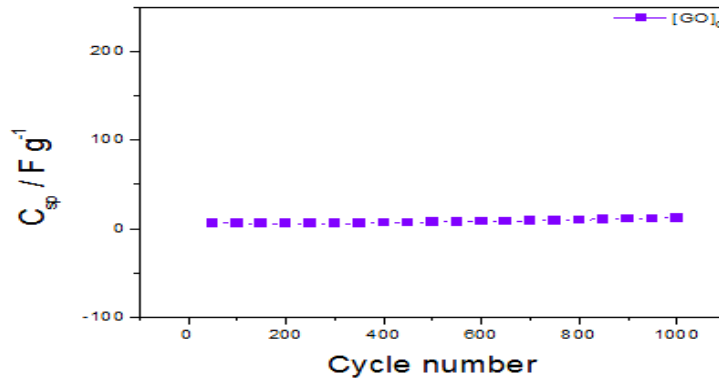


**Şekil.3.7.** Grafen Oksitin (GO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode Magnitude grafiği, **c)** Bode Faz grafiği.

**Tablo 3.2.** Grafen Oksitin (GO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

Malzeme	C <sub>sp</sub> / mF	C <sub>dl</sub> / mF	Θ (Faz Açısı)/Derece
Grafen oksit (GO)	0.698	0.915	82.39 (1.54 Hz)

### 3.1.8. Grafen oksit (GO) Stabilite analizi



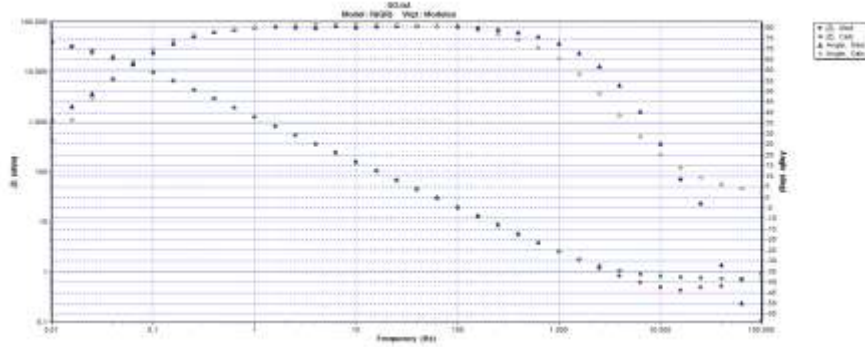
**Şekil.3.8.** Grafen Oksitin (GO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

Stabilite ölçümleri 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası spesifik kapasitansta bir düşüş olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.8).

### 3.1.9. Grafen oksit (GO) Devre analizi

GO'e ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.9). Bode-magnitude grafiği (Şekil 3.9) göstermiştir ki, teorik ve deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametrelerine göre çözelti direnci R<sub>1</sub>= 0.74 Ω, sabit faz elemanı CPE=0.0001472 ve n= 0.91 elde edilirken, yük transfer direnci R<sub>2</sub>= 4.641×10<sup>-4</sup> Ω dur. Nanokompozit malzemenin elektrik davranışı tanecikli yapıdan porlu yapıya durumu ve homojen olup olmadığı hakkında elektrot/elektrolit ara yüzünde ve bare elektrodun kapasitans ve direnci hakkında fikir vermektedir. n

değerinin 1 e çok yakın olması filmin homojen olduğunu belirtir (Ustamehmetoglu, 2017). Devre tespitinde en düşük  $\lambda^2$  değeri ve % hata baz alınarak en az 100 değişik devre arasından seçilmiştir (Tablo 3.3).



Şekil.3.9. GO devre analizi grafikleri. Bode-magnitude ve Bode faz grafiği.

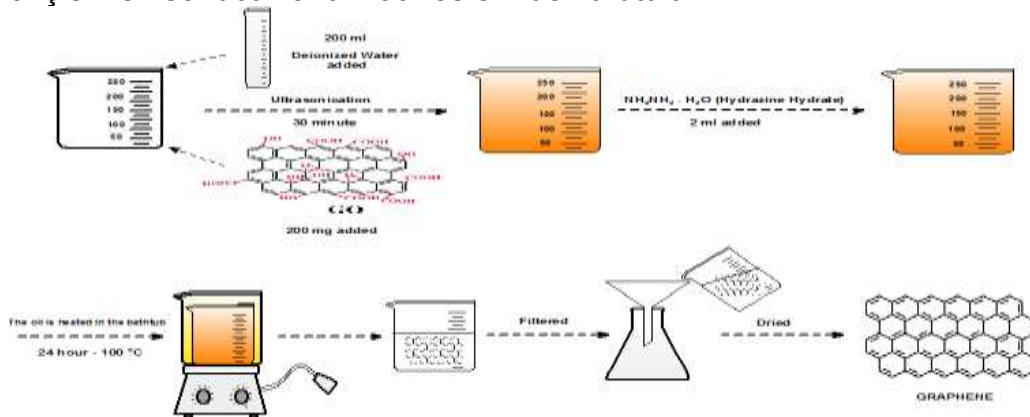
Tablo.3.3. Grafen Oksitin (GO) R(QR) Devre ölçümünün sonuçları.

Malzeme	Devre parametreleri			
	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE	Freq. Power, n	R <sub>2</sub> (ohm)
Grafen oksit (GO)	0.7415	0.0001472	0.9111	$4.641 \cdot 10^{-4}$

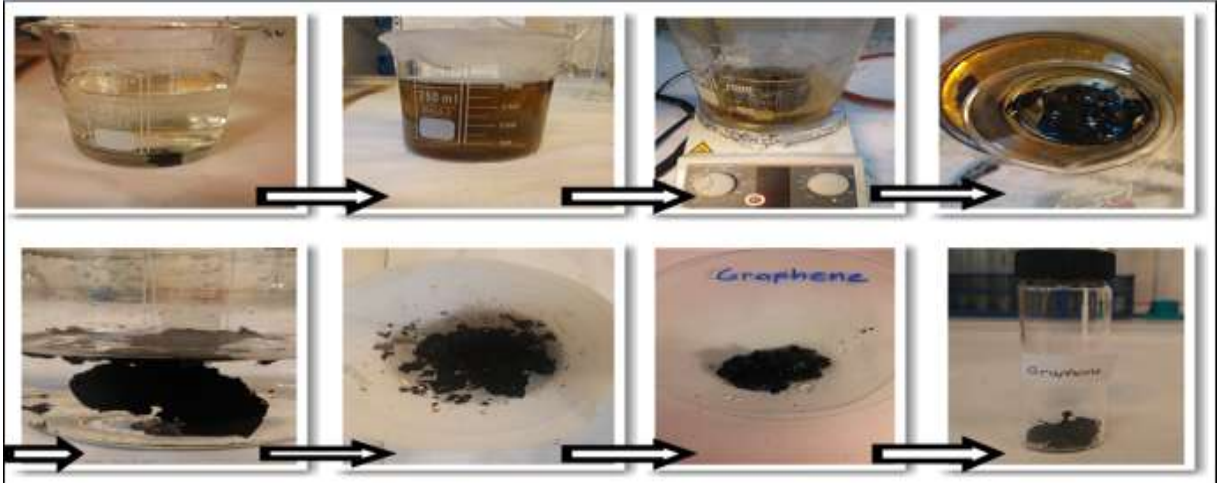
## 3.2. Grafen (rGO) Sentezi ve Karakterizasyonu

### 3.2.1. Grafen (rGO) Sentezi

GO'nun indirgemesi Hidrazin hidrat indirgeyicisi kullanılarak literature göre gerçekleştirilmiştir (Stankovich, 2007). GO hidrazin iyonik çözeltisi ile indirgenebilmektedir (Li, 2008; Stankovich, 2006). Bu çalışmada taktirde NaBH<sub>4</sub> de GO'da bulunan bütün oksijen grupları çıkartarak indirgeme için kullanılabilir (Bourlinos, 2003; Shin, 2009). GO (100 mg), 250 ml flaskın içine yerleştirilip, 100 ml deiyonize su eklenir ve homojen olmayan sarı-kahverengi dispers ürün elde edilir. Çok açık renk elde edilene kadar ultrasonikasyon uygulaması yapılır. Hidrazin hidrat (1 ml, 32.1 mmol) çözeltiye eklenir ve yağ banyosu altında 100 °C de 24 saat süreyle GO'nun indirgenerek siyah katı ürün elde edilir. Süzme ve deiyonize su, metanol ile yıkama işlemleri sonucu vakum atmosferinde kurutulur.



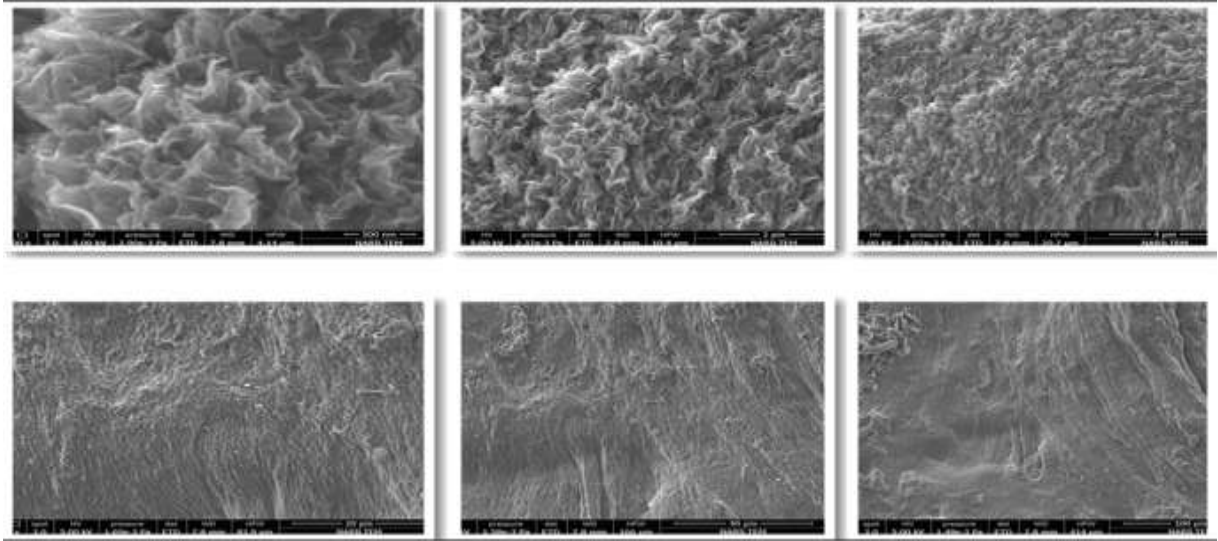
Şekil.3.10. rGO'nun aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamalar.



**Şekil.3.11.** rGO'nun aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.

### 3.2.2. Grafen (rGO) SEM analizi

rGO'nun SEM görüntüleri gösteriyor ki, nano-tabakalar kıvrımlı ve dalgalı bir yapıya sahiptir (Şekil 3.12).



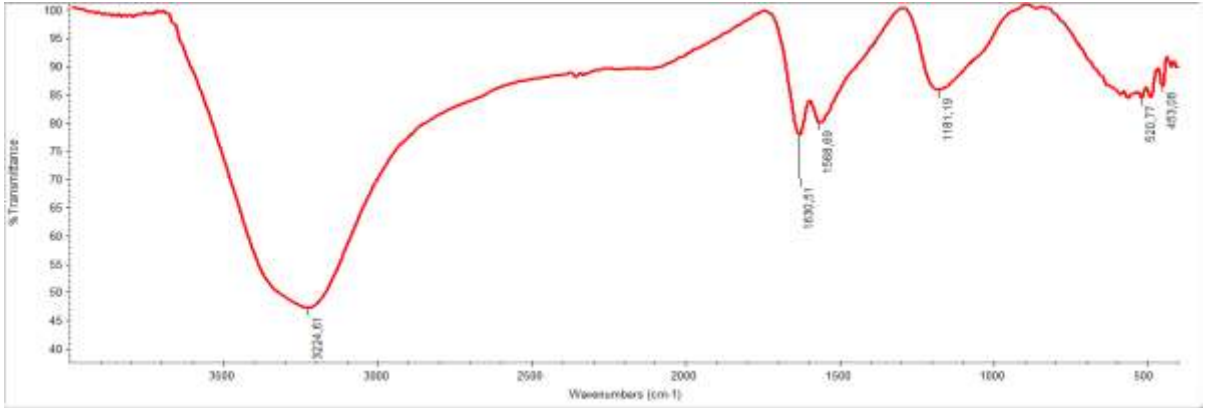
**Şekil.3.12.** Grafen (rGO) SEM görüntüleri.

### 3.2.3. Grafen (rGO) EDX analizi

**Tablo.3.4.** Grafenin (rGO) EDX ölçümünün sonuçları.

Element	Wt %
C	52,64
O	47,36

### 3.2.4. Grafen (rGO) FTIR-ATR analizi

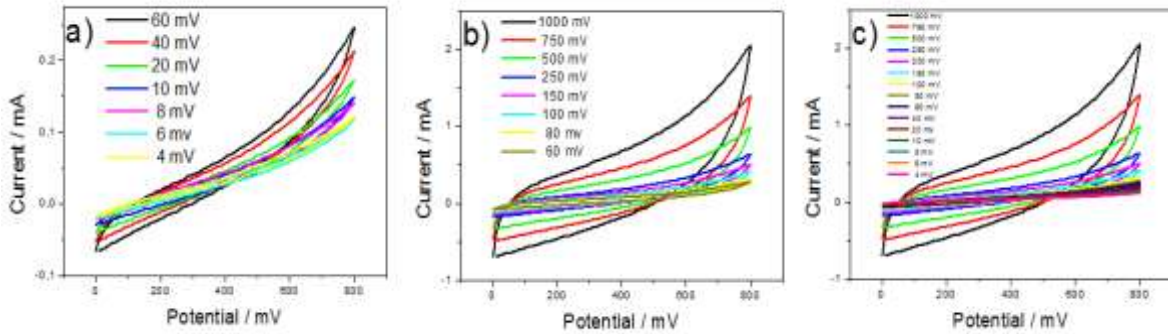


Şekil.3.13. rGO'nun FTIR-ATR görüntüsü.

FTIR-ATR analiz sonuçlarına göre  $3224 \text{ cm}^{-1}$  deki pik O-H gruplarına refer etmektedir (Hu, 2011).  $1630 \text{ cm}^{-1}$  deki pik C=O bağına aittir.  $1568 \text{ cm}^{-1}$  deki pik grafen tabakalarının iskelet vibrasyonunu gösterir.  $1181 \text{ cm}^{-1}$  deki pik C-C bağlarına aittir.

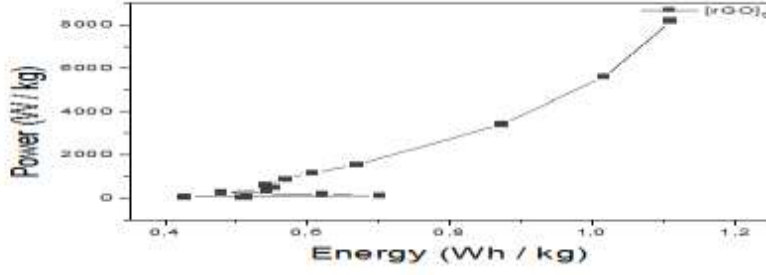
### 3.2.5. Grafen (rGO) CV analizi

rGO'nun CV analiz sonuçlarına göre denklem 1 kullanılarak spesifik kapasitans değerlerine göre  $4 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $C_{sp} = 93.17 \text{ Fg}^{-1}$  elde edilmiştir.  $100 \text{ mVs}^{-1}$  deki  $C_{sp} = 19.06 \text{ Fg}^{-1}$  elde edilirken  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  de  $C_{sp} = 16.65 \text{ Fg}^{-1}$  hesaplanmıştır (Şekil 3.14). Yüksek tarama hızlarındaki aktif malzemenin yüzeyinde yığın (bulk) reaksiyonundan ziyade elektrokimyasal reaksiyon söz konusudur. Bu durum spesifik kapasitansın yüksek tarama hızlarında düşmesine neden olmaktadır (Zaghib, 2009).



Şekil.3.14. Grafenin (rGO) 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[\text{rGO}]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ - $60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[\text{rGO}]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1}$ - $1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[\text{rGO}]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ - $1000 \text{ mVs}^{-1}$ .

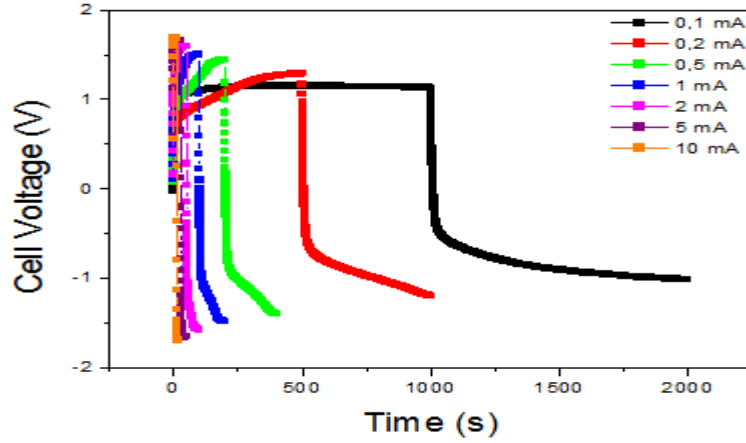
En yüksek enerji yoğunluğu  $E = 1.11 \text{ Whkg}^{-1}$  olarak  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında elde edilirken, en yüksek güç yoğunluğu  $P = 8161.74 \text{ Wkg}^{-1}$  olarak yine  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında CV analiz sonuçlarına göre elde edilmiştir (Şekil 3.15).



Şekil.15. Grafenin (rGO) Enerji ve Güç grafiği.

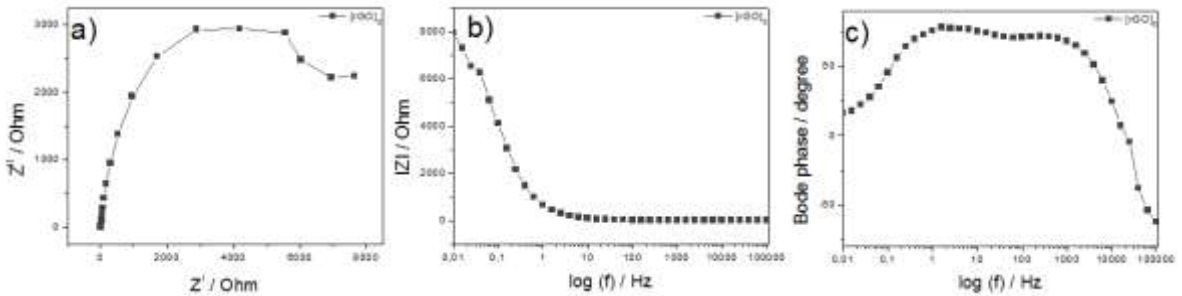
### 3.2.6. Grafen (rGO) CC analizi

Galvanostatik yükleme / boşalma eğrilerinden elde edilen sabit akımdaki kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 2.01 \text{ Fg}^{-1}$  ile 0.1 mA sabit akımda elde edilmiştir (Şekil 3.16).



Şekil.3.16. Grafenin (rGO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan CC ölçümleri. [rGO]<sub>0</sub> = 0,1 mA, 0,2 mA, 0,5 mA, 1 mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA.

### 3.2.7. Grafen (rGO) EIS analizi



Şekil.3.17. Grafenin (rGO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği, **b)** Bode Magnitude grafiği, **c)** Bode Faz grafiği.

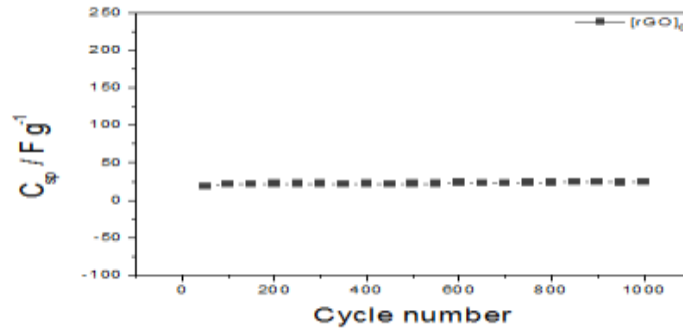
rGO'nun Nyquist grafiğinden elde edilen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=7.08 \text{ mF}$  elde edilirken Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl}=2.66 \text{ mF}$  elde edilmiştir. rGO'nun Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\Theta= 78.59^\circ$  (1.58 Hz frekansta) elde edilmiştir (Şekil 3.17 ve Tablo 3.5).

**Tablo. 3.5.** Grafen Oksitin (GO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

Malzeme	C <sub>sp</sub> / mF	C <sub>dl</sub> / mF	θ (Faz Açısı)/Derece
Grafen (rGO)	7.08	2.66	78.59° (1.58 Hz)

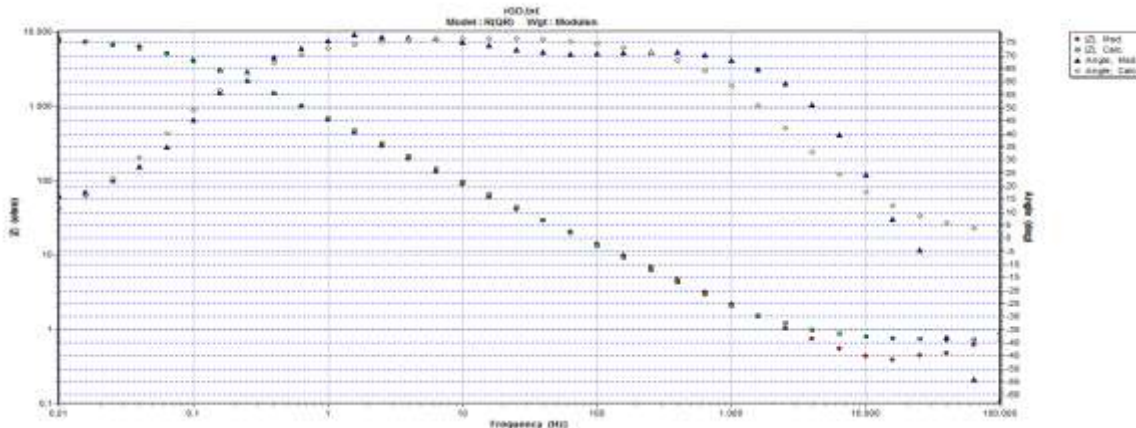
### 3.2.8. Grafen (rGO) Stabilite analizi

Stabilite ölçümleri 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası rGO'nun spesifik kapasitansında bir düşüş olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.18).



**Şekil.3.18.** Grafenin (rGO) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinde 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

### 3.2.9. Grafen (rGO) Devre analizi



**Şekil.3.19.** rGO devre analizi grafikleri. Bode magnitude-Bode faz grafiği.

rGO'ye ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.19). Bode-magnitude grafiği (Şekil 3.19) göstermiştir ki, teorik ve

deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametrelerine göre çözelti direnci  $R_1=0.7114 \Omega$ , sabit faz elemanı  $CPE=0.0002889$  ve  $n=0.8633$  elde edilirken, yük transfer direnci  $R_2=8143 \Omega$  dur. Devre tespitinde en düşük  $\lambda^2$  değeri ve % hata baz alınarak en az 100 değişik devre arasından seçilmiştir (Tablo 3.6). GO ile karşılaştırdığımızda, çözelti direnci ( $R_1$ ) ve n değerleri düşmüştür.

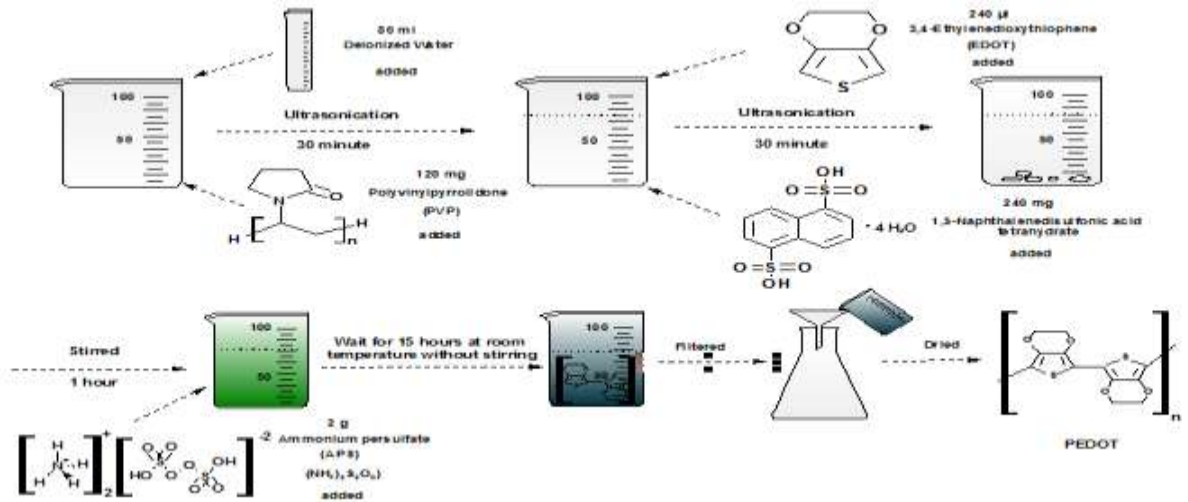
**Tablo.3.6.** Grafen Oksitin (GO) Devre ölçümünün sonuçları.

Malzeme	Devre parametreleri			
	$R_1$ (ohm)	CPE	Freq. Power, n	$R_2$ (ohm)
Grafen (rGO)	0.7114	0.0002889	0.8633	$8.143 \times 10^{-4}$

### 3.3. PEDOT Sentezi ve Karakterizasyonu

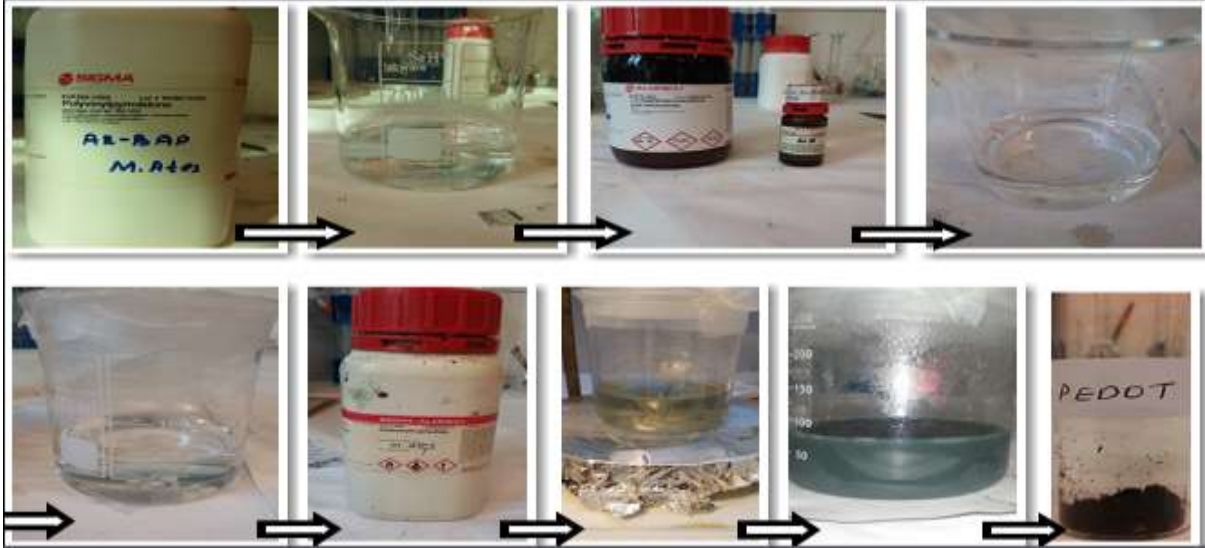
#### 3.3.1. PEDOT Sentezi

Polivinilpirolidon (PVP, 30 mg) 20 ml deiyonize suya 250 ml flask içinde konular ve 30 dakika ultrasonikasyon cihazı ile dispers edilir. EDOT monomeri (60  $\mu$ l, 80 mg) ve naftalen-1, 5-disulfonik asit tetrahydrate (60 mg) flaskın içine eklenerek 30 dakika karıştırılır. Amonyum persülfat (APS, 500 mg) flaska eklenerek karıştırılır. Polimerizasyon 15 saat süresince oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Sonuçta katı halde PEDOT selüloz ester membran ile süzülerek, 60 °C de 12 saat süreyle vakum altında kurutma işlemi sonucu elde edilir. PEDOT'tan 5 mg/ml alınarak ultrasonikasyonda dispers edilerek grafen ile birleştirme için kullanılacaktır (Chen, 2014).



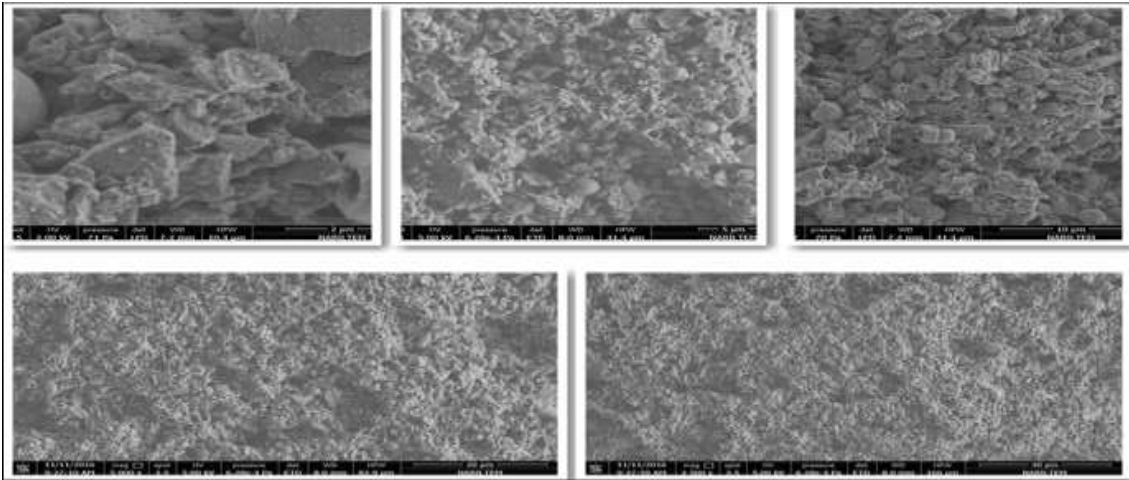
**Şekil.3.20.** PEDOT'in aktif malzeme sentez basamakları.





**Şekil.3.21.** PEDOT'ın aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.

### 3.3.2. PEDOT SEM analizi



**Figure 3.22.** PEDOT'ın SEM görüntüleri.

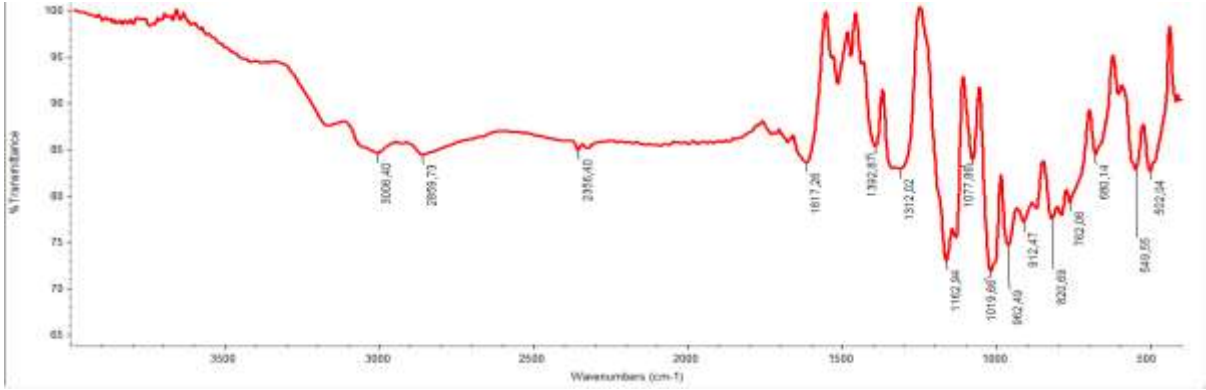
PEDOT filmler porlu nano-yapılara sahiptirler. Kimyasal polimerleşme ile kopmak bir film yapısı elde edilmiştir.

### 3.3.3. PEDOT EDX analizi

**Tablo.3.7.** PEDOT'ın EDX ölçümünün sonuçları.

Elementler	Wt / %
C	6.11
O	59.01
S	34.88

### 3.3.4. PEDOT FTIR-ATR analizi

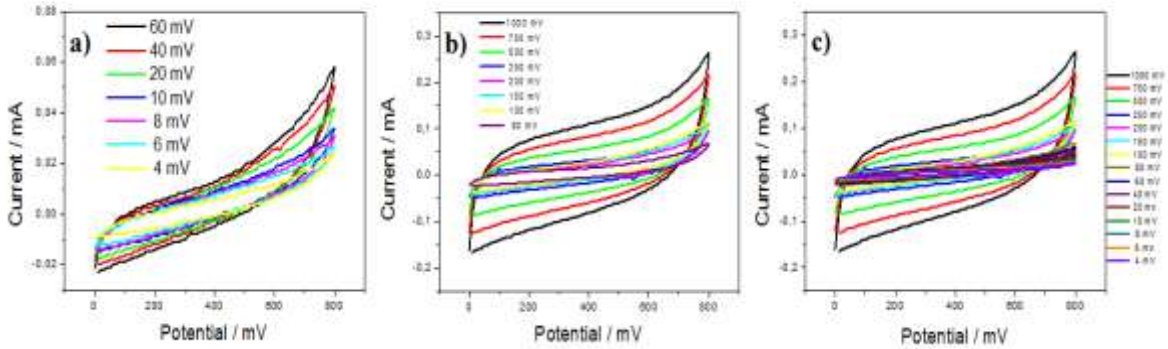


Şekil.3.23. PEDOT'ın FTIR-ATR görüntüsü.

PEDOT'ın FTIR-ATR analizinde  $3006\text{ cm}^{-1}$  deki pik tiyofen halkasındaki C-H str,  $1617\text{ cm}^{-1}$  deki pik C=C,  $1392\text{ cm}^{-1}$  deki pik tiyofen halkasındaki C-C str,  $1162$  ve  $1019\text{ cm}^{-1}$  deki pikler etilen oksit birimi içindeki C-O-C str vibrasyonunu göstermektedir (Liu, 2016).

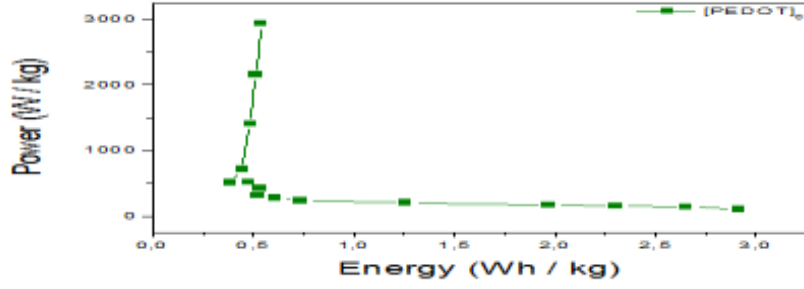
### 3.3.5. PEDOT CV analizi

PEDOT'ın CV analiz sonuçlarına göre denklem 1 kullanılarak spesifik kapasitans değerlerine göre  $4\text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $C_{sp}=65.56\text{ Fg}^{-1}$  elde edilmiştir.  $100\text{ mVs}^{-1}$  deki  $C_{sp}=9.44\text{ Fg}^{-1}$  elde edilirken  $1000\text{ mVs}^{-1}$  de  $C_{sp}=4.45\text{ Fg}^{-1}$  hesaplanmıştır (Şekil 3.24). Süperkapasitör cihaz ölçümleri sonrası elektro-aktif malzemesinin toplanıp, kurutulup, tartılması sonrası  $20.4\text{ mg}$  ağırlık tespiti yapılmıştır.



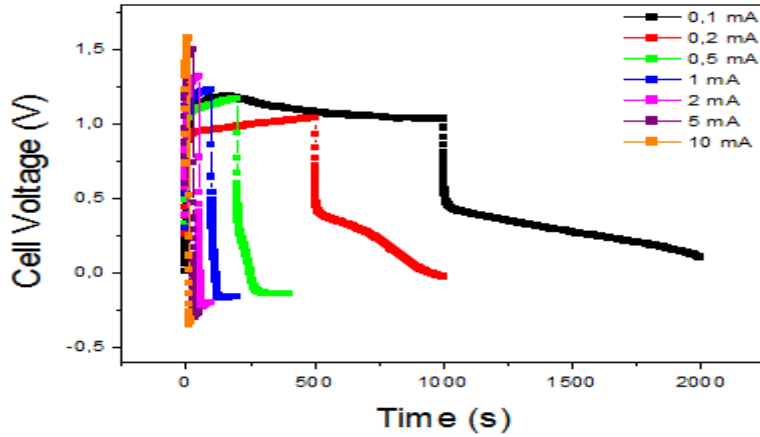
Şekil.3.24. PEDOT'ın  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[\text{PEDOT}]_0 = 4\text{ mVs}^{-1}$ - $60\text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[\text{PEDOT}]_0 = 80\text{ mVs}^{-1}$ - $1000\text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[\text{PEDOT}]_0 = 4\text{ mVs}^{-1}$ - $1000\text{ mVs}^{-1}$ .

PEDOT'ın Ragon grafiği analizlerine göre en yüksek enerji yoğunluğu  $4\text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $E=2.91\text{ Whkg}^{-1}$  olarak elde edilirken, en yüksek güç yoğunluğu ise  $1000\text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $P=2939.7\text{ Wkg}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.25).



Şekil.3.25. PEDOT'ın Enerji ve Güç grafiği.

### 3.3.6. PEDOT CC analizi

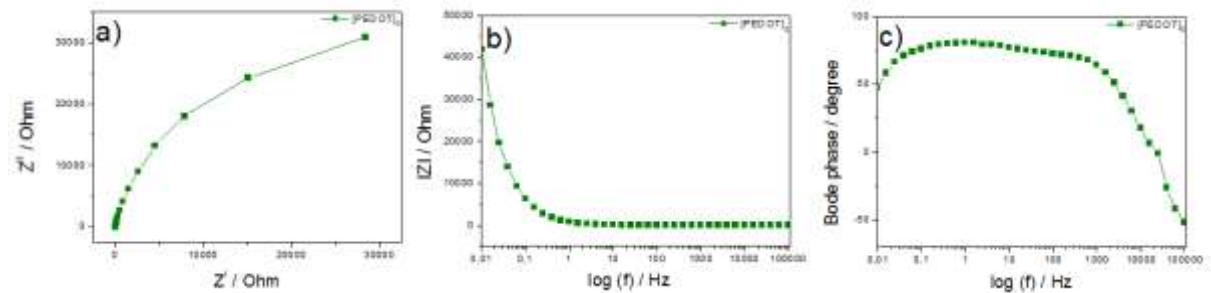


Şekil.3.26. PEDOT'ın 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alınan CC ölçümleri. PEDOT için 0.1 mA, 0.2 mA, 0.5 mA, 1mA, 2 mA, 5 mA, 10 mA.

Galvanostatik yükleme/boşalma eğrilerinden elde edilen sabit akımdaki kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 8.98 \text{ Fg}^{-1}$  ile 0.1 mA sabit akımda elde edilmiştir (Şekil 3.26).

### 3.3.7. PEDOT EIS analizi

PEDOT'ın Nyquist grafiğinden elde edilen spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=0.51 \text{ mF}$  elde edilirken Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl}=2.93 \text{ mF}$  elde edilmiştir. PEDOT'ın Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\Theta= 81.8^\circ$  (0.777 Hz frekansta) elde edilmiştir (Şekil 3.27 ve Tablo 3.8).



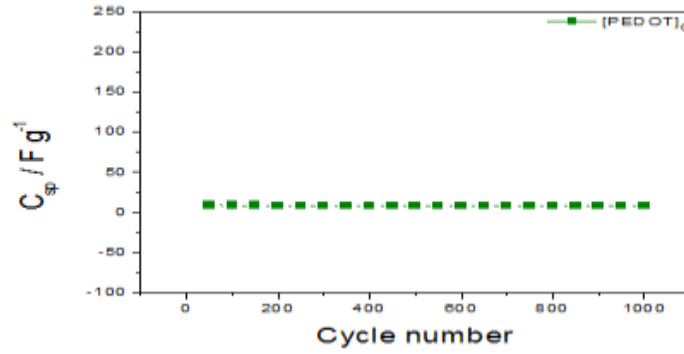
Şekil.3.27. PEDOT 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. a)Nyquist grafiği , b) Bode Magnitude grafiği , c) Bode Faz grafiği.

**Tablo.3.8.** PEDOT'ın 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

Malzeme	Devre Parametreleri		
	C <sub>sp</sub> / mF	C <sub>dl</sub> / mF	Θ (Faz Açısı)/Derece
PEDOT	0.51	2.93	81.8° (0.777 Hz)

### 3.3.8. PEDOT Stabilite analizi

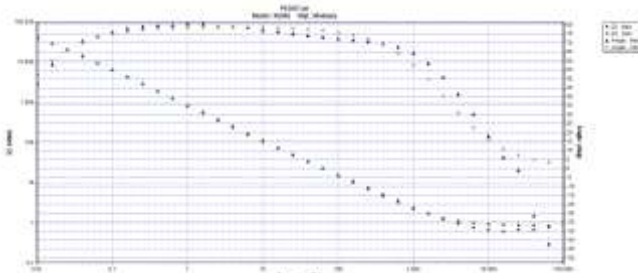
Stabilite ölçümleri 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası PEDOT'ın spesifik kapasitansında bir düşüş olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.28).



**Şekil.3.28.** PEDOT 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

### 3.3.9. PEDOT Devre analizi

PEDOT'a ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.29). Bode-magnitude grafiği (Şekil 3.29) göstermiştir ki, teorik ve deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametrelerine göre çözelti direnci R<sub>1</sub>= 0.8349 Ω, sabit faz elemanı CPE=0.0002368 ve n= 0.8786 elde edilirken, yük transfer direnci R<sub>2</sub>= 8.388×10<sup>-4</sup> Ω dur. Devre tespitinde en düşük λ<sup>2</sup> değeri ve % hata baz alınarak en az 100 değişik devre arasından seçilmiştir (Tablo 3.9).



**Şekil.3.29.** PEDOT devre analizi grafikleri. Bode magnitude - Bode faz grafiği.

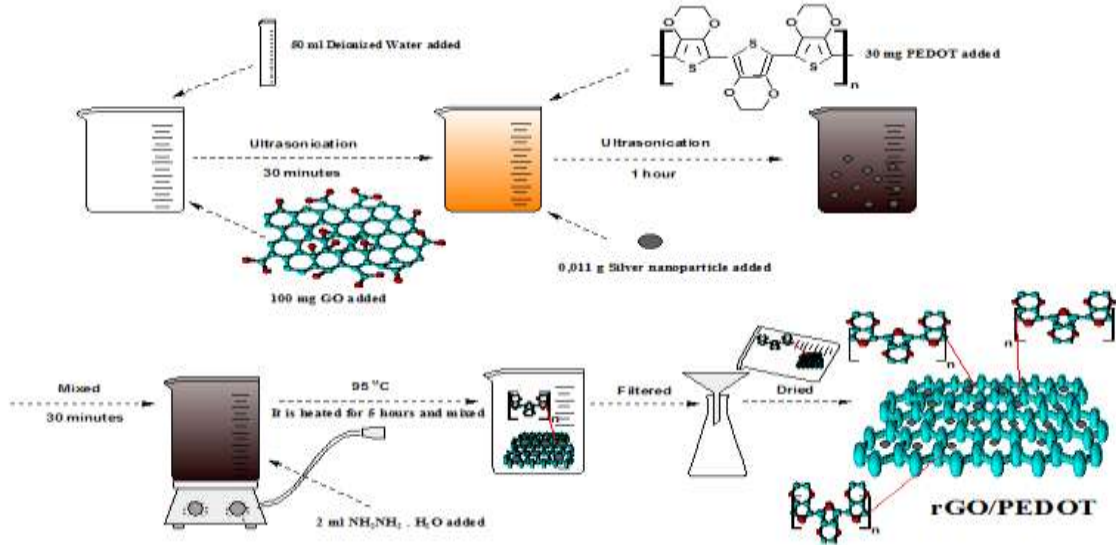
**Tablo.3.9.** PEDOT Devre ölçümünün sonuçları.

Malzeme	Devre parametreleri			
	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE	Freq. Power, n	R <sub>2</sub> (ohm)
PEDOT	0.8349	0.0002368	0.8786	8.388×10 <sup>-4</sup>

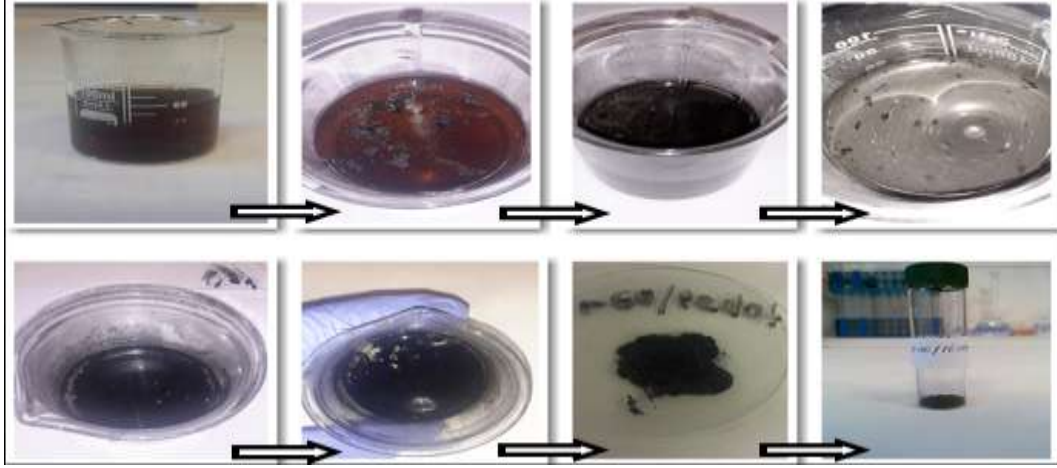
### 3.4. rGO/Ag/PEDOT Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.4.1. rGO/Ag/PEDOT Sentezi

Nanokompozit grafen oksidin hidrazin ile indirgemesi ve PEDOT ile birleşimi sonucu hazırlanacaktır. GO dispers edilmiş (0.5 mg/ml, 200 ml) bir flaska konular sonra (5 mg/ml, 6 ml) PEDOT ve 0.011 g Ag nanopartikül ile dispers edilerek eklenir. Ag nanopartikül kullanımının amacı iletkenliği arttırmak ve grafen tabakalarında daha homojen bir polimer matrisi oluşmasını sağlamaktır. Buna bağlı olarak kapasitif performans değerlerinde daha yüksek spesifik kapasitans, enerji ve güç yoğunluğu elde edilmesi hedeflenmektedir. Karışım 30 dakika karıştırılır ve 1 saat ultrasonikasyon işlemi uygulanır. Sonra, hidrazin çözeltisi karışıma eklenir ve 95 °C de karışım 5 saat süreyle karıştırılarak ısıtılır. Sonuçta, katı ürün selülöz ester membranı ile süzülerek 70 °C de 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutulur (Yang, 2012).

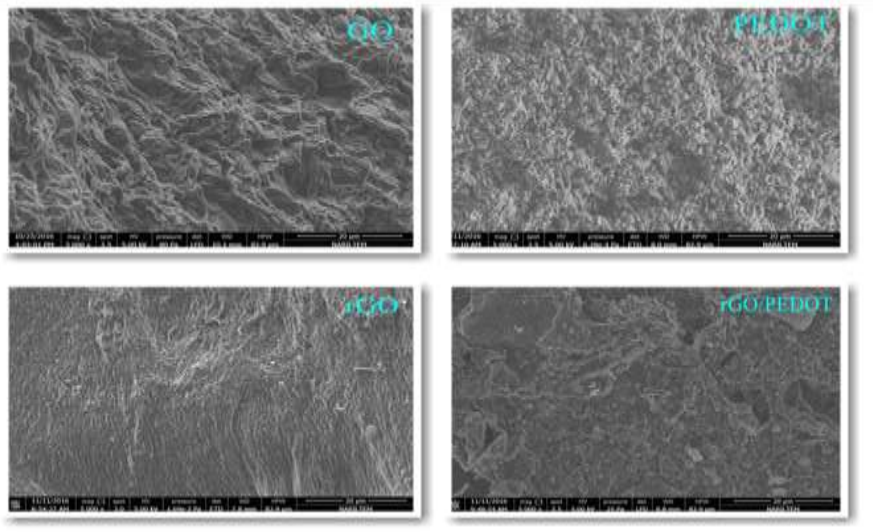


**Şekil.3.30.** rGO/Ag/PEDOT'ın aktif malzeme sentez basamakları.

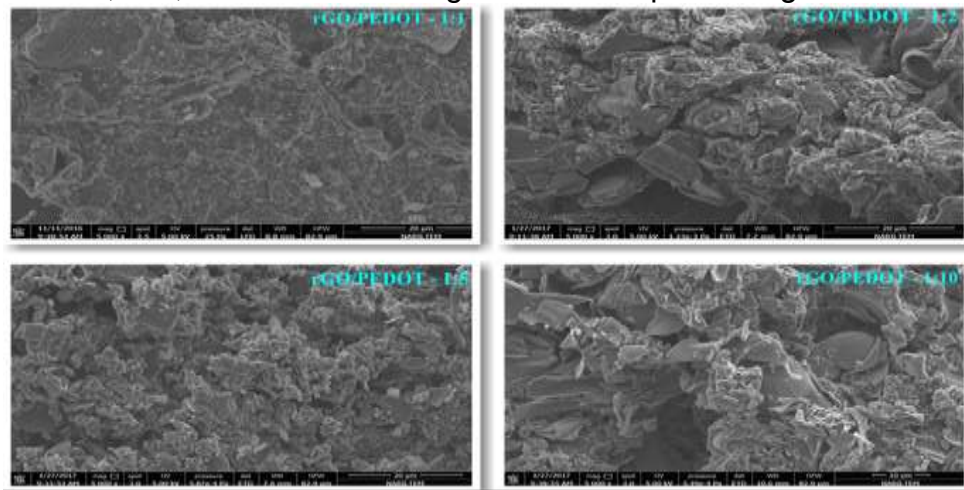


**Şekil.3.31.** rGO/Ag/PEDOT'ın aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.

### 3.4.2. rGO/Ag/PEDOT SEM analizi



**Şekil.3.32.** rGO, GO, PEDOT ve rGO/Ag/PEDOT'ın toplu SEM görüntüleri.



**Şekil.3.33.** rGO/Ag/PEDOT'ın farklı  $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1; 1:2; 1:5; 1:10$  oranlarında SEM görüntüleri.

GO, PEDOT, rGO ve rGO/Ag/PEDOT nanokompozitlerinin yüzey morfolojisi SEM analizleri ile görüntülendi (Şekil3.32 & 3.33). SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır ki, PEDOT grafen yüzeyinin üzerine kimyasal yöntemle biriktirilmiştir. SEM görüntülerinden granül yapıda iç içe network bir görünüm söz konusudur. Nanokompozitin yüzey görüntülerinden PEDOT'ın yüzeye kaplandığı ve rGO tabakalarının kırışık/buruşuk bir görüntüye sahip olduğu görülmektedir.

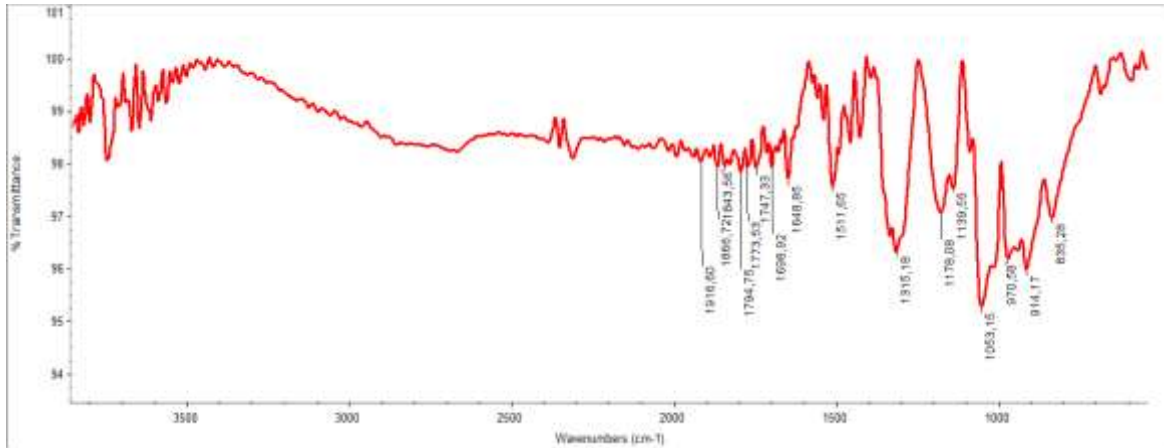
### 3.4.3. rGO/Ag/PEDOT EDX analizi

**Tablo.3.10.** GO, rGO, PEDOT, [GO]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>=1:1, 1:2, 1:5, 1:10; EDX sonuçları.

WT %							
ELEMENT	GO	rGO	PEDOT	1/1	1/2	1/5	1/10
C	22.05	52.64	6.11	20.20	15.51	16.60	4.66
N	3.38	-	-	3.64	3.19	1.87	0.99
O	73.65	47.36	59.01	42.11	49.03	49.43	15.86
S	0.93	-	34.88	10.57	16.49	21.53	52.60
Ag	-	-	-	23.47	15.78	10.57	25.90

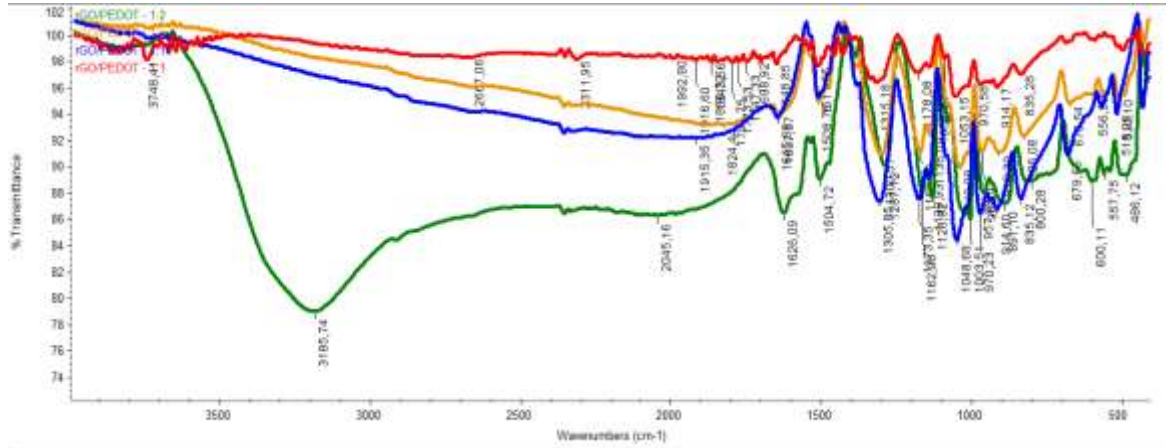
rGO/Ag/PEDOT nanokompozitlerinin farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında EDX analiz sonuçları incelendiğinde kompozit malzemenin içinde gerekli olan elementlerin ağırlıkça % leri görülmektedir (Tablo 3.10).

### 3.4.4. rGO/Ag/PEDOT FT-IR analizi

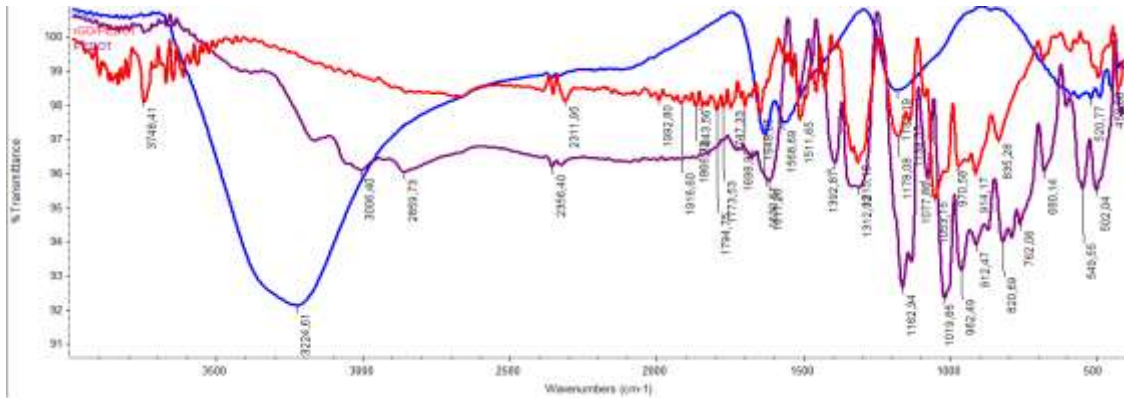


**Şekil.3.34.** rGO/Ag/PEDOT'ın FTIR-ATR görüntüsü.

1773 ve 1794  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler ile 1315  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler C=O str karboksil ve keton ile O-H eğilmesi karboksil ve karbonil ile 1402  $\text{cm}^{-1}$  de C-O str karbonil ile 1178  $\text{cm}^{-1}$  deki pik epoksi halkasından kaynaklanmaktadır. 1698  $\text{cm}^{-1}$  deki pik C=O ile C=C pikleridir (Guadarrama, 2004).

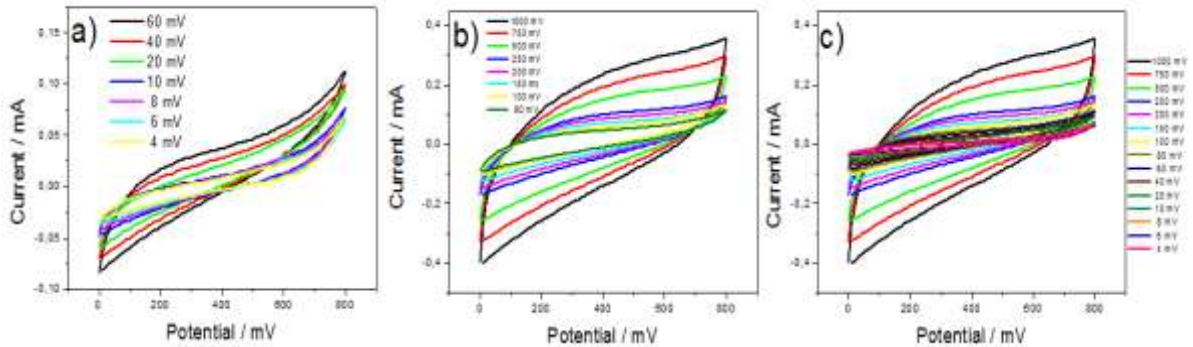


**Şekil.3.35.** rGO/Ag/PEDOT'ın  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1:1; 1:2; 1:5; 1:10$ , FTIR-ATR görüntüleri.



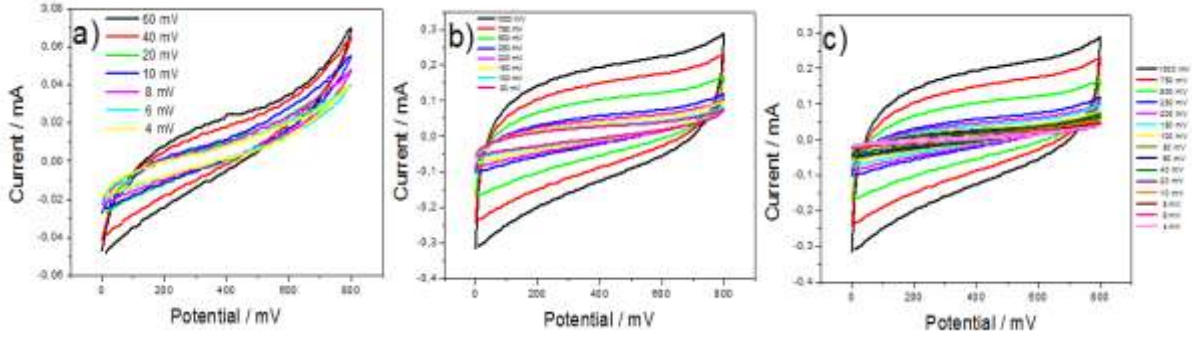
**Şekil.3.36.** rGO, PEDOT ve rGO/PEDOT'ın toplu FT-IR görüntüleri.

### 3.4.5. rGO/Ag/PEDOT CV analizi

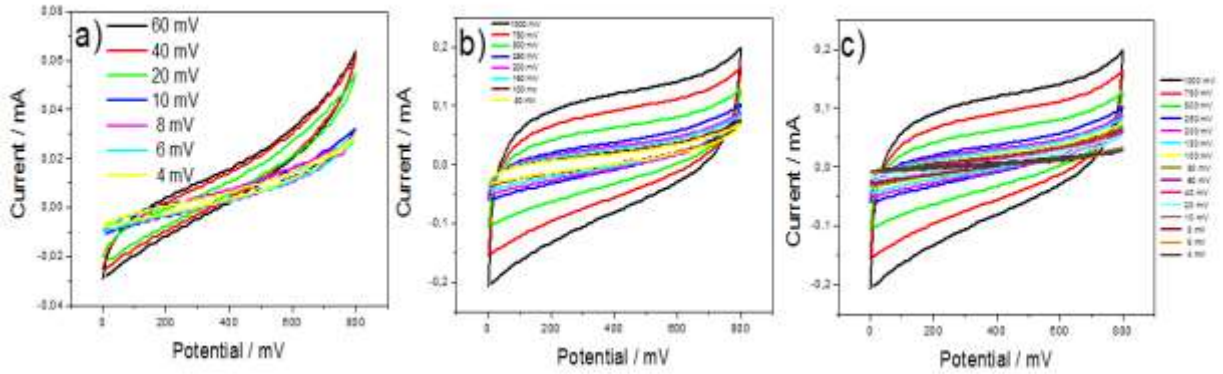


**Şekil.3.37.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4$   $mVs^{-1}$ - $60$   $mVs^{-1}$ , **b)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 80$   $mVs^{-1}$ - $1000$   $mVs^{-1}$ , **c)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4$   $mVs^{-1}$ - $1000$   $mVs^{-1}$ .

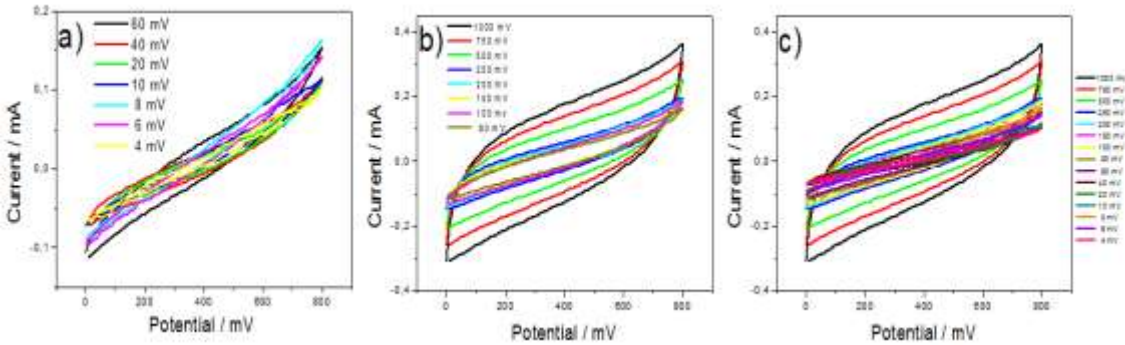




**Şekil.3.38.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:2$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -60  $\text{mVs}^{-1}$ , **b)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ , **c)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ .

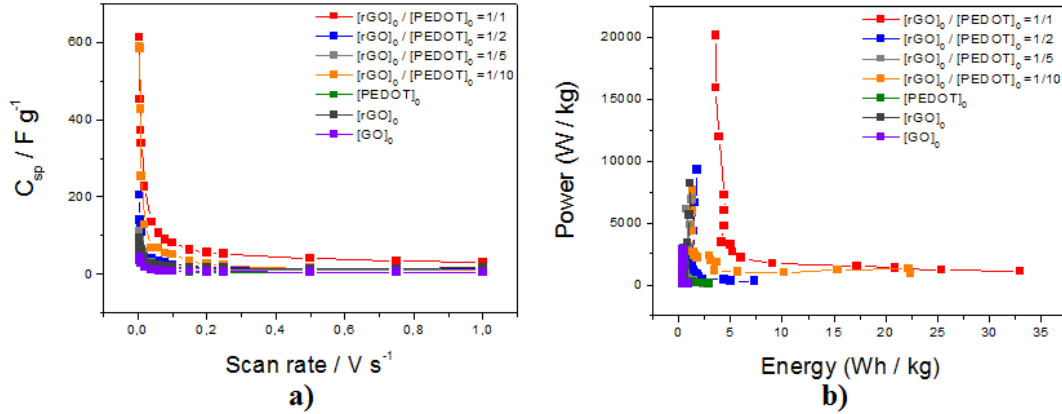


**Şekil.3.39.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:5$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -60  $\text{mVs}^{-1}$ , **b)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ , **c)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ .



**Şekil.3.40.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:10$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -60  $\text{mVs}^{-1}$ , **b)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ , **c)**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1}$ -1000  $\text{mVs}^{-1}$ .

DV ile GO, rGO ve rGO/Ag/PEDOT nanokompozitinin  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$  ve  $1/10$  oranlarında 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında (2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 500, 750 ve 1000  $\text{mVs}^{-1}$ ) süperkapasitör cihaz ile 2 elektrotlu olarak ölçüm sonuçları Şekil 3.37 ile Şekil 3.40 arasında verilmiştir.

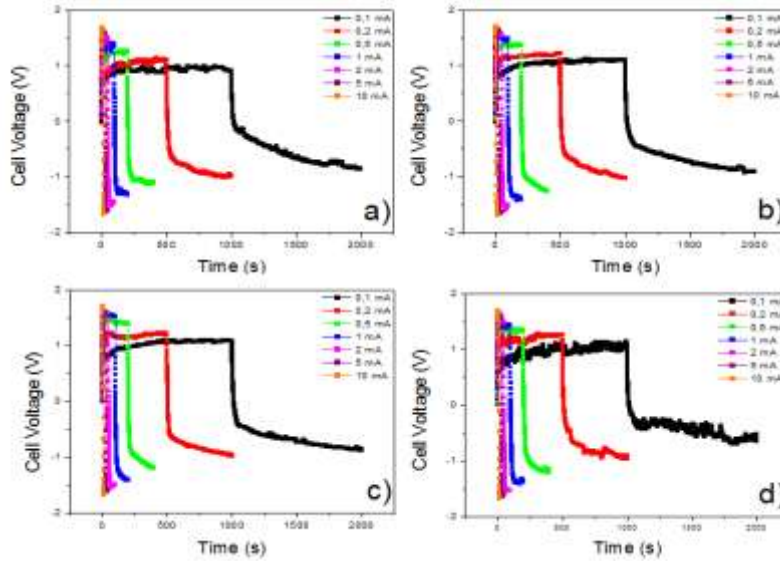


**Şekil.3.41.** GO, rGO ve  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1$  ,  $1:2$  ,  $1:5$  ,  $1:10$  ; **a)** CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı, **b)** Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.

Şekil 3.41a ve b de ise DV ile elde edilen spesifik kapasitans sonuçları ile tarama hızı değişimi ve Ragon grafiği verilmiştir. DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp} = 612.69 \text{ Fg}^{-1}$  ile rGO/Ag/PEDOT nanokompoziti için  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/1$  oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlar PEDOT'a göre  $C_{sp} = 65.56 \text{ Fg}^{-1}$ , rGO'a göre  $C_{sp} = 93.16 \text{ Fg}^{-1}$  ve GO'a göre  $C_{sp} = 45.16 \text{ Fg}^{-1}$  gibi oldukça yüksek değerlerdir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/10$  için  $C_{sp} = 588.88 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/2$  için  $C_{sp} = 203.91 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/5$  için  $C_{sp} = 110.90 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Kullanılan pellet ağırlıkları ise Nanokompozit için  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/1$ ,  $1/2$ ,  $1/5$  ve  $1/10$  için sırasıyla 6, 11, 9.5 ve 13 mg dir.

En yüksek enerji yoğunluğu  $E = 32.94 \text{ Whkg}^{-1}$  ile  $4 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/1$  için elde edilirken en yüksek güç yoğunluğu ise  $P = 20133.3 \text{ Wkg}^{-1}$  ile yine  $[GO]_0/[EDOT]_0 = 1/1$  nanokompoziti için elde edilmiştir.

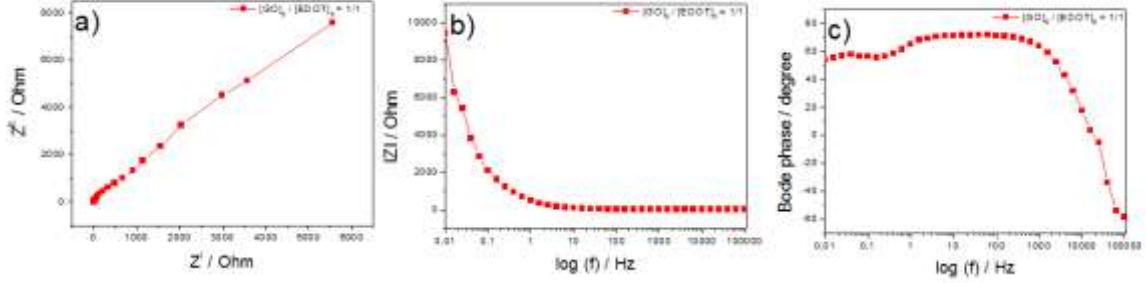
### 3.4.6. rGO/Ag/PEDOT CC analizi



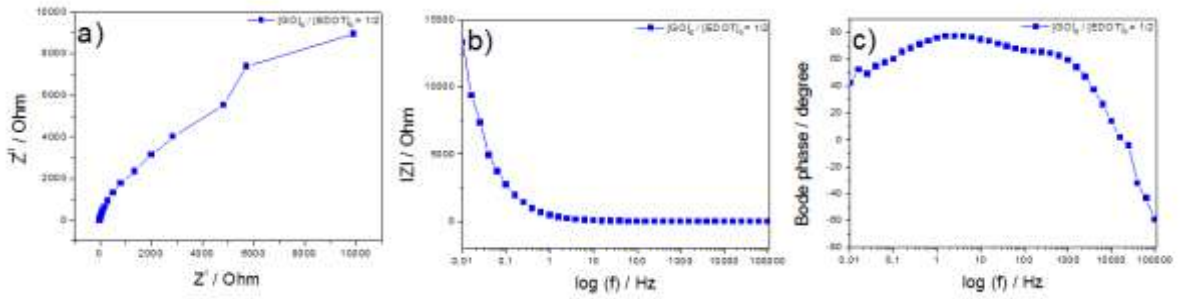
**Şekil.3.42.** rGO/Ag/PEDOT'ın farklı oranlarda ( $1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ )  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde CC ölçümleri. a)  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1$  , b)  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:2$  , c)  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:5$  , d)  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:10$ .

Galvanostatik yükleme/boşalma eğrilerinden elde edilen sabit akımdaki kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 9.90 \text{ Fg}^{-1}$  ile 0.1 mA sabit akımda  $[\text{GO}]_0 / [\text{EDOT}]_0=1:1$  oranında elde edilmiştir (Şekil 3.42).

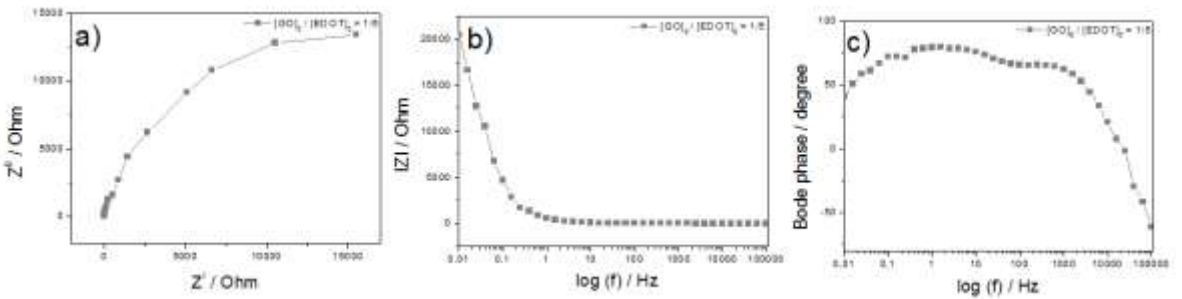
### 3.4.7. rGO/Ag/PEDOT EIS analizi



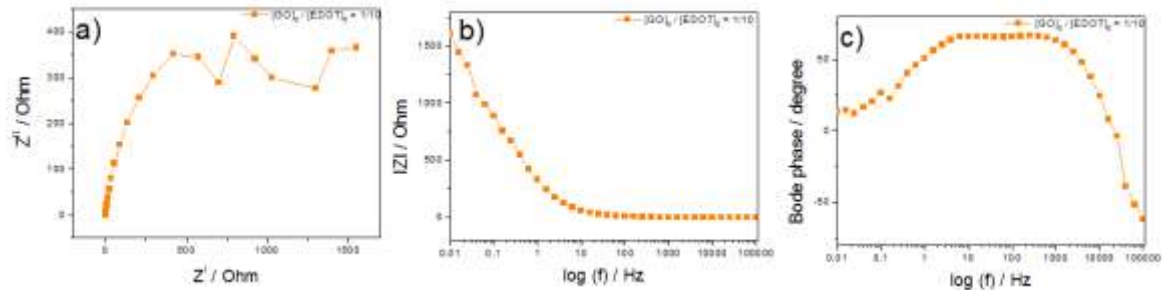
**Şekil.3.43.**  $[\text{GO}]_0 / [\text{EDOT}]_0=1:1$  1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



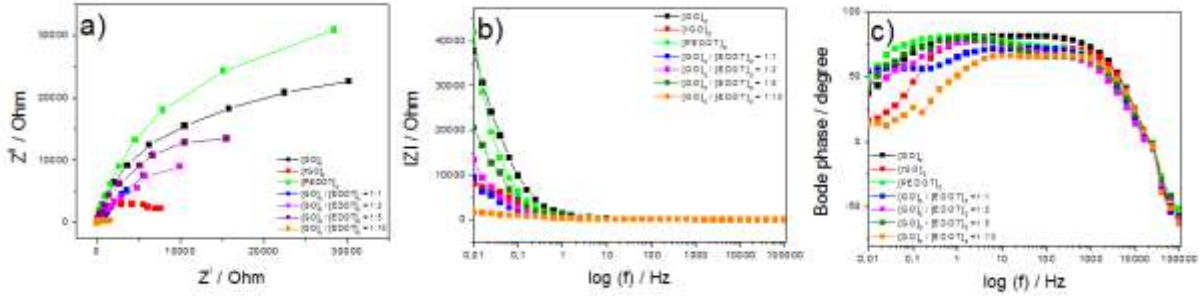
**Şekil.3.44.**  $[\text{GO}]_0 / [\text{EDOT}]_0=1:2$  1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil.3.45.**  $[\text{GO}]_0 / [\text{EDOT}]_0=1:5$  1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil.3.46.**  $[\text{GO}]_0 / [\text{EDOT}]_0=1:10$  1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



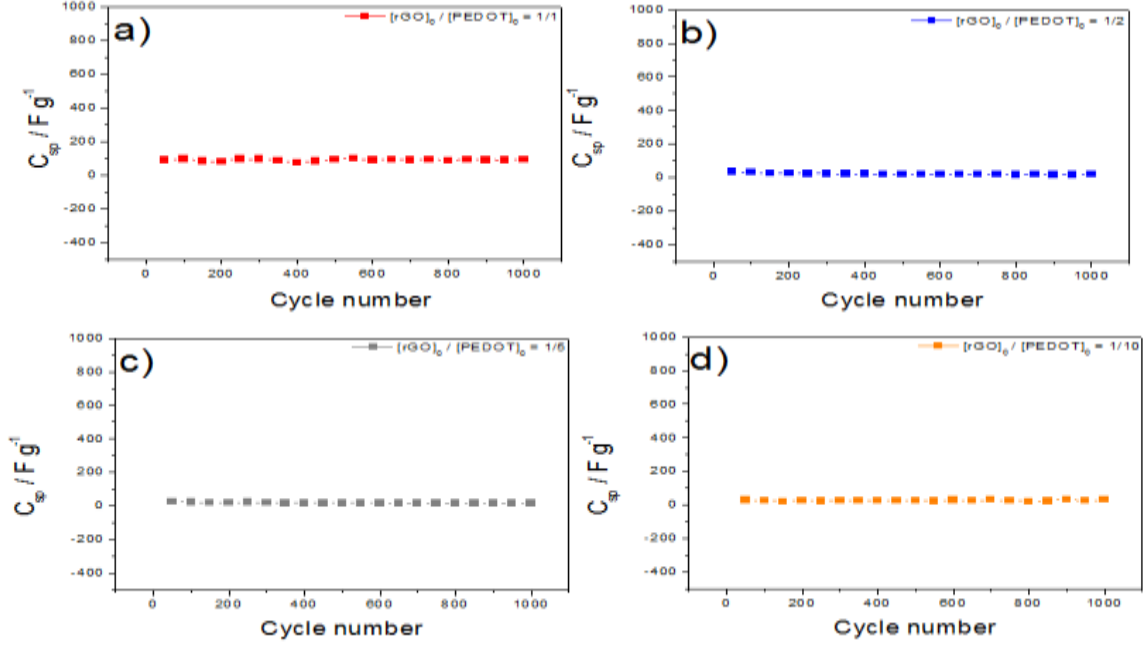
**Şekil.3.47.** [GO]<sub>0</sub> , [rGO]<sub>0</sub> , [PEDOT]<sub>0</sub> , [GO]<sub>0</sub> / [EDOT]<sub>0</sub> =1:1 , 1:2 , 1:5 , 1:10 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.

**Tablo.3.11.** GO, rGO, PEDOT, [GO]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>=1:1, 1:2, 1:5, 1:10 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

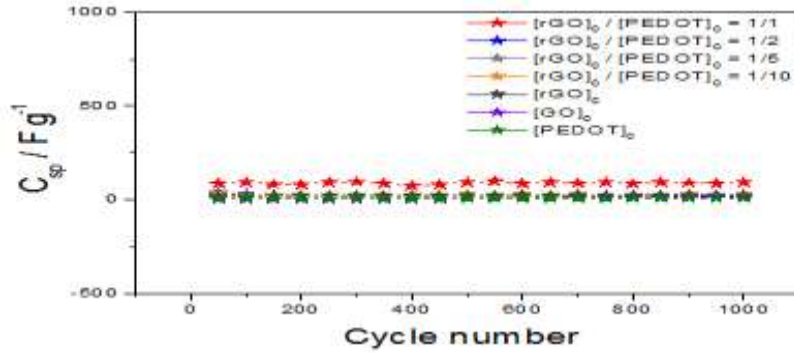
Malzemeler	C <sub>sp</sub> / mF	C <sub>dl</sub> / mF	Θ (Faz Açısı)/Derece
Grafen Oksit (GO)	0.698	0.915	82.39° (1.54 Hz)
Grafen (rGO)	7.08	2.66	78.59° (1.58 Hz)
PEDOT	0.51	2.93	81.8° (0.777 Hz)
[GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:1	2.09	2.34	72.8° (36.59 Hz)
[GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:2	1.79	5.54	78.7° (1.88 Hz)
[GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:5	1.19	1.68	79.03° (1.88 Hz)
[GO] <sub>0</sub> /[EDOT] <sub>0</sub> =1:10	43.48	3.30	67.20° (11.55 Hz)

rGO/Ag/PEDOT nanokompozitinin Nyquist grafiğinden elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri C<sub>sp</sub>=43.48 mF ile [GO]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/10 oranında elde edilirken Bode-magnitude grafiğinden elde edilen en yüksek çift katmanlı kapasitans değeri C<sub>dl</sub>=5.54 mF ile [GO]<sub>0</sub>/[EDOT]<sub>0</sub>= 1/2 oranında elde edilmiştir. rGO/Ag/PEDOT'ın Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı Θ= 79.03° (1.88 Hz frekansta) elde edilmiştir (Şekil 3.43-3.47 ve Tablo 3.11).

### 3.4.8. rGO/Ag/PEDOT Stabilite analizi



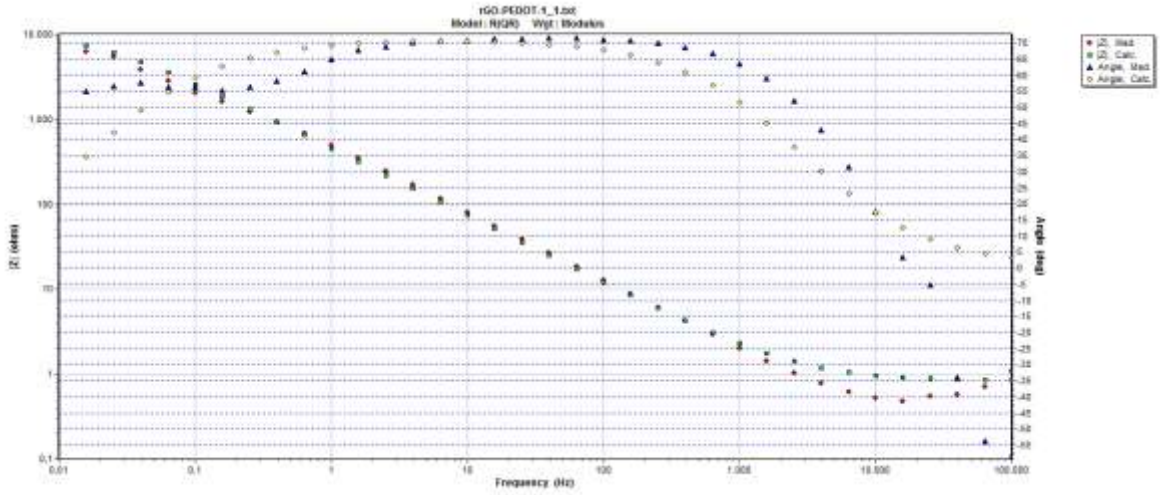
**Şekil.3.48.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.



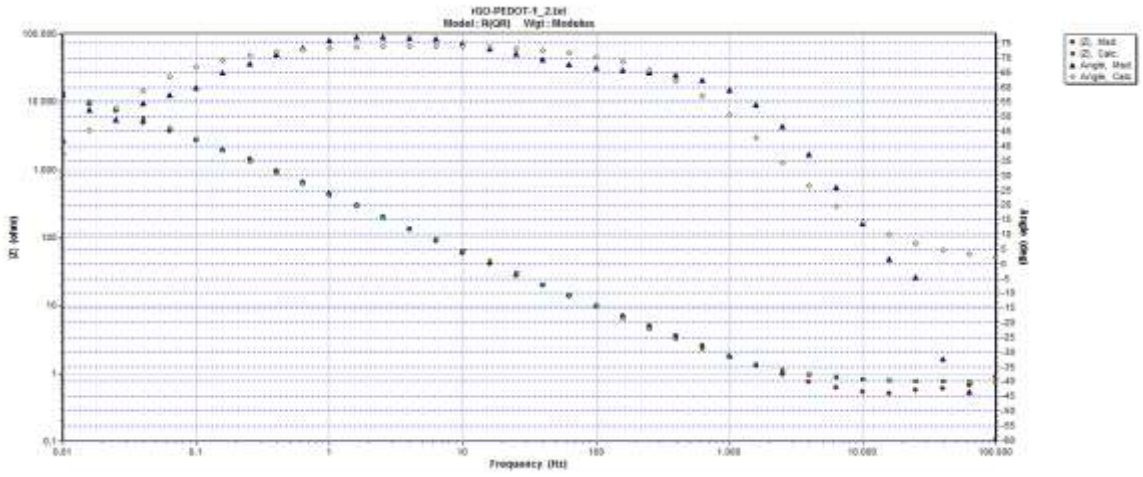
**Şekil.3.49.**  $[GO]_0, [rGO]_0, [PEDOT]_0, [GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

Stabilite ölçümleri  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası rGO/Ag/PEDOT nanokompozitinde spesifik kapasitansında bir düşüş olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.48 & 3.49).

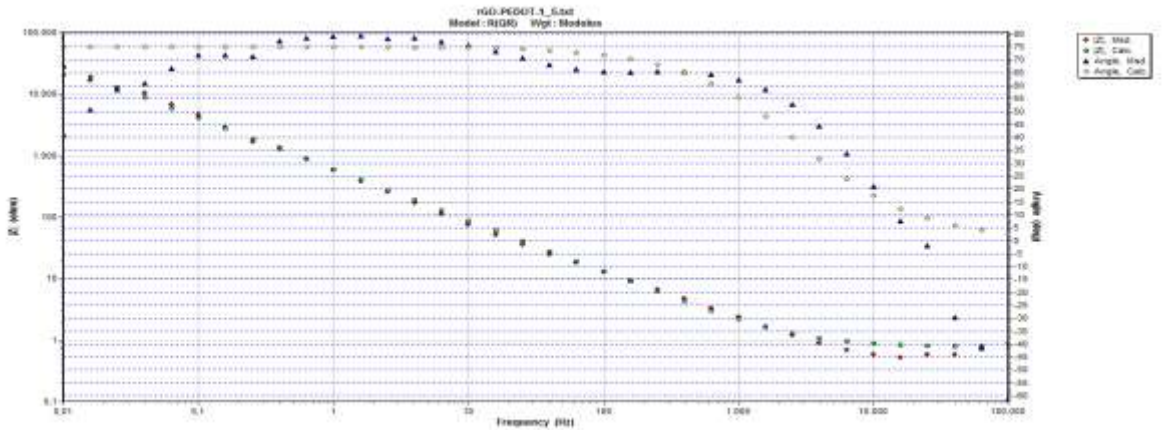
### 3.4.9. rGO/Ag/PEDOT Devre analizi



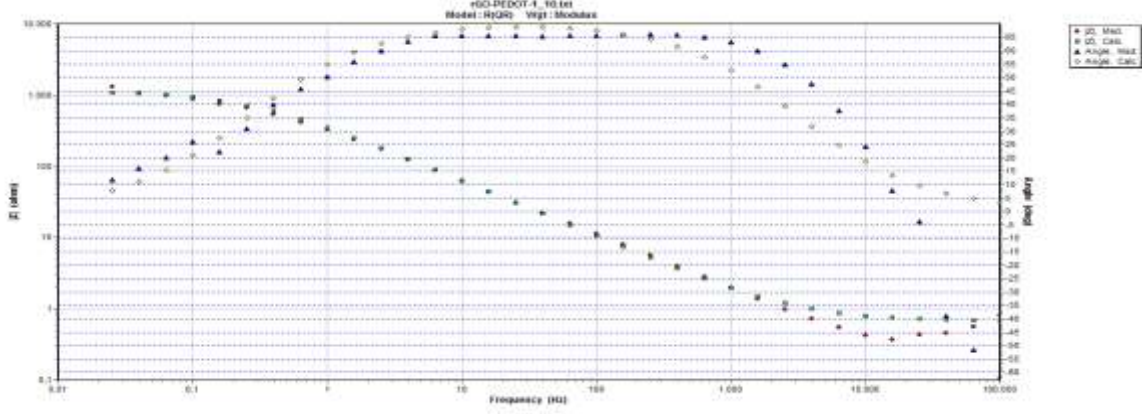
**Şekil.3.50.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:1$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



**Şekil.3.51.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:2$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



**Şekil.3.52.**  $[GO]_0 / [EDOT]_0 = 1:5$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



**Şekil.3.53.**  $[GO]_0/[EDOT]_0=1:10$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.

**Tablo.3.12.** GO, rGO, PEDOT,  $[GO]_0/[EDOT]_0=1:1, 1:2, 1:5, 1:10$  devre ölçümünün sonuçları.

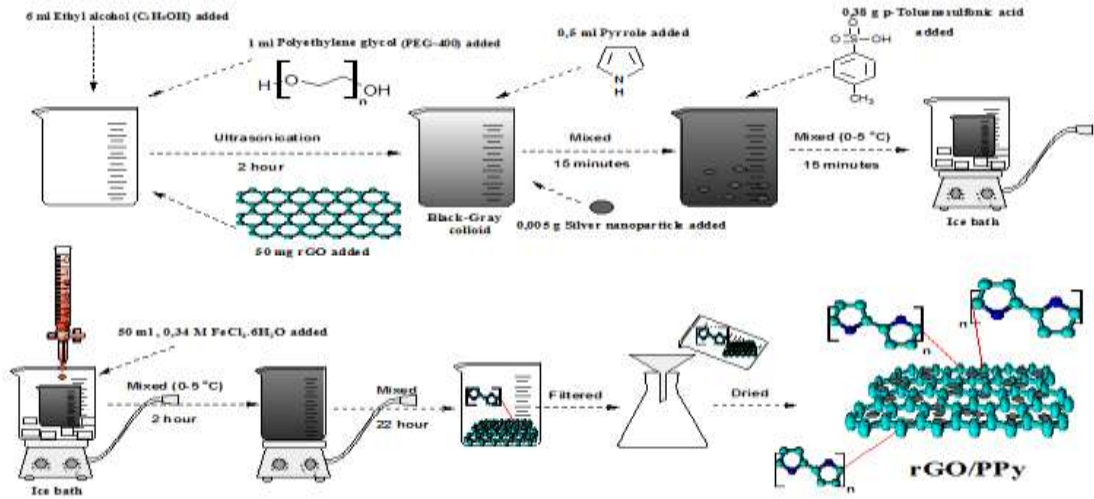
Malzemeler	$R_1$ (ohm)	CPE	Freq. Power, n	$R_2$ (ohm)
Grafen Oksit (GO)	0.7415	0.0001472	0.9111	$4.641 \times 10^{-4}$
Grafen (rGO)	0.7114	0.0002889	0.8633	$8.143 \times 10^{-4}$
PEDOT	0.8349	0.0002368	0.8786	$8.388 \times 10^{-4}$
$[GO]_0/[EDOT]_0=1/1$	0.8289	0.0005238	0.7879	$1.588 \times 10^{-4}$
$[GO]_0/[EDOT]_0=1/2$	0.7443	0.0005038	0.8295	$1.966 \times 10^{-4}$
$[GO]_0/[EDOT]_0=1/5$	0.7744	0.0003614	0.8342	$9.799 \times 10^{-4}$
$[GO]_0/[EDOT]_0=1/10$	0.6712	0.0005795	0.7941	$1.155 \times 10^{-4}$

rGO/Ag/PEDOT nanokompozitine ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.50 & 3.53). Bode-magnitude grafiği sonuçları göstermiştir ki, teorik ve deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametreleri sonuçları Tablo 3.12 de verilmiştir.

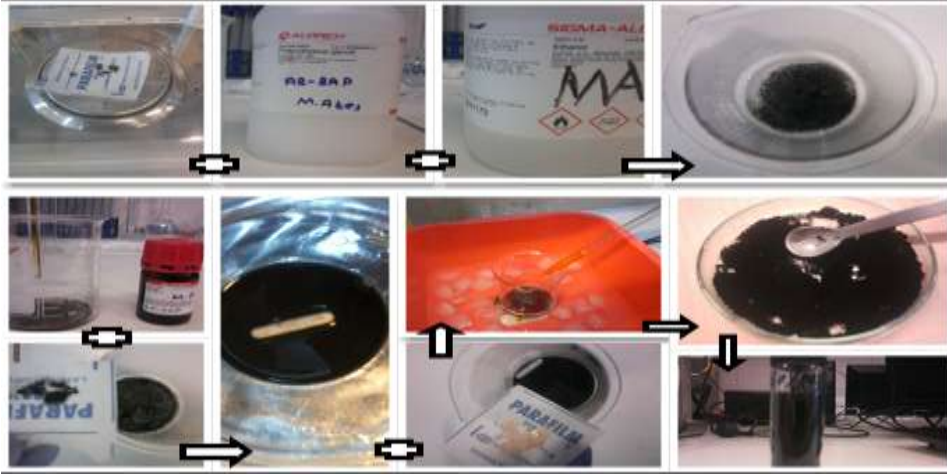
### 3.5. rGO/Ag/PPy Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.5.1. rGO/Ag/PPy Sentezi

1 ml PEG-400 ve 50 mg grafen 6 ml etilalkol karışımına eklenerek 2 saat süreyle oda sıcaklığında ultrasonikasyon işlemi uygulanır. Siyah gri kolloid sistem elde edilir. 7.22 (483 mg) mmol pirol ve 0.005 g Ag nanopartikül karışıma eklenerek 15 dakika karıştırma sonucu 0-5 °C de 2 mmol p-TSA (p-toluen sülfonik asit) eklenerek 15 dakika karıştırılır. Sonuçta 50 ml, 0.34 M  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  iyonik çözelti ( $FeCl_3$ /pirol= 2.35:1 molar oran) kaba damla damla eklenerek hızlı bir yükseltgenme meydana gelmesi sağlanır. Süspansiyon halindeki karışım 0-5 °C de 2 saat süreyle karıştırılır ve polimerizasyon 22 saat süresince oda sıcaklığında karıştırma işlemi ile devam edilir. Elde edilen ürün süzülüp, deiyonize su, etanol ile yıkanarak, 50 °C de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulacaktır (Sun, 2014).

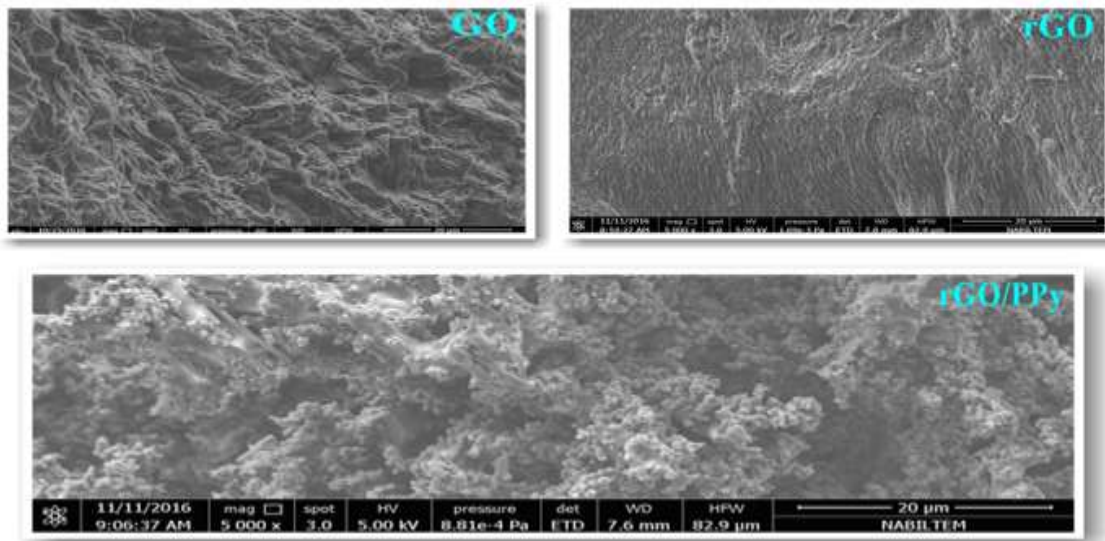


Şekil.3.54. rGO/Ag/PPy'ün aktif malzeme sentez basamakları.



Şekil.3.55. rGO/Ag/PPy'in aktif malzeme sentez deneylerde kullanılan aşamaların fotoğrafları.

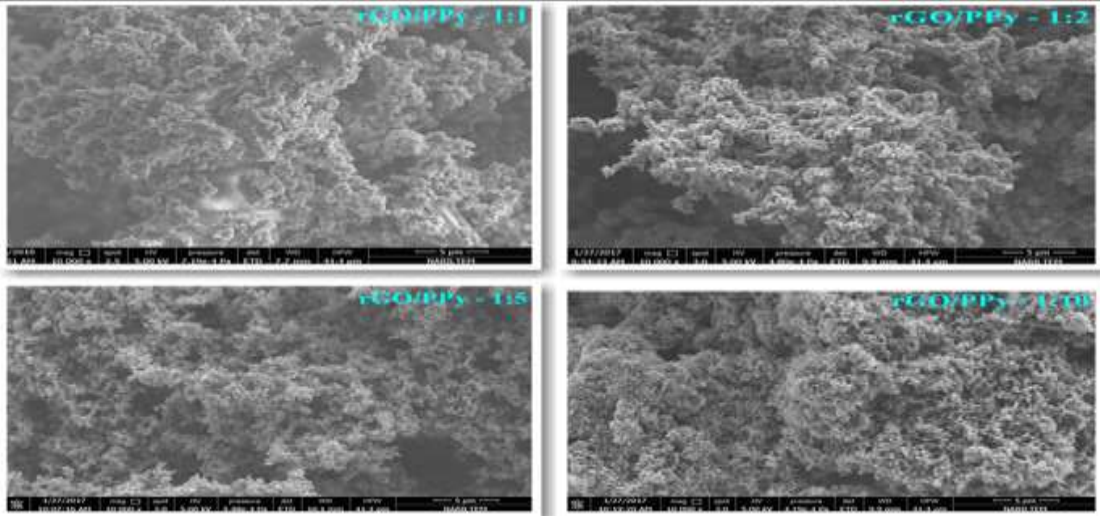
### 3.5.2. rGO/Ag/PPy SEM analizi



Şekil.3.56. rGO, GO ve rGO/Ag/PPy'in toplu SEM görüntüleri.



rGO/Ag/PPy nanokompozitinin SEM görüntülerinden yüksek porlu yapı gözlemlenmektedir.



**Şekil.3.57.** rGO/Ag/PPy'ün farklı ([rGO]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>=1:1; 1:2; 1:5; 1:10) oranlarında SEM görüntüleri.

Karbon malzemeler karbon nanotüp ve grafen yüksek enerji yoğunluklarından dolayı oldukça popülerdir (Sun, 2011). Grafen malzemelere elektrik iletkenliğini arttırmak için iletken polimer ve Ag nanopartikül katkılanmak elektrokimyasal kapasitörler için iyi bir yol olmakla beraber morfoloji ve fiziksel özelliklerini kontrol etmek oldukça zor bir durumdur (Kwon, 2013). rGO'nun SEM görüntülerinde kabarık, hafif, tüy gibi buruşuk, kırışmış görüntü mevcutken, rGO/Ag/PPy nanokompozit SEM görüntülerinde PPy matrisi içinde rGO tabakaları gömülmüş bir durumdadır (Şekil 3.56 & 3.57).

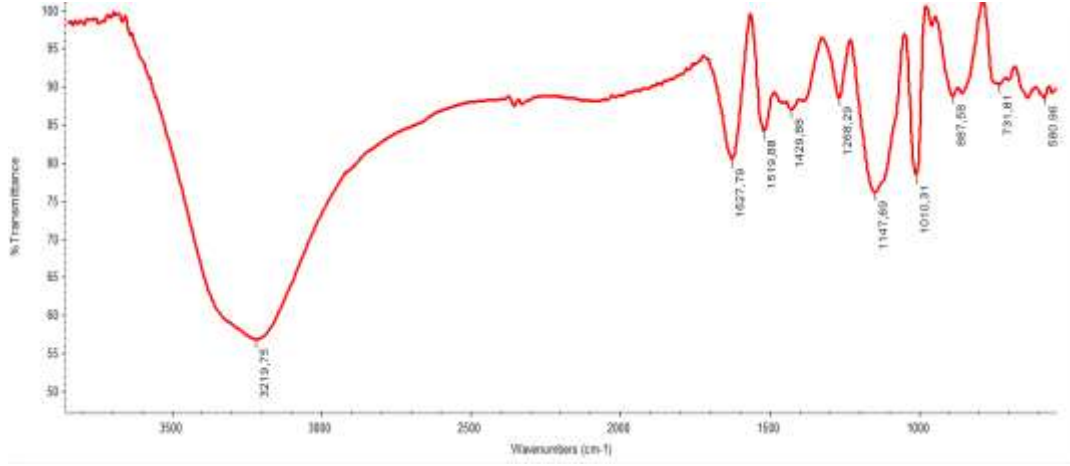
### 3.5.3. rGO/Ag/PPy EDX analizi

**Tablo. 3.13.** GO, rGO, [rGO]<sub>0</sub>/[Py]<sub>0</sub>=1:1, 1:2, 1:5, 1:10; EDX sonuçları.

ELEMENT	WT %					
	GO	rGO	1/1	1/2	1/5	1/10
C	22.05	52.64	22.63	21.86	18.10	17.44
N	3.38	-	18.50	33.37	22.78	22.45
O	73.65	47.36	58.32	35.29	32.66	33.64
Ag	-	-	0.52	9.48	26.46	26.47

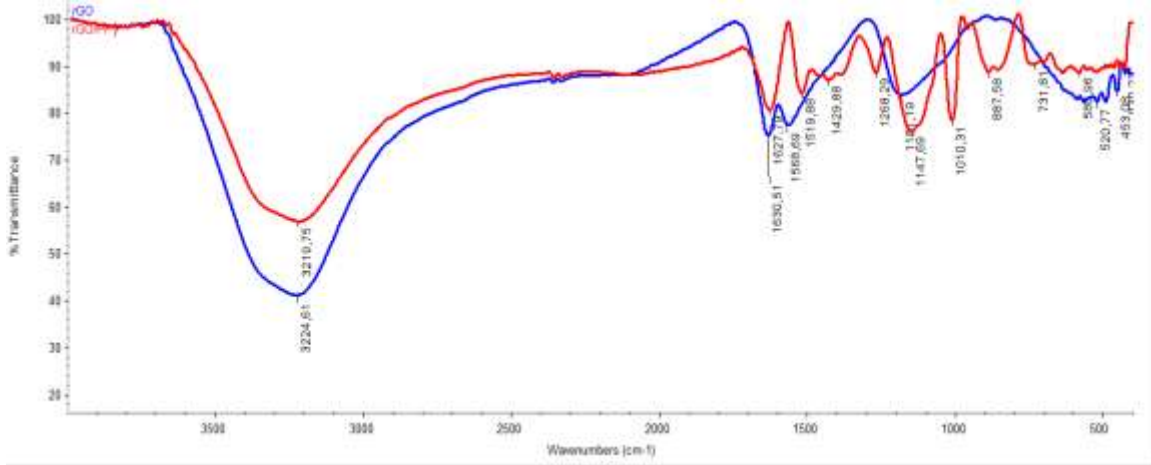
EDX analiz sonuçları ise nanokompozitin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 3.13).

### 3.5.4. rGO/Ag/PPy FTIR-ATR analizi

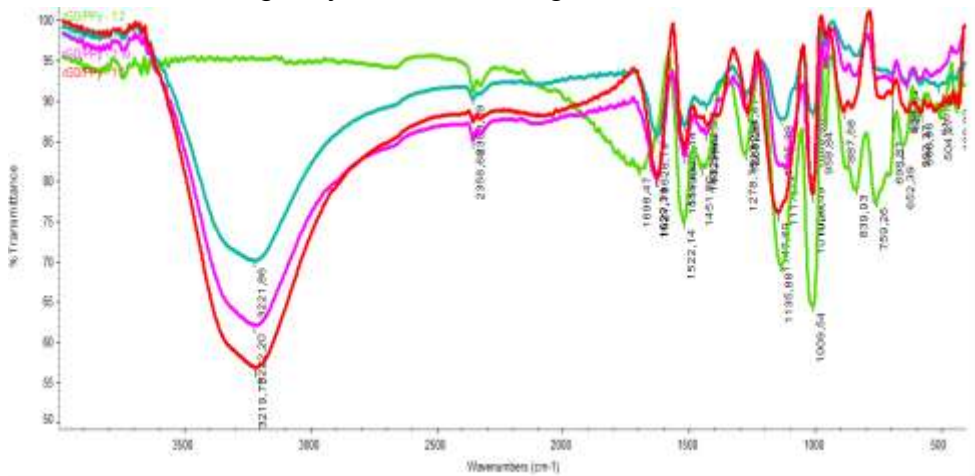


Şekil.3.58. rGO/Ag/PPy'ün FTIR-ATR görüntüleri.

FTIR-ATR analizinde  $3219\text{ cm}^{-1}$  deki pik N-H str.,  $1519\text{ cm}^{-1}$  deki pik C-C str.,  $1429\text{ cm}^{-1}$  deki pik C-N piki,  $1010\text{ cm}^{-1}$  deki pik C-H polipirol halkasının düzlem vibrasyon pikleridir (Zhou, 2014)].

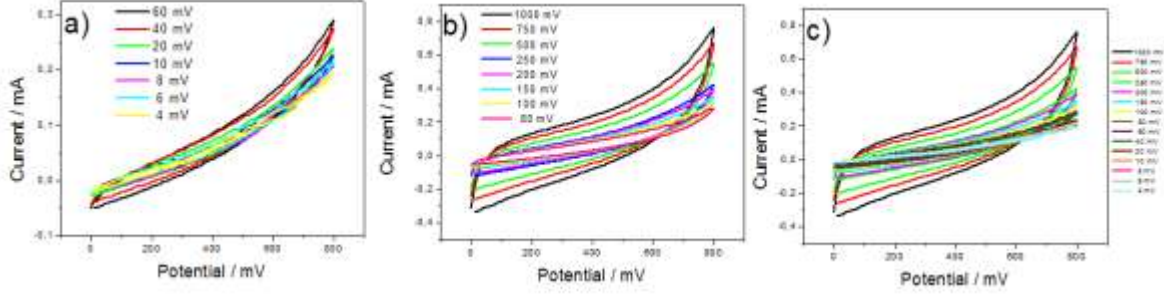


Şekil.3.59. rGO ve rGO/Ag/PPy'ün FTIR-ATR görüntüleri.

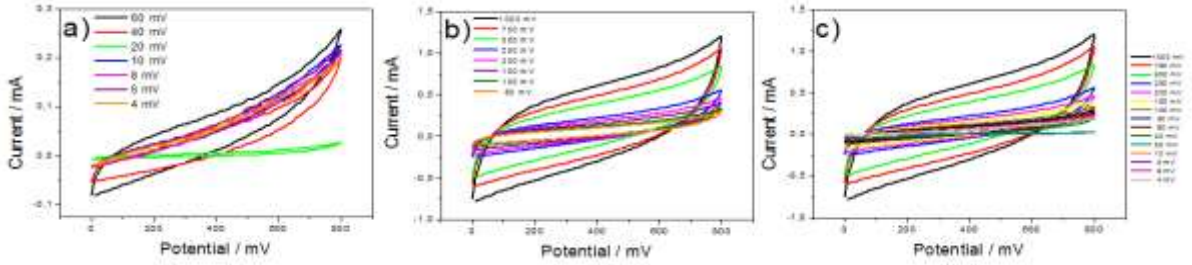


Şekil.3.60. rGO/Ag/PPy'in  $[rGO]_0/[EDOT]_0 = 1:1; 1:2; 1:5; 1:10$ , FTIR-ATR görüntüleri.

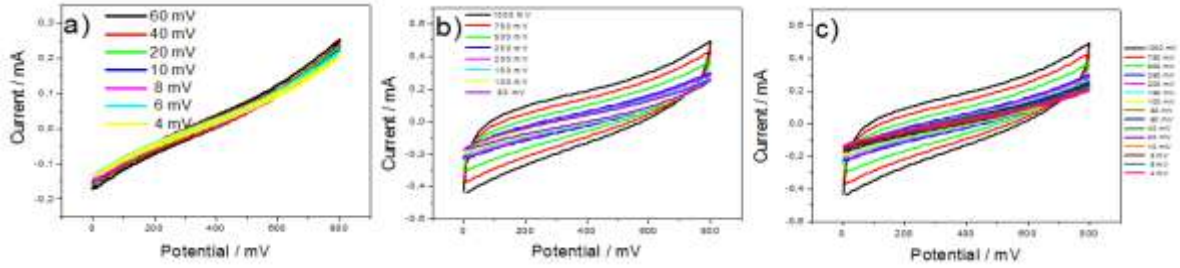
### 3.5.5. rGO/Ag/PPy CV analizi



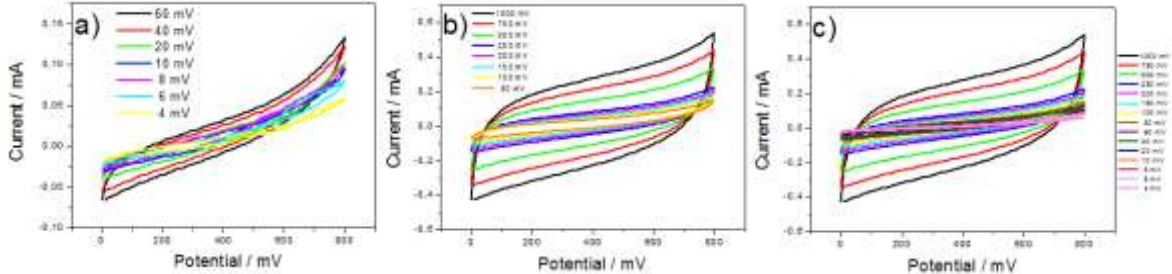
**Şekil.3.61.**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:1$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Şekil.3.62.**  $[rGO]_0/[Py]_0 = 1:2$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ .



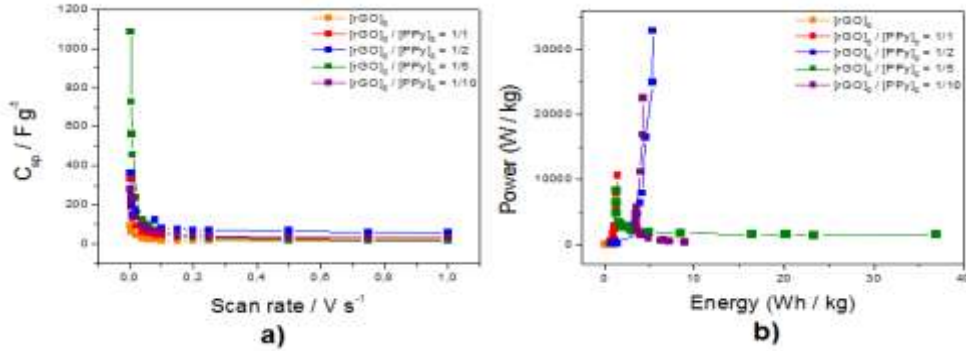
**Şekil.3.63.**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:5$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Şekil.3.64.**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:10$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan CV ölçümleri. **a)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 60 \text{ mVs}^{-1}$ , **b)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 80 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ , **c)**  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 4 \text{ mVs}^{-1} - 1000 \text{ mVs}^{-1}$ .

DV ile rGO/Ag/PPy nanokompozitinin  $[rGO]_0/[Py]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$  ve  $1/10$  oranlarında 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında (2, 4, 6, 8, 10, 20,

40, 60, 80, 100, 150, 200, 500, 750 ve 1000 mVs<sup>-1</sup>) süperkapasitör cihaz ile 2 elektrotlu olarak ölçüm sonuçları Şekil 3.61 ile Şekil 3.64 arasında verilmiştir.

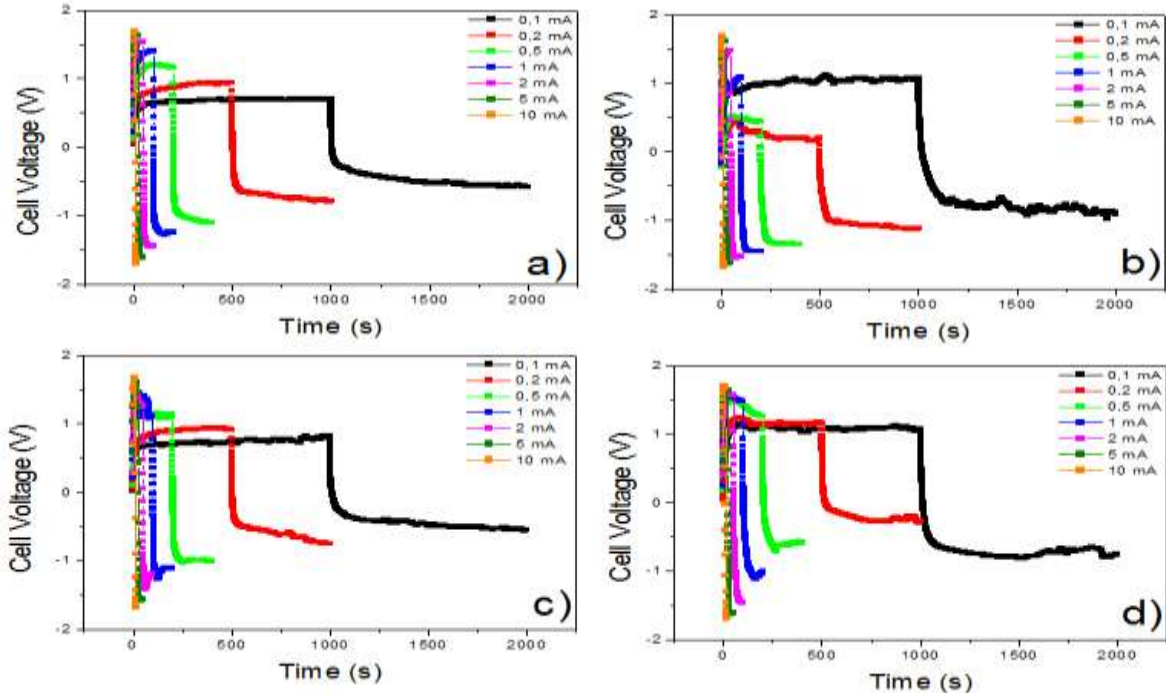


**Şekil 3.65.**  $[rGO]_0$  ve  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1:1$ ,  $1:2$ ,  $1:5$ ,  $1:10$ ; **a)** CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı, **b)** Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.

Şekil 3.65a ve b de ise DV ile elde edilen spesifik kapasitans sonuçları ile tarama hızı değişimi ve Ragon grafiği verilmiştir. DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp} = 1085.22 Fg^{-1}$  ile  $rGO/Ag/PPy$  nanokompoziti için  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/5$  oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlar,  $rGO$ 'a göre  $C_{sp} = 93.16 Fg^{-1}$  ve  $GO$ 'a göre  $C_{sp} = 45.16 Fg^{-1}$  gibi oldukça yüksek değerlerdir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/1$  için  $C_{sp} = 330.73 Fg^{-1}$ ,  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/2$  için  $C_{sp} = 362.44 Fg^{-1}$ ,  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/10$  için  $C_{sp} = 279.21 Fg^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Kullanılan pellet ağırlıkları ise  $GO$ ,  $rGO$  ve nanokompozit için  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/1$ ,  $1/2$ ,  $1/5$  ve  $1/10$  için sırasıyla 17.2, 23, 8, 7.3, 14.5 ve 7.4 mg'dır (Şekil 3.65a).

En yüksek enerji yoğunluğu  $E = 32.92 Whkg^{-1}$  ile  $4 mVs^{-1}$  tarama hızında  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/5$  için elde edilirken en yüksek güç yoğunluğu ise  $P = 32873.97 Wkg^{-1}$  ile yine  $[rGO]_0/[PPy]_0 = 1/2$  nanokompoziti için elde edilmiştir (Şekil 3.65b).

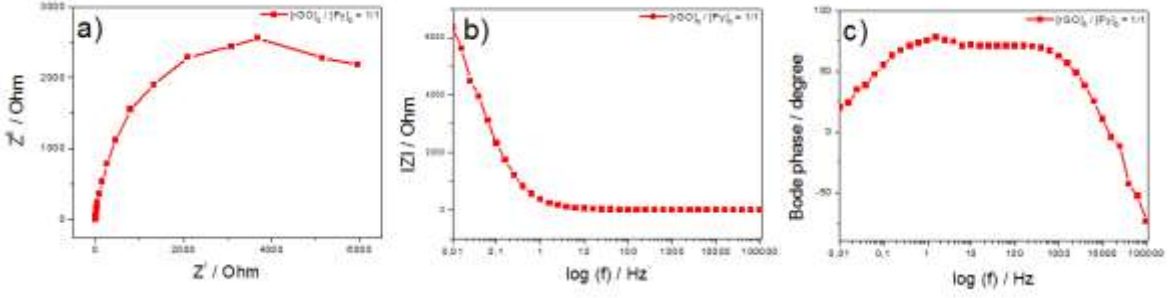
### 3.5.6. $rGO/Ag/PPy$ CC analizi



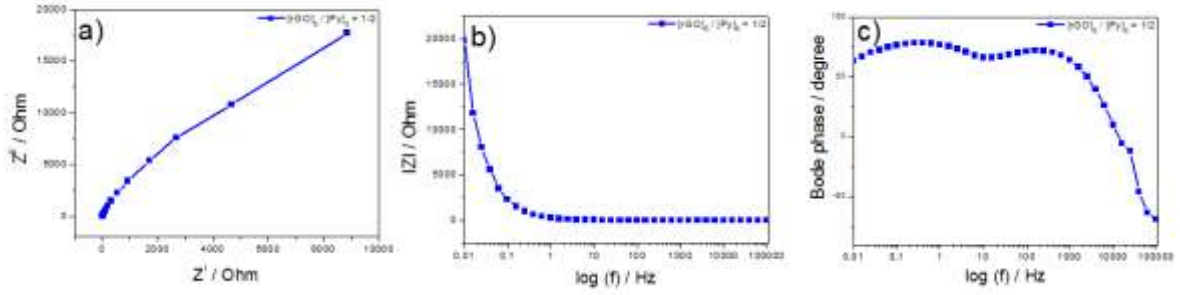
**Şekil.3.66.** rGO/Ag/PPy'in farklı oranlarda (1:1,1:2,1:5,1:10) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde CC ölçümleri. **a)** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub>=1:1 , **b)** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:2 , **c)** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:5 , **d)** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:10.

Galvanostatik yükleme/boşalma eğrilerinden elde edilen sabit akımdaki kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans C<sub>sp</sub>= 16.15 Fg<sup>-1</sup> ile 0.1 mA sabit akımda [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:10 oranında elde edilmiştir (Şekil 3.66).

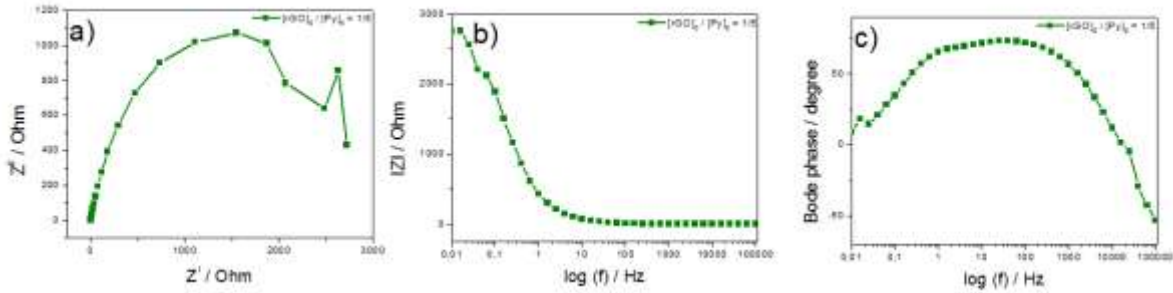
### 3.5.7. rGO/PPy EIS analizi



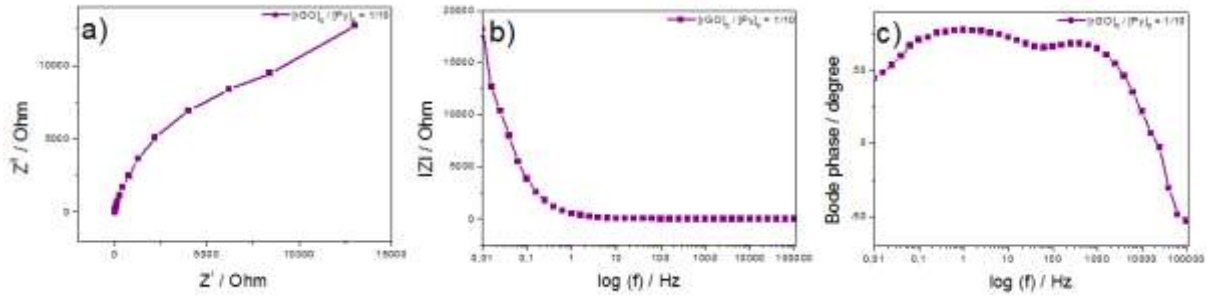
**Şekil.3.67.** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:1 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



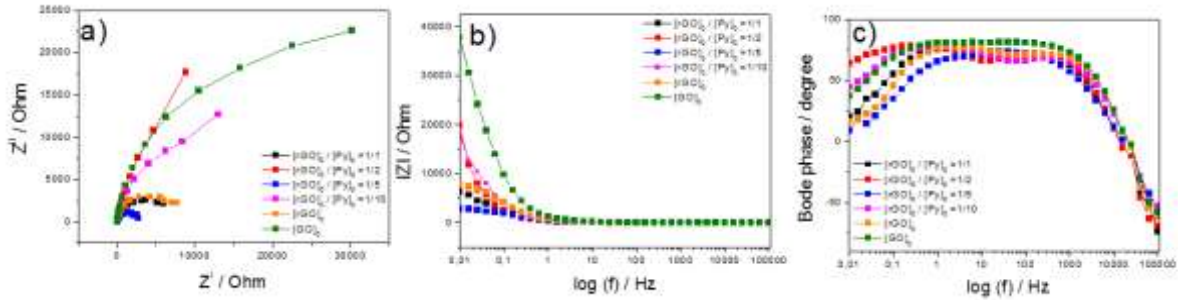
**Şekil. 3.68.** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:2 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil. 3.69.** [rGO]<sub>0</sub> / [Py]<sub>0</sub> =1:5 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)**Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil. 3.70.**  $[rGO]_0/[Py]_0=1:10$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



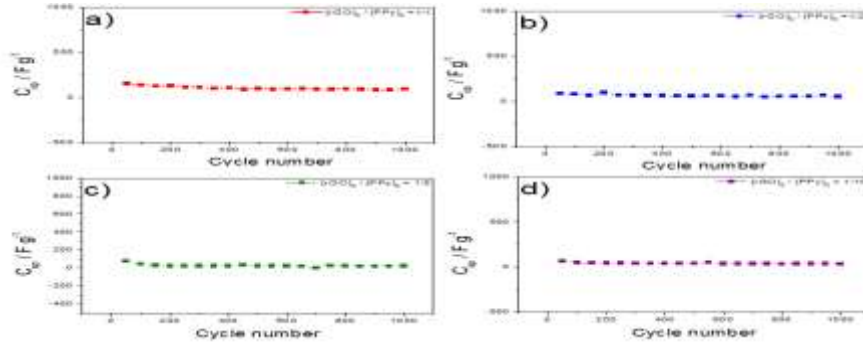
**Şekil. 3.71.**  $[GO]_0$ ,  $[rGO]_0$ ,  $[rGO]_0/[Py]_0=1:1$ ,  $1:2$ ,  $1:5$ ,  $1:10$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.

**Tablo. 3.14.** GO , rGO,  $[rGO]_0/[Py]_0=1:1,1:2, 1:5, 1:10,1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

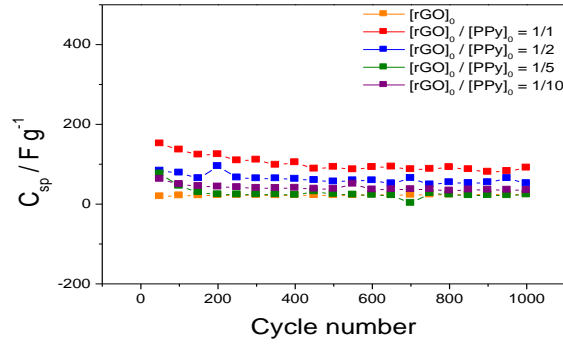
Malzemeler	$C_{sp} / mF$	$C_{dl} / mF$	$\Theta$ (Faz Açısı)/Derece
Grafen Oksit (GO)	0.698	0.915	$82.39^\circ$ (1.54 Hz)
Grafen (rGO)	7.08	2.66	$78.59^\circ$ (1.58 Hz)
$[rGO]_0/[Py]_0=1/1$	7.36	2.35	$79.57^\circ$ (1.51 Hz)
$[rGO]_0/[Py]_0=1/2$	0.89	38.5	$78.72^\circ$ (0.34 Hz)
$[rGO]_0/[Py]_0=1/5$	37.46	2.39	$73.56^\circ$ (70.88 Hz)
$[rGO]_0/[Py]_0=1/10$	1.25	2.23	$79.13^\circ$ (1.04 Hz)

rGO/Ag/PPy nanokompozitinin Nyquist grafiğinden elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=37.46$  mF ile  $[rGO]_0/[Py]_0=1/5$  oranında elde edilirken Bode-magnitude grafiğinden elde edilen en yüksek çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl}=38.5$  mF ile  $[rGO]_0/[Py]_0=1/2$  oranında elde edilmiştir. rGO/Ag/PPy'ün Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\Theta=79.57^\circ$  (1.51 Hz frekansta) ile  $[rGO]_0/[Py]_0=1/1$  oranında elde edilmiştir (Şekil 3.67-3.71 ve Tablo 3.14).

### 3.5.8. rGO/PPy Stabilite analizi



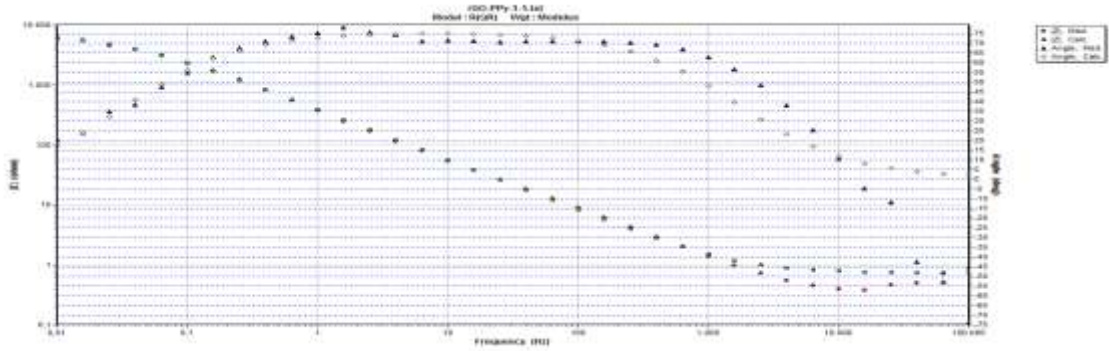
**Şekil. 3.72.**  $[rGO]_0 / [PPy]_0 = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.



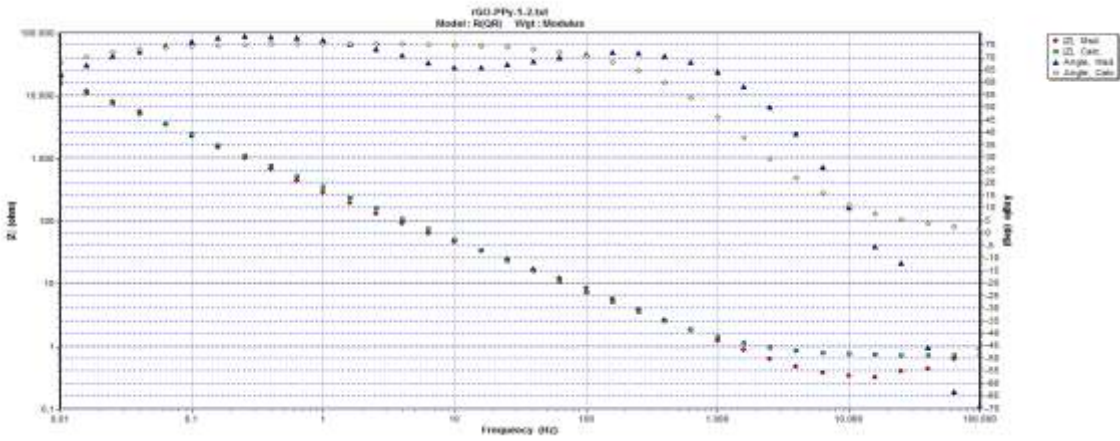
**Şekil. 3.73.** rGO,  $[rGO]_0 / [PPy]_0 = 1:1, 1:2, 1:5, 1:10$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

Stabilite ölçümleri  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası rGO/Ag/PPy nanokompozitinde spesifik kapasitansında bir önemli bir düşüş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.72 & 3.73). rGO/Ag/PPy nanokompozitinde başlangıç monomer konsantrasyon oranı  $[rGO]_0 / [PPy]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$  ve  $1/10$  için kapasitif koruma sırasıyla %60, %61.85, %28.15 ve %54.46 olarak elde edilmiştir.

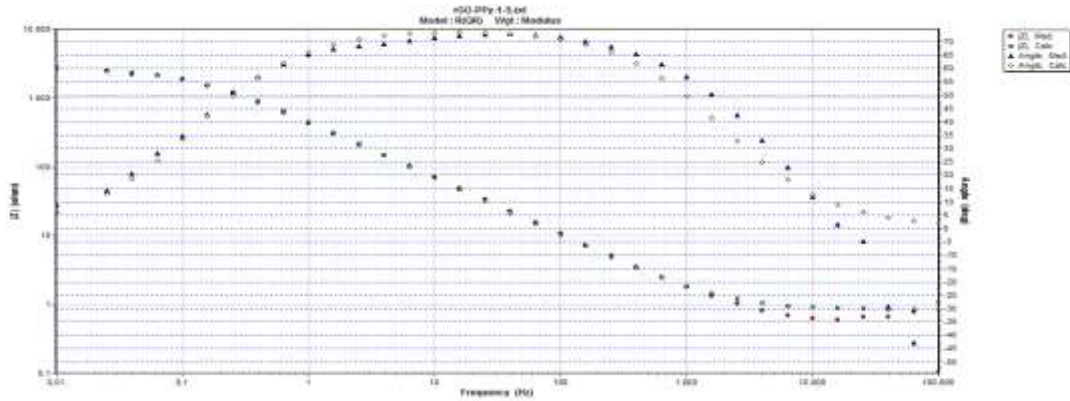
### 3.5.9. rGO/Ag/PPy Devre analizi



Şekil. 3.74.  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:1$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.

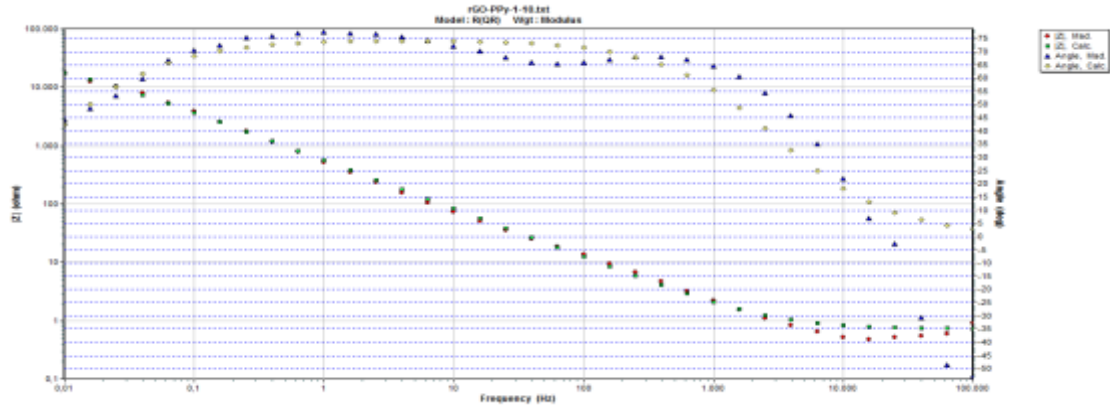


Şekil. 3.75.  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:2$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



Şekil. 3.76.  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 1:5$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.





Şekil. 3.77.  $[rGO]_0 / [Py]_0 = 10$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.

Tablo. 3.15. GO, rGO,  $[rGO]_0/[Py]_0=1:1, 1:2, 1:5, 1:10$  devre ölçümünün sonuçları.

Malzemeler	$R_1$ (ohm)	CPE	Freq. Power, n	$R_2$ (ohm)
Grafen Oksit (GO)	0.7415	0.0001472	0,9111	$4.64110 \times 10^{-4}$
Grafen (rGO)	0.7114	0.0002889	0.8633	8143
$[rGO]_0/[Py]_0=1/1$	0.7313	0.0005327	0.8451	6827
$[rGO]_0/[Py]_0=1/2$	0.7151	0.0006073	0.8407	$1.145 \times 10^5$
$[rGO]_0/[Py]_0=1/5$	0.8386	0.0004437	0.8396	2730
$[rGO]_0/[Py]_0=1/10$	0.7215	0.0003874	0.8295	$3.219 \times 10^4$

rGO/Ag/PPy nanokompozitine ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.74 & 3.77). Bode-magnitude grafiği sonuçları göstermiştir ki, teorik ve deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametreleri sonuçları Tablo 3.15 de verilmiştir.

### 3.6. rGO/Ag/PTh sentezi ve karakterizasyonu

#### 3.6.1.PTh , PTh için Grafen ve rGO/Ag/PTh sentezi

#### 3.6.2. PoliTiyoferin sentezi

1 g Tiyofen (Th) monomeri 10 ml kloroform içine konularak 30 dakika A çözeltisi oluşturmak üzere karıştırılır. 8 g  $FeCl_3$ , 50 ml kloroform içine eklenerek 30 dakika karıştırılır ve B çözeltisi elde edilir.  $FeCl_3$ 'ün molar oran 4:1 dir. Sonra B çözeltisi A çözeltisine eklenerek 6 saat süreyle 0-5 °C de kompleks C çözeltisi oluşturmak üzere karıştırılır. Sonrasında çözelti C vakum atmosferinde süzülür ve kurutulur. Süzülmüş katı madde 50 ml, 1 M HCl içine eklenir ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Karışım halindeki sistem tekrar süzülür ve deiyonize su ile yıkanır. Bu işlem sırasında 1 M HCl PTh'in saflaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Bu işlem katı madde renksiz olana kadar 3-4 kez tekrarlanır. Katı PTh tozu deiyonize su ile pH= 7 olana kadar yıkanır. Son olarak PTh tozu 60 °C de vakum atmosferinde 24 saat süreyle kurutulur (Zhao, 2013).

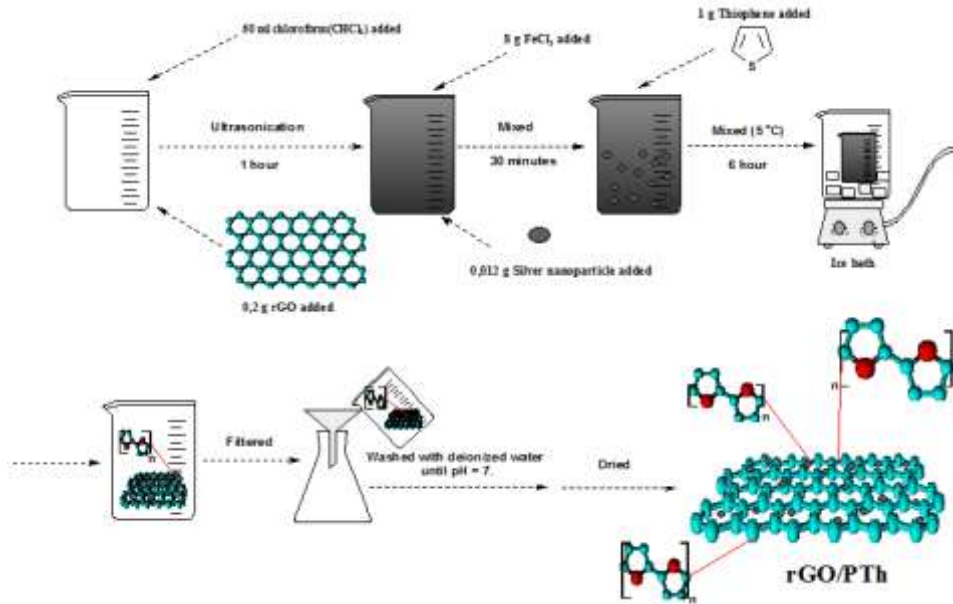
### 3.6.3.PTh için Grafenin hazırlanması

1 gram grafit tozu ve 0.5 g NaNO<sub>3</sub>, 23 ml, 18 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine eklenerek 15 dakika 0 °C de karıştırılır. 3.0 g KMnO<sub>4</sub> çözeltiye eklenir ve 1 saat süreyle 5 °C de karıştırmaya devam edilir. Karışım 30 dakika, 35 °C de karıştırılır. Sonrasında karışım buz-su karışımı altında, deiyonize su ile 50 ml ye dilute edilir. Sonrasında 10 ml, %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi eklenir. Çözeltinin rengi açık sarı renge dönüşür. Karışımdaki katmanlaşmış kısım çıkarılarak 100 ml etanol ile 30 dakika ultrasonikasyon uygulanır. 50 ml amonyak ve 50 ml hidrazin hidrat çözeltiye eklenerek ultrasonikasyon altında 10 dakika karışması sağlanır. Sonrasında, karışım 90 °C de 1 saat geri soğutucu uygulanır. Sonra karışım sunction süzme ile etanol, deiyonize su ile sırasıyla yıkanır. Son olarak, 60 °C de 12 saat süreyle vakum atmosferinde kurutulur (Zhao, 2013).

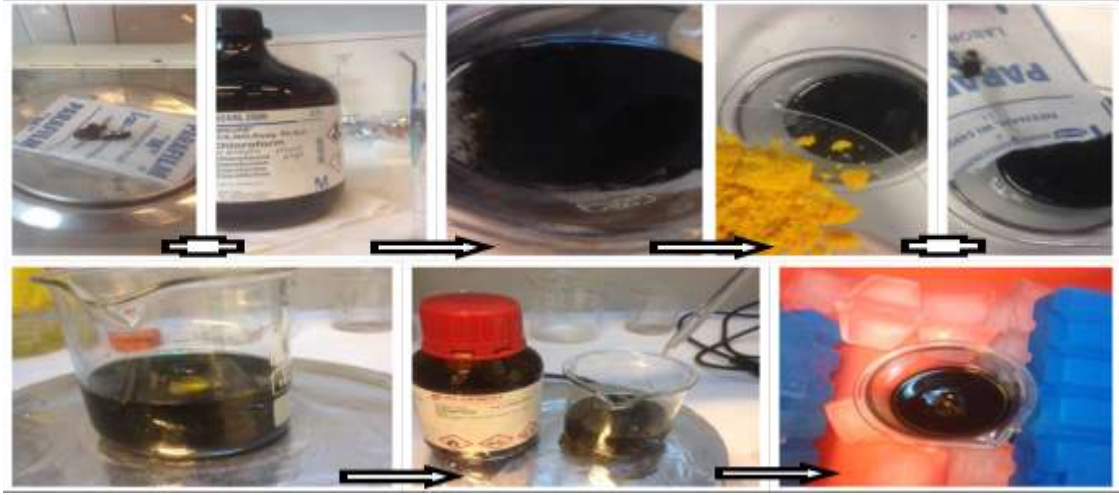
Hazırlanan rGO, daha önce rGO/Ag/PPy nanokompozit sentezinin karakterizasyon kısmında verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

### 3.6.4. rGO/Ag/PTh nanokompozitinin hazırlanması

0.2 g grafen, 50 ml kloroform içine eklenerek 1 saat süresince ultrasonikasyona uygulanır. 8 g FeCl<sub>3</sub> ve 0.012 g Ag nanopartikül karışıma eklenerek 30 dakika karışması sağlanır. 1 g Th monomeri çözeltiye eklenir ve 5 °C de 6 saat süreyle karıştırmaya devam edilir. Daha sonra çözelti süzülür. Daha sonra katı toz pH= 7 olana kadar deiyonize su ile yıkanır. Sonuçta, politiyofen/grafen tozu 60 °C de vakum atmosferi altında 24 saat kurutulma işlemi ile elde edilir. Grafen miktarını değiştirme ile rGO/Ag/PTh kompozitinin farklı kütle oranlarında (0.2, 0.3 ve 0.4) eldesi sağlanacaktır (Zhao, 2013).

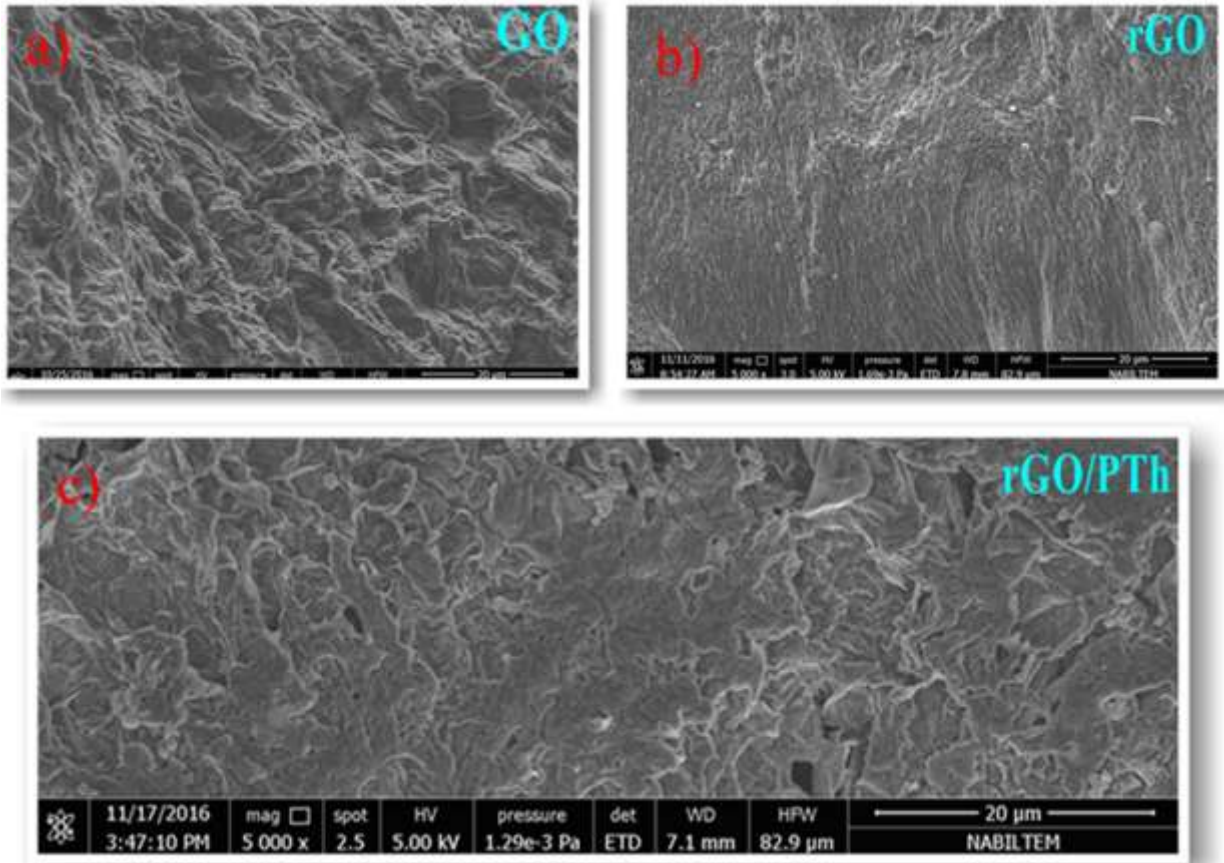


Şekil. 3.78. rGO/Ag/PTh'in aktif malzeme sentez basamakları.

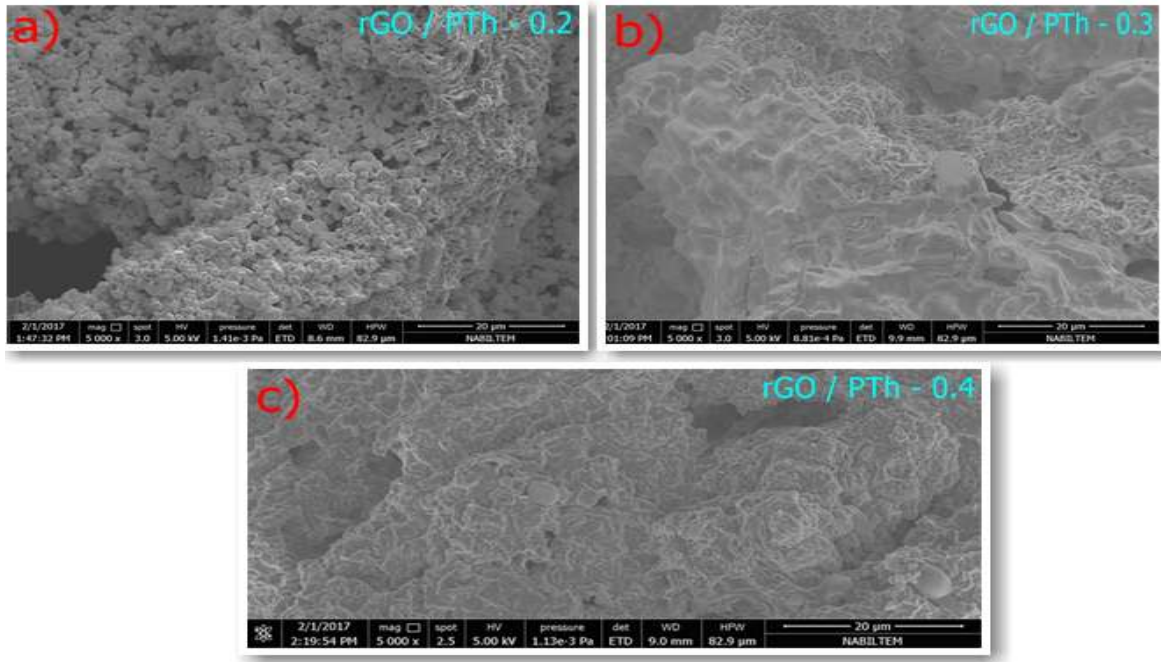


Şekil. 3.79. rGO/Ag/PTh'in sentezi deneylerinde yapılan aşamalar.

### 3.6.5. rGO/Ag/PTh SEM analizi



Şekil.3.80. rGO, GO ve rGO/Ag/PTh'in toplu SEM görüntüleri.



**Şekil.3.81.** rGO/Ag/PTh'in farklı (0.2, 0.3, 0.4) oranlarında SEM görüntüleri.

rGO'nun SEM görüntülerinde kabarık, hafif, tüy gibi buruşuk, kırışmış görüntü mevcutken, rGO/Ag/PTh nanokompozit SEM görüntülerinde PTh matrisi içinde rGO tabakaları gömülmüş bir durumdadır (Şekil 3.80c & 3.81).

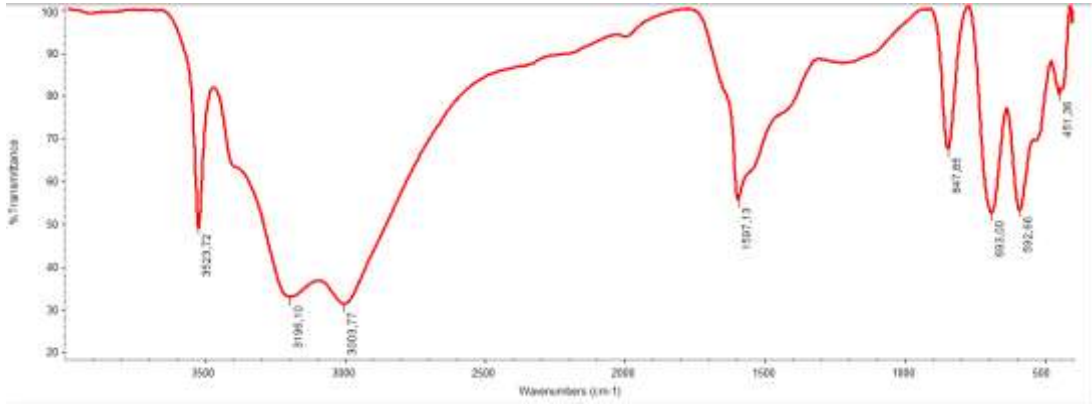
### 3.6.6. rGO/Ag/PTh EDX analizi

**Tablo.3.16.** GO, rGO, rGO /Ag/PTh=0.2 için EDX sonuçları.

Elements	GO	rGO	rGO/Ag/PTh [GO] <sub>0</sub> /[Th] <sub>0</sub> = 0.2
C	22.05	52.64	30.11
N	3.38	47.36	----
O	73.65	----	29.80
S	0.93	----	0.79
Ag	----	----	39.30

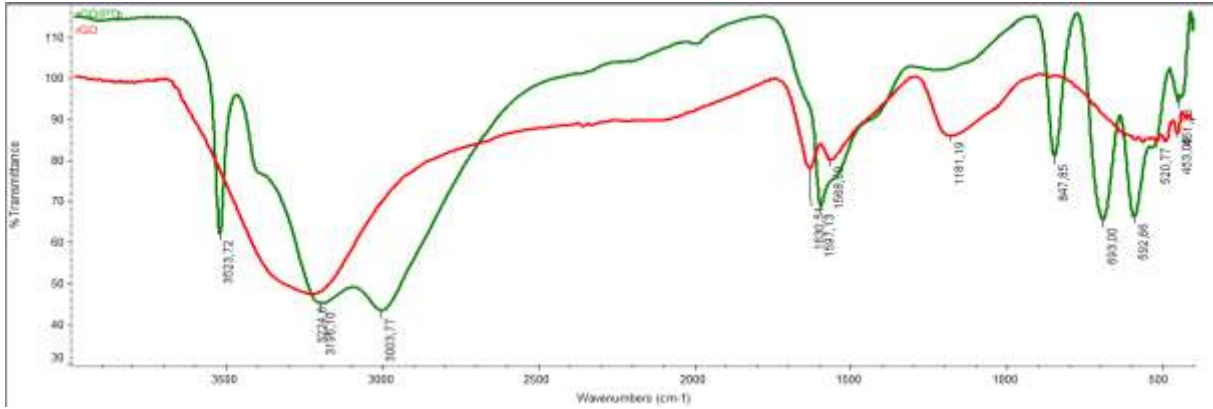
EDX analiz sonuçları ise rGO/Ag/PTh nanokompozitin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 3.16).

### 3.6.7. rGO/Ag/PTTh FTIR-ATR analizi

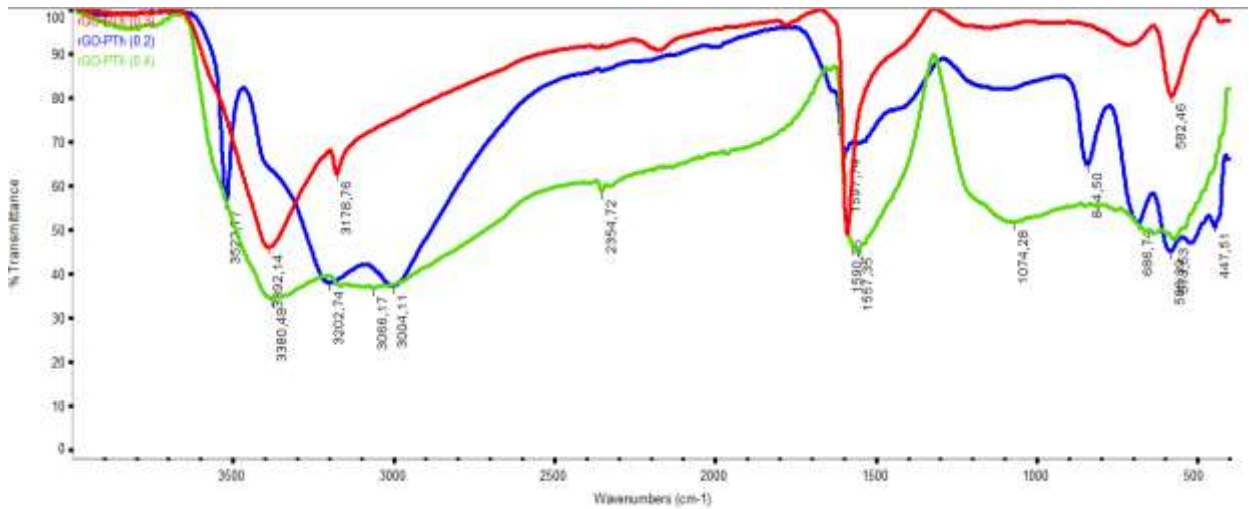


Şekil. 3.82. rGO/Ag/PTTh'nin FTIR-ATR görüntüleri.

rGO/PTTh FTIR-ATR görüntüsünde  $3198\text{ cm}^{-1}$  deki pik C-H str.,  $3003\text{ cm}^{-1}$  deki pik  $\text{CH}_2$  gruba aitken  $1597\text{ cm}^{-1}$  deki pik C-C str. vibrasyonu pikleridir (Kalyani, 2016).

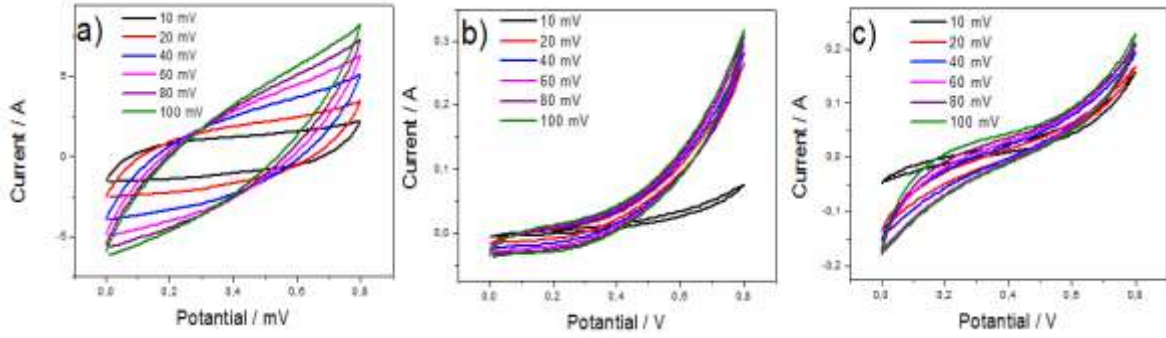


Şekil.3.83. rGO ve rGO/Ag/PTTh'nin FTIR-ATR görüntüleri.



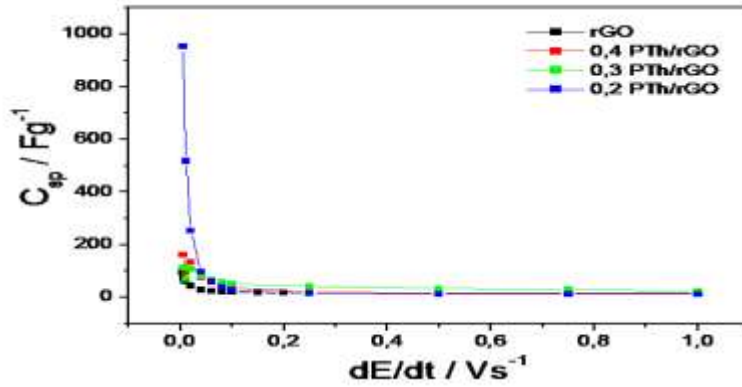
Şekil.3.84. rGO/Ag/PTTh'nin (0.2, 0.3, 0.4) oranlarında FTIR-ATR görüntüleri.

### 3.6.8. rGO/Ag/PTh CV analizi



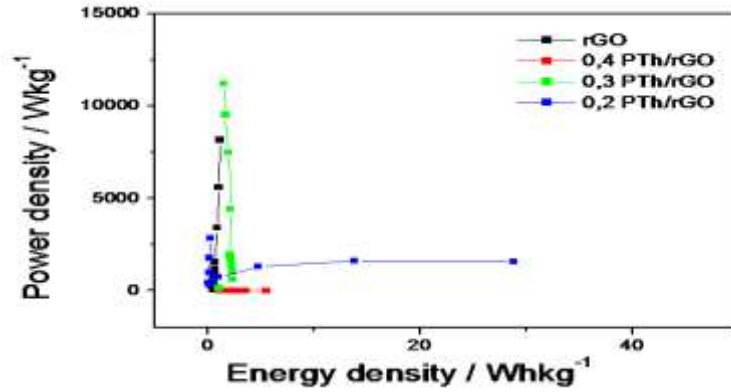
**Şekil.3.85.** rGO/Ag/PTh (0.2, 0.3, 0.4) oranlarının 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 10 mVs<sup>-1</sup>-100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında alınan CV ölçümleri. **a)** [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.2, **b)** [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.3, **c)** [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.4.

DV ile rGO/Ag/PTh nanokompozitinin [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.2, 0.3, ve 0.4 oranlarında 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında (10, 20, 40, 60, 80, 100, mVs<sup>-1</sup>) süperkapasitör cihaz ile 2 elektrotlu olarak ölçüm sonuçları Şekil 3.85'te verilmiştir.



**Şekil.3.86.** rGO, ve [rGO]<sub>0</sub> / [Th]<sub>0</sub> =0.2, 0.3, 0.4; CV metoduyla Tarama hızına karşı spesifik kapasitans performansı.

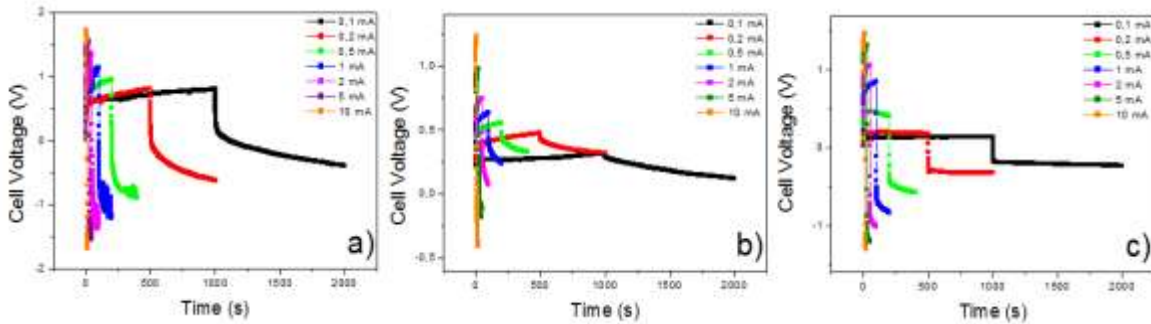
Şekil 3.86 da ise DV ile elde edilen spesifik kapasitans sonuçları ile tarama hızı değişimi grafiği verilmiştir. DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 953.13 \text{ Fg}^{-1}$  ile rGO/Ag/PTh nanokompoziti için [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.2 oranında elde edilmiştir. rGO/Ag/PTh nanokompoziti için elde edilen bu sonuç, rGO'a göre  $C_{sp}= 93.16 \text{ Fg}^{-1}$  ve GO'a göre  $C_{sp}= 45.16 \text{ Fg}^{-1}$  gibi oldukça yüksek değerdedir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.3 için  $C_{sp}= 120.83 \text{ Fg}^{-1}$ , [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.4 için  $C_{sp}= 161.91 \text{ Fg}^{-1}$ , olarak elde edilmiştir. Kullanılan pellet ağırlıkları ise GO, rGO ve nanokompozit için [rGO]<sub>0</sub>/[Th]<sub>0</sub>= 0.2, 0.3, ve 0.4 için sırasıyla 17.2, 23, 30, 5, ve 20 mg dır (Şekil 3.86).



**Şekil.3.87.** rGO ve  $[rGO]_0/[Th]_0 = 0.2, 0.3, 0.4$ ; Enerji yoğunluğu ve Güç yoğunluğu grafikleri.

En yüksek enerji yoğunluğu  $E=28.68 \text{ Whkg}^{-1}$  ile  $4 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $[rGO]_0/[Th]_0= 0.2$  için elde edilirken en yüksek güç yoğunluğu ise  $P= 11304.5 \text{ Wkg}^{-1}$  ile yine  $[rGO]_0/[Th]_0= 0.3$  nanokompoziti için elde edilmiştir.

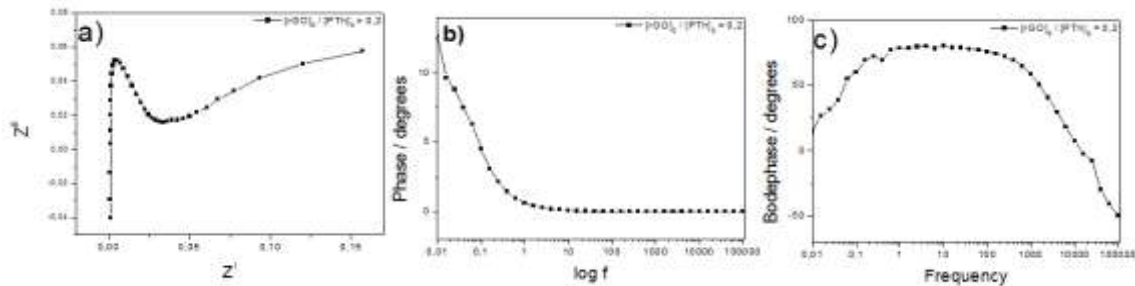
### 3.6.9. rGO/Ag/PTh CC analizi



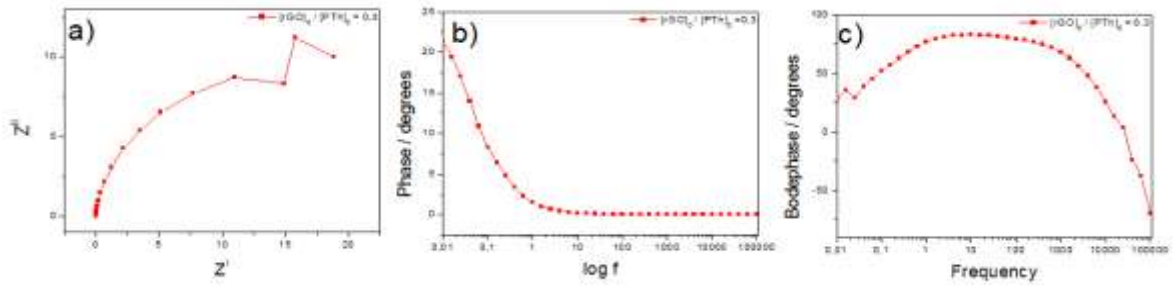
**Şekil.3.88.**  $[rGO]_0/[Th]_0 = 0.2, 0.3, 0.4$ , 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde CC ölçümleri. **a)**  $[rGO]_0/[Th]_0=0.2$  , **b)**  $[rGO]_0/[Th]_0=0.3$ , **c)**  $[rGO]_0/[Th]_0=0.4$ .

Galvanostatik yükleme/boşalma eğrilerinden elde edilen sabit akımdaki kapasitans sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 904 \text{ Fg}^{-1}$  ile 10 mA sabit akımda  $[rGO]_0/[Th]_0=0.3$  oranında elde edilmiştir (Şekil 3.88).

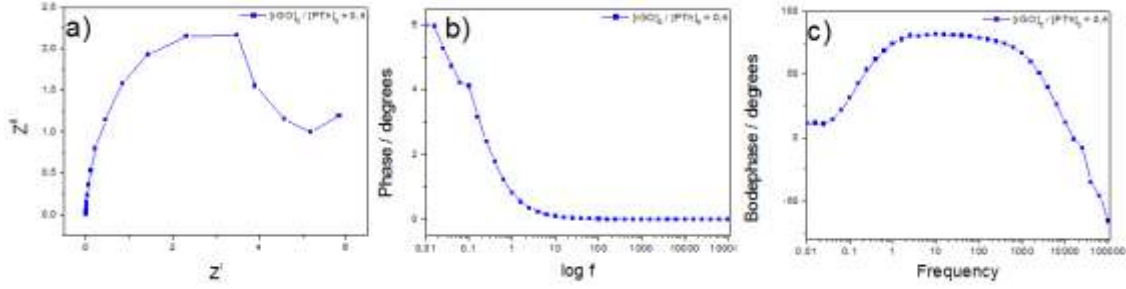
### 3.6.10. rGO/Ag/PTh EIS analizi



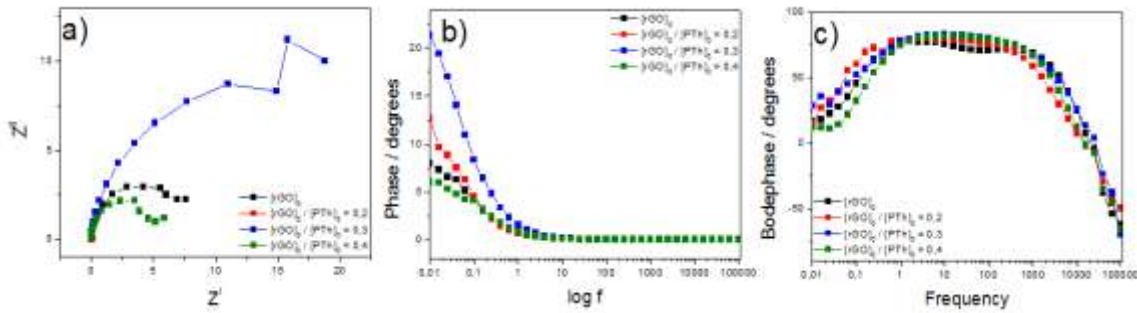
**Şekil.3.89.**  $[rGO]_0/[Th]_0=0,2$  1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil.3.90.**  $[rGO]_0/[Th]_0=0,3$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil.3.91.**  $[rGO]_0/[Th]_0=0,4$  1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.



**Şekil.3.92.** rGO,  $[rGO]_0/[Th]_0=0,2, 0,3, 0,4, 1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü. **a)** Nyquist grafiği , **b)** Bode Magnitude grafiği , **c)** Bode Faz grafiği.

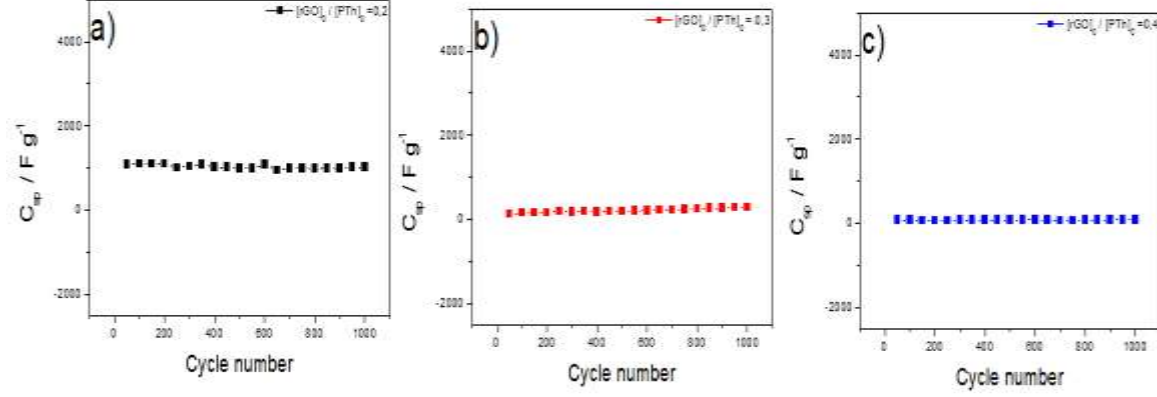
**Tablo.3.17.** GO, rGO,  $[rGO]_0/[Th]_0=0,2, 0,3, 0,4, 1$  M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 0.01-100.000 Hz 'de alınan EIS ölçümü sonuçları.

Malzemeler	$C_{sp}$ / mF	$C_{dl}$ / mF	$\Theta$ (Faz Açısı)/Derece
Grafen Oksit (GO)	0.698	0.915	$82.39^\circ$ (1.54 Hz)
Grafen (rGO)	7.08	2.66	$78.59^\circ$ (1.58 Hz)
$[rGO]_0/[Th]_0 = 0.2$	276.3	1.40	$81.91^\circ$ (10.33 Hz)
$[rGO]_0/[Th]_0 = 0.3$	1.58	0.71	$83.52^\circ$ (9.39 Hz)
$[rGO]_0/[Th]_0 = 0.4$	13.38	1.00	$82.26^\circ$ (11.36 Hz)

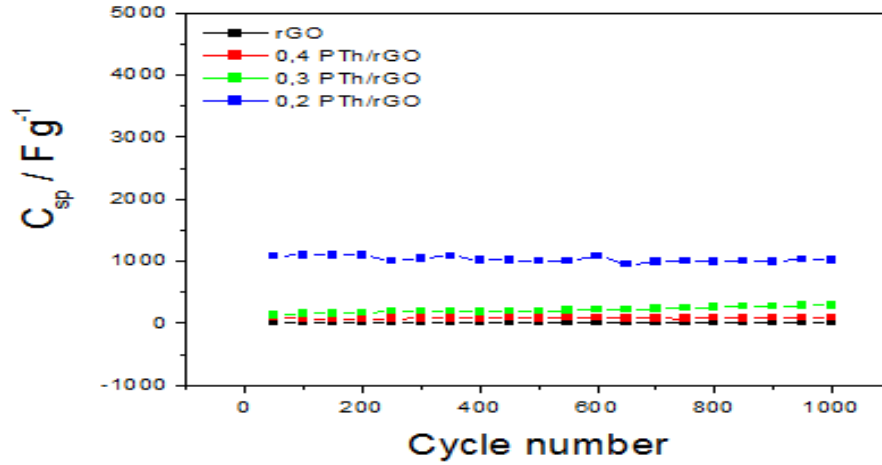


rGO/Ag/PTh nanokompozitinin Nyquist grafiğinden elde edilen en yüksek spesifik kapasitans değeri  $C_{sp}=276.3$  mF ile  $[rGO]_0/[Th]_0=0.2$  oranında elde edilirken Bode-magnitide grafiğinden elde edilen en yüksek çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl}=2.66$  mF ile rGO için elde edilmiştir. rGO/Ag/PTh'in Bode-faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\Theta=83.52^\circ$  (9.39 Hz frekansta) ile  $[rGO]_0/[Th]_0=0.3$  oranında elde edilmiştir (Şekil 3.89-3.92 ve Tablo 3.17).

### 3.6.11. rGO/Ag/PTh Stabilite analizi



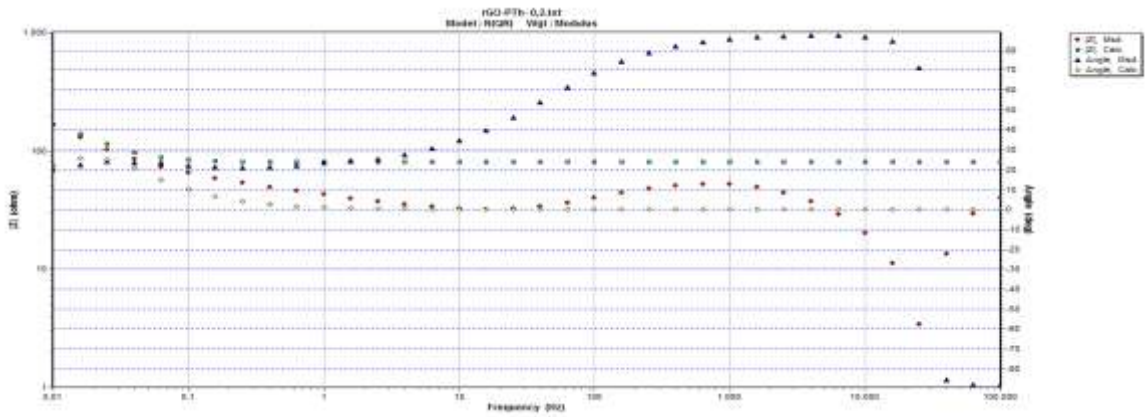
**Şekil.3.93.**  $[rGO]_0 / [Th]_0 = 0.2, 0.3, 0.4$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.



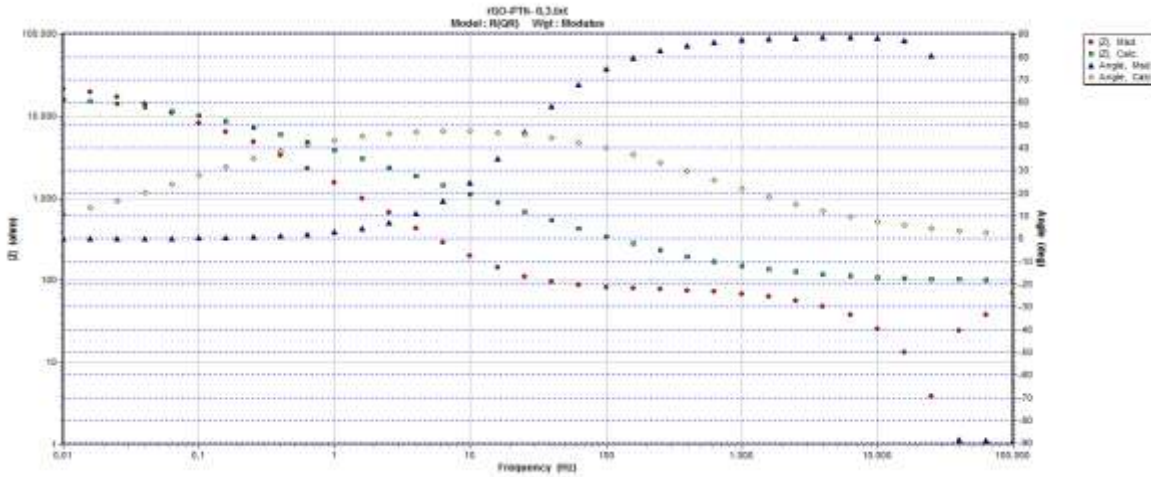
**Şekil.3.94.** rGO,  $[rGO]_0 / [Th]_0 = 0.2, 0.3, 0.4$ , 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 1000 döngülü stabilite ölçümü.

Stabilite ölçümleri  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında DV yöntemi ile her 50 döngü sonrası Denklem 1 kullanılarak 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 2 elektrotlu süperkapasitör cihaz kullanılarak elde edildi. 1000 döngü sonrası rGO/Ag/PTh nanokompozitinde spesifik kapasitansında bir önemli bir düşüş olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 3.93 & 3.94).

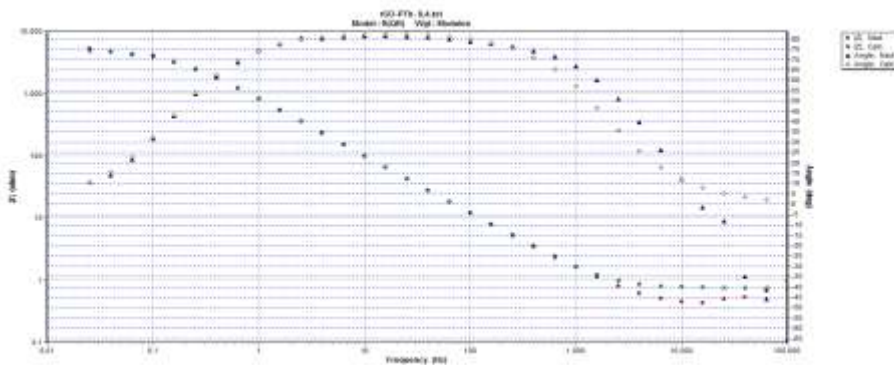
### 3.6.12. rGO/Ag/PTh Devre analizi



**Şekil.3.95.**  $[rGO]_0 / [Th]_0 = 0.2$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



**Şekil.3.96.**  $[rGO]_0 / [Th]_0 = 0.3$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.



**Şekil.3.97.**  $[rGO]_0 / [Th]_0 = 0.4$  devre analizi grafikleri. Bode magnitude – Bode faz grafiği.

**Tablo. 3.18.** GO, rGO, [rGO]<sub>o</sub>/[Th]<sub>o</sub>=0.2, 0.3, 0.4 devre ölçümünün sonuçları.

Malzemeler	R <sub>1</sub> (ohm)	CPE	Freq. Power, n	R <sub>2</sub> (ohm)
Grafen Oksit (GO)	0.7415	0.0001472	0.9111	4.641.10 <sup>-4</sup>
Grafen (rGO)	0.7114	0.0002889	0.8633	8143
[rGO] <sub>o</sub> /[Th] <sub>o</sub> = 0.2	80.59	0.1073	1.0	126.3
[rGO] <sub>o</sub> /[Th] <sub>o</sub> = 0.3	97.64	7.708.10 <sup>-5</sup>	0.5967	1.871.10 <sup>4</sup>
[rGO] <sub>o</sub> /[Th] <sub>o</sub> = 0.4	7.529	0.0002081	0.931	5045

rGO/Ag/PTh nanokompozitine ait teorik ve deneysel veriler R(QR) Randles devresinde simule edilmiştir (Şekil 3.95 & 3.97). Bode-magnitude grafiği sonuçları göstermiştir ki, teorik ve deneysel veriler çok iyi fit etmektedir. Devre parametreleri sonuçları Tablo 3.18' de verilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Taşınabilir enerji depolama aygıtlarına olan talepteki artıştan dolayı lityum pillerine ve süperkapasitörlere olan ilgiler artmış ve araştırmalar artmıştır. Bu amaçla sunduğumuz ve NKU BAP birimi tarafından desteklenen projemizin final raporu çerçevesinde rGO/Ag/PEDOT, rGO/Ag/PPy ve rGO/Ag/PTh nanokompozit filmlerin sentezleri, karakterizasyonları (SEM-EDX, FTIR-ATR) ve superkapasitör davranışları 2 elektrot sistemli simetrik süperkapasitör cihazlar yapılarak çalışılmıştır. Elektrokimyasal kapasitans performansları DV, CC ve EIS metodlarıyla karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Stabilitate testleri ve uygun devre analizleri ile sonuçlar irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan rGO/Ag/PEDOT nanokompoziti için DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 612.69 \text{ Fg}^{-1}$  ile rGO/Ag/PEDOT nanokompoziti için  $[GO]_o/[EDOT]_o= 1/1$  oranında elde edilmiştir. Bu sonuçlar PEDOT'a göre  $C_{sp}=65.56 \text{ Fg}^{-1}$ , rGO'a göre  $C_{sp}= 93.16 \text{ Fg}^{-1}$  ve GO'a göre  $C_{sp}= 45.16 \text{ Fg}^{-1}$  gibi oldukça yüksek değerlerdir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise  $[GO]_o/[EDOT]_o= 1/10$  için  $C_{sp}= 588.88 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[GO]_o/[EDOT]_o= 1/2$  için  $C_{sp}= 203.91 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[GO]_o/[EDOT]_o= 1/5$  için  $C_{sp}= 110.90 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. rGO/Ag/PPy nanokompoziti için DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 1085.22 \text{ Fg}^{-1}$  ile rGO/Ag/PPy nanokompoziti için  $[rGO]_o/[Py]_o= 1/5$  oranında elde edilmiştir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise  $[rGO]_o/[Py]_o= 1/1$  için  $C_{sp}= 330.73 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[rGO]_o/[Py]_o= 1/2$  için  $C_{sp}= 362.44 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[rGO]_o/[Py]_o= 1/10$  için  $C_{sp}= 279.21 \text{ Fg}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. rGO/Ag/PTh nanokompoziti için DV analiz sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 953.13 \text{ Fg}^{-1}$  ile rGO/Ag/PTh nanokompoziti için  $[rGO]_o/[Th]_o= 0.2$  oranında elde edilmiştir. Diğer nanokompozit spesifik kapasitans sonuçları ise  $[rGO]_o/[Th]_o= 0.3$  için  $C_{sp}= 120.83 \text{ Fg}^{-1}$ ,  $[rGO]_o/[Th]_o= 0.4$  için  $C_{sp}= 161.91 \text{ Fg}^{-1}$ , olarak elde edilmiştir.

#### Projeden elde edilen ve hazırlanan Çalışmalar

- 1- **Ates, M.**, Caliskan, S., Ozten, E., rGO/PTh nanocomposite synthesis and its Supercapacitor Performances, (Oral presentation), 3rd International Conference on New Trends in Chemistry, 26-30-April 2017, Helsinki, FINLAND.
- 2- **Ates, M.**, Caliskan, S., Ozten, E., rGO/PEDOT nanocomposite synthesis and Supercapacitor Applications, (Oral presentation), 3rd International Conference on New Trends in Chemistry, 26-30-April 2017, Helsinki, FINLAND.
- 3- **Ates, M.**, Supercapacitor behaviors of carbon based nanomaterials, (Plenary presentation), 3rd International Symposium on Biomaterials & Biosensors, 22-26-April 2017, Sentido Lykia Resort, Oludeniz, Fethiye, TURKEY.
- 4- **Ates, M.**, Caliskan, S., Ozten, E., Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Ag nanoparticle/graphene as a symmetric device for supercapacitors, Hazırlanıyor (2017).
- 5- **Ates, M.**, Caliskan, S., Ozten, E., Polypyrrole/Ag nanoparticle/graphene nanocomposites as a symmetric device for supercapacitors, Hazırlanıyor (2017).
- 6- **Ates, M.**, Caliskan, S., Ozten, E., Reduced graphene oxide/Ag nanoparticle/Polythiophene nanocomposites as a symmetric device for supercapacitors, Hazırlanıyor (2017).

## 5. KAYNAKLAR

Aghili, Z., Nasirizadeh, N., Divsalar, A., Shoeibi, S., Yaghmaei, P., A nanobiosensor composed of exfoliated graphene oxide and gold nano-urchins, for detection of GMO products, *Biosensors and Bioelectronics*, 95, 72-80, 2017.

Ates, M., Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces, *Progress in Organic Coatings*, 71, 1-10, 2011.

Ates, M., Cinar, D., Caliskan, S., Gecgel, U., Uner, O., Bayrak, Y., Candan, I., Active carbon/graphene hydrogel nanocomposites as a symmetric device for supercapacitors, *Fullerenes nanotubes and carbon Nanostructures*, 24(7), 427-434, 2016.

Ates, M., Uludag, N., Sarac, A.S., Electrochemical impedance of poly(9-tosyl 9H-carbazole-co-pyrrole) electrocoated carbon fiber, *Materials Chemistry and Physics* 127, 120-127, 2011.

Ates, M., Uludag, N., Sarac, A.S., Synthesis of 2-(9H-carbazole-9-yl)ethyl methacrylate: electrochemical impedance spectroscopic study of poly(2-(9H-carbazole-9-yl)ethyl methacrylate) on carbon fiber, *Journal of Applied Polymer Science* 121, 3475–3482, 2011.

Baghaei, B., Saeb, M.R., Jafari, S.H., Khonakdar, H.A., Rezaee, B., Goodarzi, V., Mohammadi, Y., Modeling and closed-loop control of particle size and initial burst of PLGA biodegradable nanoparticles for targeted drug delivery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (33), Article number: 45145, 2017.

Bae, J., Park, J.Y., Kwon, O.S., Lee, C.S., Energy efficient capacitors based on graphene / conducting polymer hybrids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51,1-11, 2017.

Baibarac, M., Lira-Cantu, M., Oro Sol, J., Baltog, I., Casan-Pastor, N., Gomez-Romero, P., Poly(*N*-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries, *Compos. Sci. Technol.* 67, 2556-2563, 2007.

Babakhani, B., Ivey, D.G., Improved capacitive behavior of electrochemically synthesized Mn oxide/PEDOT electrodes utilized as electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 55, 4014-4024, 2010.

Bereket, G., Duran, B., Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(*m*-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution, *Prog. Org. Coat.* 64, 57–66, 2009.

Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N.S., Bogdanoff, P., Pereira, E.C., Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporous in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 2287-2298, 2000.

Brotherston, I.D., Mudigonda, D.S.K., Osborn, J.M., Belk, J., Chen, J., Loveday, D.C., Boehme, J.L., Ferraris, J.P., Meeker, D.L., Tailoring the electrochromic properties of devices via polymer blends, copolymers, laminates and patterns, *Electrochim. Acta* 44, 2993–3004, 1999.

Bisquert, J., A. Compte, Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, *J. Electroanal. Chem.* 499, 112-120, 2001.

Bourlinos, A.B., Guornis, D., Petridis, D., Szabo, T., Szeri, A., Dekany, I., Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, *Langmuir*, 19(15), 6050-6055, 2003.

Carlberg, J.C., Inganas, O., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as electrode material in electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 144, L61-L64, 1997.

Chao, S., Wrighton, M.S., Solid-state microelectrochemistry-electrical characteristics of a solid-state microelectrochemical transistor based on poly(3-methylthiophene), *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2197-2199, 1987.

Changa, C.C., Her, L.J., Hong, J.L., Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery, *Electrochim. Acta* 50, 4461–4468, 2005.

Chen, W., Li, C.M., Chen, P., Sun, C.Q., Electrosynthesis and characterization of polypyrrole/Au nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 52, 1082-1086, 2006.

Chen J., Jia C., Wan Z., Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor, *Synthetic Metals*, 189, 69-76, 2014.

Cho, S., Lee, S.B., Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism and application, *Accounts of Chemical Research* 41, 699-707, 2008.

Das A.K., Karan S.K., Khatua B.B., High energy density ternary composite electrode material based on polyaniline (PANI), molybdenum trioxide ( $\text{MoO}_3$ ) and graphene nanoplatelets (GNP) prepared by sono-chemical method and their synergistic contributions in superior supercapacitive performance, *Electrochim. Acta*, 180, 1-15, 2015.

Dhibar S, Sahoo S, Das CK., Fabrication of Transition-Metal-Doped Polypyrrole/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 554-562, 2013.

Duab, X., Wang, Z., Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films, *Electrochim. Acta*, 48, 1713-1717, 2003.

Duan, B.C., Wang, W.K., Zhao, H.L., Xu, B., Yuan, K.G., Yang, Y.S., Nano-Sn/mesoporous carbon parasitic composite as advanced anode material for lithium-ion battery, *J. Electrochem. Soc.*, 159(12), A2092-A2095, 2012.

Fall, M., Diagne, A.A., Dieng, M.M., Deflorian, F., Rossi, S., Bonora, P.L., Della Volpe, C., Aaron, J.J., Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous  $\text{LiClO}_4$  solutions, *Synth. Metals*, 155, 569–575, 2005.

Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C., Bradley, D.C., Dossantos, D.A., Bredas, J.L., Lögdlund, M., Saleneck, W.R., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature* 397, 121-128, 1999.

Feast, W.J., Tsibouklis, J., Pouver, K.L., Groenendaal, L., Meijer, E.W., Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers, *Polymer* 37, 5017-5047, 1996.

Feliu, V., Gonzalez, J.A., Andrade, C., Feliu, S., Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.* 40, 975-993, 1998.

Gao, H., Lian, K., High rate all-solid electrochemical capacitors using proton conducting polymer electrolytes, *Journal of Power Sources*, 196, 8855-8857, 2011.

Glenis, S., Horowitz, G., Tourillon, G., Garnier, F., Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells, *Thin Solid films*, 111, 93-103, 1984.

Granstrom, M., Berggren, M., Inganäs, O., Micrometer-sized and nanometer-sized polymeric light-emitting-diodes, *Science*, 267, 1479-1481, 1995.

Groenendaal, B.L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Adv. Mater.* 12, 481-494, 2000.

Gómez-Romero, P., Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity, *Adv. Mater.*, 13, 163-174, 2001.

Guler FG., Gilsing H-D, Schulz B, and Sarac AS, Impedance and Morphology of Hydroxy- and Chloro- Functionalized Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Nanostructures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 1–10, 2012.

Guadarrama, A., Rodriguez-Méndez, M.L., de Saja, J.A., Influence of electrochemical deposition parameters on the performance of poly-3-methyl thiophene and polyaniline sensors for virgin olive oils, *Sensors and Actuators B*, 100, 60–64, 2004.

Heeger, A.J., Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *J. Phys. Chem. B.* 105, 8475-8491, 2001.

Hempel, F., Law, J.K.Y., Nguyen, T.C., Munief, W., Lu, X.L., Pachauri, V., Susloparova, A., Vu, X.T., Ingebrandt, S., PEDOT: PSS organic electrochemical transistor arrays for extracellular electrophysiological sensing of cardiac cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 93, 132-138, 2017.

Hernandez, L.A., Riveros, G., Martin, F., Gonzalez, D.M., Lopez, M.C., Leon, M., Enhanced morphology, crystallinity and conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / ErGO composite films by in-situ reduction of TrGO partially reduced on PEDOT modified electrode, *Electrochim. Acta*, 240, 155-162, 2017.

Hu H., Wang X., Liu F., Wang J., Xu C., Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nano-sheets-zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic, *Synth. Met.*, 161, 404-410, 2011.

Hummers, W.S., Offeman, R.E., Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339-1339, 1958.

Jonas, F., Morrison, J.T., 3,4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): conductive coatings technical applications and properties, *Synth. Met.* 85, 1397-1398, 1997.

Kalyani R., Grurunathan K., PTh-rGO-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for photocatalytic hydrogen production and dye degradation, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 105-112, 2016.

Kim, D., Reiss, H., Absorption of gaseous iodine by films of polythiophene, *J. Phys. Chem.* 89, 2728-2729, 1985.

Kumar A , Singh RK., Singh HK., Srivastava P, Singh R, Enhanced capacitance and stability of p-toluenesulfonate doped polypyrrole/carbon composite for electrode application in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources* 246, 800-807, 2014.

Kwon, O.S., Kim, T., Lee, J.S., Park, S.J., Park, H.W., Kang, M., Lee, J.E., Jang, J., Yoon, H., Fabrication of graphene sheets intercalated with manganese oxide / carbon nanofiber, Toward high capacity energy storage, *Small*, 9, 248-254, 2013.

Lee, Y., Park, S., Lee, J., Synthesis and characterization of a soluble conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Polymer - Korea* 23, 122-128, 1999.

Lei, C., Wilson, P., Lekakou, C., Effect of poly(3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196, 7823–7827, 2011.

Liao, Q.S., Hou, H.Y., Duan, J.X., Liu, S., Yao, Y., Dai, Z.P., Yu, C.Y., Li, D.D., Composite sodium rho-toluene sulfonate-polypyrrole-iron anode for a lithium ion battery, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134 (24), Article number: 44935, 2017.

Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B., Wallace, G.G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105, 2008.

Liu, M.H., Hou, Z.Y., Huang, B., Gou, L.T., Zhang, P.P., The preparation, characterization and properties of silver nanoparticle reinforced reduced graphene oxide-poly(amidoamine) nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 134(32), Article number: 45172, 2017.

Liu H., Zhou W., Ma X., Chen S., Ming S., Lin K., Lu B., Xu J., Capacitive performance of electrodeposited PEDOS and a comparative study with PEDOT, *Electrochim. Acta*, 220, 340-346, 2016.

Lotaa, K., Khomenkob, V., Frackowiak, E., Capacitance properties of poly(3,4 ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 295-301, 2004.

Moussa, M., Shi, G., Wu, H., Zhao, Z.H., Voelcker, N.H., Losic, D., Ma, J., Development of flexible supercapacitors using an inexpensive graphene / PEDOT / MnO<sub>2</sub> sponge composite, *Materials and Design*, 125, 1-10, 2017.

Novak, P., Muller, K., Santhanam, K.S.V., Haas, O., Electrochemically active polymers for rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 97, 207-281, 1997.

Prabhakarao, N., Chandra, M.R., Rao, T.S., Synthesis of Zr doped TiO<sub>2</sub> / reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite material for efficient photocatalytic degradation of Eosin Blue for dye under visible light irradiation, *J. Alloys Comps.*, 694, 596-606, 2017.

Randriamahazaka, H., Noël, V., Chevrot, C., Fractal dimension of the active zone for a p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrode towards a ferrocene probe, *J. Electroanal. Chem.*, 521, 107-116, 2002.

Ren, S., Barkey, D., Electrochemically prepared poly(3-methylthiophene) films for passivation of 430 stainless-steel, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1021-1026, 1992.



Sarac, A.S., Sezgin, S., Ates, M., Turhan, C.M., Electrochemical impedance spectroscopy and morphological analyses of pyrrole, phenylpyrrole and methoxyphenylpyrrole on carbon fiber microelectrodes, *Surface&Coatings Technology* 202, 3997-4005, 2008.

Sarac, A.S., Springer, J., Electrografting of 3-methyl thiophene and carbazole random copolymer onto carbon fiber: characterization by FTIR-ATR, SEM, EDX, *Surface and Coatings Technology*, 160, 227–238, 2002.

Sen P., De A., Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-NiFe(2)O(4) nanocomposite as electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 55, 16, 4677-4684, 2010.

Seo, K.I., Chung, I.J., Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter, *Polymer* 41, 4491-4499, 2000.

Shen, Y., Wan, M., In situ doping polymerization of pyrrole with sulfonic acid as a dopant, *Synthetic Metals*, 96, 127-132, 1998.

Shin, H.J., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S.M., Park, H.K., Jung, I.S., Jin, M.H., Jeong, H.K., Kim, J.M., Choi, J.Y., Lee, Y.H., Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.*, 19(12), 1987-1992, 2009.

Solonaru A.M., Grigoras M., Water soluble polyaniline/graphene composites as materials for energy storage applications, *Express Polymer Letters*, 11, 127-139, 2017.

Sotzing, G.A., Reddinger, J.L., Reynolds, J.R., Steel, P.J., Redox active electrochromic polymers from low oxidation monomers containing 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT), *Synth. Met.*, 84, 199-201, 1997.

Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558-1565, 2007.

Stankovich, S., Piner, R.D., Chen, X.Q., Wu, N.Q., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium-4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, 16(2), 155-158, 2006.

Su, Y., Li, S., Wu, D., Zhang, F., Liang, H., Gao, P., Cheng, C., Feng, X., Two-dimensional carbon-coated graphene/metal oxide hybrids for enhanced lithium storage, *ACS Nano*, 6(9), 8349-8356, 2012.

Sun, Y., Wu, Q., Shi, G., Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, 4, 1113-1132, 2011.

Tarolaa, A., Dinia, D., Salatelli, E., Andreanib, F., Decker, F., Electrochemical impedance spectroscopy of Polyalkylterthiophenes, *Electrochim. Acta*, 44, 4189-4193, 1999.

Tang, J., Song, Z.P., Shan, N., Zhan, L.Z., Zhang, J.Y., Zhan, H., Zhou, Y.H., Zhan, C.M., Poly[3,4-(ethylenedithio)thiophene]: high specific capacity cathode active material for lithium rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 185, 1434–1438, 2008.

Ulgut, B., Grose, J.E., Kiya, Y., Ralph, D.C., Abruna, H.D., A new interpretation of electrochemical impedance spectroscopy to measure accurate doping levels for conducting polymers: separating faradaic and capacitive currents, *Applied Surface Science* 256,1304–1308, 2009.

Ustamehmetoglu, B., Osken, I., Cinar, M.E., Sezer, E., Karaca, E., Ozturk, T., Synthesis and characterization of dithienothiophene, bithiazole and thiophene containing polymer, *Electrochim. Acta*, 227, 435-446, 2017.

Vorotyntsev, M.A., Badiali, J.P., Inzelt, G., Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging, *J. Electroanal. Chem.* 472, 7-19, 1997.

Yamato, H., Ohwa, M., Wernet, W., Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application, *J. Electroanal. Chem.*, 397, 163-170, 1995.

Yang, Z., Gao, R., Hu, N., Chai, J., Cheng, Y., Zhang, L., Wei, H., Kong, E.S., Zhang, Y., The prospective two-dimensional graphene nanosheets: Preparation, functionalization, and applications, *Nano-Micro Lett.*, 4 (1), 1-9, 2012.

Yao, T.H., Guo, X., Qin, S.C., Xia, F.Y., Li, Q., Li, Y.L., Chen, Q., Li, J.S., He, D.Y., Effect of rGO coating on interconnected Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets and improved supercapacitive behaviors of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/NF architecture, *Nano-Micro Letters*, 9(4), Article number: UNSP 38, 2017.

Yi, T.F., Xie, Y., Zhu, Y.R., Zhu, R.S., Shen, H.Y., Structural and thermodynamic stability of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 222, 448-454, 2013.

Yoshino, K., Hayashi, S., Kohno, Y., Kaneto, K., Okube, J., Morya, T., Electrical and optical-properties of polythiophene irradiated with electron-beam in the presence of sf<sub>6</sub> and their application as radiation detector, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, L198-L200, 1984.

Xia, L., Wei, Z., Wan, M., Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors, *Journal of Colloid and Interface Science* 341, 1–11, 2010.

Wahdame B., Candusso D., Francois X., Harel F., Kauffmann J.M., Coquery G., Design of Experiment techniques for fuel cell characterization and development, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2, 967–980, 2009.

Wang, J., Song, R.L., Liu, C.L., Jiang, W.L., Chen, S.F., Zhao, Y., Hou, J.Y., Liu, S.Y., Improved performances for organic light-emitting diodes based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-treated indium-tin oxide anode, *Chinese Physics Letters*, 23(11), 3094-3096, 2006.

Wise, D.L., Winek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M and Gresser, J.D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems*. Vol 17, Marcel Dekker, New York.

Wu M.S., Huang Y.A., Yang C.H., Jow J.J., Electrodeposition of Nanoporous Nickel Oxide Film for Electrochemical Capacitors, *Int J. Hydrogen Energy*, 32, 17, 4153-4159, 2007.

Wu, S., Chen, W., Yan, L., Fabrication of a 3D MnO<sub>2</sub> /graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Mater. Chem. A.*, 2(8), 2765-2772, 2014.

Wu, C., Maier, J., Yu, Y., Generalizable synthesis of metal-sulfides/carbon hybrids with multiscale, hierarchically ordered structures as advanced electrodes for lithium storage, *Adv. Funt. Mater.* 25, 3488-3496, 2016.

Zaghib K., Goodenough J.B., Mauger A., Julien C., Unsupported claims of ultrafast charging of LiFePO<sub>4</sub> Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 194, 1021-1023, 2009.

Zhao, Y., Li, X.F., Yan, B., Li, D.J., Lawes, S., Sun, X.L., Significant impact of 2D graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*, 274, 869-884, 2015.

Zhao, J., Xie, Y., Le, Z.G., Yu, J., Gao, Y.H., Zhong, R., Qin, Y.C., Huang, Y., Preparation and characterization of an electromagnetic material: The graphene nanosheet/ polythiophene composite, *Synth. Met.*, 181, 110-116, 2013.

Zhong, C., Wang, J.Z., Chen, Z.X., Liu, H.K., SnO<sub>2</sub>-graphene composite synthesized via an ultrafast and environmentally friendly microwave autoclave method and its use as a superior anode for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C.*, 115, 25115-25120, 2011.

Zhou H., Han G., Xiao Y., Chang Y., Zhai H.J., Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors, *J. Power Sources*, 263, 259-267, 2014.

Zhu, J., Liu, A., Wang, D., Study on the synergistic lithium storage performance of Sn / graphene nanocomposites via quantum chemical calculations and experiments, *Appl. Surf.Sci.*, 416, 751-756, 2017.

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